



Université d'Oran 2-Mohamed Ben Ahmed
Institut de Maintenance et de sécurité Industrielle

THESE

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat « L.M.D »
En Sécurité Industrielle et Environnement
Filière : Hygiène et Sécurité Industrielle

**Capture de CO₂ en utilisant les liquides ioniques : Application à la
décarbonatation de gaz naturel et de gaz de synthèse**

Présentée et soutenue publiquement par :
Melle AMIRI Nesrine

Devant le jury composé de :

HEBBAR Chafika	Professeur	Université d'Oran 2	Présidente
BENYOUNES Hassiba	Professeur	Université USTO-MB	Directrice
LOUNIS Zoubida	Professeur	Université d'Oran 2	Co-directrice
LEBSIR Hayet	Professeur	Université d'Oran 2	Examinatrice
BENKOUIDER Ali Mustapha	Professeur	Université de Mascara	Examineur
BENYAHIA Khadidja	MCA	ENPO d'Oran	Examinatrice

Année Universitaire : 2022/2023

REMERCIEMENTS

Remerciements

Au premier lieu, je commence par exprimer mes profonds remerciements à notre grand seigneur Dieu le tout puissant pour m'avoir donné la foi et la force, d'avoir éclairé ma route et de me guider dans le meilleur et le bon chemin. ALHAMDULILLAH

Je tiens à sincèrement remercier mon encadrante Mme BENYOUNES Hassiba, Professeur à l'Université de l'USTO, d'avoir dirigé ce travail de thèse durant ces années qui ont été très enrichissantes autant du point de vue professionnel que du point de vue personnel. J'aimerais manifester toute ma gratitude et reconnaissance pour votre gentillesse, votre disponibilité et votre professionnalisme ainsi que vos encouragements inlassables. C'est une chance inouïe d'avoir eu l'occasion de travailler sous votre direction, vous avez et vous aurez toujours tout mon respect et toute mon admiration. Mes mots ne seraient jamais à la hauteur de l'affection que vous m'avez témoignée tout au long de mes études, que Dieux vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

Je remercie vivement ma co-directrice de thèse Madame LOUNIS Zoubida, Professeur à l'IMSI, de m'accueillir au sein de votre laboratoire et de me compter parmi ces membres. Je vous remercie de m'avoir fait confiance durant ces années de thèse et de m'avoir toujours poussé par vos conseils fort utiles et vos critiques constructifs à valoriser mon travail en donnant le meilleur de moi-même.

Je remercie Madame HEBBAR Chafika, Professeur à l'IMSI, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider ce jury.

Je remercie vivement Mme LEBSIR Hayet Professeur à l'IMSI, Mr BENKOUIDER Ali Professeur à l'Université de Mascara et Mme BENYAHIA Khadidja maître de conférences à l'ENPO d'avoir accepté d'être les examinateurs de ma thèse. Je suis sensible à l'honneur que vous nous faites en acceptant de siéger dans le jury pour juger la qualité de ce travail. Vos observations contribueront sans doute à son amélioration et à l'ouverture de nouvelles pistes de recherche.

Soyons rassurés de mes profondes gratitude et de mes sentiments respectueux.

Je désire grandement exprimer ma gratitude à Mme F.Z.Seihoub , A. Benettayeb et à Mr H.I.M.Guetarni pour leurs soutiens moral indéterminable, pour l'aide professionnelle, et les conseils avisés.

Je désire en outre remercier mes collègues de formation Dr Ammar, Naima, Farah, Fatima, Houari, Abdellah et Abderrahmane pour leur sympathie, leur amitié et leur bonne humeur. Nous avons partagé de bons moments.

Et en particulier, je remercie du fond du cœur ma copine Fadia pour son amitié et sa présence dans les moments les plus difficiles comme dans les plus heureux. Tu es un joli cadeau dans ma vie.

C'est avec une immense tendresse et gratitude que j'adresse mes remerciements les plus profonds et sincères à ma très chère copine et sœur de tous les jours Dr B.Souad, c'est avec toi que je réalise que l'amitié existe toujours. Merci d'avoir toujours été là, tu es unique et exceptionnel. Tous les mots ne suffissent pas pour t'exprimer ma gratitude et la chance que j'ai de t'avoir dans ma vie. Je vous dois tout.

DEDICACES

Je dédié ce modeste travail à :

A la mémoire de ma mère qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études, j'aurais tant aimé que vous soyez présentes ce jour-là. Que Dieux ait votre âme dans sa sainte miséricorde et vous accorde son paradis éternel.

A mon père, en signe de reconnaissance de l'immense bien qu'il ait fait pour moi, ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Je vous dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester votre fierté et ne jamais vous décevoir.

A ma chère grand-mère, que Dieu la préserve santé et longue vie.

A ma très chère tante Zohra, en témoignage de l'attachement, de l'amour et l'affection que je porte pour toi. Tu as toujours été mon moteur et ma source de motivation vers le bon chemin et je ne serai jamais arrivé là sans toi. Que tu trouves ici ma profonde reconnaissance. Puisse dieu t'accorder longue vie, de la santé et le bonheur du monde.

A mes sœurs et mes frères et leurs adorables femmes, dont je ne pourrai exprimer toute l'affection et l'amour que je vous porte. Merci pour votre soutien sur tous les aspects et d'être toujours là pour moi ; je vous exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.

A mes petits anges et adorables neveux Adem et Djawed qui font partie dans mon cœur et qui m'ont donné un sentiment incroyable par leurs arrivé dans la famille.

Je le dédié en particulier à une personne si spéciale dans ma vie, mon enseignante au lycée Mme YOUSSEFI Nacera, qui était une amie plus qu'enseignante. Elle m'a beaucoup soutenu et m'a encouragé sans cesse de continuer mes études. Je lui suis très reconnaissante.

RESUME

Résumé

La capture du dioxyde de carbone (CO₂) est une préoccupation mondiale en raison de son effet sur le changement climatique. La technique la plus attractive pour la séparation de CO₂ semble être l'absorption sélective à l'aide d'un solvant dit absorbant. Les liquides ioniques, nouvelle classe de solvant dit vert, ont été proposés comme alternatives aux solutions d'alcanolamines utilisées dans les procédés de capture du CO₂. Dans ce contexte, ce travail de thèse porte sur l'étude du procédé d'absorption du CO₂ à partir de différents effluents gazeux utilisant des LIs, en envisageant des applications industrielles plus écologiques et durables.

Trois procédés ont été développés pour la capture de CO₂ à l'aide des LIs à partir de différentes sources de gaz provenant des procédés industriels tels que : l'unité de décarbonatation de gaz naturel du complexe de liquéfaction de gaz naturel d'Arzew (GL1/Z), l'unité de décarbonatation de gaz de synthèse d'ammoniac et les gaz de fumées issus du four catalytique du complexe industriel de production d'ammoniac et d'urée SORFERT d'Arzew.

Le calcul de l'équilibre gaz liquide des mélanges gazeux en présence des liquides ioniques a été effectué en utilisant des modèles thermodynamiques spécifiques aux systèmes contenant des LIs. Les paramètres d'interactions binaires ont été déterminés en exploitant les données expérimentales.

Ensuite, la conception des procédés optimaux de captage de CO₂ a été effectuée en exploitant l'outil de simulation Aspen plus. Une analyse de sensibilité des paramètres des procédés a permis de définir les limites de fonctionnement et d'évaluer les performances de ces procédés utilisant les LIs comme alternatives aux solvants amines pour des applications industrielles.

Parmi les LIs étudiés, il a été montré que le hmim eFAP est le solvant le plus efficace pour être utilisé dans les procédés de captage de CO₂ à partir de gaz de synthèse et des gaz de fumées de l'industrie de synthèse d'ammoniac. Pour la décarbonatation du gaz naturel le hmim TCB reste moins efficace que les solvants amines utilisés dans cette industrie en raison de sa sélectivité élevée par rapport aux hydrocarbures. Néanmoins, ce LI peut être une solution recommandée d'un point de vue environnementale.

Mots clés : Absorption, alcanolamine, dioxyde de carbone, liquide ionique, procédé industriel.

Abstract

Carbon dioxide (CO₂) capture is a global concern due to its effect on climate change. The most attractive technique for the separation of CO₂ seems to be selective absorption using absorbent solvent. Ionic liquids, a new class of so-called green solvent, have been proposed as alternatives to alkanolamine solutions used in CO₂ capture processes. In this context, this thesis work focuses on the study of the CO₂ absorption process from different gaseous effluents using ILs, by considering more ecological and sustainable industrial applications.

Three processes have been developed for the capture of CO₂ using ILs from different gas sources derived from industrial processes such as: CO₂ removal unit of the Arzew natural gas liquefaction plant (GL1/Z), CO₂ removal of ammonia synthesis gas unit and the treatment of flue gases issued from the primary reformer of ammonia and urea production industrial plant (SOFERT) Arzew.

The calculation of the gas-liquid equilibrium of gas mixtures in the presence of ionic liquids was carried out using thermodynamic models specific to systems containing ILs. The binary interaction parameters were determined by exploiting the experimental data.

Then, the design of the optimal CO₂ capture processes was carried out using the Aspen plus simulation tool. A sensitivity analysis of the process parameters made it possible to define the operating limits and to evaluate the performance of these processes using ILs as alternatives to amine solvents for industrial applications.

Among the ILs studied, it has been shown that [hmim][eFAP] is the most effective solvent to be used in CO₂ capture processes from syngas and flue gases from the ammonia synthesis industry. For the decarbonation of natural gas, [hmim][TCB] remains less effective than the amine solvents used in this industry due to its high selectivity with respect to hydrocarbons. Nevertheless, this IL can be a recommended solution from an environmental point of view.

Key words : Absorption, alkanolamine, carbon dioxide, ionic liquid, industrial process.

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières

Remerciements	
Dédicaces	
Résumé	
Table des matières	
Listes des tableaux	
Listes des figures	
Nomenclature	
Lettres grecques.....	II
Indices	III
Exposants	III
Abréviations	IV
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I. THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES GAZ-LIQUIDE ET PROCEDES DE CAPTAGE DE CO₂	
I.1. Introduction.....	4
I.2. Rappels sur la thermodynamique des équilibres gaz-liquide.....	4
I.2.1. Lois thermodynamiques de l'équilibre gaz - liquide.....	6
I.2.2. La solubilité.....	7
I.3. Approche thermodynamique pour la modélisation des équilibres gaz –liquide	8
I.3.1. Equations d'état.....	8
I.3.2. Modèles de coefficient d'activité	9
I.3.3. Modèles thermodynamiques avancés.....	11
I.3.3.1. Théorie SAFT	11
Modèle PC-SAFT	11
I.3.3.2. Modèle amine	12
I.3.3.3. Electrolyte NRTL	12
I.3.3.4. COSMO-RS.....	13

I.4. Revue de différents procédés de captage de CO ₂	15
I.4.1. Adsorption	15
I.4.2. Séparation cryogénique	16
I.4.3. Séparation membranaire.....	16
I.4.4. Absorption.....	17
I.4.4.1. Absorption chimique	18
I.4.4.2. Absorption physique.....	20
I.4.4.3. Critère de choix de solvant	22
I.5. Sources du dioxyde de carbone.....	24
I.6. Mise en œuvre de la capture du CO ₂ dans des procédés industriels	25
I.6.1. Séparation de CO ₂ à partir du gaz naturel	25
I.6.2. Séparation de CO ₂ à partir du gaz de synthèse.....	26
I.6.3. Séparation de CO ₂ à partir des gaz de fumées	27
I.7. Conclusion	28

**CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES LIQUIDES IONIQUES ET LEURS
APPLICATIONS DANS LE PROCEDE DE CAPTAGE DE CO₂.**

II.1. Historique des liquides ioniques.....	29
II.2. Définition des liquides ioniques	31
II.3. Structure, nomenclature et abréviation des liquides ioniques	32
II.4. Propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des liquides ioniques.....	33
II.4.1. Point de fusion, stabilité thermique et domaine liquide.....	33
II.4.2. Viscosité et densité	34
II.4.3. Chaleur spécifique	35
II.4.4. Pression de vapeur et enthalpie de vaporisation	36
II.4.5. Toxicité et biodégradabilité	36
II.4.6. Flammabilité et Corrosion	37
II.4.7. Comportement vis-à-vis des gaz, de l'eau et des solvants organiques.....	38

II.4.7.1. Solubilité de l'eau dans les LIs et des LIs dans l'eau.....	38
II.4.7.2. Solubilité dans des solvants organiques	39
II.4.7. 3. Solubilité des gaz dans les liquides ioniques.....	39
II.5. Mesure expérimentale de la solubilité des gaz dans les liquides ioniques	40
II.5.1. La technique gravimétrique	40
II.5.2. Les techniques spectroscopiques	41
II.5.3. La technique chromatographique.....	41
II.6. Applications des LIs pour le captage des gaz à effet de serre	41
II.7. Etat de l'art de l'absorption de CO ₂ par les liquides ioniques.....	42
II.8. Conclusion	47

**Chapitre III : Etude de faisabilité du procédé d'absorption avec un liquide ionique à base de cyanure pour la capture de CO₂ à partir de mélange méthane – CO₂ :
Application à la décarbonatation du gaz naturel**

III.1. Introduction	48
III.2. Présentation de l'outil utilisé pour les simulations.....	49
III.3. Méthodologie	51
III.4. Présentation des propriétés du solvant organique selexol.....	53
III.4.1. Propriétés physico-chimiques indépendantes de la température	53
III.4.2. Propriétés physico-chimiques dépendantes de la température	54
III.5. Présentation du solvant conventionnel MEA	55
III.5.1. Mécanismes réactionnels.....	56
III.5.2. Propriétés physico-chimiques indépendantes de la température	57
III.6. Calcul thermodynamique des propriétés physico-chimiques du LI [hmim][TCB].....	58
III.6.1. Propriétés physico-chimiques indépendantes de la température	58
III.6.2. Propriétés critiques de LI [hmim][TCB]	59
III.6.3. Propriétés dépendantes de la température	61
III.7. Calculs des équilibres thermodynamiques gaz-liquide	66

III.7.1. Présentation et régression des paramètres du modèle thermodynamique PC-SAFT dans le cas du solvant organique DEPG	66
III.7.2. Présentation et régression des paramètres du modèle thermodynamique NRTL-RK dans le cas du solvant [hmim] [TCB]	67
III.8. Simulation du procédé d'absorption de CO ₂	69
III.8.1. Description du procédé conventionnel « Selexol »	69
III.8.2. Analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement de la colonne d'absorption	70
III.8.3. Simulation du système de régénération	76
III.8.3.1. Procédé de régénération de solvant par balancement de pression (PSA)	76
III.8.3.2. Procédé de régénération par balancement de pression et de température (PTSA)	80
III.9. Application au procédé industriel de décarbonatation de gaz naturel.....	82
III.9.1. Description du procédé MEA de captage de CO ₂ du complexe GL1/Z.....	82
III.9.2. Etude de faisabilité de substitution de la solution MEA par le liquide ionique [hmim] [TCB] dans l'unité de décarbonatation du GN	85
III.9.3. Evaluation économique du procédé de décarbonatation du GN utilisant la solution MEA et le liquide ionique [hmim] [TCB]	90
III.10. CONCLUSION	92

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

IV.1. Introduction.....	94
IV.2. Objectifs et méthodologie	94
IV.3. Présentation et calcul des propriétés physico-chimiques des solvants conventionnels et liquides ioniques.....	96
IV.3.1. Présentation du solvant conventionnel MDEA	96
IV.3.2. Calcul thermodynamique des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques [hmim][eFAP] et [EOMmim][NTf ₂]	98

IV.3.2.1. Propriétés physico-chimiques indépendantes de la température	98
IV.3.2.2. Propriétés dépendantes de la température.....	99
IV.4. Calculs des équilibres thermodynamiques gaz-liquide.....	103
IV.5. Conception du procédé de captage de CO ₂ à partir du gaz de synthèse	105
IV.5.1. Description du procédé conventionnel aMDEA du complexe SORFERT	105
IV.5.2. Sélection des liquides ioniques fluorés alternatifs au solvant amine pour la capture de CO ₂ à partir de gaz de synthèse	108
IV.5.3. Application du LI [hmim][eFAP] dans le procédé industriel d'absorption de CO ₂ du complexe SORFERT	112
IV.5.3.1. Simulation du procédé conventionnel avec substitution du solvant conventionnel par le LI [hmim][eFAP].....	112
IV.5.3.2. Amélioration du procédé étudié utilisant le liquide ionique [hmim][eFAP] ...	117
IV.5.3.3. Description des éléments internes de la colonne d'absorption	125
IV.5.4. Récapitulatif et évaluation économique du procédé d'absorption de CO ₂ en présence du liquide ionique [hmim][eFAP]	127
IV.6. Conclusion	129
 CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES	
V.1. Introduction	131
V.2. Méthodologie.....	131
V.3. Sources d'émission des gaz des fumées et récupération de CO ₂	132
V.3.1. Présentation générale des fumées issus du four catalytique du complexe SORFERT	133
V.3.2.1. Solvants amines.....	135
V.3.2.1. Liquides ioniques	136
V.4. Conception du procédé d'absorption de CO ₂ à partir des fumées avec des solvants conventionnels.....	137
V.4.1. Proposition d'une unité de déshydratation	139

V.4.2. Absorption de CO ₂ avec le solvant MDEA	139
V.4.2.1. Influence de la concentration de la MDEA sur les performances du procédé d'absorption	141
V.4.2.2. Influence de la température de MDEA sur les performances de l'opération....	144
V.4.2.3. Analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement du régénérateur	145
V.4.3. Absorption de CO ₂ avec le solvant MEA	146
V.4.3.1. Influence de la concentration en MEA et du taux de charge pauvre sur les performances de l'absorbeur	146
V.4.3.2. Influence de la température du MEA sur les performances d'absorption.....	149
V.4.3.3. Analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement de la colonne de régénération du solvant MEA	150
V.5. Conception du procédé d'absorption de CO ₂ à partir de gaz des fumées utilisant des liquides ioniques comme solvant	152
V.5.1. Présentation et caractérisation des liquides ioniques [P ₆₆₆₁₄][eFAP] et [C ₁ C ₄ Pyrr][eFAP]	152
V.5.1.1. Propriétés physico-chimiques indépendantes de la température.....	152
V.5.1.2. Propriétés dépendantes de la température	153
V.5.1.3. Calculs des équilibres thermodynamiques gaz-liquide	157
V.5.2. Procédé d'absorption de CO ₂ avec les liquides ioniques.....	158
V.5.3. Etude de cas d'absorption de CO ₂ à partir des fumées en utilisant le liquide ionique [hmim][eFAP]	162
V.5.3.1. Etude de l'effet de la pression de l'absorbeur	162
V.5.3.2. Amélioration du système de régénération.....	166
V.6. Récapitulatif et évaluation énergétique des différents procédés étudiés pour l'absorption de CO ₂ à partir des gaz des fumées	170
V.7. Conclusion.....	171
Discussion générale.....	173
Conclusion Générale	177
Références	180

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 . Les modèles thermodynamiques les plus connus.	14
Tableau I. 2. Les solvants les plus utilisés pour l'absorption chimique [44].	19
Tableau I. 3. Solvants d'absorption physique.	22
Tableau I. 4. Comparaison entre les procédés de séparation de CO ₂ utilisés dans le monde. .	23
Tableau.II.1. Propriétés thermiques des liquides ioniques.	34
Tableau.II.2.Revue de littérature sur l'absorption du CO ₂ par les LIs.	45
Tableau III. 1. Principales propriétés indépendantes de la température du solvant organique DEPG [137], [138].	53
Tableau III. 2. Solubilité relative au CO ₂ des gaz dans le solvant Selexol à 25 °C et 0,1 MPa [138].	55
Tableau III. 3. Principales propriétés indépendantes de la température du solvant organique MEA [141].	57
Tableau III. 4. Propriétés physico-chimiques indépendantes de la température de liquide ionique [hmim] [TCB] [142], [143].	58
Tableau III. 5. Méthode de contribution de groupe pour l'estimation des propriétés critiques.	60
Tableau III. 6. Propriétés critiques du liquide ionique [hmim][TCB].	61
Tableau III. 7. Corrélations utilisées pour l'estimation des propriétés dépendantes de la température du liquide ionique [hmim][TCB] [143], [147], [148].	61
Tableau III. 8. Propriétés dépendantes de la température de [hmim] [TCB].	63
Tableau III. 9. Paramètres d'interaction binaires du modèle PC-SAFT régressés à partir des données expérimentales d'équilibre gaz-liquide.	67
Tableau III. 10. Paramètres du modèle pour le solvant DEPG.	67
Tableau III. 11. Paramètres de régression du modèle NRTL-RK pour les systèmes CO ₂ (i) - [hmim] [TCB] (j) et CH ₄ (i) - [hmim] [TCB] (j).	68
Tableau III. 12. Paramètres opératoires optimaux de la colonne d'absorption utilisant le solvant Selexol	73
Tableau III. 13. Résultats de simulation de l'analyse de sensibilité des pressions du procédé PSA dans le cas d'un gaz équimolaire.	78

Tableau III. 14. Résultats de simulation du procédé PSA à différentes concentrations de CO ₂ dans le gaz d'alimentation, cas du solvant [hmim][TCB].....	78
Tableau III. 15. Résultats de simulation des procédés PTSA proposés.	81
Tableau III. 16. Spécifications de la colonne d'absorption et la colonne de régénération.....	84
Tableau III. 17. Composition chimique du gaz naturel « Mars 2018 ».....	85
Tableau III. 18. Paramètres de régression du modèle NRTL pour les systèmes CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ et C ₃ H ₈ (i) avec le [hmim] [TCB] (j).....	86
Tableau III. 19. Comparaison des résultats de simulation du procédé utilisant le MEA avec celui utilisant le liquide ionique.	86
Tableau III. 20. Effet des paramètres opératoires de l'absorbeur sur la qualité du gaz traité dans le cas de traitement du GN utilisant le solvant [hmim] [TCB].	89
Tableau III. 21. Résultats de simulation du procédé PTSA de régénération de solvant dans le cas de traitement du GN utilisant le LI [hmim] [TCB].	90
Tableau III. 22. Résultats obtenus de l'évaluation des deux procédés étudiés. [80], [82], [83]	91
Tableau IV. 1. Principales propriétés indépendantes de la température du solvant organique MDEA [164], [165].....	97
Tableau IV. 2. Propriétés indépendantes de la température des liquides ioniques [hmim][eFAP] and ([EOMmim][Tf ₂ N]).	99
Tableau IV. 3. Propriétés dépendantes de la température des liquides ioniques avec leurs paramètres de régression.	100
Tableau IV. 4. Paramètres de régression du modèle NRTL pour les systèmes CO ₂ et N ₂ (i) avec [hmim] [eFAP] et [eommim][NTf ₂] (j).	105
Tableau IV. 5. Spécifications de base des unités opératoires du procédé aMDEA.	107
Tableau IV. 6. Résultats de simulation de l'absorbeur avec les données de design en utilisant les deux modèles thermodynamiques acide gaz et ELEC _N NRTL.	109
Tableau IV. 7. Meilleurs paramètres de fonctionnement de la colonne d'absorption.	111
Tableau IV. 8. Comparaison entre le procédé à base de liquide ionique et le procédé de référence MDEA.	113
Tableau IV. 9. Résultats de simulation du système de régénération sur la base des paramètres de procédé conventionnels.	115
Tableau IV. 10. Présentation des éléments internes de la colonne d'absorption	127

Tableau IV. 11. Récapitulatif des résultats de l'ensemble du procédé et évaluation économique	129
Tableau V. 1. Composition des fumées pour reformeur	134
Tableau V. 2. Conditions recommandées de fonctionnement des amines les plus connues..	136
Tableau V. 3. Comparaison entre différentes sources industrielles de dioxyde de carbone..	140
Tableau V. 4. Conditions initiales de fonctionnement du procédé d'absorption de CO ₂ à partir des fumées utilisant la solution MDEA comme absorbant.	142
Tableau V. 5. Comparaison des résultats de simulation des procédés MDEA et MEA pour l'absorption de CO ₂ des gaz des fumées.	151
Tableau V. 6. Propriétés indépendantes de la température des liquides ioniques [P66614][eFAP] et [C1C4Pyrro][eFAP].	152
Tableau V.7. Propriétés dépendantes de la température des liquides ioniques avec leurs paramètres de régression intégrées dans Aspen plus.	154
Tableau V. 8. Paramètres de régression du modèle NRTL-RK pour les systèmes CO ₂ et N ₂ (i) avec [P66614][eFAP] et [C1C4Pyrro][eFAP] (j).	157
Tableau V. 9. Conditions de fonctionnement du procédé de captage de CO ₂ à partir de gaz des fumées utilisant les liquides ioniques.	159
Tableau V. 10. Comparaison des résultats de simulation des différents solvants utilisé pour l'absorption de CO ₂ des fumées.	160
Tableau V. 11. Résultats de simulation du système de régénération par strippage.	167
Tableau V. 12. Récapitulatif des résultats de l'ensemble du procédé et évaluation énergétique	170

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1. Technologies de captage de CO ₂	15
Figure I. 2. Schéma simplifié du fonctionnement d'une membrane	17
Figure I. 3. Procédé typique d'absorption chimique.	19
Figure I. 4. Absorption physique pour capter le CO ₂ du gaz de synthèse.	21
Figure I. 5. Sources fixes émettant plus de 0,1 Mt de CO ₂ par an dans le Monde en 2010 [48].	25
Figure II. 1. Structure de l'huile rouge, intermédiaire de la réaction de Friedel-Crafts.....	29
Figure II. 2. Chronologie de l'apparition et du développement des LIs.	31
Figure II. 3. Exemples des cations et anions couramment utilisés dans les liquides ioniques, avec leurs abréviations..	31
Figure II. 4. Diverses applications des liquides ioniques.	42
Figure III. 1. Les principales fenêtres de calcul du simulateur Aspen Plus.	51
Figure III. 2. Propriétés dépendantes de la température de [hmim][TCB]: (a) conductivité thermique; (b) viscosité; (c) volume molaire.	65
Figure III. 3. Equilibre liquide - gaz des systèmes binaires par le modèle NRTL-RK : (a) CO ₂ , (b) CH ₄ avec [hmim][TCB], à une température fixée à 20°C.	69
Figure III. 4. Diagramme du procédé Selexol pour le captage de CO ₂	70
Figure III. 5. Effet de la pression de l'absorbeur sur le débit de solvant consommé.	71
Figure III. 6. Effet du nombre d'étages théoriques de l'absorbeur sur le taux d'absorption de CO ₂	72
Figure III. 7. Evolution du débit de solvant avec le taux d'absorption de CO ₂ à différentes concentrations en CO ₂ dans le gaz d'alimentation dans les cas des solvants DEPG (a) et [hmim][TCB] (b).	74
Figure III. 8. Comparaison entre les débits de solvant DEPG et LI [hmim][TCB] nécessaire pour un taux d'absorption de 99,94% en CO ₂ à différentes concentrations en CO ₂	75
Figure III. 9. Effet de la pression de ballon flash sur les quantités de CO ₂ récupérées dans chaque ballon flash.	77
Figure III. 10. Effet de la pression de ballon flash sur les quantités d'énergies nécessaires dans chaque ballon flash.	77
Figure III. 11. Effet de ΔP de chaque ballon sur le taux de récupération de CO ₂ (a) et l'énergie consommé (b) pour un flash isotherme à 50% mol. et 5% mol. en CO ₂ dans l'alimentation	79

Figure III. 12. Effet de ΔP de chaque ballon flash sur le taux de récupération de CO ₂ (a) et la variation de la température (b) pour un flash adiabatique à 50 % mol. et 5 % mol. de CO ₂ dans le gaz d'alimentation.	79
Figure III. 13. Diagrammes de simulation du procédé PTSA.	81
Figure III. 14. Diagramme de procédé MEA de captage de CO ₂ du complexe GL1/Z 84	84
Figure III. 15. Comparaison des résultats de simulation de la colonne d'absorption des différentes configurations ; (a) taux d'absorption des gaz, (b) quantité de solvant nécessaire.	88
Figure IV. 1. Comparaison des propriétés dépendantes de la température du LI [hmim] [eFAP], expérimentales et régressées en utilisant Aspen Plus ; (a) densité liquide (b) viscosité liquide (c) tension superficielle (d) capacité thermique du gaz idéal.....	102
Figure IV. 2. Comparaison des propriétés dépendantes de la température du LI [C3OMMIM][NTf2], expérimentales et régressées en utilisant Aspen Plus ; (a) densité liquide (b) viscosité liquide (c) tension superficielle (d) capacité thermique du gaz idéal	103
Figure IV. 3. Procédé de captage de CO ₂ à partir du gaz de synthèse utilisé dans le complexe SORFERT.	107
Figure IV. 4. Effet de la pression et du nombre d'étages théoriques sur le débit de solvant consommé dans l'absorbeur : (a) [eommim] [NTf2], (b) [hmim] [eFAP].	110
Figure IV. 5. Effet de la température du solvant sur le débit de solvant consommé dans l'absorbeur : (a) [eommim] [NTf2], (b) [hmim] [eFAP].	111
Figure IV. 6. Effet du pourcentage du courant de solvant semi pauvre sur le débit de solvant pauvre, et sur les taux de récupération des gaz à la sortie de l'absorbeur.	114
Figure IV. 7. Effet de la pression sur l'énergie et la température du rebouilleur dans le strippeur pour une pureté de LI [hmim] [eFAP] supérieure à 99,99%.....	116
Figure IV. 8. Schéma du procédé de captage de CO ₂ à partir du gaz de synthèse à base de liquide ionique.....	118
Figure IV. 9. Effet de la pression du premier ballon flash sur le taux de récupération des gaz CO ₂ , N ₂ et H ₂ au niveau du même ballon.	118
Figure IV. 10. Effet de la pression des deux ballons flash sur les taux de récupération des gaz CO ₂ , N ₂ et H ₂ dans le deuxième ballon.	119
Figure IV. 11. Schéma modifié du procédé de captage de CO ₂ à partir du gaz de synthèse en utilisant le liquide ionique comme solvant.....	120
Figure IV. 12. Effet de la pression du premier ballon flash sur le rendement des gaz récupérés en haut de l'absorbeur à un débit de solvant constant.	121

Figure IV. 13. Evolution de la concentration molaire de CO ₂ en tête de l'absorbeur en fonction de la pression du premier ballon flash (FD1) à un débit de solvant fixé.	122
Figure IV. 14. Effet de la pression du premier ballon flash sur les gaz N ₂ et H ₂ récupérés en tête de l'absorbeur pour une teneur de CO ₂ dans le gaz sortant de 0,05 %.....	123
Figure IV. 15. Schéma modifié du procédé de captage de CO ₂ à partir du gaz de synthèse utilisant le liquide ionique.	124
Figure IV. 16. Effet de la pression du deuxième ballon flash sur le taux de récupération des gaz et la pureté de solvant.	125
Figure.V. 1. Schéma de la zone des reformeurs.....	135
Figure.V. 2. Schéma du procédé conventionnel de captage de CO ₂ en post-combustion.	138
Figure V. 3. Effet de la concentration massique de la MDEA sur le débit de solvant (a) et l'énergie (b) consommés dans le procédé d'absorption pour un rendement de CO ₂ de 99%.143	
Figure. V.4. Effet de la température de solvant MDEA sur le débit de solvant de la colonne d'absorption.....	144
Figure. V. 5. Effet de la pression de régénérateur sur l'énergie de chauffe et de refroidissement (a) ; et le travail de la pompe (b).	146
Figure .V.6. Effet de la concentration massique de la MEA sur le taux de charge riche et l'énergie de régénération de solvant pour différents taux de charge pauvres.	148
Figure. V. 7. Effet de la température du solvant MEA sur le débit de solvant consommé dans l'absorbeur.....	149
Figure. V.8. Effet de la pression de régénérateur sur l'énergie de chauffe et de refroidissement.	150
Figure. V.9. Comparaison des propriétés dépendantes de la température du LI [P66614] [eFAP] expérimentales et régressées en utilisant Aspen Plus ; (a) densité liquide (b) viscosité liquide (c) tension superficielle (d) capacité thermique du gaz idéal.....	156
Figure. V.10. Comparaison des propriétés dépendantes de la température du LI [C1C4Pyrrro] [eFAP], expérimentales et régressées en utilisant Aspen Plus ; (a) densité liquide (b) viscosité liquide (c) tension superficielle (d) capacité thermique du gaz idéal.....	158
Figure.V. 11. Comparaison entre les équilibres gaz-liquide de CO ₂ avec les LIs [C1C4Pyrrro] [eFAP] (a), et [P66614][eFAP] (b) expérimentale et régressé avec le modèle NRTL-RK....	159
Figure.V. 12. Schéma du procédé de captage de CO ₂ à partir de gaz des fumées utilisant des liquides ioniques.....	159

Figure. V.13. Effet de la pression de l'absorbeur sur le rendement de l'absorption des différents solvants étudiés.	161
Figure. V.14. Données expérimentales de solubilité de CO ₂ dans le LI [hmim][eFAP] [153], [196].	162
Figure. V.15. Effet de la pression d'absorption sur la réduction du débit de solvant LI par rapport aux solvants amines et le gain en énergie nécessaire pour la régénération de solvant.	163
Figure. V.16. Analyse de sensibilité de la pression d'absorption lors de l'utilisation du LI [hmim][eFAP].	165
Figure. V.17. Diagrammes de simulation du procédé PSA (a) et PTSA (b).	168
Figure. V.18. Effet de la pression de FD2 sur le taux de récupération total de CO ₂ dans le procédé PSA.	168
Figure. V.19. Effet de la température du préchauffeur sur ; (a) le taux de récupération total de CO ₂ et (b) la pureté de solvant dans le procédé PTSA.	169

NOMENCLATURE

Symboles

f° Fugacité à température constante	
$C_{j,i}$ Constantes de corrélations du constituant i	
Cp chaleur spécifique	(J/(mole. K))
Cp° Chaleur spécifique du gaz	(J/ mol. K)
G^E l'énergie de Gibbs d'excès	-
g Enthalpie molaire de Gibbs	J/mole
H_i Constante de Henry	atm.m ³ .mol ⁻¹
M masse molaire	kg/kmole
m paramètre du modèle PC-SAFT (le numéro de segment)	-
n_c Nombre de composants	-
n Nombre de mole	mole
Nk est le nombre de groupes de type k	-
P_i Pression partielle du composant i	bar
P_i° Pression de vapeur du composant i	bar
P_T Pression totale	bar
$P_{repulsion}$ Pression de répulsion	bar
$P_{attraction}$ Pression d'attraction	bar
P_c Pression critique	bar
Pg petagram : Unité de masse (1Pg=10 ¹² kg)	
Q _{tot} quantité de chaleur totale	kJ/h
R Constante de gaz parfait	J/kg
Ri chaine alkyle i	-

S_i Solubilité du composant i	-
T température	K
T_b température d'ébullition	K
T_c Température critique	K
T_f température de fusion	K
T_r Température réduite	-
V Volume massique	m ³ /kg
V_c Volume critique	cm ³ /mole
x_i Fraction molaire liquide du composant i	-
y_i Fraction molaire vapeur du composant i	-
Z Facteur de compressibilité	-
Z_c Facteur de compressibilité critique	-
€ euro	-
\$ Dollar	-

Lettres grecques

$\alpha_{j,i}$ Paramètre binaire (modèle NRTL)	
ρ Masse volumique	kg/m ³
η viscosité dynamique	Pa. s
ν Viscosité cinématique	mm ² .s ⁻¹
σ_i Tension superficielle	mJ/m ²
ΔH Enthalpie de vaporisation	J/mole
γ_i Coefficient d'activité du composé i	-
u^E Énergie de mélange	kJ

$\tau_{j,i}$ Paramètre binaire (modèles NRTL et UNIQUAC)	J/mole
ω Facteur acentrique	-
λ Conductivité thermique	W/m. K
ΔG°_f Enthalpie standard de formation	kJ/mole
ΔH°_f Enthalpie libre de formation	kJ/mole
σ le diamètre du segment	
ε/k paramètre du modèle PC-SAFT l'énergie de segment	K
ε^{AB}/k Paramètre du modèle PC-SAFT énergie d'association	K
k^{AB} Paramètre du modèle PC-SAFT termes associatifs pour corriger les interactions segment-segment	
ψ^{hc} Contributions due to hard-chain	
ψ^{disp} Contributions due to dispersion	
ψ^{assoc} Contributions due to association	
ψ^{polar} Contributions due to polarity	

Indices

c relatif au point critique

i composé i

j composé j

T relatif à la pression totale

k composant k

Exposants

E Grandeur d'excès

° Relatif aux conditions standards

i composant i

assoc association

hc hard chain

res residual

disp dispersion

polar polarity

seg segment

Abréviations

Abs Absorbeur

APEA Aspen Process Economic Analyzer

ASPEN Advanced System for Process Engineering

CCS Carbon Capture and Storage

CH₄ Méthane

C₂H₆ Ethane

C₃H₈ Propane

CO monoxyde de carbone

CO₂ dioxyde de Carbone

[C₁C₄Pyrro][eFAP] 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate

COSMO-RS Conductor like Screening Model for Real Solvent

COV composé organique volatil

CPA Cubic Plus Association

DEPG Diméthyle Ethers de Polyéthylène Glycol

DES Deep Eutectic Solvent

ELECNRTL Electrolyte Non-Random Two Liquids

[EOMmim][Tf₂N] 1-méthoxyéthyl-3-méthylimidazolium bis (trifluoro méthylsulfonyl) imide

EoS Equation of state (equation d'état)

ESIG équation d'état pour les gaz idéal

FD Flash drum (ballon flash)

GES Gaz à effet de serre

GLE Equilibre gaz liquide

GN Gaz naturel

H₂S Sulfure d'hydrogène

H₂ dihydrogène

[hmim] [TCB] 1-hexyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate

[hmim][B(CN)₄] 1-hexyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate

[hmim][eFAP] 1-hexyl-3-méthylimidazolium Tris (pentafluoroéthyl) trifluorophosphate

H-Exc Heat exchanger (échangeur de chaleur)

LI liquide ionique

MDEA méthyl diéthanolamine

MEA monoéthanolamine

N₂ Azote

NaCl chlorure de sodium

NET nombre d'étages théoriques

NRTL Non-Random Two Liquids

[P₆₆₆₁₄][eFAP] trihexyl(tetradecyl) phosphonium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate

PC-SAFT Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory

PSA Pressure swing absorption (balancement de pression)

PTSA Pressure temperature swing absorption (balancement de température et de pression)

RAD FRAC colonne d'absorption tel qu'elle représenté sous Aspen

PR Peng-Robinson

RK Redlich-Kwong

RRMSE Relative Root Mean Square Error (racine de l'erreur quadratique moyenne)

RTIL Room Temperature Ionic Liquids

SAFT Statistical Associating Fluid Theory

SRK Soave-Redlich-Kwong

TAC Cout total annuel

UNIQUAC UNIVersal QUAsi-Chemical

UNIFAC UNIVersal Quasichemical Functional Activity Coefficients

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Actuellement, avec le développement de l'industrie et l'intensification des activités humaines, le dioxyde de carbone, l'un des principaux gaz à effet de serre responsable du changement climatique, augmente rapidement chaque année. Afin de prévenir le changement climatique, il est crucial de réduire les émissions de CO₂, et l'une des options pour y parvenir est la voie du captage et stockage du carbone (CCS) [1]. Dans cette voie, le CO₂ est capturé à partir des gaz et ensuite stocké dans des formations géologiques souterraines profondes.

La capture du CO₂ n'est pas seulement pertinente d'un point de vue environnemental, mais elle a également une importance industrielle dans le procédé de production d'ammoniac, le procédé de production d'hydrogène et le traitement du gaz naturel [2].

Dans les procédés de traitement du gaz naturel (GN), tel que la liquéfaction du GN, la présence de CO₂ endommagerait les unités de liquéfaction en s'y solidifiant, provoque la corrosion des équipements et tuyauteries, diminue la capacité de chauffage par volume de gaz combustible, et ainsi, elle réduit sa valeur commerciale.

Parmi les méthodes de capture du CO₂, le procédé d'absorption est l'une des méthodes les mieux établies à cette fin, et a été largement utilisé dans le domaine de la capture du carbone industriel [3].

L'absorption de CO₂ est un ancien procédé largement utilisé dans la nature et l'industrie. Dans la nature, la capture du CO₂ par absorption gaz-liquide est un procédé important du cycle global du carbone [4]. Le CO₂ de l'air est absorbé par les océans, par dissolution naturelle du gaz carbonique présent dans l'atmosphère dans les océans à la surface entre l'air et l'eau, et y est transformé en glucides (principalement de la cellulose et de la chitine) et en minéraux (principalement du carbonate de calcium). L'échelle d'absorption de CO₂ par les océans et autres hydrosphères était en 2009 d'environ 338 PgCO₂/an [4]–[6]. Sur terre, le CO₂ est principalement absorbé par le stroma (fluide aqueux) présent dans les cellules des feuilles des plantes via la photosynthèse, contribuant ainsi à la productivité de la biomasse. Une partie remarquable de ces transferts naturels de CO₂ depuis l'atmosphère a été réalisée par le captage du CO₂ par absorption gaz-liquide, ce qui signifie que ce processus est essentiel dans des conditions naturelles pour capter le CO₂ de l'air.

Dans l'industrie, la première mise en œuvre du captage du CO₂ a eu lieu dans la valorisation du gaz naturel par procédé d'absorption gaz-liquide dans les années 1920, suivie par d'autres applications principalement liées, par exemple à l'industrie chimique et alimentaire, reposaient sur l'utilisation de solvants physiques et chimiques plus efficaces tels que les solutions

INTRODUCTION GENERALE

d'alcanolamines. Bien que ces solutions soient efficaces pour absorber le CO₂, l'utilisation de ces solvants présente plusieurs inconvénients tels que leur coût énergétique élevé nécessaire pour la régénération du solvant, leur corrosion et leur possible dégradation, ainsi que les pertes en solvant à cause de la pression de vapeur élevée [7]. Par conséquent, le développement d'un nouvel absorbant efficace, économique et recyclable est crucial pour capturer le CO₂ des gaz.

Récemment, les liquides ioniques (LIs) ont été évalués comme alternatives possibles pour la capture du CO₂ par absorptions physique et chimique en raison de leurs propriétés solvants a priori favorables tels qu'une volatilité extrêmement faible, capacité de solvation et stabilité thermique élevées, moins de dégradation et une faible nature corrosive.

Dans ce contexte, s'insère l'objectif principal de ce travail de thèse, qui est le développement d'un procédé propre d'absorption de CO₂ utilisant des liquides ioniques (LIs) de différents types en tant qu'absorbants dits alternatifs dans les procédés de captage de gaz carbonique. L'enjeu principal étant à terme de satisfaire un ensemble de contraintes dans les procédés industriels de captage de dioxyde de carbone tels que diminuer les coûts des procédés industriels tout en respectant l'environnement.

Cette thèse est composée de cinq chapitres comme suit :

Le chapitre I donne une vue d'ensemble sur les procédés de séparation de dioxyde de carbone présent dans les mélanges gazeux, ainsi que des méthodes de calculs thermodynamique qui sont utiles pour la conception et à l'étude par simulation du procédé de captage de CO₂.

Le deuxième chapitre représente une synthèse bibliographique sur les liquides ioniques leurs propriétés et leurs applications dans le procédé de capture de CO₂.

Le troisième chapitre est consacré à une étude de faisabilité de la séparation du CO₂ du gaz naturel à l'aide d'un liquide ionique classique 1-hexyl-3-méthylimidazolium tétracyanoborate (hmim TCB) choisi comme alternative aux solvants conventionnels Séléxol ou MEA utilisés dans l'industrie.

Le quatrième chapitre est destiné à l'évaluation du procédé de captage de CO₂ par absorption en utilisant des liquides ioniques fluorés [hmim][eFAP] et [EOMmim][Tf₂N] comme substituant au solvant amine aMDEA, en prenant l'unité de décarbonatation de gaz de synthèse du complexe SORFERT comme procédé de base de l'étude.

Le cinquième chapitre de la thèse est réservé à l'étude du procédé d'absorption de CO₂ des fumées industrielles utilisant les solvants amines et les LIs [C₁C₄Pyrrro][eFAP], [P₆₆₁₄][eFAP]

INTRODUCTION GENERALE

et [hmim][eFAP], pour pouvoir à la fin sélectionner le meilleur solvant pour une telle application, et de définir les limites de fonctionnement du procédé.

Enfin, le travail s'achève par une conclusion générale et quelques perspectives.

**CHAPITRE I. THERMODYNAMIQUE DES
EQUILIBRES GAZ-LIQUIDE ET PROCÉDES
DE CAPTAGE DE CO₂**

I.1. Introduction

La lutte contre le réchauffement climatique est l'un des enjeux majeurs du 21^{ème} siècle pour les pays industrialisés. Plusieurs spécialistes s'accordent pour dire que ce phénomène est étroitement lié à l'augmentation de la teneur en gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère, principalement le dioxyde de carbone. Le captage du dioxyde de carbone (CO₂) représente l'une des principales voies pouvant limiter, à grande échelle, les émissions de CO₂ dans l'atmosphère.

Le captage du CO₂ est un ancien procédé largement utilisé dans la nature et l'industrie.

Dans l'industrie, la première mise en œuvre du captage du CO₂ a eu lieu dans la valorisation du gaz naturel par procédé d'absorption gaz-liquide dans les années 1920, suivie par d'autres applications principalement liées, par exemple à l'industrie chimique et alimentaire. Les développements reposaient sur l'utilisation de solvants physiques et chimiques plus efficaces et de leurs mélanges, en plus des autres procédés de captage tel que l'adsorption, la séparation membranaire, ect.

L'étude par simulation des procédés et leur optimisation supposent que soient bien connues les propriétés thermodynamiques et les équilibres de phases des mélanges traités. Cette connaissance repose encore sur les mesures expérimentales, mais elle découle également de méthodes de calcul fondées sur les principes de la thermodynamique qui en contrôlent et en assurent la cohérence, et leur confèrent un vaste champ d'application. La description de certaines méthodes et leur évolution sont discutées dans ce chapitre. Ces méthodes jouent un rôle majeur dans l'étude des opérations de séparation en ce qui concerne les besoins énergétiques, les équilibres de phases et le dimensionnement des équipements.

I.2. Rappels sur la thermodynamique des équilibres gaz-liquide

La connaissance des équilibres entre différentes phases est d'une grande importance tant du point de vue industriel que fondamental. A l'échelle industrielle, la connaissance de ces équilibres est nécessaire notamment pour la conception de nouveaux procédés ainsi que l'amélioration des procédés de séparation. Du point de vue fondamental, la détermination des équilibres entre différentes phases contribue d'une part, à la compréhension de la physico-chimie des substances et d'autre part, à la réalisation de modèles de prévision de leurs propriétés.

Dans la pratique, lorsqu'on s'intéresse aux équilibres entre phases dans un procédé, la grandeur thermodynamique essentielle est le potentiel chimique (noté μ). C'est par l'égalité des potentiels chimiques dans chaque phase (α et β) pour chaque constituant i que l'équilibre thermodynamique se définit.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (\text{I.1})$$

La solution mathématique trouvée par Gibbs en 1878 [8] permet de relier la variation du potentiel chimique avec les grandeurs accessibles et mesurables dans un procédé : la température, la pression et la composition.

$$d\mu_i = -S_{mi}dT + V_{mi}dP \quad (\text{I.2})$$

Où S_{mi} est l'entropie molaire et V_{mi} le volume molaire.

Vu que l'égalité des potentiels chimiques est difficilement utilisable, il est donc usuel pour résoudre mathématiquement le problème de l'équilibre de phases de faire appel à une nouvelle fonction très pratique nommée la fugacité introduit par Gilbert Lewis en 1901 [9]. L'objectif de la fugacité est de décrire l'écart de comportement d'un corps réel, par rapport au même corps à l'état de gaz parfait. Pour se faire, Lewis a proposé de considérer le cas d'un gaz pur idéal et de généraliser cet exemple. Il écrit ainsi la variation de potentiel chimique :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T, P^0) + \int_{P^0}^P V_{mi} dP \quad (\text{I.3})$$

En utilisant la loi des gaz parfaits, la variation isotherme du potentiel chimique d'un gaz parfait de la pression P^0 à P vaut :

$$\mu_i(T, P) - \mu_i(T, P^0) = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (\text{I.4})$$

Néanmoins, ce raisonnement n'est valable que pour un gaz parfait. Afin de pallier à ce problème, Lewis s'inspira de cette relation pour introduire une grandeur appelée fugacité afin de représenter le gaz réel :

$$\mu_i(T, P) - \mu_i(T, P^0) = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (\text{I.5})$$

A partir de l'équation (I.5) puisque la pression et la température sont les mêmes dans l'ensemble des phases à l'équilibre, on en déduit donc simplement que l'équilibre de phases d'un composé

i , qui se définit par l'égalité des potentiels chimiques, peut aussi être défini par l'égalité des fugacités dans les deux phases en équilibre (α et β) [3].

Enfin, il est important de noter que la fugacité se définit pour n'importe quelle phase ; on peut tout aussi bien parler de fugacité d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide.

I.2.1. Lois thermodynamiques de l'équilibre gaz - liquide

L'équilibre entre un gaz et un liquide peut être considéré comme un cas particulier de l'équilibre liquide-vapeur. Les lois qui régissent les équilibres liquide-vapeur sont décrites pour les systèmes idéaux par les relations de Dalton, Raoult et Henry [10].

a. Loi de Dalton

La pression totale d'un mélange de gaz parfaits est la somme des pressions partielles de tous les gaz en présence :

$$P_T = \sum_{i=1}^{n_c} P_i \quad (\text{I.6})$$

Chaque pression partielle est liée à la fraction molaire y_i du gaz en question et à la pression totale par la relation :

$$P_i = y_i \cdot P_T \quad (\text{I.7})$$

b. Loi de Henry

Dans le cas d'une solution non idéale, si la dilution est importante la loi de Henry est généralement applicable. La pression partielle à l'équilibre P_i , du gaz dissous est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide :

$$P_i = x_i \cdot H_i \quad (\text{I.8})$$

$$H_i = \frac{1}{S_i} \quad (\text{I.9})$$

où H est la constante d'Henry qui dépend de la température.

Dans le cas où le gaz dissous réagit avec le solvant cette loi peut s'appliquer à la fraction dissoute n'ayant pas réagi. Dans le procédé d'absorption chimique se produit une réaction chimique entre le composé gazeux à séparer et un constituant de la phase liquide. Cette réaction est le plus souvent réversible. Le soluté absorbé réagit rapidement ce qui permet de réduire la

pression partielle d'équilibre du soluté. La concentration du composé volatil dans le solvant dépend de l'avancement de la réaction, et de la concentration en soluté dans la solution (amines dans l'eau par exemple) et de la pression et de la température.

La connaissance de la constante d'Henry en fonction de la température permet d'accéder aux propriétés thermodynamiques de solvation. La constante d'Henry est directement liée à l'énergie de Gibbs de solvation qui par définition est la différence entre l'énergie de Gibbs du soluté à l'état standard parfait et celle du soluté dans la solution infiniment diluée. Elle exprime donc l'importance des interactions croisées soluté-solvant pour le processus de solubilisation [11], [12]. L'analyse de données de solubilité suffisamment précises en fonction de la température permet d'évaluer l'enthalpie et l'entropie de solvation et ainsi d'identifier l'importance relative des effets énergétiques ou structuraux mis en jeu lors de la solvation. Ces propriétés sont alors capitales pour la compréhension des mécanismes moléculaires qui expliquent les propriétés thermodynamiques macroscopiques des solutions [11].

c. Loi de Raoult

La solubilité du gaz dans le liquide, à température et pression données, est la concentration du gaz dissous dans le liquide à l'équilibre. Dans le cas d'une solution idéale on écrit, à l'équilibre, que la pression partielle d'un composé i , P_i , est égal au produit de sa pression de vapeur P_i° à la même température, par la fraction molaire en phase liquide x_i , il s'agit de la loi de Raoult,

$$P_i = x_i \cdot P_i^\circ \quad (\text{I.10})$$

Dans une solution quand un constituant est presque pur son comportement est conforme à la loi de Raoult. Quand le même corps est le constituant minoritaire son comportement est plutôt conforme à la loi d'Henry.

I.2.2. La solubilité

L'étude de la capacité d'un liquide à solubiliser un gaz plutôt qu'un autre est essentielle pour le choix et le dimensionnement du contacteur gaz-liquide. La solubilité d'un gaz dans un liquide est déterminée par la condition d'équilibre de phases liquide-vapeur. Pour un composé donné, les conditions thermodynamiques d'équilibre sont obtenues lorsque les potentiels chimiques sont les mêmes dans les deux phases. En partant des hypothèses simplificatrices, phase vapeur parfaite, phase liquide idéale, l'équilibre entre phases est décrit par [13] :

$$x_i \cdot H_i = y_i \cdot P \quad (\text{I.11})$$

Soit :
$$y_i = \frac{x_i \cdot H_i}{P} \tag{I.12}$$

I.3. Approche thermodynamique pour la modélisation des équilibres gaz – liquide

La conception et l'optimisation des procédés chimiques nécessitent la connaissance précise des propriétés d'équilibres des mélanges sur de larges gammes de températures, de pressions et de compositions. Il est donc essentiel de pouvoir représenter les données expérimentales avec précision au moyen de modèles adaptés et d'être ainsi capables de calculer les équilibres entre phases dans toutes les conditions d'utilisation.

Pour qu'un système de calcul puisse être capable de donner des résultats fiables, il est nécessaire de choisir le modèle thermodynamique approprié au mélange étudié. Les modèles de solution idéale sont utiles pour une première approximation, cependant les déviations à l'idéalité sont souvent élevées. Ces déviations sont exprimées en termes de fonction d'excès, comme l'énergie de Gibbs d'excès qui dépend des constituants des mélanges et de la température. Dans la pratique, pour représenter les équilibres liquide-vapeur en particulier liquide-gaz on distingue différents types ou familles de modèles thermodynamiques : les modèles de coefficient d'activité et les modèles basés sur des équations d'état (calcul du coefficient de fugacité) et d'autres spécifiques.

I.3.1. Equations d'état

L'équation d'état la plus connue est la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT \tag{I.13}$$

Dans cette loi, le modèle idéal est appliqué à la fois à la phase liquide et à la phase gaz. L'intérêt de ce choix est de ne pas utiliser un modèle complexe pour modéliser une phase lorsque son comportement est proche de l'idéalité. Cependant, l'équation d'état des gaz parfaits n'est plus valable si on s'éloigne de l'idéalité. Il existe donc plusieurs types d'équations d'état permettant de prendre en compte le comportement réel de composés purs ou des mélanges [14].

C'était en 1873 que Van der Waals fut historiquement une avancée considérable par rapport à l'équation des gaz parfaits, puisqu'il exposa sa célèbre équation d'état dans sa thèse intitulée « De la continuité des états liquides et gazeux » [15]. Il proposa ainsi la première équation d'état pour les fluides réels, son expression est :

$$P = \frac{RT}{V_m - b_i} - \frac{a_i}{V_m^2} \quad (\text{I.14})$$

Où a et b sont deux constantes (terme d'attraction et covolume molaire) dépendant de l'espèce étudiée. Les valeurs de ces deux paramètres peuvent être déterminées soit par application des contraintes critiques, soit par régression des données expérimentales.

Au point critique, ces paramètres sont exprimés comme suit :

$$a_i = \frac{27 R^2 T_{c,i}^2}{64 P_{c,i}} \text{ et } b_i = \frac{1 R T_{c,i}}{8 P_{c,i}} \quad (\text{I.15})$$

L'équation de Van der Waals n'est pas tellement utilisée dans la pratique, car les seuls paramètres a et b ne sont de toute évidence pas suffisants pour une description plus exacte [9], et que le terme d'attraction de Van der Waals constant et indépendant de la température pénalisait lourdement l'équation. Ce qui a conduit à de nombreuses modifications, donnant lieu à des équations plus performantes et, actuellement, couramment appliquées, comme les équations Peng-Robinson (**PR**) (1976) ou Soave-Redlich-Kwong (**SRK**) qui sont souvent privilégiées [16]. Ces deux équations sont englobées sous l'appellation « équations d'état cubiques » (voir ces équations dans le tableau I.1).

I.3.2. Modèles de coefficient d'activité

Les termes qui décrivent la différence entre les propriétés du mélange réel et celles du mélange idéal sont appelées grandeurs d'excès. Ainsi, l'énergie de Gibbs d'excès G^E est définie par (Eq. I.16) :

$$G^E = G - G^{id} \quad (\text{I.16})$$

Pour un mélange réel, le coefficient d'activité γ_i est introduit pour mesurer l'écart à l'idéalité. L'énergie de Gibbs de mélange peut être réécrite et fait apparaître l'énergie de Gibbs d'excès :

$$G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (\text{I.17})$$

Des modèles permettant le calcul de l'énergie de Gibbs molaire d'excès ou le coefficient d'activité ont été développés, ils sont appelés "modèles de coefficient d'activité" ou "modèles de G^E " [17]. Les plus anciens modèles comme Margules et van Laar représentent moins bien l'excès et sont donc plus limités dans leur application. Les nouveaux modèles comme **NRTL**, **UNIQUAC** (modèles semi-prédictifs) et **UNIFAC** (modèle prédictif) sont plus

solides. Ils demandent par contre plus de paramètres binaires à identifier pour obtenir un résultat, mais leur utilité pratique est immense, ainsi ils donnent de bons résultats dans le cas des mélanges non idéaux.

Le modèle **NRTL** (Non-Random Two Liquids) proposé par Renon et Prausnitz [18] est largement applicable à un grand nombre de systèmes du fait qu'il repose sur deux concepts importants :

- Le concept de composition locale, qui implique que la composition locale autour d'une molécule i est indépendante de la composition locale autour d'une molécule j différente (la concentration autour d'une molécule est différente de la concentration de la solution).
- Le concept de dispersion non aléatoire qui prend en considération que les molécules voisines, les plus proches du centre d'attraction, se répartissent de manière non aléatoire, en fonction des interactions moléculaires. Le coefficient d'activité peut être modélisé par les équations 1.18 et 1.19 du modèle NRTL.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{j,i} G_{j,i} x_j}{\sum_{j=1}^n G_{j,i} x_j} + \sum_{j=1}^n \frac{G_{i,j} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{k,j} x_k} \left(\tau_{i,j} - \frac{\sum_{k=1}^n \tau_{k,j} G_{k,j} x_k}{\sum_{k=1}^n G_{k,j} x_k} \right) \quad (\text{I.18})$$

$$\tau_{j,i} = \frac{C_{j,i}}{RT}, \quad G_{j,i} = \exp\left(-\alpha_{j,i} \frac{C_{j,i}}{RT}\right) \text{ et } C_{j,i} = 0 \quad (\text{I.19})$$

L'équation NRTL contient donc, pour chaque système binaire, trois paramètres ajustables sur les données expérimentales, $C_{1,2}$, $C_{2,1}$ et $\alpha_{1,2} = \alpha_{2,1}$. Il a en outre été proposé de tenir compte de la variation des paramètres avec la température. En fait le nombre et la nature des paramètres que l'on peut déterminer dépendent essentiellement du nombre et de la nature des données dont on dispose et de l'amplitude des déviations à l'idéalité. On ne peut tenir compte de la variation des paramètres avec la température que si les données d'équilibre liquide - vapeur s'étendent sur un large domaine de température, ou si on peut leur adjoindre des données de chaleur de mélange. Même si l'on se limite à trois paramètres, l'application à des systèmes modérément non idéaux, ou peu polaires montrera que ces paramètres sont corrélés, et il est alors recommandé de fixer le paramètre α , la valeur standard étant égale à 0,2 pour les systèmes peu polaires et 0,3 pour les systèmes polaires [19].

L'équation NRTL s'applique également à la détermination des solubilités mutuelles en phase liquide. Elle permet de représenter de manière généralement très satisfaisante les équilibres

liquide-vapeur, les chaleurs de mélange, les solubilités mutuelles et les coefficients d'activité à dilution infinie d'un grand nombre de systèmes binaires polaires ou non polaires [20].

I.3.3. Modèles thermodynamiques avancés

Il existe encore de nombreux autres modèles de propriétés disponibles dans les simulateurs habituellement utilisés. Ces modèles sont classés comme "modèles de pression de vapeur et de fugacité liquide" et ont trouvé des applications dans des procédés spécifiques. Parmi ces modèles figurent :

I.3.3.1. Théorie SAFT

La théorie SAFT a été développée à partir de 1989 sur la base des travaux de Chapman, qui a proposé une théorie statistique permettant la caractérisation thermodynamique d'un fluide en incorporant les effets d'association et les différentes interactions ayant lieu entre les molécules le formant [21]. Elle permet d'obtenir d'excellents résultats pour la modélisation du comportement des fluides associatifs, ainsi que des chaînes non associatives. Le principal avantage de la théorie SAFT est qu'elle repose sur une représentation physique plus réaliste des molécules en prenant en compte leur forme, leur taille, ainsi que les différentes interactions qui peuvent exister entre les molécules d'un fluide. De plus, contrairement aux équations d'état cubiques, l'équation SAFT peut représenter des molécules non sphériques ainsi que différents types de fluides (solution d'électrolytes, solvants polaires, fluides à liaison hydrogène). Des revues de modèles d'association ont été fournies par Economou et Donohue [22]. La plupart d'entre eux sont classés en trois grandes familles : les théories chimiques (APACT) ; les théories réseau-fluide ; et les théories des perturbations (SAFT et CPA) [23].

La signification physique des paramètres des équations SAFT rend possible l'élaboration d'une méthode de contribution de groupe pour leur détermination. Une version plus simple que d'autres est l'équation **PC-SAFT** (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory), développée par Gross et Sadowski, considérée comme fiable dans le domaine de la modélisation des composés oxygénés et associatifs [24].

- **Modèle PC-SAFT**

Le modèle PC-SAFT est basé sur la théorie des perturbations. L'idée fondamentale est de diviser les forces intermoléculaires totales en contributions répulsives et attractives. Le modèle utilise un système de référence à chaîne dure pour tenir compte des interactions répulsives. Les forces

d'attraction sont en outre divisées en différentes contributions, y compris la dispersion, polaire et l'association. En utilisant une fonction générée ψ , le modèle PC-SAFT en général peut être écrit comme suit (Eq. I.20) [24] :

$$\psi = \psi^{hc} + \psi^{disp} + \psi^{assoc} + \psi^{polar} \quad (I.20)$$

Où ψ_{hc} , ψ_{disp} , ψ_{assoc} , and ψ_{polar} sont des contributions dues aux fluides à chaîne dure, à la dispersion, à l'association et à la polarité, respectivement.

I.3.3.2. Modèle amine

Le modèle AMINES utilise la méthode de Kent-Eisenberg pour les valeurs K et l'enthalpie. Ce modèle pratique et largement utilisé a été proposé par Kent et Eisenberg. Il s'agit essentiellement du modèle Klyamer-Kolesnikova-Rodin [25], en supposant que tous les coefficients d'activité et les coefficients de fugacité sont à l'unité (phases liquide et vapeur idéales). Les équilibres de réaction chimique sont définis en phase liquide. Les constantes d'équilibre de la réaction de dissociation de l'amine et de la réaction de formation de carbamate sont régressées sur la base des données expérimentales de solubilité des gaz acides dans les systèmes d'amine aqueux. Le modèle de Kent-Eisenberg présente quelques lacunes : l'ajustement n'est bon que dans une plage de charge limitée, et son extension au gaz acide mixte est moins réussie. Cependant, le modèle a été populaire parmi les praticiens car il corrèle raisonnablement bien les données expérimentales tout en conservant une extrême simplicité de calcul.

I.3.3.3. Electrolyte NRTL

Le modèle Electrolyte NRTL a été initialement proposé par Chen et al., pour les systèmes électrolytiques aqueux [26], [27]. Il a ensuite été étendu aux systèmes d'électrolytes à solvant mixte [28].

Le modèle Electrolyte Non-Random Two Liquid (NRTL) est un modèle polyvalent pour le calcul des coefficients d'activité. À l'aide de paramètres binaires, le modèle peut représenter des systèmes d'électrolytes aqueux ainsi que des systèmes d'électrolytes à solvant mixte sur toute la plage de concentrations d'électrolyte.

Ce modèle peut calculer les coefficients d'activité pour les espèces ioniques et les espèces moléculaires dans les systèmes d'électrolytes aqueux ainsi que dans les systèmes d'électrolytes

à solvant mixte. Le modèle se réduit au modèle NRTL bien connu lorsque les concentrations d'électrolytes deviennent nulles [18]. Le modèle électrolyte NRTL utilise la solution aqueuse à dilution infinie comme état de référence pour les ions. Il adopte l'équation de Born pour rendre compte de la transformation de l'état de référence des ions de la solution de solvant mélangé à dilution infinie à la solution aqueuse de dilution infinie. L'eau doit être présente dans le système électrolyte afin de calculer la transformation de l'état de référence des ions. Ainsi, il est nécessaire d'introduire des traces d'eau pour utiliser le modèle pour les systèmes d'électrolytes non aqueux.

Dans la littérature, un nombre important de travaux rapporte que l'Electrolyte Non-Random Two Liquid est le modèle le plus approprié pour la description des interactions électrolytiques présentes dans le système CO₂-MEA-H₂O [29]–[31]. Ensuite, le modèle Elec-NRTL a été utilisé pour l'évaluation des propriétés thermodynamiques en phase liquide. Il faut souligner que cette méthode est également celle suggérée automatiquement par Aspen Properties.

I.3.3.4. COSMO-RS

En chimie ou en génie des procédés, il est souvent nécessaire d'obtenir des informations sur les coefficients d'activité de solutions pour lesquelles peu ou pas de données sont disponibles. Afin de permettre des estimations sans des données expérimentales, des modèles dits prédictifs ont été développés. Les plus connus d'entre eux sont certainement les modèles de contribution de groupes tels que UNIFAC et ses dérivés.

COSMO-RS est un modèle entièrement prédictif des propriétés thermodynamiques des fluides et des solutions qui combine une approche thermodynamique statistique et une approche de chimie quantique.

La procédure standard des calculs COSMO-RS se compose de deux étapes principales : (1) calculs COSMO de chimie quantiques pour les espèces moléculaires impliquées et (2) calculs statistiques COSMO-RS effectués dans le cadre du programme COSMOthermX. Dans la première étape, les géométries des structures des composées (c'est-à-dire les solutés, de gaz et les LIs) sont optimisées lors de calculs de chimie quantique de haut niveau [32].

Un résumé des modèles thermodynamique les plus utilisés est représenté dans le tableau I.1.

**CHAPITRE I. THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES GAZ-LIQUIDE ET
PROCEDES DE CAPTAGE DE CO₂**

Tableau I. 1 . Les modèles thermodynamiques les plus connus.

Modèle	Equation	Paramètres
Van der waals (VDW)	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$	$a = \frac{27 (RT_c)^2}{64 P_c}$ $b = \frac{1 RT_c}{8 P_c}$ $Z_c=0,375$
Redlich Kwong	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V-b)\sqrt{T}}$	$a = 0,42748 \frac{(R^2 T_c^{2.5})}{P_c}$ $b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}$ $Z_c=0,333$
Peng Robinson	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)}$	$a_c = 0,45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c}$ $b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}$ $a(T) = a_c [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$ $m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$ $Z_c=0,307$
PC-SAFT	$\psi = \psi^{hc} + \psi^{disp} + \psi^{assoc} + \psi^{polar}$	$\psi = \frac{a^{res}}{RT} = \int_0^{\rho} (Z_m - 1) \frac{d\rho}{\rho}$
UNIFAC	$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R$	$\ln\gamma_i^R = \sum v_k^{(i)} (\ln\Gamma_k - \ln\Gamma_k^{(i)})$ $\ln\gamma_i^C \text{ prend en compte la taille et la forme des molécules}$

I.4. Revue de différents procédés de captage de CO₂

Actuellement, il existe un large éventail de technologies pour la séparation du CO₂ d'un flux gazeux, elles sont basées sur un certain nombre de processus physiques et chimiques différents. Le choix d'une technologie de séparation du CO₂ adaptée dépend des caractéristiques du flux gazeux, qui à son tour dépend de la technologie utilisée sur le site industriel (par exemple, centrale électrique) [33]. Un aperçu de ces technologies peut être visualisé sur la fig.I.1 ; ces technologies comprennent la séparation membranaire, l'adsorption, la cryogénie et l'absorption.

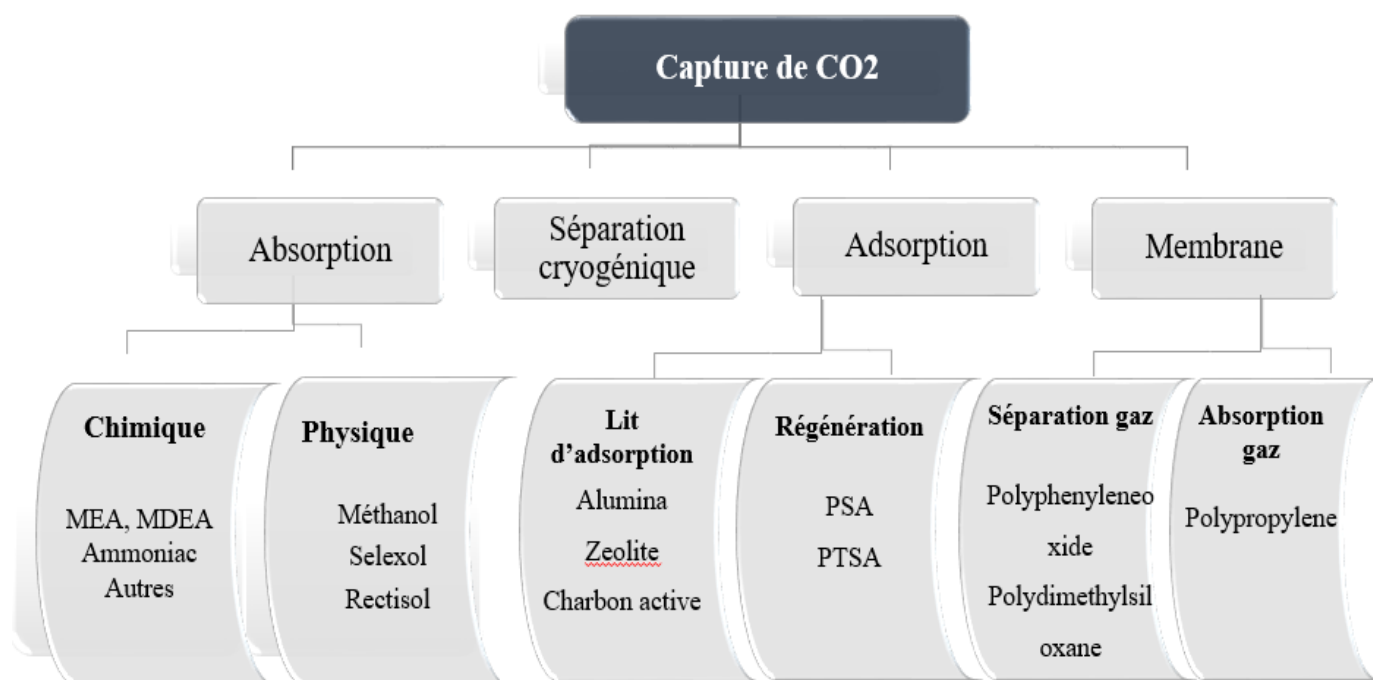


Figure I. 1. Technologies de captage de CO₂

I.4.1. Adsorption

L'adsorption peut être un processus physique (physisorption) ou chimique (chimisorption) qui implique la fixation sélective d'un liquide ou d'un gaz à une surface solide. L'adsorption est utilisée pour la séparation et la purification des mélanges gazeux tels que dans la production d'hydrogène, la séparation de l'O₂ et de l'azote N₂ de l'air et dans l'industrie du gaz naturel pour l'élimination de l'eau, du soufre, du mercure et des hydrocarbures lourds du gaz naturel. Les adsorbants commerciaux utilisés pour éliminer le CO₂ des flux de gaz industriels comprennent le charbon actif, l'alumine, les oxydes métalliques et les zéolites [34]. Le procédé de séparation basé sur l'adsorption nécessite à la fois une étape d'adsorption et de régénération. L'adsorbant est régénéré par l'application de chaleur (Temperature Swing Adsorption, TSA) ou la réduction de la pression (Pression Swing Adsorption, PSA).

I.4.2. Séparation cryogénique

La méthode cryogénique de purification implique la séparation des mélanges gazeux par condensation fractionnée et distillation à basse température. La séparation cryogénique est un procédé commercial couramment utilisé pour liquéfier et purifier le CO₂ à partir de sources fortement concentrées en CO₂ (< 90% vol). Il s'agit de refroidir les gaz à très basse température (inférieure à -73,3 °C) afin que le CO₂ puisse être liquéfié et séparé [35].

Tuinier et *al.* ont développé un procédé de captage de CO₂ cryogénique utilisant des lits à garnissages. L'eau et le CO₂ sont séparés quand le point de rosée de l'eau et le point de sublimation du CO₂ sont atteints. Ce procédé n'a besoin ni de solvant ni de forte pression. Mais il faut que la teneur en humidité dans le gaz d'alimentation soit réduite à cause du risque de formation de glace. Le coût de la réfrigération est le point le plus pénalisant pour ce procédé [36].

I.4.3. Séparation membranaire

Les membranes sont des barrières perméables et sélectives, actives ou passives, capables de séparer les substances par divers mécanismes (par exemple, diffusion de Knudsen, tamisage moléculaire, diffusion de surface et condensation capillaire) pour lesquels la différence de pression partielle des deux côtés de la membrane est utilisée comme force motrice [37], [38].

Les membranes sont disponibles dans différents types de matériaux, qui peuvent être organiques (polymères) ou inorganiques (carbone, zéolite, céramique ou métallique) et peuvent être poreux à non poreux. Les membranes agissent comme des filtres pour séparer un ou plusieurs gaz d'un mélange d'alimentation et générer un perméat riche en gaz spécifique, comme le montre la Fig. I.2. Deux caractéristiques dictent les performances de la membrane ; la perméabilité, c'est-à-dire le flux d'un gaz spécifique à travers la membrane, et la sélectivité, la préférence de la membrane pour faire passer une espèce de gaz par rapport à l'autre.

Les opérations membranaires sont récemment explorées, en raison de certains avantages économiques par rapport aux technologies concurrentes de séparation dans les secteurs de séparation des gaz acides tel que le CO₂. Leur efficacité de séparation dépend de la pression partielle de CO₂ et qui conviennent aux applications à forte concentration de CO₂ (au-dessus de 20 % en volume) telles que les flux de gaz de combustion provenant d'oxyfuel [39].

Les procédés membranaires pour le captage de CO₂ ne sont pas encore opérationnels. Un travail important de recherche doit être encore mené pour améliorer les performances et en particulier la sélectivité CO₂/N₂.

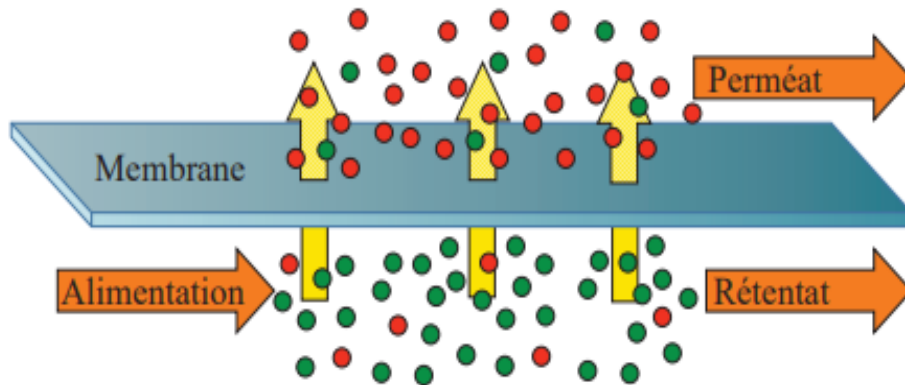


Figure I. 2. Schéma simplifié du fonctionnement d'une membrane

I.4.4. Absorption

L'absorption consiste à mettre en contact un mélange de gaz (le gaz qui est en transfert, ou soluté, et les gaz porteurs, inertes ou diluants) et un liquide afin de solubiliser préférentiellement un composé. Cette opération nécessite un transfert de matière de la phase gazeuse à la phase liquide. La désorption de ce composé s'effectue quand le transfert se fait de la phase liquide à la phase gazeuse.

L'absorption se réalise en mettant en contact le gaz contenant le soluté et le solvant pendant un temps largement suffisant pour que l'équilibre de concentration entre les deux phases soit atteint. L'opération consiste à laver un mélange gazeux par un liquide, dans le but de dissoudre l'un des constituants gazeux dans le liquide. L'absorption peut être purement physique ou accompagner d'une réaction chimique [40].

Actuellement, l'absorption de gaz est la technique la plus utilisée pour le captage du CO₂ [41]. L'absorption à l'aide d'alcanolamine est une technologie mature, utilisée depuis son premier brevet en 1931 [42]. Le principal avantage du procédé d'absorption est la capacité de traiter de grands volumes de gaz naturel et de réduire considérablement la teneur en CO₂ à de très faibles concentrations.

I.4.4.1. Absorption chimique

Elle correspond à la dissolution d'un soluté dans un liquide avec formation d'un composé chimique plus ou moins stable. L'absorption d'un gaz accompagnée de réaction chimique en phase liquide permettra d'améliorer l'efficacité et la sélectivité de la séparation, par exemple l'absorption du CO₂ et H₂S dans des solutions d'éthanolamine.

L'absorption chimique est préférée pour des faibles pressions partielles en CO₂ à modérées. Le CO₂ étant un gaz acide, l'absorption chimique du CO₂ des flux gazeux dépend des réactions de neutralisation acido-basique à l'aide de solvants basiques. Le CO₂ réagit avec les solvants chimiques pour former un composé intermédiaire faiblement lié, qui est ensuite décomposé par l'application de chaleur, pour régénérer le solvant d'origine et produisant un flux de CO₂ pur. Les composants avec un groupe amine sont le plus souvent utilisés comme absorbant chimique de CO₂. L'absorption du CO₂ à l'aide du groupe amine se produit via un mécanisme en deux étapes : la dissolution du gaz dans la solution aqueuse, suivie par la réaction de la solution d'acide faible avec l'amine faiblement basique. La technologie d'absorption et de stripping utilisant des solutions aqueuses d'amines telle que la monoéthanolamine (MEA) est une technologie commercialisée et utilisée dans l'industrie du gaz naturel depuis plus de 60 ans, et elle est considérée comme la technologie la plus aboutie pour la séparation du gaz acide du GN [43].

L'absorption avec réaction chimique nécessite toujours une désorption par stripping à la vapeur ou par distillation, dont le coût peut devenir prohibitif dans certains cas.

Dans le tableau I.2 sont représentés les solvants les plus utilisés en absorption chimique.

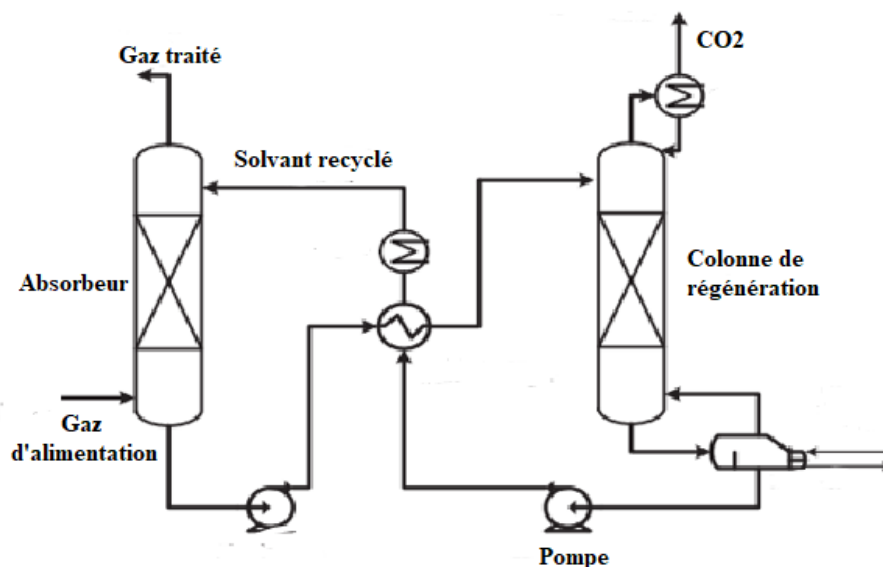
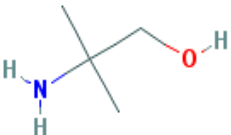


Figure I. 3. Procédé typique d'absorption chimique.

Tableau I. 2. Les solvants les plus utilisés pour l'absorption chimique [44].

Solvant	Formule chimique	Structure chimique	Caractéristiques
MonoEthanolAmine MEA	$H_2NCH_2CH_2OH$		Amine primaire $T_b=171^{\circ}C$
DiGlycolAmine DGA	$C_4H_{11}NO_2$		Amine primaire a des performances similaires au MEA. $T_b=221^{\circ}C$
DiEthanolAmie DEA	$(CH_2CH_2OH)_2NH$		Amine secondaire Se décompose sans bouillir
MéthylDiEthanolAmine MDEA	$C_5H_{13}NO_2$		Amine tertiaire : est une base plus faible. Leur capacité d'absorption est nettement plus

**CHAPITRE I. THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES GAZ-LIQUIDE ET
 PROCÉDES DE CAPTAGE DE CO₂**

			élevée que celle des amines primaires et secondaires. T _b =247°C
2-Amino-2-Méthyl-1-Propanol AMP	(CH ₃) ₂ C(NH ₂)CH ₂ OH		Amine primaire

I.4.4.2. Absorption physique

Les solvants physiques réalisent l'absorption des gaz par dissolution dans le liquide selon la loi de Henry, sans réaction chimique. L'élimination du CO₂ par des procédés d'absorption physique est basée sur la solubilité du CO₂ dans les solvants et la solubilité dépend de la pression partielle et de la température du gaz d'alimentation. Une pression partielle de CO₂ plus élevée et une température plus basse favorisent la solubilité du CO₂ dans les solvants [43].

L'absorption physique est utilisée dans l'industrie pour éliminer les gaz acides (CO₂ et H₂S) du gaz naturel et pour éliminer le CO₂ du gaz de synthèse dans la production d'hydrogène, d'ammoniac et de méthanol.

Le procédé d'absorption physique est illustré dans la Fig. I.4. Le CO₂ dissous dans le solvant est récupéré en réduisant la pression dans divers ballon flash. Aucune chaleur n'est nécessaire pour libérer du CO₂ en raison de la faible chaleur d'absorption. Après la dépressurisation, les flux de CO₂ pur sont libérés à différentes pressions [45].

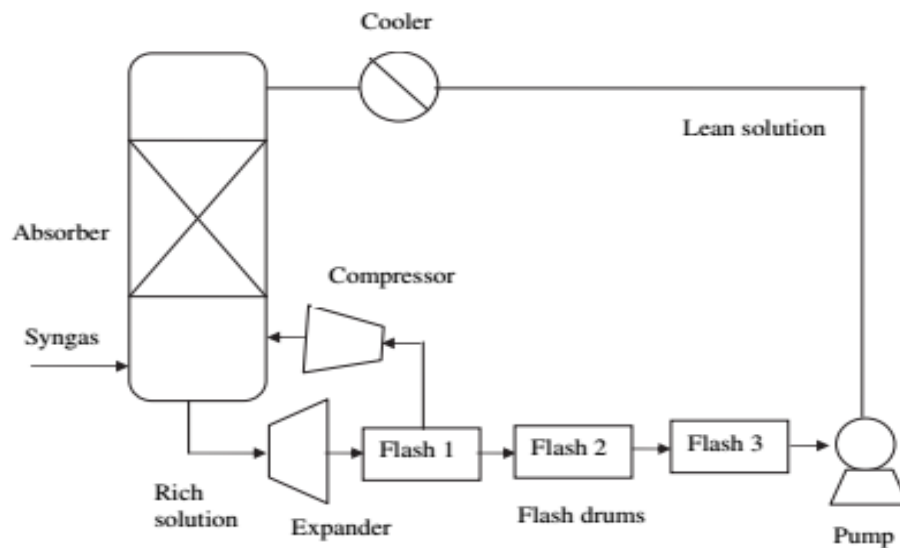


Figure I. 4. Absorption physique pour capter le CO₂ du gaz de synthèse.

Les solvants physiques ont tendance à être préférés aux solvants chimiques lorsque la concentration du soluté est (très) élevée. Les solvants physiques sont généralement régénérés en réduisant la pression du solvant riche en soluté dans une série de ballons flash. En comparaison avec les solvants chimiques, la plupart des solvants physiques ne sont pas corrosifs [46].

Le premier solvant physique historique est l'eau, mais les gaz acides ont une trop faible solubilité dans l'eau pour que ce solvant puisse être efficace. Le méthanol et le carbonate de propylène sont des solvants commercialisés les plus anciens. Les solvants physiques les plus connus et les plus commercialisés sont rassemblés dans le tableau I.3 [44].

Tableau I. 3. Solvants d'absorption physique.

Désignation commerciale du procédé	Selexol	Pursiol	Fluor	Morphysorb	Rectisol
Solvant	DiMéthyl Ether de Polyéthylène Glycol DEPG	N-Méthyl-Pyrrolidone NMP	Carbonate de propylène PC	N-Formyl-Morpholine NFM	Méthanol
Formule chimique	(CH ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) _x CH ₃) x entre 3 et 9	C ₅ H ₉ NO	C ₄ H ₆ O ₃	C ₅ H ₉ NO ₂	CH ₃ OH
T maximale (K)	448		338		
P° à 298,15 K (kPa)	0,097	32	3	9	1,3 (à 293 K)
T _b (K)	513	475	513	515	338
T _f (K)	250-244	249	225	294	175
M (g/mol)	280	99	102	115,3	32

I.4.4.3. Critère de choix de solvant

Les solvants choisis pour éliminer un constituant d'un mélange gazeux doivent remplir certains critères :

- ✓ avoir une solubilité élevée afin de disposer d'un taux d'absorption élevé, et ainsi d'utiliser une plus petite quantité de solvant ;
- ✓ avoir une faible volatilité pour réduire la perte de solvant et faciliter la séparation du soluté ;
- ✓ avoir une faible viscosité pour fournir une faible perte de charge et des taux élevés de transfert de masse et de chaleur ;
- ✓ être stable pour maximiser la durée de vie de l'absorbant et réduire les besoins en produits absorbants ;
- ✓ être non corrosif pour permettre l'utilisation de matériaux de construction courants et éviter des matériaux très chers ;

CHAPITRE I. THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES GAZ-LIQUIDE ET PROCEDES DE CAPTAGE DE CO₂

- ✓ être non moussant lorsqu'il est mis en contact avec le gaz
- ✓ être non toxique et ininflammable pour faciliter son utilisation en toute sécurité
- ✓ être disponible, ou être peu coûteux.

Une fois qu'un absorbant est sélectionné, la conception de l'absorbeur nécessite la détermination des données de propriétés physiques de base telles que la densité, la viscosité, la tension de surface et la capacité thermique. Les principes physiques fondamentaux qui régissent le processus d'absorption des gaz sont la solubilité et la chaleur de la solution du gaz absorbé et le taux de transfert de masse. La deuxième étape est la sélection des conditions de fonctionnement et le type de contacteur.

En général, la pression de fonctionnement doit être élevée et la température basse pour un absorbeur, afin de minimiser le nombre d'étages et / ou le débit d'absorbant. La pression de fonctionnement doit être basse et la température élevée pour la régénération de solvant afin de minimiser le nombre d'étages ou le débit de gaz de stripage.

Le tableau I.4 compare les quatre méthodes de captage de CO₂ précédemment citées, en vue de leurs principales caractéristiques, leur efficacité ainsi que leur domaine d'application.

Tableau I. 4. Comparaison entre les procédés de séparation de CO₂ utilisés dans le monde.

Procédé	Application la plus appropriée	Avantages	Inconvénients
Distillation cryogénique	Flux gazeux avec concentration en CO ₂ >75%	Pureté élevée en CO ₂	Coût énergétique très élevé
Adsorption	Différentes concentrations en CO ₂ à haute pression	Efficacité énergétique élevée Faible coût d'investissement Bonne séparation de CO ₂	Capacité d'absorption de CO ₂ fortement réduite en présence d'autres gaz ou d'eau
Absorption physique	Gaz à haute pression avec une teneur élevée en CO ₂	Aucun problème de corrosion	Moins d'efficacité Coût relativement élevé

Absorption chimique	Différentes concentrations en CO ₂	Sélectivité élevée jusqu'à 100 % d'efficacité de capture	Coût énergétique très élevé Taux de charge faible Des solvants volatils Problèmes de corrosion
Membrane	Gaz concentré en CO ₂	Installation petite et simple Faible consommation d'énergie	Compromis sélectivité vs. perméabilité (possibilité de sélectivité élevée ou de perméabilité élevée)

I.5. Sources du dioxyde de carbone

La majorité des émissions de CO₂ viennent de l'utilisation des combustibles fossiles : pétrole, charbon et gaz. Leur combustion, dans les installations industrielles et dans les véhicules notamment, dégage du CO₂.

De nombreux procédés industriels produisent des flux hautement concentrés en CO₂ en tant que sous-produit. Bien qu'en quantité limitées, ces sous-produits constituent une bonne source de capture, car le CO₂ capturé fait partie intégrante du processus de production totale, ce qui entraîne de faibles coûts de capture supplémentaires. Par exemple, le gaz naturel provenant des puits contient souvent une fraction importante de CO₂ qui peut être captée et stockée. Parmi les autres procédés qui se prêtent au captage du dioxyde de carbone, citons la fabrication d'ammoniac, le procédé de fermentation et la production d'hydrogène pendant le raffinage du pétrole.

Les principales sources potentielles de CO₂ sont aujourd'hui les centrales de production d'électricité à combustible fossile. Les centrales électriques émettent plus d'un tiers des émissions de CO₂ dans le monde. Ces centrales sont généralement construites dans de grandes unités centralisées, fournissant généralement 500 à 1000 MW d'énergie électrique. Une centrale

au charbon pulvérisé de 1000 MW émet entre 6 et 8 Mt/an de CO₂, une centrale au fioul à cycle unique en émet environ les deux tiers et une centrale à cycle combiné au gaz naturel en émet environ la moitié [47].

L’Institut français du pétrole et des énergies nouvelles (IFP-EN), sur la base d’évaluations faites en 2007 par Petroleum Economist et BP, a publié une compilation des émissions de CO₂ à l’échelle mondiale (Fig. I.5).

Les opportunités futures de capture du CO₂ peuvent également découler de la décarbonisation, c'est-à-dire de la production d'hydrogène à partir de matières premières riches en carbone, telles que le gaz naturel, le charbon et la biomasse. Le sous-produit du CO₂ sera relativement pur, réduisant ainsi le coût différentiel de la capture du carbone.

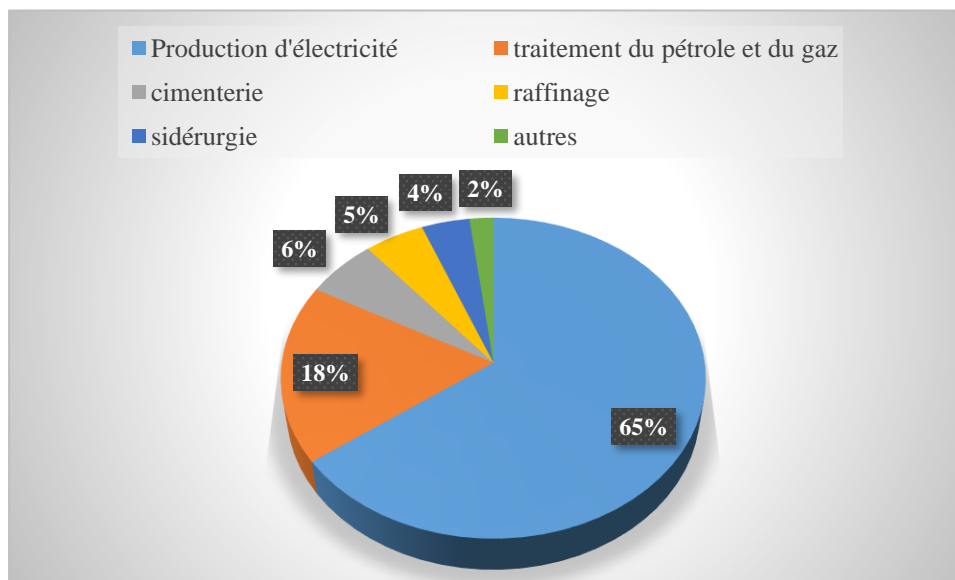


Figure I. 5. Sources fixes émettant plus de 0,1 Mt de CO₂ par an dans le Monde en 2007 [48].

I.6. Mise en œuvre de la capture du CO₂ dans des procédés industriels

I.6.1. Séparation de CO₂ à partir du gaz naturel

Actuellement, la demande énergétique mondiale est largement couverte par les énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel). Ces carburants sont néfastes pour l'environnement en raison de l'émission de gaz à effet de serre (GES) le dioxyde de carbone (CO₂). Parmi les combustibles fossiles, le gaz naturel à l'impact environnemental le plus faible et sa consommation devrait dépasser celle du charbon (le plus polluant) pour la deuxième position après le pétrole [43]. En

2010, le gaz naturel (GN) fournissait déjà 23,81 % de la demande mondiale d'énergie et sa demande devrait augmenter de plus de 60 % jusqu'en 2040 [49]. Selon le Bulletin statistique annuel 2014 publié par l'OPEC, il y avait 200 000 milliards de mètres cubes standards de réserves prouvées de gaz dans le monde [50]. Les réserves augmentent régulièrement d'une année à l'autre à mesure que de nouveaux réservoirs de gaz sont découverts et que les progrès technologiques permettent l'exploitation des gisements de gaz. Ainsi, les émissions de CO₂ doivent être contrôlées et réduites.

Dans le procédé de lavage du gaz naturel, les gaz acides CO₂ et H₂S sont extraits du flux de GN. Ces impuretés sont éliminées car en présence d'eau, elles peuvent former des acides, qui peuvent corroder les canalisations et les équipements. La présence de CO₂ diminue la capacité de chauffage par volume de gaz combustible, et ainsi, elle réduit la valeur commerciale. Le niveau maximal de CO₂ autorisé dans le GN transporté par pipelines vers les clients est généralement inférieur à 3 % [49]. Lorsque la distance de transport augmente, les pipelines deviennent non rentables et le gaz naturel liquéfié (GNL) et le gaz à l'état liquide sont des itinéraires plus favorables [2]. La liquéfaction du GN, a lieu à une température de 112 K et à pression atmosphérique, dans ces conditions, le CO₂ peut geler sur les surfaces des échangeurs de chaleur, obstruant les canalisations et réduisant les performances de l'installation. La concentration en CO₂ doit être inférieure à 50 ppm dans le GN à traiter dans une usine pour produire du GNL [49]. Pour le lavage du GN, l'absorption chimique à l'aide d'amines est la technologie la plus mature et la plus utilisée.

I.6.2. Séparation de CO₂ à partir du gaz de synthèse

Le terme gaz de synthèse s'applique à des mélanges gazeux susceptibles de se combiner pour réaliser la synthèse de composés organiques comme celle de l'ammoniac. On trouve systématiquement, dans les gaz de synthèse, deux ou plusieurs, combinés ou non, des quatre éléments les plus répandus dans la nature : le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. L'oxygène est pratiquement toujours combiné au carbone sous forme de monoxyde ou de dioxyde de carbone. L'hydrogène est le composant essentiel du gaz de synthèse. L'azote est indispensable à la synthèse de l'ammoniac, mais serait inerte dans le cas des synthèses de produits organiques. Diverses voies de production de gaz de synthèse sont industriellement utilisées citons la production de gaz de synthèse par oxydation partielle des fuels [51].

Le CO₂, facilement obtenu dans les réactions de reformage ou d'oxydation partielle d'hydrocarbures ainsi que dans les réactions de conversion du monoxyde de carbone, est un composant inutile, et même nuisible, du gaz de synthèse d'ammoniac : il s'agit donc de l'extraire du courant gazeux en aval des conversions. Il en est de même dans les unités de production d'hydrogène ; en revanche, le CO₂ sera toléré et même utilisé dans la synthèse du méthanol ou d'urée. Le CO₂ est extrait le plus généralement par lavage avec différents absorbants, des plus simples et des plus anciens : l'eau ou les solutions alcalines, les amines et le méthanol. Il existe ainsi un nombre important de procédés de décarbonatation. Certains ne sont plus utilisés du fait de contraintes d'environnement ou d'économie d'énergie. À chaque cas pourra s'adapter un type de procédé suivant un certain nombre de critères de choix.

I.6.3. Séparation de CO₂ à partir des gaz de fumées

L'efficacité thermique des industries doit être améliorée pour réduire leur consommation énergétique afin de lutter contre le réchauffement climatique. Mais, étant donné l'urgence de la situation, il faudra capter le CO₂ avant son émission vers l'atmosphère pour le stocker à long terme dans des réservoirs souterrains ou le valoriser. Les efforts doivent se concentrer sur les industries, qui sont les plus grands émetteurs de CO₂. A l'échelle mondiale, les centrales thermiques alimentées au gaz naturel et au charbon constituent la principale cible car elles émettent à elles seules 40% des émissions mondiales de dioxyde de carbone d'origine anthropogénique. La part croissante du charbon au détriment du gaz naturel comme combustible impliquera que le secteur électrique émettra de plus en plus de CO₂ [44], [52].

Cependant, il est nécessaire de concevoir des procédés permettant de réduire de façon significative les émissions de ce gaz à effet de serre. D'un point de vue captage du CO₂, le procédé de référence dans le domaine de la postcombustion reste indubitablement le lavage des fumées par absorption chimique, réalisé en faisant appel à un solvant liquide du type amine (monoéthanolamine (MEA), méthyldiéthanolamine (MDEA)...) qui est utilisé depuis de nombreuses années pour la production d'ammoniaque et la purification du gaz naturel, mais l'application de ce procédé à la récupération du dioxyde de carbone d'une fumée conduit à un coût prohibitif. Les travaux de recherches fait conduisent à un coût de captage trop élevé, traduit en termes énergétiques, le lavage aux amines demande 4 milliards de Joules par tonne de CO₂ récupérée, dépensés principalement lors de la régénération du solvant [53].

I.7. Conclusion

Une étude bibliographique sur les procédés de séparation de dioxyde de carbone présent dans les mélanges gazeux a été réalisée dans ce chapitre. Parmi ces technologies, l'absorption par solvant sélectif est envisagée dans ce travail. L'opération d'absorption repose sur des données d'équilibre thermodynamique entre phases gaz-liquide pour assurer un meilleur contact dans les appareils de séparation.

Dans ce chapitre quelques méthodes de calculs fondées sur les principes de la thermodynamique qui sont utiles pour la conception et à l'étude par simulation du procédé de captage de CO₂ sont exposées

**CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES
LIQUIDES IONIQUES ET LEURS
APPLICATIONS DANS LE PROCEDE DE
CAPTAGE DE CO₂.**

II.1. Historique des liquides ioniques

La chimie des liquides ioniques (LIs) trouve son origine dans la chimie de sels fondus. Le premier sel obéissant à la définition d'un LI date du 19^{ème} siècle (Fig. II.1). Il a été détecté sous forme d'une huile rouge « red oil » lors de la réaction de Friedel et Crafts entre le benzène et le chlorométhane en présence de trichlorure d'aluminium (AlCl₃) [54]. Quand cette huile a été observée, il n'y avait pas de moyens techniques qui permettent de définir sa structure. Par contre, la première synthèse officielle d'un liquide ionique a été effectuée par Paul Walden en 1914, qui a rapporté la formation du nitrate d'éthylammonium ([EtNH₃]⁺ [NO₃]⁻) dont la température de fusion est de 12°C [55].

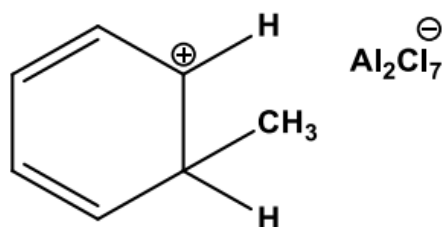


Figure II. 1. Structure de l'huile rouge, intermédiaire de la réaction de Friedel-Crafts.

L'intérêt des LIs n'est apparu qu'après la découverte des LIs formés à partir de mélanges de chlorure d'aluminium et de N-alkylpyridinium ou chlorure de 1,3-dialkylimidazolium, qui représente des liquides ioniques de « **première génération** » [56], [57]. Ces derniers ont attiré l'attention de plusieurs groupes de recherche en ouvrant de nouvelles voies dans le domaine de la synthèse organique et de la catalyse [58]–[60]. Cependant, les LIs à anion chloroaluminate, quel que soit le cation associé (pyridinium, imidazolium...), sont très sensibles à l'humidité de l'air et à l'eau et nécessitent des précautions particulières d'utilisation.

Sur cette base, dans les années 1990, des recherches furent donc lancées pour obtenir de nouveaux LIs de « **seconde génération** » contenant par exemple comme anion le tétrafluoroborate et l'hexafluoroborate (BF₄⁻, PF₆⁻) qui sont stables à l'eau et à l'air [61]. Des cations tels que le dialkylimidazolium ou l'alkylpyridinium ont été maintenus et de l'ammonium et du phosphonium ont été ajoutés. En raison de ces propriétés intéressantes, la deuxième

génération a suscité un grand intérêt dans divers domaines, et la recherche sur les LIs a connu un essor important. L'un des inconvénients de ces liquides ioniques est le coût élevé.

La troisième génération des LIs est basée sur des anions plus hydrophobes et stables tels que $[(CF_3SO_2)_2N^-]$, des acides aminés ou organiques ou des alkylsulfates, et des cations tels que la choline. Les cations et/ou anions utilisés sont biodégradables, facilement disponibles et présentent des toxicités plus faibles. Ces LIs, appelés les **TSILs** («*Task Specific Ionic Liquid*») ont des propriétés ajustables en fonction des usages que l'on veut en faire [62], [63].

Avec cette troisième génération de LIs, les « deep-eutectic-solvents (DES) » représentent également une alternative prometteuse en raison de leur simplicité de préparation et de leur biodégradabilité, ainsi que de leurs coûts associés plus faibles. Les DES ne sont que des mélanges d'un sel solide avec un donneur de liaison hydrogène dans différentes proportions. Un exemple classique est la combinaison de chlorure de choline (point de fusion de 302°C) avec de l'urée (point de fusion de 132°C), formant un DES avec un point de fusion de 12°C [64], [65]. Bien qu'il ne soit pas clair que le DES puisse être défini comme un LI approprié, puisque certaines des structures (par exemple l'urée) ne sont pas chargées, on pense que de nombreuses propriétés et avantages des LIs pourraient également être extrapolés au DES [63].

L'historique des liquides ioniques depuis leur apparition est résumé dans la Fig. II.2.

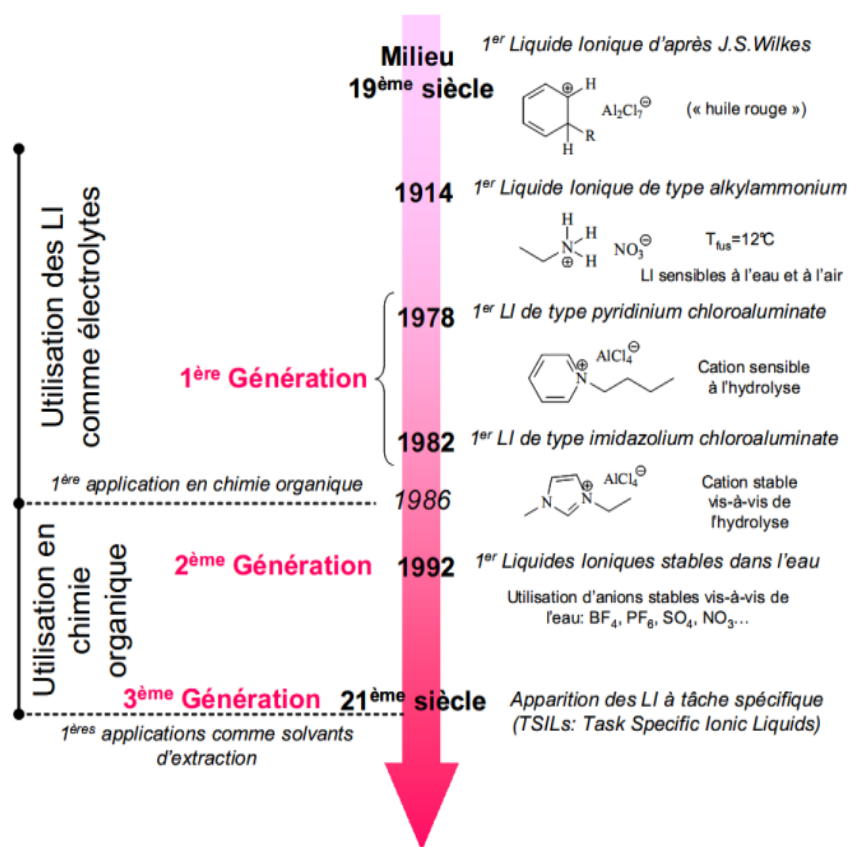


Figure II. 2. Chronologie de l'apparition et du développement des LIs.

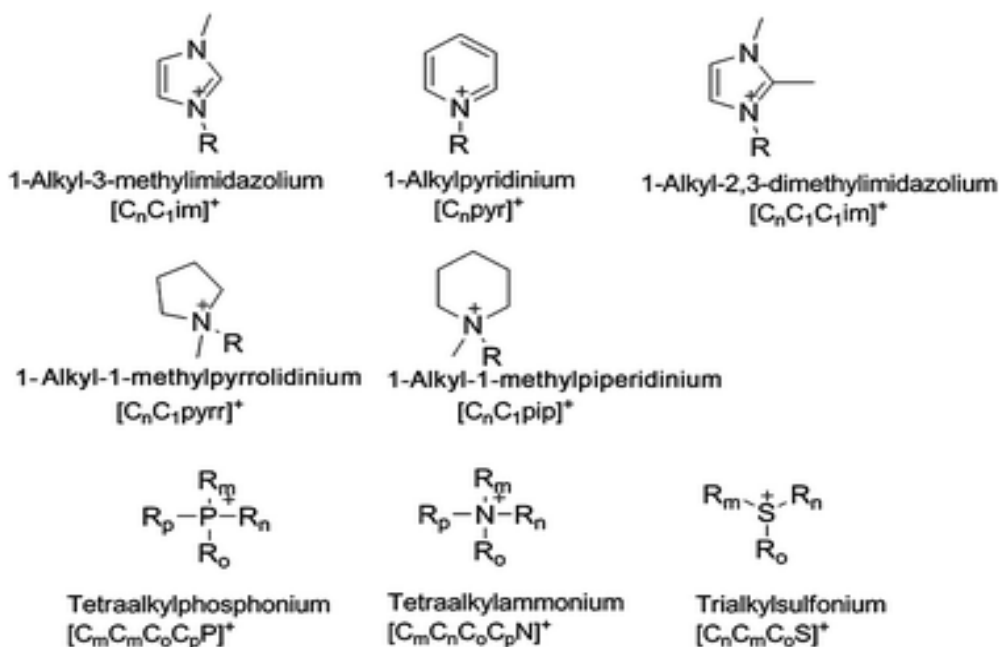
II.2. Définition des liquides ioniques

L'expression "liquides ioniques", de l'anglais "Room Temperature Ionic Liquids"(RTIL), se rapporte à des composés qui ont des températures de fusion proches ou au-dessous de la température ambiante et qui sont uniquement constitués d'ions. Une propriété essentielle des LIs, comme pour les sels fondus, est que la gamme liquide de ces fluides est très étendue allant parfois jusqu'à 573 K à pression atmosphérique. Les LIs diffèrent des sels fondus non pas par cette gamme liquide étendue mais par leurs températures de fusion, les sels fondus ont une température de fusion très élevés (par exemple la température de fusion de NaCl est de 801°C). En effet, les LIs sont très souvent liquides à température ambiante [17], [66].

II.3. Structure, nomenclature et abréviation des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont composés d'un cation volumineux le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique [67].

Les LI les plus connus comprennent les cations ammonium, phosphonium, sulfonium, guanidinium, pyridinium, imidazolium et pyrrolidinium. Cependant, l'utilisation de la nomenclature varie selon les chercheurs. Généralement, il est préférable d'abrégé en [C_nC_mC_zIm], [C_npyr] et [C_nC_mpyr] pour les cations alkylimidazolium, pyridinium et pyrrolidinium, respectivement, où Im signifie imidazolium, py pour pyridinium et pyr pour pyrrolidinium. Le nombre de carbones dans les chaînes N-alkyle est exprimé par n, m et z. Les anions les plus courants sont Cl⁻, Br⁻, [BF₄]⁻ et [PF₆]⁻. Pour plus de simplicité, trihydrométhanesulfonyl [CF₃SO₂]⁻ anion est abrégé en [TfO], bis (trihydrométhylesulfonyl) imide [(CF₃SO₂)₂N]⁻ anion en [Tf₂N]⁻ (Tf est une notation abrégée pour triéthane), et dicyanamide [N(CN)₂]⁻ anion comme [dca], tetracyanoborate [B(CN)₄]⁻ anion comme [TCB]. Il existe plusieurs exemples d'anions alkylsulfate, que nous abrègerons [C_nSO₄]⁻, où n est le nombre de carbones de la chaîne alkyle.



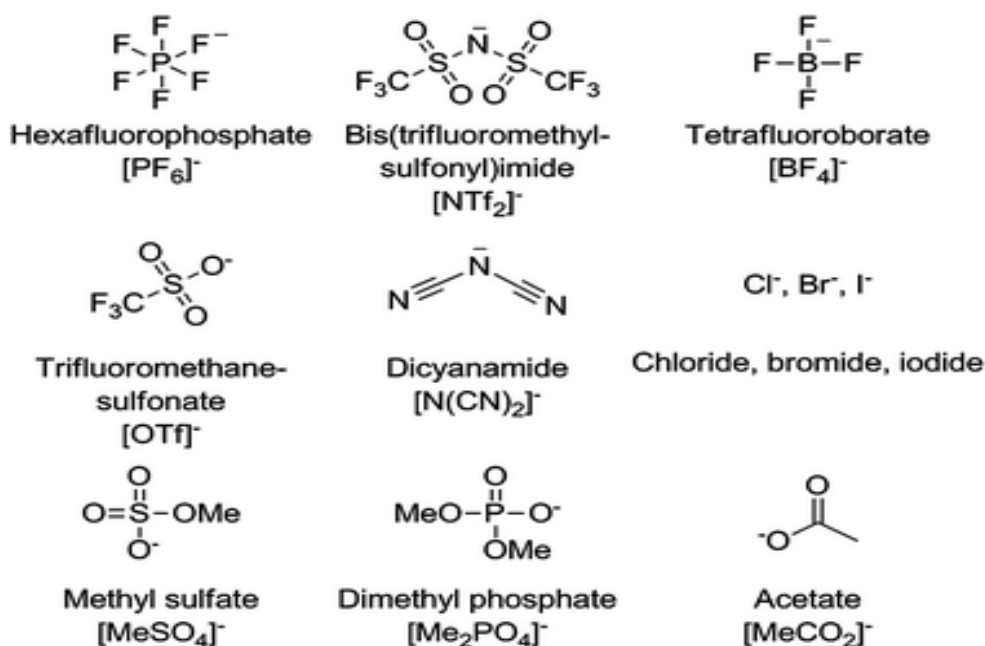


Figure II.3. Exemples des cations et anions couramment utilisés dans les liquides ioniques, avec leurs abréviations.

II.4. Propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des liquides ioniques

Les LIs présentent, grâce à leurs structures et la possibilité de variation de la nature de l'anion ou de cation, des propriétés physico-chimiques remarquables, ce que leur confère un énorme potentiel d'application.

Les premiers travaux sur les propriétés des LIs purs se sont d'abord concentrés sur la compréhension de la relation entre la structure du LI et les propriétés physico-chimiques. La pureté du LI est apparue comme un facteur très important influençant les mesures de ces propriétés. En effet, la présence de certains contaminants tels que l'eau et le chlorure peuvent avoir un effet significatif sur les propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité [68]. Les principales propriétés des LIs d'intérêt pour ce travail sont illustrées ci-dessous.

II.4.1. Point de fusion, stabilité thermique et domaine liquide

Les LIs caractérisés par des températures de fusion relativement basses (au-dessous de 100 °C) et des températures de décomposition élevées pouvant atteindre parfois 450°C sans dégradation

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES LIQUIDES IONIQUES ET LEURS APPLICATIONS DANS LE PROCEDE DE CAPTAGE DE CO₂

apparente (voir tableau II.1), par exemple le [emim]⁺ [(CF₃SO₂)₂N]⁻ se décompose à 400°C [69]. La température de fusion des LIs dépend de la nature du cation mais surtout de celle de l'anion. Plus l'anion est volumineux, plus le point de fusion du LI est bas. De même, les cations encombrés et portant des substituants dissymétriques conduisent à des LIs à plus bas point de fusion [70].

La stabilité thermique d'un liquide ionique déterminera son applicabilité dans différents procédés de séparation et réactions. À l'heure actuelle, on connaît peu de choses sur l'instabilité des LIs, bien que du point de vue des applications industrielles, cet aspect puisse être l'un des facteurs les plus importants.

Tableau.II.1. Propriétés thermiques des liquides ioniques.

Liquide ionique	Abréviation	T _{fus} (K)	T _{décomp} (K)
4-Butyl-pyridinium tetrafluoroborate	[4C ₄ py][BF ₄]	361,9	575
1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	[C ₄ C ₁ im][NTf ₂]	271	695
1,3-Dimethylimidazolium methylsulfate	[C ₁ C ₁ im][C ₁ SO ₄]	308,9	649
1-Ethyl-3-methylimidazolium dicyanoamide	[C ₂ MIm][dca]	261,15	513,15
1,3-Dimethylimidazolium pentafluoroethyltrifluoroborate	[C ₁ MIm][C ₂ F ₅ BF ₃]	300,15	563,15
1-Ethyl-3-methylimidazolium bis((perfluoroethane)sulfonyl)imide	[C ₂ MIm][BETI]	261,15	735,15
1-Hexyl-3-methylimidazolium tris (pentafluoroethyl)trifluorophosphate	[C ₆ MIm][TPTP]	223,15	563,15
1-Benzyl-3-methylbenzotriazolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide	[Bt1Bn][TFSI]	246,15	553,15

II.4.2. Viscosité et densité

La viscosité et la densité sont des caractéristiques très importantes, notamment pour les liquides ioniques utilisés en tant que solvants.

La viscosité présente un des inconvénients majeurs des LIs vu qu' ils ont en général des viscosités importantes par rapport à l'eau et d'autres solvants organiques, qui diminuent avec la température [71]. La viscosité des LIs est déterminée essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par la force des interactions de Van der Waals [45]. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle a pour conséquence l'augmentation de la viscosité due aux interactions de Van der Waals plus fortes [72]. La délocalisation de la charge sur l'anion dans le cas des LIs constitués de l'anion [Tf₂N]⁻ semble favoriser une viscosité plus faible par l'affaiblissement des liaisons hydrogène avec le cation. Récemment, une nouvelle famille de LIs constitués des anions contenant de cyanure (CN) ont été synthétisés, et qui présentent une faible viscosité de 21 mPa.s à 25°C, permettant son utilisation dans des procédés. La viscosité des LIs est donc modulable mais reste toujours élevée. Ce facteur doit être pris en compte dans les procédés car des lenteurs inhérentes à cette viscosité sont inévitables (dissolution, homogénéisation, établissement des équilibres, etc.).

Les liquides ioniques sont généralement plus denses que l'eau avec des densités comprises entre 1 et 1,6 g.cm⁻³. En général, la densité des LIs est contrôlée par la nature de l'anion et augmente linéairement lorsque la température diminue [70]. Elle diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium augmente tant que sa viscosité augmente [73]. Tous ces effets semblent reliés à l'encombrement du cation et de l'anion [44]. La présence des impuretés comme l'eau ou les ions halogénures entraîne une diminution de la densité.

II.4.3. Chaleur spécifique

La capacité calorifique est l'une des propriétés thermodynamiques de base des LIs. Elle est considérée comme un critère important déterminant l'applicabilité des LIs pour estimer les besoins de chauffage et de refroidissement ainsi que la capacité de stockage de chaleur [74]. La capacité calorifique augmente avec la température et avec l'augmentation du nombre d'atomes dans le LI.

Le principe des états correspondants a été utilisé pour permettre le calcul des capacités calorifiques liquide des LIs, sur la base des propriétés critiques prédites à l'aide de la méthode de Lydersen-Joback-Reid modifiée et la capacité calorifique du gaz idéal en utilisant l'équation (3) [75].

$$\frac{C_p^r}{R} = \frac{C_p - C_p^0}{R} = 1.586 + \frac{0.49}{1-T_r} + \omega \left[4.2775 + \frac{6.3(1-T_r)^{1/3}}{T_r} + \frac{0.4355}{1-T_r} \right] \quad (\text{II.1})$$

La méthode de Joback pour prédire les capacités thermiques des gaz parfaits a été étendue aux LIs par la génération de paramètres de contribution pour trois nouveaux groupes.

II.4.4. Pression de vapeur et enthalpie de vaporisation

A cause de leur nature ionique et leur stabilité thermique et chimique qui peut être élevée, les LIs peuvent posséder une pression de vapeur négligeable même à haute température. En raison de cette propriété, les LIs ne s'évaporent pas dans les équipements de séparation (colonnes de distillation et d'absorption) et sont retenus quantitativement, contrairement aux solvants organiques volatils.

Une expression analytique pour la pression de vapeur des liquides ioniques basée sur l'équation d'état de Peng-Robinson est proposée (voir annexe A1). L'avantage de cette expression est sa fondation thermodynamique solide, la généralisation des paramètres du modèle, et sa précision acceptable pour les calculs d'ingénierie [76].

L'enthalpie de vaporisation d'un liquide ionique est une propriété physique clé pour les applications de LI comme thermo-fluides.

La variation de l'enthalpie molaire de vaporisation en fonction de la température peut être évaluée à l'aide de la relation empirique proposée par Watson [77]:

$$\Delta H_{v2} = \Delta H_{v1} \left(\frac{1-T_{r2}}{1-T_{r1}} \right)^n \quad (\text{II.2})$$

Avec : $n = 0,38$ et $T_r = \frac{T}{T_c}$

ΔH_{v1} est calculée par la relation suivante :

$$\Delta H_{vb} = 1,093 RT_c T_{br} \frac{\ln P_c - 1,013}{0,930 - T_{br}} \quad (\text{II.3})$$

II.4.5. Toxicité et biodégradabilité

Bien que les liquides ioniques soient appelés « solvants verts », ils ne sont pas toujours verts. Ils peuvent être corrosifs, inflammables ou toxiques. En raison de leur nature non volatile, les LIs sont généralement considérés comme ayant un faible impact sur l'environnement et la santé humaine, et ainsi reconnus comme solvants de la chimie verte. Le risque de pollution de l'air par les LIs est minime en raison de leurs caractéristiques non volatiles. Cependant, si des applications industrielles à grande échelle de LIs commencent, leur entrée dans l'environnement

aquatique par le biais de déversements accidentels ou sous forme d'effluents est la voie la plus probable pour leur contribution aux risques environnementaux. Par conséquent, les études de toxicité aquatique ont été le premier sujet d'intérêt concernant la sécurité environnementale des LIs [78]. Wells et al ont examiné certains LIs à base de cations imidazolium, pyridinium, phosphonium et ammonium dans une étude de toxicité en eau douce. Il a été constaté que les chaînes alkyles les plus courtes (C₁-C₄) présentent une toxicité plus faible pour les algues et les invertébrés, tandis que la toxicité de C₈-C₁₈ des sels substitués s'aggrave sévèrement, quel que soit le type de cation présent [79]. Thuy Pham et al. ont répertorié toutes les études toxicologiques réalisées sur les LIs [80]. Il en ressort plusieurs conclusions : l'introduction d'une chaîne polaire réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. Les cations pyridinium semblent être plus respectueux de l'environnement que les cations imidazolium. Ainsi, l'anion a un effet moins important sur la toxicité.

En raison de la stabilité relative des LIs, leur accumulation dans l'environnement devient possible, s'ils sont appliqués en utilisation opérationnelle à grande échelle. Ainsi, les fondamentaux de la biodégradabilité des LIs s'avèrent être un enjeu important pour la réduction des risques d'inflammation et d'enfouissement des déchets. Des études de recherche montrent que les LIs couramment utilisés ne sont pas facilement biodégradables [79], [81]. Cependant, les propriétés des LIs peuvent être ajustées par un ajustement structurel pour produire des LIs biodégradables et bio-renouvelables.

II.4.6. Flammabilité et Corrosion

L'inflammabilité des liquides ioniques est souvent considérée comme un avantage de sécurité des LIs par rapport aux composés organiques volatils (COV), mais le fait que de nombreux LIs ne soient pas eux-mêmes inflammables ne signifie pas qu'ils peuvent être utilisés en toute sécurité à proximité d'un feu et/ou de sources de chaleur. Un grand groupe de LIs sont combustibles en raison de la nature de leurs chaleurs positives de formation, de leur teneur en oxygène et de leurs produits de décomposition [82].

La corrosivité pour un métal donné est déterminée par la structure chimique du cation du LI et la nature de l'anion. La dilution avec de l'eau pourrait conduire à l'hydrolyse de nombreux anions, tel que les anions fluorés, utilisés dans les LIs qui produisent alors des acides (par exemple HF, HCl, acide sulfurique ou phosphorique) et, par conséquent, provoquer une corrosion acide [83]. En outre, les impuretés halogénures résiduelles, provenant de la

préparation du liquide ionique, peut corroder les récipients métalliques, de sorte que des équipements en acier inoxydable, en téflon ou en verre de haute qualité doivent être utilisés.

Plus récemment, les LIs ont été reconnus comme un bon inhibiteur de corrosion pour la corrosion des métaux dans un environnement acide [84], [85]. Grâce à leurs propriétés uniques, en modifiant la partie cationique ou la partie anionique les propriétés chimiques des LIs changent considérablement. Cela augmentera la tendance de la nature donneuse d'électrons de la partie cationique. Ce comportement les qualifiés à être employés dans le domaine de la corrosion.

II.4.7. Comportement vis-à-vis des gaz, de l'eau et des solvants organiques

La solubilité des gaz, de l'eau et des solvants organiques dans les LIs sont des paramètres essentiels pour le développement de ces milieux en tant que solvants de réaction d'autant plus que la miscibilité des systèmes substrats/LI est fortement dépendante de la nature du cation et de l'anion. De plus, elle est ajustable par variation des substituants du cation de LI en particulier en fonction de la longueur de la chaîne alkyle R.

II.4.7.1. Solubilité de l'eau dans les LIs et des LIs dans l'eau

Le caractère hydrophile ou hydrophobe des liquides ioniques est un paramètre important dans l'étude de leurs propriétés de solvatation. La majorité des résultats relatifs à la miscibilité des LIs dans l'eau concerne les LIs dialkylimidazolium. Leurs solubilités dans l'eau sont principalement gouvernées par la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle du cation. Les LIs ont la propriété d'être hygroscopiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent absorber l'eau contenue dans l'atmosphère [68]. Cammarata et al. ont établi que les molécules d'eau absorbées dans les LIs sont à l'état « libre » en interaction par liaisons hydrogènes avec les anions pour des concentrations comprises entre 0,2 et 1.10^{-3} mol.L⁻¹ [86]. La force des liaisons hydrogène entre l'anion et l'eau augmente suivant l'ordre $PF_6^- < BF_4^- < Tf_2N^- < TfO^- < NO_3^-$.

Les LIs à base d'imidazolium sont généralement hygroscopiques, mais ils peuvent être soit totalement miscibles avec l'eau (LI hydrophile) soit partiellement (LI hydrophobe). Des travaux, pour prévoir la solubilité mutuelle des LIs et l'eau, ont été suggérés par Seddon et al. [68]; les sels de 1,3-dialkylimidazolium avec des anions d'halogénure, d'éthanoate, de nitrate et de trifluoroacétate sont en général complètement miscibles à l'eau. Les sels formés avec les anions d'hexafluorophosphate et de bis (trifluorométhylsulfonyl) imide sont généralement non-miscibles à l'eau, alors que les sels formés avec le tétrafluoroborate et le

trifluoromethylsulfonate ont une solubilité à l'eau qui change jusqu'à la non-miscibilité selon la longueur des chaînes alkyls du cation.

II.4.7.2. Solubilité dans des solvants organiques

En règle générale, les solvants organiques sont d'autant plus miscibles avec les liquides ioniques qui sont polaires. Les LIs sont donc miscibles avec les alcools à courte chaîne et les cétones, le dichlorométhane et l'acétonitrile. En revanche, par un choix judicieux de la nature du cation et/ou de l'anion, les LIs peuvent être non-miscibles avec les alcanes, le dioxane, le toluène et l'éther [69], [87].

II.4.7.3. Solubilité des gaz dans les liquides ioniques

Les LIs peuvent être considérés comme de bons candidats pour la capture des gaz à effet de serre compte tenu de leurs propriétés intéressantes. De nombreuses études sont dédiées à l'étude de la solubilité des gaz et plus particulièrement à la solubilité du CO₂ dans les LIs [88]–[91]. Ces travaux ont montré que les LIs peuvent être très sélectifs par rapport à certains gaz. Ainsi, certains LIs présentent une forte affinité avec le CO₂ sans autant absorber d'autres gaz inertes.

La solubilité du dioxyde de carbone dans les LIs est relativement importante du fait de son moment quadripolaire élevé et de la probable interaction acide/base de Lewis avec l'anion du LI. La solubilité du CO₂ est contrôlée par la nature de l'anion en particulier les anions fluorés, tandis que l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle du cation sur le cycle imidazolium a très peu d'effet sur la solubilité du CO₂.

Selon les caractéristiques structurales et les mécanismes d'absorption, les LIs peuvent être classés en deux catégories pour la capture de CO₂; les LIs conventionnels (généralement de deuxième génération) et les LIs à tâche spécifiques (LI de troisième génération) [92]. Les LIs conventionnels ne peuvent absorber qu'une faible quantité de CO₂ en raison de la nature physique des interactions entre le CO₂ et les LIs, bien qu'elle soit relativement plus élevée que la solubilité du CO₂ dans certains solvants organiques conventionnels. Les LIs à tâches spécifiques fonctionnalisés avec des groupes alcalins pourraient absorber une plus grande quantité de CO₂ que celle des LIs conventionnels en raison des interactions chimiques ou des réactivités entre le CO₂ et les groupes alcalins.

II.5. Mesure expérimentale de la solubilité des gaz dans les liquides ioniques

La solubilité des gaz dans les liquides ioniques est une propriété qui intéresse de plus en plus les scientifiques à travers le monde. Pour connaître cette propriété thermodynamique, plusieurs méthodes de mesure et de techniques expérimentales existent. Ces méthodes sont basées sur la mesure de la quantité de gaz absorbé à l'équilibre thermodynamique. Les méthodes pour déterminer la solubilité du CO₂ dans un LI sont la technique pVT, la technique gravimétrique, ainsi que les techniques spectroscopiques et chromatographiques.

Dans la technique pVT, l'équilibre entre le gaz et le liquide est réalisé à température constante en maintenant soit la pression ou le volume constant [93], [94]. Pour la technique à pression constante, une quantité connue de LI est mise en contact avec le gaz à une pression déterminée. Le volume du gaz absorbé par le liquide est déterminé par le déplacement d'un piston. Pour la technique à volume constant (pressure drop method), un volume connu de gaz est mis en contact avec l'échantillon de LI dont la quantité est parfaitement connue. Une fois l'équilibre atteint, la pression est notée, et cette pression est directement liée à la solubilité de gaz. L'avantage de la technique pVT est qu'elle est simple. L'inconvénient est qu'elle nécessite des quantités relativement importantes de LIs pour obtenir des mesures précises, notamment pour les gaz qui sont peu solubles. Un contrôle excellent au niveau de température et une grande précision dans la mesure de la pression sont nécessaires.

II.5.1. La technique gravimétrique

L'analyse gravimétrique est une méthode analytique, basée sur l'usage de microbalances extrêmement précises, qui décrit la détermination quantitative de la solubilité du gaz en mesurant la variation globale du poids d'un échantillon au cours du procédé d'absorption [95]. Le principal avantage de la méthode gravimétrique est qu'elle nécessite une quantité du liquide ionique plus faible que la technique pVT. Dans de nombreux cas, des échantillons aussi petits que 75 mg sont suffisants. Il existe deux principaux inconvénients de cette technique. Premièrement, l'échantillon est placé dans une zone statique sans possibilité d'agitation. Ainsi l'équilibre est atteint uniquement par diffusion du gaz dans l'échantillon de liquide ionique. Pour des échantillons assez visqueux cela peut exiger des temps d'équilibrage de plusieurs heures. En second lieu, le gain de poids doit être corrigé de la "poussée d'Archimède" du soluté sur l'échantillon. La "poussée d'Archimède" a un effet important, surtout aux pressions de gaz élevées. La mesure de solubilité de gaz à l'aide de la technique gravimétrique est difficile à réaliser pour des gaz peu solubles dans les LIs.

II.5.2. Les techniques spectroscopiques

Diverses techniques spectroscopiques peuvent également être utilisées pour mesurer la solubilité de gaz dans les LIs. La spectroscopie RMN du proton a été utilisée pour déterminer la solubilité de l'hydrogène dans une série des LIs [96]. Étant donné que l'hydrogène a une solubilité assez faible dans les LIs, il est difficile de la mesurer par la technique gravimétrique ou par l'une des techniques pVT. Des mesures de solubilité du dioxyde de carbone ont été faites par spectroscopie infrarouge [97]. Les inconvénients de ces techniques sont l'exactitude de la mesure et la sensibilité aux variations de température et de pression.

II.5.3. La technique chromatographique

Les données de solubilité provenant d'un équipement de chromatographie en phase gazeuse peuvent être obtenues en utilisant une procédure systématique. Le solvant (LI) est saturé avec le soluté (CO₂) puis déposé sur une colonne. Un gaz porteur non absorbant est dirigé dans la colonne pour extraire le CO₂ du LI. Le gaz porteur est ensuite analysé dans le chromatographe en phase gazeuse. Cette procédure détermine la quantité de CO₂ absorbée [98], [99].

II.6. Applications des LIs pour le captage des gaz à effet de serre

Les liquides ioniques ont été développés il y a plus d'une vingtaine d'années dans le domaine de l'électrochimie pour la recherche de nouveaux systèmes d'énergie [100]. Ces nouveaux milieux ont ensuite connu un grand intérêt dans les domaines de la synthèse organique et de la catalyse [87]. Plus récemment, de nombreux chercheurs ont tenté de mettre en évidence l'intérêt des LIs dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique. Grâce à leurs propriétés uniques, les LIs sont envisagés pour des techniques de séparation telles que la distillation extractive [101], [102], l'extraction liquide-liquide et le captage du dioxyde de carbone pour remplacer les solvants organiques qui sont très volatils et très inflammables. Les LIs appelés solvant de design, possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes. En particulier, les LIs peuvent être "façonnés" pour une utilisation précise par un choix judicieux de la structure du cation et de l'anion qui les composent. Ainsi, les LIs sont envisagés pour d'autres applications tel qu'il est indiqué dans la Fig. II.4.

Pour la capture du CO₂ dans les effluents industriels ou dans les gisements de gaz naturel, l'absorption par des solvants est la technique la plus utilisée actuellement et fait l'objet de nombreux développements [103]. Le choix de l'absorbant idéal repose sur certains critères telles que : une faible énergie de régénération, une faible tension de vapeur et une grande

stabilité thermique. Les LIs ont été proposés comme solvants alternatifs aux solvants volatils et corrosifs classiquement utilisés dans les procédés de capture du CO₂ telles que les solutions aqueuses des alcanol-amines (monoéthanolamine, diéthanolamine,...) [66], [104].

Les LIs sont devenus ces dernières années plus attractifs pour la capture du CO₂ en raison de leurs propriétés uniques telles que des structures spéciales, une pression de vapeur négligeable et solubilité élevée du CO₂ dans les LIs. De nombreuses études sont dédiées à l'étude de la solubilité des gaz et plus particulièrement à la solubilité du CO₂ dans les LIs [88], [105]. Ces travaux ont montré que les LIs peuvent être très sélectifs vis-à-vis de certains gaz. Ainsi, certains LIs présentent une forte affinité avec le CO₂ sans pour autant absorber d'autres tels que l'azote N₂ ou le méthane CH₄.

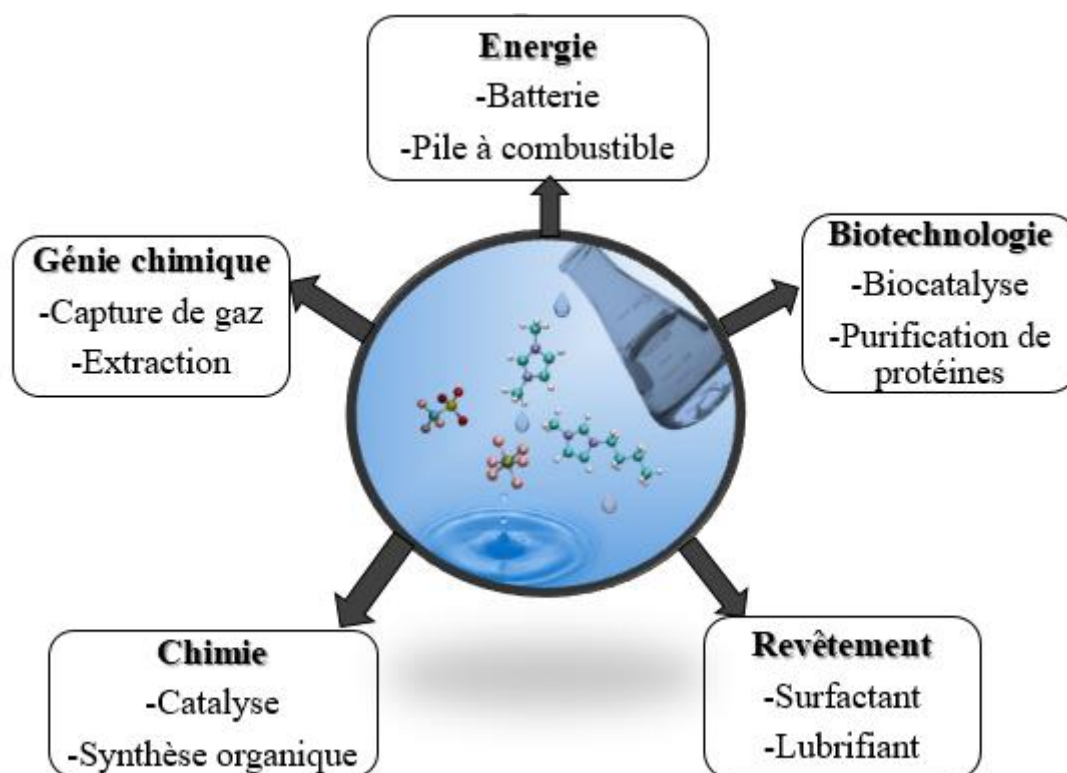


Figure II. 3. Diverses applications des liquides ioniques.

II.7. Etat de l'art de l'absorption de CO₂ par les liquides ioniques

Des propriétés remarquables des liquides ioniques, telles que la non-volatilité et la structure spéciale, contribuent à leurs excellentes applications en tant que potentiels média pour la capture et la séparation de CO₂. Dans cette section, une revue de littérature sur les études pertinentes au cours des dernières années sur la capture et la séparation du CO₂ avec des LIs

conventionnels, des LIs fonctionnalisés et des mélanges de solvants et de LIs a été faite (tableau II.3) [97], [105]–[110]. Les effets des anions, des cations et des groupes fonctionnels sur la solubilité et la sélectivité du CO₂ dans les solvants ont été discutés, et le mécanisme d'absorption de CO₂ par des LIs a été expliqué dans différents travaux précédents [88], [91], [92], [105], [111]–[114]

Les LIs conventionnels capturent le CO₂ par un mécanisme d'absorption physique et ne peuvent absorber qu'une faible quantité de CO₂ en raison de la nature physique des interactions entre le CO₂ et les LIs, bien qu'elle soit relativement plus élevée que la solubilité du CO₂ dans certains solvants organiques conventionnels [91], [115]. Blanchard et al. ont été les premiers à rapporter une solubilité physique élevée du CO₂ dans un LI en 1999 [106]. Par la suite, il y a eu de nombreuses études sur la solubilité du CO₂ dans une grande variété de LIs. Dans le cas de [bmim][PF₆], la solubilité de neuf gaz tels que : dioxyde de carbone, éthylène, éthane, méthane, argon, oxygène, monoxyde de carbone, hydrogène et azote a été étudiée [105], [116], [117]. Il a été constaté que le CO₂ a la solubilité la plus élevée et que l'oxygène et l'argon ont des solubilités très inférieures. Plus tard, Shariati et al. ont étudié le même système [108], et malgré les données sont différentes de celles de Blanchard et al. [105], la solubilité élevée est toujours démontrée pour de faibles concentrations de CO₂. Utilisant la spectroscopie ATR-IR, Kazarian et al. [97] ont conclu que les interactions acide-base de Lewis entre l'anion et le CO₂ où l'anion [PF₆]⁻ agit comme la base de Lewis. Les mêmes études [97], [116] indiquent que la solubilité du CO₂ dans les LIs dépend principalement de la force d'interaction de CO₂ avec l'anion. Cadena et al. [107] ont étudié le mécanisme de dissolution du CO₂ dans les LIs à base d'imidazolium par modélisation expérimentale et moléculaire et ont découvert que les anions ont un impact plus important sur la solubilité du CO₂. Il a été constaté que l'anion fluoré bis(trifluorométhylsulfonyl)-imide ([Tf₂N]) a la plus grande affinité pour le CO₂ [107], [118]. Aki et al. [93] étudient l'influence de la fluoration de l'anion sur la solubilité du CO₂, et les résultats montrent que le CO₂ a la solubilité la plus élevée dans les LIs avec des anions contenant des groupes fluoroalkyle ([TfO], [Tf₂N] et [méthide]), ce qui a été confirmé par la simulation COSMO-RS dans les travaux de Maiti et Sistla.[119], [120]. Ils ont observé qu'une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle sur le cation augmente la solubilité du CO₂. En fait, des anions hautement fluorés, tels que [Tf₂N] et [méthide] présentent une solubilité très élevée pour le CO₂. En revanche, les LIs fluorés s'hydrolysent en présence d'eau formant le

fluorure d'hydrogène (HF) toxique [121]. Par conséquent, d'autres anions non fluorés doivent être explorés.

Les anions à base de cyanure, en tant qu'alternative intéressante, ont un avantage remarquable de très faible viscosité. Mahurin et al. [109] ont étudié les performances des LIs avec des anions contenant du nitrile dans des membranes liquides ioniques supportées (SILM), y compris [emim][Tf₂N], [bmim][DCA], [bmim][TCM] et [emim][TCB]. Ce dernier présentait la solubilité en CO₂ la plus élevée, encore plus élevée que le [emim][Tf₂N] fluoré. Dans d'autres travaux des mêmes auteurs, il a été montré que l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle du cation (par exemple [bmim][TCB]) augmente encore plus solubilité du CO₂ que du [emim][TCB] [110].

Comme il a été déjà montré, le processus entre les LIs conventionnels et le CO₂ est une absorption physique, les LIs fonctionnalisés ont été conçus non seulement pour l'absorption physique, mais aussi pour la chimisorption afin de réagir et de lier chimiquement le CO₂ en ajoutant des groupements fonctionnels tels que des amines, de sorte que les LIs puissent augmenter leur capacité d'absorption.

Les LIs fonctionnalisés (à tâche spécifiques) peuvent atteindre des performances d'absorption plus élevées selon le mécanisme de capture de CO₂. En introduisant des groupes appropriés à l'anion et/ou cation dans le LI, ils peuvent atteindre une efficacité d'absorption encore plus élevée et un coût plus bas [122].

L'introduction de la fonction éther (-C₂H₄OCH₃) dans la chaîne alkyle du LI réduit la viscosité des LIs en augmentant la flexibilité des chaînes alkyles [123], ce qui augmente le taux d'absorption des gaz. Cette augmentation de la solubilité est due aux interactions acides de Lewis-base de Lewis formant un complexe de van der Waals.

Davis et al. ont rapporté le premier exemple de chimisorption de CO₂ par un LI à tâche spécifique (TSIL), le 1-n-propylamine-3-butylimidazolium tétrafluoroborate ([pabim][BF₄]) [92]. Le mécanisme réactionnel proposé est fondamentalement le même que pour les amines actuellement utilisées comme absorbants de CO₂. D'autres études sur la fonctionnalisation des LIs sont répertoriées dans le tableau II.3. Bien que le TSIL ait montré une plus grande solubilité du CO₂ que les LIs conventionnels, il existe une variété de problèmes qui doivent être pris en compte lors de la sélection d'un LI comme absorbant physique par rapport à un LI qui réagit chimiquement pour la capture du CO₂. Par exemple, il peut y avoir des changements importants

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES LIQUIDES IONIQUES ET LEURS APPLICATIONS DANS LE PROCEDE DE CAPTAGE DE CO₂

dans les propriétés physiques (par exemple, la viscosité) avec la complexation chimique. De plus, on peut s'attendre à des chaleurs d'absorption et de désorption plus élevées lorsque le CO₂ réagit avec le LI.

Tableau II.2. *Revue de littérature sur l'absorption du CO₂ par les LIs.*

Objectifs et méthodologies	Résultats	Références
Zhang et al. ont utilisé la méthode COSMO-RS pour prédire la solubilité du CO ₂ dans 408 LIs avec diverses combinaisons de cations et d'anions.	Il a été constaté par cette méthode que les LIs avec une chaîne fluoroalkyle plus longue dans l'anion (tris(pentafluoroéthyl) trifluorophosphate ([FEP])) montrent une capacité améliorée à capturer le CO ₂ , par rapport aux autres LIs rapportés dans la littérature.	[124]
Xue et al. ont rapporté un LI double fonctionnalisé avec anion amino-acide (AAIL) « taurinate » et un cation 1-aminoéthyl-2,3-diméthylimidazolium [aemmim][Tau].	Les résultats ont montré que la capacité d'absorption du CO ₂ atteignait environ 0,9 mole de CO ₂ par mole de LI à pression ambiante, qui est un procédé chimique vérifié par RMN et FTIR.	[125]
Zhang et al. ont rapporté un LI (1, 3-di (2'-aminoethyl)-2-méthylimidazolium bromide (DAIL)) à double fonction amine contenant deux groupes amine attachés au cation de LI.	Les capacités d'absorption de CO ₂ dans ce LI pourraient aller jusqu'à 1,05 mole de CO ₂ par mole de LI. Les spectres FTIR et RMN ont prouvé que le LI pouvait réagir avec le CO ₂ et forme du carbamate sur la base d'une stoechiométrie 1:2	[126]

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES LIQUIDES IONIQUES ET LEURS APPLICATIONS DANS LE PROCEDE DE CAPTAGE DE CO₂

Tableau.II.3. Revue de littérature sur l'absorption du CO₂ par les LIs (suite).

Objectifs et méthodologies	Résultats	Références
Maginn et al. ont étudié la capture de CO ₂ par une classe de LIs fonctionnalisés par des anions hétérocycliques aprotiques (AHA).	Les capacités d'absorption du trihexyl-(tétradécyl)phosphonium 2-cyanopyrrolide ([P66614][2-CN-Pyr]) et du trihexyl(tétradécyl)phosphonium 3-(trifluorométhyl)pyrazolide ([P66614][2-CF ₃ -Pyr]) pourrait atteindre environ 0,9 mole de CO ₂ par mole de LI. Les calculs DFT et les simulations MD ont indiqué que la capacité d'absorption élevée du CO ₂ était attribuée à l'interaction chimique entre le CO ₂ et l'atome d'azote avec une charge négative sur l'anion	
Yang et al. ont utilisé un mélange de LI et une solution d'amine (30 % mass. MEA + 40 % mass. [Bmim] [BF ₄] + 30 % mass. H ₂ O) pour capter le CO ₂ et minimiser la consommation d'énergie lors de la régénération.	Il a été montré que la consommation d'énergie du système hybride pour la régénération des absorbants était de 37,2 % inférieure à celle de la solution aqueuse de MEA. La perte de MEA par tonne de CO ₂ capté pour la solution mixte était de 1,16 kg, ce qui est bien inférieure à celle de 3,55 kg pour la solution aqueuse d'amine. Aucune perte de LI n'a été détectée.	[129]

Le nombre de publications sur l'étude de la capture du CO₂ avec des LIs ne cesse d'augmenter, mais la plupart d'entre elles sont limitées à la conception et à la synthèse de LIs ainsi que la mesure et l'estimation des propriétés physico-chimiques de systèmes multi-composants contenant des LIs, de CO₂ et d'autres composés. Cependant, les recherches sur la simulation des procédés et l'évaluation du captage du CO₂, pour comprendre et considérer les applications réelles des technologies de captage basées sur les LIs, sont encore rarement rapportées.

Ce travail de thèse vise à combler cette lacune en réalisant une simulation et une évaluation complètes de la séparation du CO₂ avec des liquides ioniques comme solvant et en réalisant une

étude systématique allant de la modélisation thermodynamique à la simulation des procédés afin de comparer rapidement différentes stratégies, d'analyser la sensibilité des procédés, de comprendre la consommation d'énergie, d'estimer les coûts d'exploitation et d'équipements afin de déterminer le procédé optimal pour une application industrielle des LIs.

Les liquides ioniques choisis dans ce travail de thèse ont été sélectionnés à la base de la synthèse bibliographique faite, en prenant en considération la disponibilité des données expérimentales dans la littérature des équilibres entre phase gaz-liquide des différents systèmes étudiés.

II.8. Conclusion

Les liquides ioniques sont des solvants « verts » prometteurs dans divers domaines de la chimie et tout particulièrement dans les problèmes liés à la protection de l'environnement. Dans la mesure où ces constituants sont considérés comme non volatils, leur utilisation est largement préférable à celle des solvants organiques volatils conventionnels. Ces constituants ont un fort potentiel pour la séparation et la récupération des gaz. Nous nous intéressons dans ce travail de recherche à leur utilisation dans la capture des gaz responsables de l'effet de serre et plus précisément le dioxyde de carbone.

Dans ce chapitre, une revue de littérature des travaux de recherche sur la capture du CO₂ par des LIs conventionnels, des LIs à tâches spécifiques et des mélanges à base de LI a été faite et discuté. Cette étude bibliographique est nécessaire pour faciliter le choix des LIs les plus sélectifs pour ce type d'application en se basant sur plusieurs critères tels que la grande capacité d'absorption de CO₂ et la disponibilité des données expérimentales d'équilibre entre phase gaz - liquide. Les LIs sélectionnés seront par la suite examinés par simulation pour leur application comme alternatifs aux solvants conventionnels déjà utilisés dans des procédés industriels de captage de CO₂.

**CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITÉ
DU PROCÉDÉ D'ABSORPTION AVEC UN
LIQUIDE IONIQUE À BASE DE CYANURE
POUR LA CAPTURE DE CO₂ À PARTIR DE
MÉLANGE MÉTHANE – CO₂ :
APPLICATION À LA
DÉCARBONATATION DU GAZ NATUREL**

III.1. Introduction

Le gaz naturel (GN) est le combustible fossile qui a la demande énergétique mondiale la plus élevée et sa consommation devrait augmenter à mesure que de nouveaux réservoirs de gaz sont découverts et que les progrès technologiques permettent l'exploitation des gisements de gaz [130]. Cependant, ce carburant est néfaste pour l'environnement en raison de l'émission de gaz à effet de serre (GES) qui est le dioxyde de carbone (CO₂).

Dans le procédé de lavage du gaz naturel, les gaz acides CO₂ et H₂S sont extraits du flux de GN. Ces impuretés sont éliminées car en présence d'eau ces dernières peuvent former des acides, qui provoquent la corrosion des canalisations et des équipements. De plus, la présence de CO₂ diminue la capacité de chauffage par volume de gaz combustible, et ainsi, elle réduit sa valeur commerciale. Le niveau maximal de CO₂ autorisé dans le GN transporté par pipelines vers les clients est généralement inférieur à 3 % [49]. La liquéfaction du GN, a lieu à une température de 112 K et à pression atmosphérique, dans ces conditions, le CO₂ peut geler sur les surfaces des échangeurs de chaleur, obstruant les canalisations et réduisant les performances de l'installation. La concentration en CO₂ doit donc être inférieure à 50 ppm dans le GN traité pour produire du GNL [49]. Pour le lavage du GN, l'absorption chimique à l'aide d'amines est la technologie la plus mature et la plus utilisée. Cependant, la forte consommation d'énergie lors de l'étape de régénération du solvant n'est pas économiquement viable de sorte que le coût de cette technologie est encore élevé, en particulier pour les flux gazeux à forte teneur en gaz acides, se combinant avec des inconvénients de volatilité, de dégradation et de corrosion des amines [131].

D'autres procédés alternatifs tels que l'utilisation d'absorbants physiques sont explorés, les solvants physiques largement utilisés pour la séparation du CO₂ sont le diméthyléther de polyéthylène glycol (selexol) et le carbonate de propylène où la régénération du solvant peut être effectuée en réduisant la pression [132].

Cependant, les solvants physiques présentent plusieurs inconvénients, tels qu'une faible sélectivité en CO₂ et des coûts d'investissement et d'exploitation élevés [132]. Pour pallier ces inconvénients, l'identification ou la conception de matériaux alternatifs pour des applications énergétiques et environnementales revêt donc une grande importance. Parmi ces matériaux, les liquides ioniques (LIs) ont été proposés et ont suscité un intérêt remarquable en tant

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCEDURE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

qu'alternative efficace pour l'absorption du CO₂ en raison de leurs excellentes propriétés par rapport aux solvants conventionnels. Les publications sont récemment intéressées à l'étude de la capture du CO₂ avec des LIs, mais la plupart d'entre elles se sont limitées à la conception et à la synthèse de LIs ainsi que les mesures et l'estimation des propriétés physico-chimiques de systèmes multi-composants contenant des LIs, du CO₂ et d'autres composés [91], [93], [97], [105]–[108], [116]. Cependant, les recherches sur la simulation des procédés et l'évaluation du captage du CO₂, pour comprendre et considérer les applications réelles des technologies de captage basées sur les LIs, étaient encore rarement rapportées.

Ce chapitre vise à combler cette lacune en réalisant une étude par simulation et une évaluation complète des procédés de séparation du CO₂ en utilisant des LIs comme solvant. Pour atteindre cet objectif une étude systématique de la modélisation thermodynamique à la simulation des procédés doit être réalisée afin de comparer rapidement différentes stratégies, d'analyser la sensibilité des paramètres des procédés et de déterminer le procédé optimal par évaluation économique.

III.2. Présentation de l'outil utilisé pour les simulations

Les logiciels ASPEN « Advanced System for Process Engineering » sont conçus par Aspen Tech, entreprise basée au Massachusetts, USA. Fondée en 1981, Aspen Tech est née d'un projet de recherche commun entre l'institut de technologie du Massachusetts (MIT) et le département de l'Energie des Etats-Unis d'Amérique (DOE) [133]. La gamme proposée par Aspen Tech comprend des logiciels de modélisation de tous types de procédés, de conception et d'évaluation d'échangeurs, d'analyse énergétique et systémique, d'évaluation économique, de développement de procédés et de supports opérationnels ainsi qu'une documentation détaillée pour chacun d'entre eux.

Aspen Plus est un outil de modélisation ayant trait à la conception, l'optimisation et le suivi des performances de la plupart des procédés industriels en régime permanent. Il s'agit d'un code modulaire à résolution séquentielle adapté au génie des procédés. Aspen Hysys est aussi un outil de modélisation destiné au suivi des performances des procédés pétrochimiques (production, raffinage), gaziers et de séparation d'air [134] .

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Un procédé dans Aspen Plus est représenté sous forme d'un diagramme représentant l'évolution physique et thermodynamique de fluides à travers différentes opérations unitaires (échangeur, compresseur, colonne...) reliées entre elles par des flux de matière, de puissance thermique et de puissance mécanique. Les simulations de procédés permettent de prédire le comportement d'un procédé en utilisant des relations fondamentales, telles que des bilans de matière, des bilans énergétiques et des équilibres de phases et chimiques. On peut alors simuler des procédés de grandes complexités si la base de données thermodynamiques est fiable, si le procédé est bien décrit par les différentes opérations unitaires et si les conditions opératoires sont réalistes.

La spécification des composants chimiques est la première étape à réaliser pour l'étude des procédés. Ces composants peuvent être récupérés de la base de données d'Aspen Plus, ou peuvent être ajoutés dans la base de données privée s'il s'agit des composants nouveaux comme le cas des LI. Après, la spécification des modèles thermodynamiques pour représenter les différentes propriétés des composants et des mélanges est aussi nécessaire. Ces modèles sont intégrés dans Aspen Plus, le simulateur offre la possibilité d'introduire les propres paramètres pour ces propriétés ou de les déterminer par régression directement avec le logiciel.

En plus des fonctionnalités du logiciel cité ci-dessus, il contient aussi de nombreux modèles de calcul des propriétés et systèmes de régression de données et de génération des tableaux et graphes de propriétés physico-chimiques, des méthodes de contributions de groupes permettant de suppléer au manque de données expérimentales pour l'estimation des propriétés, un grand ensemble d'opérations unitaires et un système intégré de traitement des électrolytes (par exemple le modèle ELECTNRTL). Il offre aussi la possibilité d'inclure des modèles de propriétés et d'opérations unitaires de l'utilisateur, un choix entre plusieurs algorithmes de convergence pour les recyclages, pour l'optimisation et l'évaluation des coûts.

Les principales fenêtres de l'interface d'Aspen Plus sont illustrées dans la Fig. III.1.

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

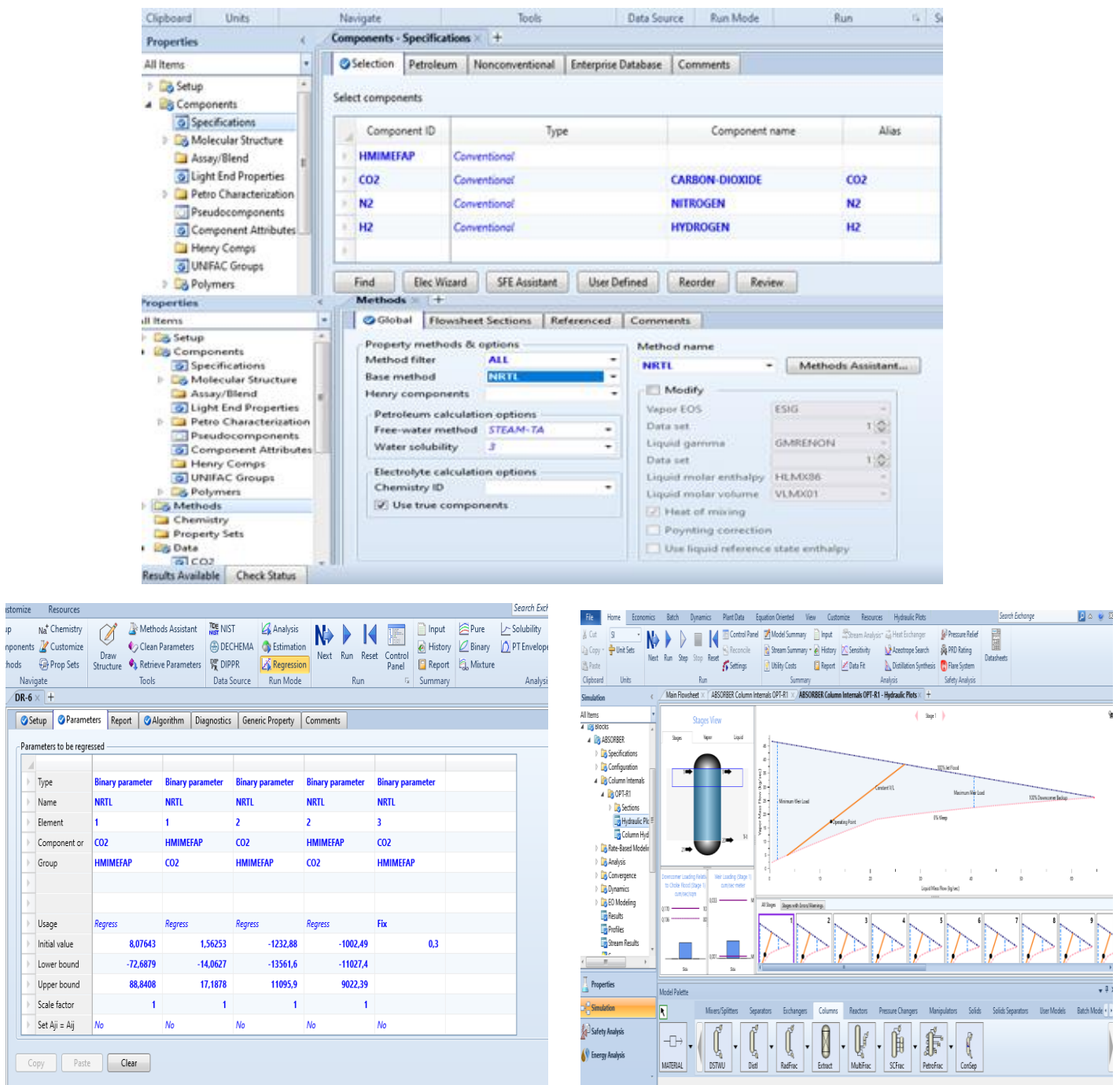


Figure III. 1. Les principales fenêtres de calcul du simulateur Aspen Plus.

III.3. Méthodologie

Afin d'étudier la faisabilité de la séparation du CO₂ à partir d'un mélange gazeux en utilisant un liquide ionique comme solvant, on a procédé de la manière suivante :

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

- Après avoir passé à travers une revue de littérature des travaux de recherche réalisés sur la solubilité de CO₂ et des mélanges gazeux contenant des hydrocarbures (HCs) dans différents liquides ioniques, on a pu sélectionner le LI qui solubilise au mieux le CO₂ et qui pourra remplacer favorablement les solvants conventionnels tel que le DEPG appelé « selexol ».
- La simulation du procédé nécessite tout d'abord de définir les solvants choisis et les ajouter dans la base de données de l'outil de calcul. Pour cela, il est indispensable de fournir toutes les données nécessaires sur la molécule de LI afin de le caractériser.
- En premier lieu, on a procédé au calcul des propriétés physico-chimiques dépendantes et indépendantes de la température du solvant [hmim][TCB] en utilisant des corrélations spécifiques à chaque propriété, dont leurs constantes ont été déterminées par régression des données expérimentales fournies dans la littérature.
- Par la suite, le choix du modèle thermodynamique approprié pour chaque cas d'étude doit être fait et les paramètres d'interaction binaires de chaque modèle doivent être déterminés afin de pouvoir représenter le comportement thermodynamique du CO₂ dans le solvant choisi.
- Une fois tous les constituants sont spécifiés dans la base de données de simulateur et le modèle avec ses paramètres est défini pour chaque cas de solvant, la validation du modèle de procédé d'absorption pourra être réalisée par simulation sous Aspen plus V.10.
- L'étude de sensibilité des paramètres est réalisée en effectuant des essais de calcul par simulation afin de déterminer les conditions optimales de fonctionnement, en vue de maximiser le rendement de l'opération.
- Une étude comparative entre les configurations de procédés proposées est menée afin de déterminer le procédé le plus performant pour le traitement des gaz moyennement et faiblement concentrés en CO₂, ainsi que pour définir les limites de faisabilité de procédé en présence du liquide ionique.
- Enfin, une étude d'un cas industriel de décarbonatation de GN utilisant le même LI [hmim][TCB] est fait dans l'objectif de tester la possibilité d'utiliser ce solvant pour une telle application et substituer les solvants conventionnels utilisés dans l'industrie de décarbonatation du GN.

III.4. Présentation des propriétés du solvant organique selexol

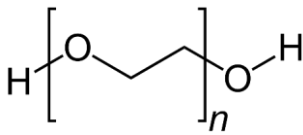
Le selexol est un solvant physique commercial utilisé pour absorber physiquement le H₂S, le CO₂ et les mercaptans des flux gazeux. Par conséquent, aucune réaction chimique n'a lieu, ce qui est un avantage par rapport aux solvants chimiques, tels que la MEA. Il a été développé à l'origine par Allied Chemical Corporation puis par Norton. Les solvants contenant du Diméthyl Ether de Polyéthylène Glycol (DEPG) sont homologués et /ou fabriqués par plusieurs sociétés y compris Coastal Chemical Company (comme Coastal AGR), Dow (Selexol), et UOP (Selexol) [44], [132], [135].

Le selexol n'est ni un composant pur ni un mélange de composants binaires contrairement aux autres solvants physiques commerciaux, tels que le méthanol (Rectisol) et la NMP (Purisol), mais un mélange de diglyme le diméthyl éther de diéthylène glycol, le triglyme le diméthyl éther de triéthylène glycol, le tétraglyme le diméthyl éther de tétraéthylène glycol, le dowanol DM le méthyl éther de diéthylène glycol et le dowanol TBH désigne le butyl éther de triéthylène glycol ; dont la composition n'est pas publiée. Sa formule chimique est CH₃O (C₂H₄O)_nCH₃ où n varie de 2 à 9 [44], [136].

III.4.1. Propriétés physico-chimiques indépendantes de la température

Le composant DEPG est déjà intégré au niveau de la base de données du simulateur, ses propriétés critiques et physico-chimiques, présentées dans le tableau III.1, sont fournies dans le simulateur Aspen plus.

Tableau III. 1. Principales propriétés indépendantes de la température du solvant organique DEPG [137], [138].

Propriétés	Valeurs
Formule chimique	CH ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) _n CH ₃ n = 5,3
Structure	
Nom chimique	Dimethyl Ethers de Polyethylene Glycol

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Tableau III. 2. Principales propriétés indépendantes de la température du solvant organique DEPG [137], [138] (suite).

Propriétés	Valeurs
Nom Commercial	Selexol ou bien Coastal AGR
Poids moléculaire (kg/kmole)	280
Pression de vapeur à 25°C, (mm Hg)	7,3 x 10 ⁻⁴
Conductivité thermique W/m.K	0,19
Point de fusion (K)	247,45
Volume molaire liquide	0,097
Chaleur spécifique à 25°C kJ/kg.K	2,051
Propriétés critiques	
Tb (K)	547,85
Tc (K)	604,85
Pc (bar)	51,855
Vc (cm ³ /mole)	818,71
Zc	0,271
Ω	2,0598

III.4.2. Propriétés physico-chimiques dépendantes de la température

Les propriétés dépendantes de la température du DEPG ont été estimées sous Aspen plus V10.0. Les constantes de corrélation de chaque propriété ont été régressées à partir des données expérimentales disponibles dans « COASTAL CHEMICAL » [139]. On constate que le Selexol possède une chaleur spécifique élevée et une tension de vapeur très faible ainsi qu'une enthalpie de vaporisation plus importante, et une faible viscosité.

La performance d'un solvant physique peut être prédite par sa solubilité. La capacité d'absorption ou solubilité d'un composant dans un solvant physique est le plus souvent exprimée en volume de gaz absorbé par volume de solvant, ou par la fraction molaire en soluté

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

dans le solvant à température et pression partielle de CO₂ données [44]. La solubilité d'un composé dans le solvant est directement proportionnelle à sa pression partielle dans la phase gazeuse. Par conséquent, les performances de Selexol augmentent avec l'augmentation des pressions partielles des gaz acides.

Le solvant Selexol présente une solubilité favorable pour les gaz acides par rapport aux autres gaz légers. En comparaison avec certains gaz acides, H₂ et CO ont une solubilité beaucoup plus faible dans le solvant. Par exemple, comme le montre le tableau III.2, le CO₂ est 75 fois plus soluble que le H₂, et le H₂S est 670 fois plus soluble que le H₂ dans le Selexol [137].

En plus de sa solubilité, le solvant Selexol présente d'autres avantages positifs pour les applications de gazéification [137] :

- Une pression de vapeur très faible qui limite ses pertes au gaz traité,
- Faible viscosité pour éviter une chute de pression importante,
- Stabilité chimique et thermique élevée car le solvant est un véritable solvant physique et ne réagit pas chimiquement avec les gaz absorbés,
- Non toxique pour la compatibilité environnementale et la sécurité des travailleurs,
- Non corrosif pour la construction principalement en acier au carbone : le procédé Selexol permet la construction d'acier principalement au carbone en raison de sa nature non-aqueuse et de ses caractéristiques chimiques inertes,
- Non moussant pour la stabilité opérationnelle,
- Exigences de chaleur basse pour la régénération puisque le solvant peut être régénéré par une simple détente de pression.

Tableau III. 3. Solubilité relative au CO₂ des gaz dans le solvant Selexol à 25 °C et 0,1 MPa [138].

Gaz	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	H ₂ S	NH ₃	H ₂ O
Solubilité	1	1,3.10 ⁻²	6,7.10 ⁻²	2,8.10 ⁻²	8,93	4,87	733

III.5. Présentation du solvant conventionnel MEA

Bottoms a été le premier qui a étudié les amines dans le traitement de gaz. En effet, il a montré que les éthanolamines ont une grande capacité d'absorption des gaz acides [140]. C'est lui qui

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

a déposé le 1^{er} brevet pour le procédé d'absorption des gaz acides par les éthanolamines. Après les travaux de Bottoms, d'autres alcanolamines ont été étudiées et leurs solutions aqueuses sont devenues les solvants les plus utilisés dans les procédés de traitement des gaz.

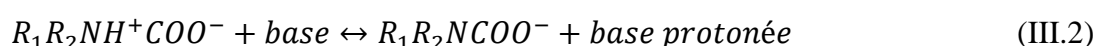
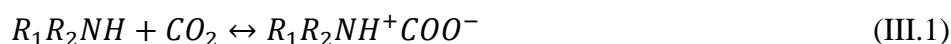
Les alcanolamines possèdent deux types de fonctions : une fonction amine (-N) qui assure la basicité de la molécule et une fonction alcool (-OH) permettant d'assurer une forte solubilité de l'amine dans l'eau.

La MEA est l'amine la plus réactive avec un groupe éthanol lié à l'atome d'azote, elle réagit rapidement avec les gaz acides, et permet des séparations de grande qualité en termes de pureté de produits séparés. Cependant sa capacité d'absorption du dioxyde de carbone est relativement faible. Elle réagit irréversiblement avec le sulfure de carbone et le disulfure de carbone, CS et CS₂, en produits de dégradation. Sa tension de vapeur relativement élevée entraîne des pertes plus importantes qu'avec les autres amines. Elle constitue le solvant de référence pour le captage de CO₂ des fumées à pression atmosphérique. Cette amine primaire possède une cinétique réactionnelle rapide facilitant l'absorption, mais sa régénération thermique est gourmande en énergie.

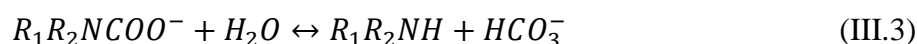
III.5.1. Mécanismes réactionnels

Le mécanisme réactionnel d'absorption du CO₂ dans les amines primaires comprend la formation d'un *zwitterion* par la réaction (III.1), $R_1R_2NH^+COO^-$, suivi d'une déprotonation par une base ou une molécule d'eau pour produire un ion carbamate stable $R_1R_2NCOO^-$ et une base protonée. La réaction (III.1) est rapide mais de vitesse finie, la réaction d'échange de proton (III.2) est considérée comme étant instantanée. Les réactions dans les amines primaires entraînent donc une dégradation par formation de sels stables, les carbamates [44].

La réaction (III.3) permet l'hydrolyse du carbamate et libère du bicarbonate. Cette réaction est lente.



Avec $R_1 = H$ et $R_2 = C_2H_4OH$

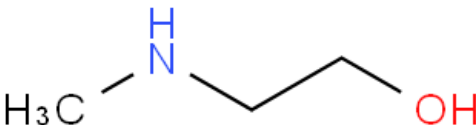


CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

III.5.2. Propriétés physico-chimiques indépendantes de la température

La molécule MEA est déjà intégré au niveau de la base de données du simulateur, ses propriétés critiques et physico-chimiques sont présentées dans le tableau III.3.

Tableau III. 4. Principales propriétés indépendantes de la température du solvant organique MEA [141].

Propriétés	Valeurs
Formule chimique	CH ₃ NHCH ₂ CH ₂ OH
Structure	
Nom chimique	MethyEthanolAmine
Poids moléculaire (kg/kmole)	75,11
Pression de vapeur à 25°C, (Pa)	134,73
Point de fusion (K)	268,65
Chaleur spécifique à 35°C (kJ/kg.K)	2,58
Propriétés critiques	
Tb (K)	432,39
Tc (K)	604,85
Pc (bar)	53
Vc (cm ³ /mole)	259,01
Zc	0,262
Ω	0,604

III.6. Calcul thermodynamique des propriétés physico-chimiques du LI [hmim][TCB]

Le calcul thermodynamique des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques en tant que nouvelles substances qui sont absentes dans la base de données du simulateur Aspen plus est nécessaire pour les introduire dans la base privée de ce dernier. Pour cela une récolte des mesures expérimentales de certaines propriétés dépendantes de la température a été faite pour la régression des constantes des corrélations de ces propriétés au niveau de simulateur.

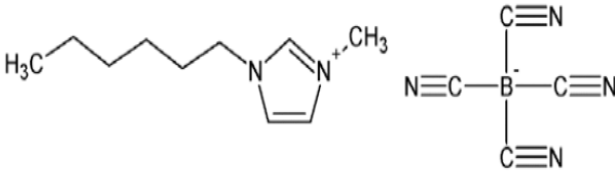
Les propriétés considérées pour caractériser les liquides ioniques dans notre travail sont définies et détaillés dans la partie qui suit.

III.6.1. Propriétés physico-chimiques indépendantes de la température

Le procédé d'absorption du CO₂ utilisant le LI 1-hexyl-3-méthylimidazolium tétracyanoborate « [hmim][TCB] » comme solvant physique a été étudié pour remplacer le solvant organique diméthylque éther du polyéthylène glycol (DEPG).

Le tableau III.4 présente les différentes propriétés physico-chimiques indépendantes de la température de LI [hmim] [TCB] récolter de la littérature.

Tableau III. 5. Propriétés physico-chimiques indépendantes de la température de liquide ionique [hmim] [TCB] [142], [143].

Propriétés	Valeurs
Formule chimique	C ₁₄ H ₁₉ BN ₆
Structure	
Nom chimique	1-hexyl-3-méthylimidazolium tétracyanoborate

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Tableau III. 6. Propriétés physico-chimiques indépendantes de la température de liquide ionique [hmim] [TCB] [142], [143] (suite).

Propriétés	Valeurs
Poids moléculaire (kg/kmole)	282,16
Enthalpie standard de formation (kJ/mole)	351,04
Enthalpie libre standard (kJ/mole)	641,93

N.B : Pour l'enthalpie standard de formation et l'enthalpie libre standard sont calculées d'après Poling et al. [143] en utilisant les corrélations suivantes et elles sont exprimées en kJ/mole, les valeurs de Δg_{fk} et Δh_{fk} sont données en annexe A1 :

Enthalpie libre de formation

$$\Delta G^{\circ}_f(298,15K) = 53,88 + \sum_k N_k \Delta g_{fk} \quad (III.4)$$

Enthalpie standard de formation

$$\Delta H^{\circ}_f(298,15K) = 68,29 + \sum_k N_k \Delta h_{fk} \quad (III.5)$$

III.6.2. Propriétés critiques de LI [hmim][TCB]

Les liquides ioniques se décomposent à des températures très inférieures à leurs points critiques, c'est pour cette raison que leurs propriétés critiques ne peuvent pas être déterminées expérimentalement et qu'elles devraient être estimées. Plusieurs approches ont été rapportées dans la littérature parmi ces dernières on a choisi une méthode de contribution de groupe, qui est basée sur le modèle modifié de Lydersen-Joback-Reid proposé par Valderrama et Robles pour les LIs, pour estimer les propriétés critiques du LI tels que : T_b , T_c , P_c , V_c , Z_c et ω [144]. Les équations appropriées pour chaque propriété sont rapportées dans le tableau III.5 avec leurs

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCEDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

constantes, et les paramètres des groupes fonctionnels correspondants sont indiqués dans l'annexe A1.

Les valeurs calculées des propriétés critiques sont présentées dans le tableau III.6, qui ont été ajoutées dans la base de données d'Aspen plus en tant que propriétés indépendantes de la température de LI [hmim][TCB].

Tableau III. 7. Méthode de contribution de groupe pour l'estimation des propriétés critiques [144].

Propriétés	Equation du modèle	Constantes
Température	$Tb = 198,2 + \sum n\Delta Tb$ $T_c = \frac{T_b}{[A + B \sum n\Delta T_c - (\sum n\Delta T_c)^2]}$	$A = 0,5703$ $B = 1,0121$ $C = 0,2573$ $D = 6,75$
Pression	$P_c = \frac{M}{[C + \sum n\Delta P_c]^2}$	
Volume	$V_c = D + \sum n\Delta V$	
Facteur acen- trique	$\omega = \frac{(T_b - 43)(T_c - 43)}{(T_c - T_b)(0.7T_c - 43)} \log \left[\frac{P_c}{P_b} \right]$ $- \frac{(T_b - 43)}{(T_c - T_b)} \log \left[\frac{P_c}{P_b} \right] + \log \left[\frac{P_c}{P_b} \right] - 1$	$P_b = 1,01325$ (bar)
Facteur de compressibilité critique	$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c}$	

NB : M est exprimée en g/mole, T_b et T_c sont données en Kelvin, P_c est exprimée en bar et V_c en cm³/mole.

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCEDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Tableau III. 8. Propriétés critiques du liquide ionique [hmim][TCB].

Propriétés	T _c (K)	P _c (MPa)	ω	V _c (cm ³ /mol)	T _b (K)	Z _c
Valeurs	1193,448	1,900	1,4622	1000,62	975,58	0,1916

III.6.3. Propriétés dépendantes de la température

Les propriétés dépendantes de la température, telles que la densité, la viscosité, la tension superficielle et la conductivité thermique ont été déterminées par régression des données expérimentales disponibles dans la littérature mesurés à la pression atmosphérique sur un intervalle de température [114], [145], [146], d'autres propriétés telles que la capacité calorifique, la pression de vapeur, la tension interfaciale et l'enthalpie de vaporisation ont été estimées à l'aide des corrélations présentées dans le tableau III.7. Le tableau III.8 fournit une liste des modèles utilisés pour la régression, avec leurs noms d'apparition dans Aspen correspondant à chaque propriété avec les paramètres régressés.

Tableau III. 9. Corrélations utilisées pour l'estimation des propriétés dépendantes de la température du liquide ionique [hmim][TCB] [143], [147], [148].

Propriété	Corrélation
Capacité calorifique (J/mol.K)	$C_p^0(T) = \left\{ \sum N_k C_p A_k - 37,93 \right\} + \left\{ \sum N_k C_p B_k + 0,210 \right\} T$ $+ \left\{ \sum N_k C_p C_k - 3,91E - 04 \right\} T^2$ $+ \left\{ \sum N_k C_p D_k + 2,06E - 07 \right\} T^3$
Pression de vapeur	<p>Peng Robinson EoS</p> $f^0 = P^{sat} = \frac{RT}{V^0 - b} \exp \left[\frac{a}{2\sqrt{2}RTb} \ln \left(\frac{V^0 + (1 - \sqrt{2})b}{V^0 + (1 + \sqrt{2})b} \right) - 1 \right]$ $b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c}$ $a = 0,45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T)$

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCEDURE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Tableau III. 10. Corrélations utilisées pour l'estimation des propriétés dépendantes de la température du liquide ionique [hmim][TCB] [143], [147], [148] (suite).

Propriété	Corrélation
Pression de vapeur (suite)	$V^0 = \left(\frac{a}{2RT}\right) - b - \frac{b}{2} \sqrt{\left(\frac{a}{bRT} - 1\right)^2 + 6\left(1 - \frac{a}{bRT}\right) + 1}$ <p>Heyen 2 model</p> $\alpha(T) = \exp \left[m_2 \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^n \right\} \right]$ $\beta_c = 1 + n \cdot m_2$ $= -4,2944\omega - 1,2229\lambda + 1,3605\lambda \cdot \omega + 6,0351$ $\gamma_c = [n - (1 + n \cdot m_2)]n \cdot m_2$ $= -0,2143\lambda^2 + 1,6758\lambda - 4,6894$ $n = \frac{\gamma_c}{\beta_c - 1} + \beta_c$ $m_2 = \frac{\beta_c - 1}{n}$ $\lambda = \sum \left(\frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \right)$
Enthalpie de vaporisation (J/mol)	$\Delta H_{v2} = \Delta H_{v1} \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^n$ <p>with $n = 0,38$ and $T_r = \frac{T}{T_c}$</p> $\Delta H_{v1} = \Delta H_{vb} = 1,093 RT_c T_{br} \frac{\ln P_c - 1,013}{0,930 - T_{br}}$
Tension superficielle	$\gamma = \gamma^0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{11/9}$

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Tableau III. 11. Propriétés dépendantes de la température de [hmim] [TCB].

Propriété	Modèle sous Aspen	Corrélation	Constantes de régression
Chaleur spécifique (J/kmole.K)	CPIGPO	$C_p^{*jg} = C_{1i} + C_{2i}T + C_{3i}T^2 + C_{4i}T^3 + C_{5i}T^4 + C_{6i}T^5 + C_{7i}T^6 + C_{8i}T^7 + C_{9i}T^8 + C_{10i}T^9$ <p>Pour : $C_{11i} \leq T \leq C_{12i}$</p>	$C_1 = 282,78$ $C_2 = 0,351$ $C_3 = 0,0005$ $C_4 = C_5 = C_6 = C_7 =$ $C_8 = C_9 = C_{10} = 0$ $C_{11} = 980$ $C_{12} = 1270$
Conductivité thermique (Watt/m.K)	KLDIP	$\lambda_i^{*j} = C_{1i} + C_{2i}T + C_{3i}T^2 + C_{4i}T^3 + C_{5i}T^4$ <p>Pour : $C_{6i} \leq T \leq C_{7i}$</p>	$C_1 = 0$ $C_2 = 0,218$ $C_3 = -0,0001$ $C_4 = 5e^{-17}$ $C_5 = -5e^{-20}$ $C_6 = 283,15$ $C_7 = 353,15$
Pression de vapeur (bar)	PLXANT	$\ln P_i^{*j} = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} + C_{4i}T + C_{5i} \ln T + C_{6i} T^{C_{7i}}$ <p>Pour : $C_{8i} \leq T \leq C_{9i}$</p>	$C_1 = 182,861$ $C_2 = -36584,261$ $C_3 = C_4 = 0$ $C_5 = -20,634$ $C_6 = 1,82e^{-19}$ $C_7 = 6$ $C_8 = 600$ $C_9 = 1030$
Viscosité (N.s/m ²)	MULAND	$\ln \eta_i^{*j} = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T} + C_{3i} \ln T$ <p>Pour : $T_l \leq T \leq T_h$</p>	$C_1 = -8,18$ $C_2 = 3589,1$ $C_3 = 0$ $T_l = 283,15$ $T_h = 353,15$

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Tableau III. 12. Propriétés dépendantes de la température de [hmim] [TCB] (suite).

Propriété	Modèle sous Aspen	Corrélation	Constantes de régression
Volume molaire (cm ³ /mole)	VLPO	$V_i^{*,j} = C_{1i} + C_{2i}T + C_{3i}T^2 + C_{4i}T^3 + C_{5i}T^4 + C_{6i}T^5 + C_{7i}T^6 + C_{8i}T^7 + C_{9i}T^8 + C_{10i}T^9$ <p>Pour : $C_{11i} < T < C_{12i}$</p>	<p>C₁= 0,2061 C₂= 223,04 C₃=C₄=C₅=C₆=C₇ =C₈=C₉=C₁₀=0 C₁₁=283,15 C₁₂=363,15</p>
Tension superficielle (mN/m)	SIGDIP	$\sigma_i^{*,j} = C_{1i}(1 - T_{ri})^{(C_{2i} + C_{3i}T_{ri} + C_{4i}T_{ri}^2 + C_{5i}T_{ri}^3)}$ <p>Pour : $C_{6i} < T < C_{7i}$</p>	<p>C₁= 41,1 C₂= -0,195 C₃= 5,587 C₄=C₅=0 C₆=283,15 C₇=363,15</p>
Enthalpie de vaporisation (KJ/Kmole)	DHVLWT	$\Delta_{vap}H_i^*(T) = \Delta_{vap}H_1^*(T_1) \left(\frac{1 - T/T_{ci}}{1 - T_1/T_{ci}} \right)^{a+b(1-T/T)}$ <p>Pour : $T > T_{min}$</p>	<p>ΔHvap=534167,5 Tmin=1043 a= -0,0924 b= 0,3571 Tmin=288</p>

NB : La température des propriétés mentionnées dans le tableau ci-dessus est exprimée en Kelvin.

Les Figs. III.2 (a), (b) et (c) présentent les différentes propriétés dépendantes de la température régressées dans notre travail et comparé avec les données expérimentales pour le LI [hmim] [TCB] [114], [145], [146].

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Les écarts entre les valeurs expérimentales et régressées pour la viscosité et la conductivité thermique sont inférieurs à $\pm 4\%$ et 2% respectivement sur tout l'intervalle de température expérimentale (Fig. III.2 (a) et (b)). Comme prévu, la viscosité diminue avec l'augmentation de la température (Fig. III.2 (b)). De plus, les valeurs régressées du volume molaire de [hmim][TCB] sont en bon accord avec les valeurs expérimentales comme indiqué sur la Fig. III.2 (c), avec des écarts relatifs inférieurs à $\pm 0,007\%$ sur toute la plage de température étudiée.

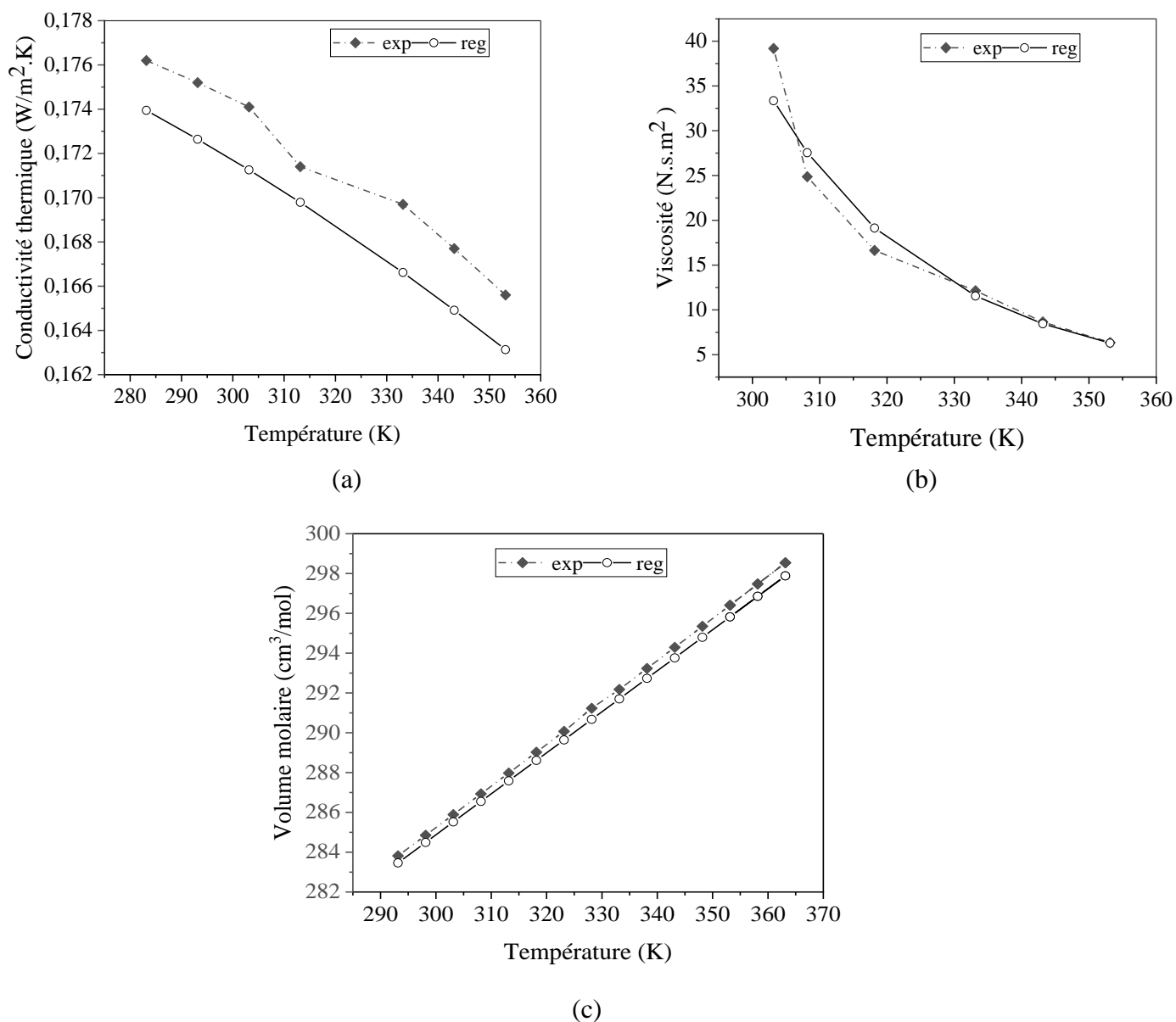


Figure III. 2. Propriétés dépendantes de la température de [hmim][TCB]: (a) conductivité thermique; (b) viscosité; (c) volume molaire [114], [145], [146].

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Le LI [hmim][TCB] a une densité plus élevée (volume molaire plus faible), une faible viscosité et une enthalpie de vaporisation plus élevée. De plus, ce liquide ionique a une capacité calorifique élevée, une pression de vapeur très faible vers négligeable ainsi qu'une solubilité du CO₂ plus élevée. En raison de ces caractéristiques uniques, le [hmim][TCB] pourrait être un bon candidat pour les procédés de séparation de gaz par absorption.

III.7. Calculs des équilibres thermodynamiques gaz-liquide

III.7.1. Présentation et régression des paramètres du modèle thermodynamique PC-SAFT dans le cas du solvant organique DEPG

Le procédé de captage de CO₂ par absorption en utilisant deux solvants différents, le Selexol servant comme modèle de référence et le LI [hmim][TCB] a été étudié en exploitant le simulateur Aspen Plus V.10.

Le choix d'un modèle thermodynamique pour le calcul de l'équilibre entre phases est extrêmement important pour obtenir des résultats de simulation fiables. Le modèle PC-SAFT EoS (voir chapitre I §. I.3.3.1) est le modèle thermodynamique le plus convenable pour la simulation des procédés chimiques contenant des composants polymères comme la molécule DEPG [24]. Ce modèle donne avec précision les propriétés thermodynamiques des systèmes fluides pour une large gamme de température et de pression [19]. Pour cela, dans cette contribution, l'équilibre gaz-liquide du système CH₄-CO₂ en présence de DEPG a été représenté à l'aide du modèle PC-SAFT.

Pour ce modèle, les paramètres d'interactions binaires et les cinq paramètres d'éléments purs y compris le numéro de segment (m), le diamètre du segment (σ), l'énergie de segment (ε/k) et les deux termes associatifs (énergie d'association) ε^{AB}/k et k^{AB} (pour corriger les interactions segment-segment) sont requis et représentés dans les tableaux III.9 et III.10 respectivement [24].

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Tableau III. 13. Paramètres d'interaction binaires du modèle PC-SAFT régressés à partir des données expérimentales d'équilibre gaz-liquide.

Composant i	CO ₂	CH ₄
Composant j	DEPG	DEPG
Unité de température	K	°F
a _{ij}	0,219	1,639
b _{ij}	-0,171	-1,457
c _{ij}	0	0
d _{ij}	0	0
e _{ij}	0	0
Température de référence	298,15	77

Tableau III. 14. Paramètres du modèle PC-SAFT pour le solvant DEPG.

Paramètre	Unité	Constituant DEPG
m_i	/	11,605
ε/k	K	169,758
σ_i	/	3,09514
ε^{AB}/k	K	2500
k^{AB}	/	0,2255

III.7.2. Présentation et régression des paramètres du modèle thermodynamique NRTL-RK dans le cas du solvant [hmim] [TCB]

Dans le cas du LI [hmim][TCB], l'équilibre de phase des systèmes CO₂-LI et CH₄-LI a été modélisé à l'aide du modèle thermodynamique NRTL-RK, qui est couramment adopté dans la modélisation du procédé de séparation de CO₂ avec les liquides ioniques en présence des hydrocarbures. Les données expérimentales de solubilité disponibles dans la littérature (voir annexe A2) [114] ont été régressés pour déterminer les paramètres d'interaction binaire du modèle NRTL en utilisant Aspen plus. Le paramètre non aléatoire du modèle NRTL a été

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

maintenu constant à la valeur de 0,3. La fonction à minimiser dans ce cas est définie dans les équations (III.6) et (III.7).

$$RRMSE = \sqrt{\frac{\text{weighted sum of squares}}{K-n}} \quad (\text{III.6})$$

$$\text{Avec: weighted sum of squares} = \sum_{l=1}^g \omega_l \left[\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m \left(\frac{Z_{ij} - Z_{Mij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \right] \quad (\text{III.7})$$

Où Z et ZM sont respectivement les valeurs calculées et expérimentales; σ est la déviation standard ; ω le facteur de pondération pour un groupe de données ; i, j et l indiquent le nombre de point de données, la variable expérimentale pour un point de données (température, pression et fraction molaire) et le numéro de groupe de données dans le cas de régression respectivement. K et n sont le nombre total de points de données en tout et le nombre total de paramètres.

Les paramètres d'interaction binaire régressés du modèle NRTL-RK sont présentés dans le tableau III.11. La déviation quadratique moyenne résiduelle entre les solubilités prédites et expérimentales a été calculée à l'aide des équations (III.6). La Fig. III.3 montre les écarts entre les données expérimentales et régressés d'équilibre gaz-liquide (GLE) avec le modèle NRTL-RK à 293K.

Tableau III. 15. Paramètres de régression du modèle NRTL-RK pour les systèmes CO₂ (i) - [hmim] [TCB] (j) et CH₄ (i) - [hmim] [TCB] (j).

Paramètre binaire	CO ₂ -[hmim][TCB]	CH ₄ -[hmim][TCB]
a_{ij}	3,013	1,21
a_{ji}	1,71	1,41
b_{ij}	2027,38	-94,29
b_{ji}	-760,54	353,84
α_{ij}	0,3	0,49
RRMSE	4,42	38,03

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

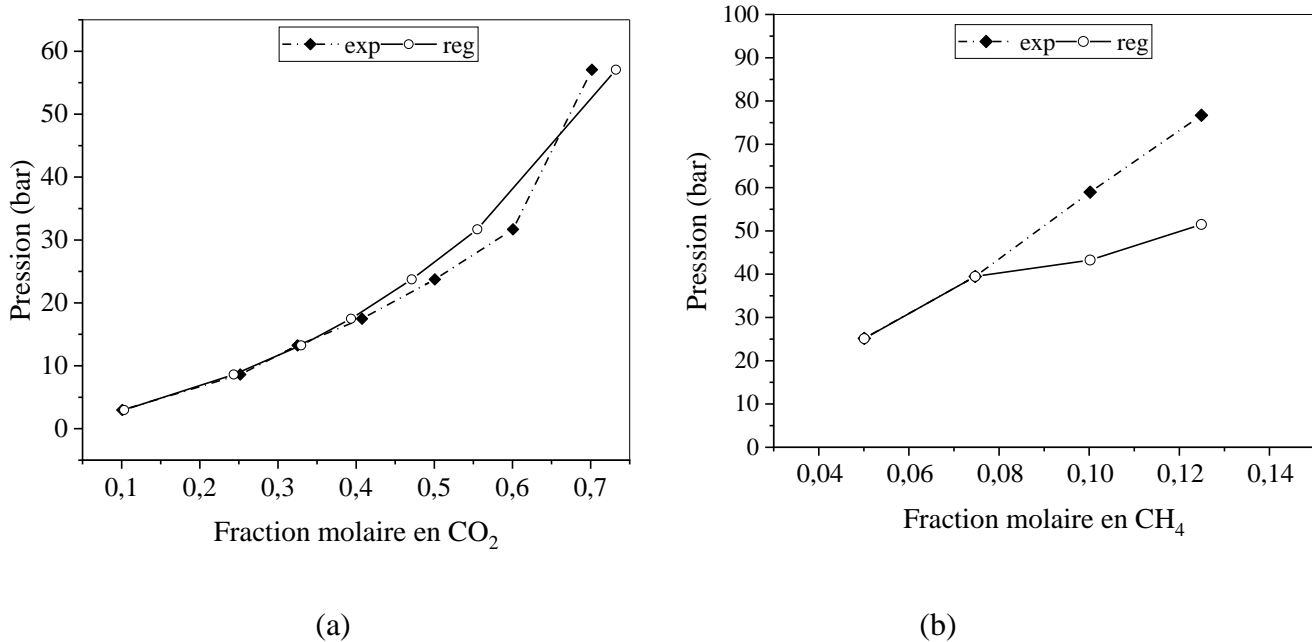


Figure III. 3. Equilibre liquide - gaz des systèmes binaires par le modèle NRTL-RK : (a) CO₂, (b) CH₄ avec [hmim][TCB], à une température fixée à 20°C [114].

Comme le montre la Fig. III.3, l'équilibre gaz-liquide (GLE) calculé à partir des paramètres régressés obtenus entre le CO₂ et le LI [hmim][TCB] est en bon accord avec les données expérimentales pour des pressions inférieures à 32 bars et certains écarts peuvent être observés à des pressions plus élevées (Fig. III.3 (a)). Dans le cas du CH₄, les écarts entre le GLE calculé et l'expérimental deviennent plus significatifs lorsque la pression augmente fortement (Fig. III.3 (b)).

III.8. Simulation du procédé d'absorption de CO₂

III.8.1. Description du procédé conventionnel « Selexol »

L'absorption physique est le procédé le plus largement utilisé pour éliminer le CO₂ des autres gaz, où le gaz acide est simplement dissous dans le solvant sans aucune réaction chimique impliquée. Dans cette étude, le solvant Selexol a été choisi comme la solution la plus souvent envisagée pour une telle application. Selexol est le nom commercial du DEPG qui est un mélange des éthers diméthyliques de polyéthylène glycol de formule CH₃O(C₂H₄O)_nCH₃ où n varie de 2 à 9 [147], et dans ce modèle un poids moléculaire moyen de 280 correspondant à n = 5,3 est utilisé pour représenter le solvant DEPG par la base de données d'Aspen Plus.

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Le procédé de captage des gaz acides avec le Selexol est présenté dans la Fig. III.4 [148]. Dans ce procédé, la séparation de CO₂ se réalise en deux étapes principales. La première se passe dans la colonne d'absorption, où le gaz introduit en bas de colonne, entre en contact avec le solvant DEPG pauvre à contre-courant et sort par le haut sous forme de gaz traité, tandis que le solvant quitte l'absorbeur par le bas comme solvant riche en CO₂ et d'autres composants gazeux absorbés. Cette étape est suivie d'une régénération de solvant, pour le recycler et le réutiliser à nouveau, en réduisant la pression dans quatre ballons flash.

Après l'absorption, le solvant riche en CO₂ quittant le fond de l'absorbeur est envoyé dans le premier ballon flash FD1 dans lequel la quasi-totalité des gaz inertes absorbés par le solvant est libérée avec une partie du CO₂. Le solvant quittant le fond de FD1 s'écoule à travers le reste des ballons flash (FD2, FD3 et FD4) qui fonctionnent à 4,2 bars, 2,3 bars et 1 bar respectivement. Le solvant Selexol à recycler est ensuite pompé et refroidi aux conditions de pression et de température de l'absorbeur pour l'envoyer en tête de l'absorbeur.

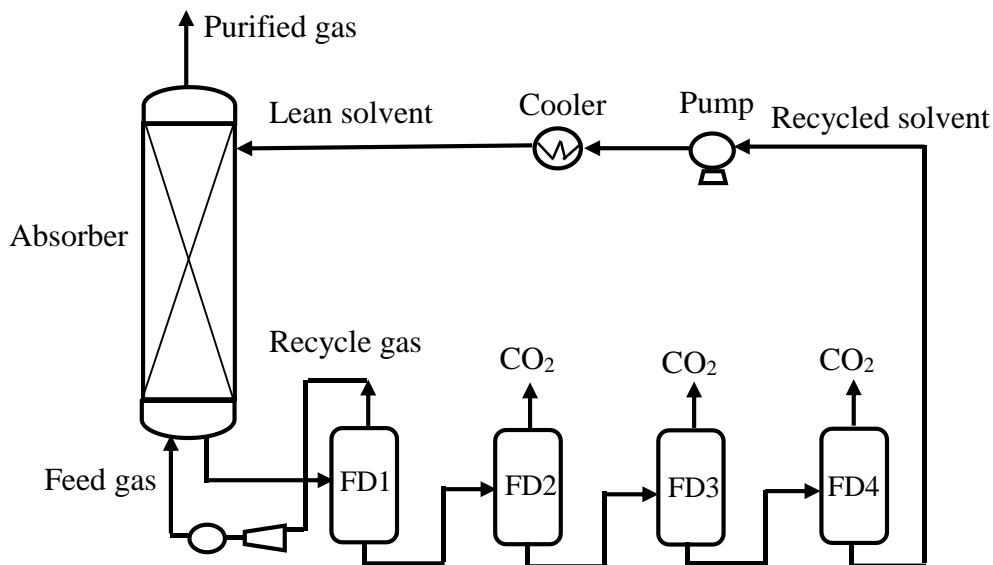


Figure III. 4. Diagramme du procédé Selexol pour le captage de CO₂.

III.8.2. Analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement de la colonne d'absorption

Une étude par simulation du schéma de procédé présenté dans la Fig. III.4 pour la capture du CO₂ a été réalisée à l'aide d'Aspen Plus V10. Dans un premier temps, la simulation de la colonne d'absorption de type "RAD FRAC" qui permet de représenter le fonctionnement en faisant

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

intervenir un transfert de matière entre une phase liquide et une phase gaz circulant à contre-courant a été réalisée afin de définir les meilleures conditions opératoires pour récupérer plus de 99,9% de CO₂ à partir d'un mélange gazeux équimolaire de 100 kmole/h contenant le méthane CH₄ et le CO₂.

L'analyse de sensibilité a été réalisée dans le cas du solvant DEPG, puis les paramètres obtenus tels que la température, la pression et le nombre d'étages théoriques ont été utilisés pour simuler le procédé en utilisant le LI [hmim][TCB], afin de déterminer le débit de solvant.

Dans un premier temps, la température et le nombre d'étages théoriques de la colonne d'absorption ont été fixés respectivement à 293 K et 10 étages. Une série d'expériences de simulation a été réalisée pour déterminer le débit de solvant et la pression de fonctionnement. Pour définir la pression de fonctionnement optimale de la colonne d'absorption, qui satisfait un taux de récupération élevé en CO₂, l'effet de la pression sur les performances de la colonne d'absorption a été examiné. Pour cela, une fourchette de pression entre 20-32 bars a été choisie sur la base des travaux de Guo et al. [149] où le Selexol a été utilisé comme solvant. Dans ce travail, un intervalle de pression d'absorption de 15 à 30 bars a été considéré. Ainsi, comme le montre précédemment la Fig. III.3, les mesures de solubilité du CO₂ dans le LI [hmim] [TCB] sont plus significatives sur une plage de pression de 10-32 bars. La Fig. III.5 montre l'effet de la pression de la colonne d'absorption sur le débit de solvant nécessaire pour obtenir un taux de récupération de CO₂ de plus de 99,9 %.

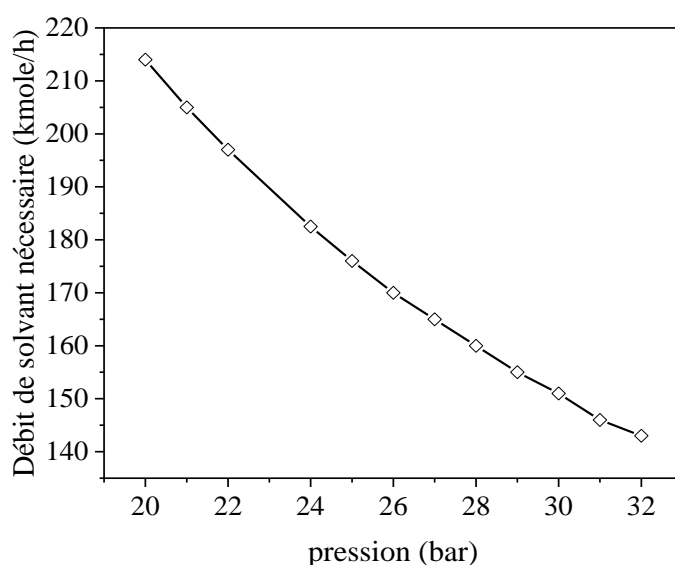


Figure III. 5. Effet de la pression de l'absorbeur sur le débit de solvant consommé.

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Le débit de solvant diminue avec l'augmentation de la pression de la colonne, vu que la sélectivité de solvant s'améliore en raison de la solubilité élevée du CO₂ dans le solvant à des pressions élevées. Cependant, il n'est pas toujours avantageux de réduire le débit de solvant en augmentant la pression de la colonne car le système de régénération par la suite nécessite une énergie élevée à fournir pour régénérer le solvant. Par exemple, la compression du solvant pauvre de la pression atmosphérique à la pression de l'absorbeur entraîne une énergie plus élevée à la pompe.

Comme on peut l'observer de la Fig. III.5, lorsque la pression augmente de 20 à 28 bars, le débit de solvant peut être réduit d'environ 25 %. Cependant, lorsque la pression passe de 28 à 32 bars, la diminution du débit de solvant devient moins importante (10,6 %). Pour cette raison, une pression de 28 bars a été choisie comme meilleure pression de fonctionnement de l'absorbeur. A cette pression, le débit de solvant à utiliser est d'environ 160 kmole/h permettant de récupérer 99,94 % de CO₂ dans l'absorbeur.

Une série d'essais de simulation a été réalisée pour évaluer l'effet du nombre d'étages théoriques sur le taux de récupération de CO₂ en fixant la pression à 28 bars, la température à 293 K et le débit de solvant à 160 kmole/h. Les résultats sont affichés dans la Fig. III.6.

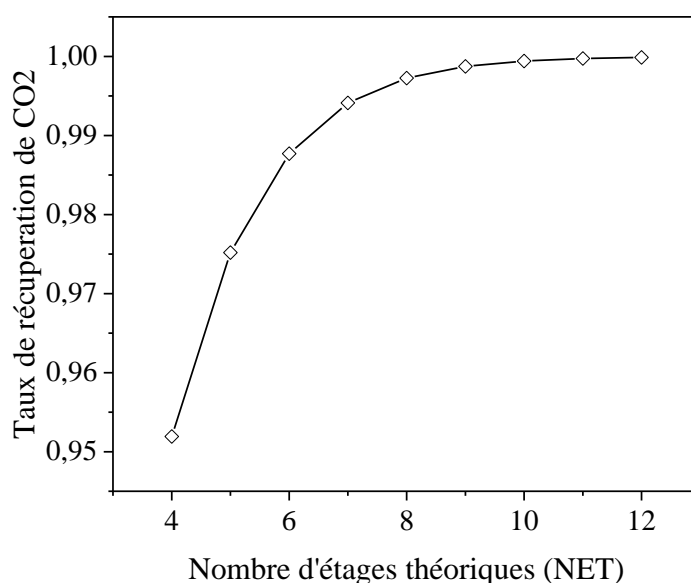


Figure III. 6. Effet du nombre d'étages théoriques de l'absorbeur sur le taux d'absorption de CO₂.

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCEDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

On remarque que le taux de récupération de CO₂ augmente lorsque le nombre d'étages de l'absorbeur augmente, jusqu'à ce qu'il atteigne 10 étages puis il se maintient constant au-delà de cette valeur, ainsi une colonne d'absorption à 10 étages peut être utilisée.

Les meilleurs paramètres de fonctionnement de l'absorbeur tels que la température, la pression, le débit de solvant et le nombre d'étages théoriques obtenus par analyse de sensibilité dans le cas du solvant DEPG pour la capture du CO₂ à partir d'un mélange équimolaire CO₂ - CH₄ sont résumés dans le tableau III.12.

Tableau III. 16. Paramètres opératoires optimaux de la colonne d'absorption utilisant le solvant Selexol .

Paramètre	Température (K)	Pression (bar)	Nombre d'étages théoriques	Débit de solvant (kmole/h)
Valeur	293	28	10	160

Pour évaluer les performances du procédé d'absorption utilisant les solvants physiques DEPG et [hmim][TCB] pour différentes concentrations de CO₂ dans le gaz d'alimentation, l'effet de la fraction molaire de CO₂ sur le débit de solvant requis pour obtenir plus de 99,9 % de taux de récupération de CO₂ a été investigué. Pour cela, les paramètres de fonctionnement donnés dans le tableau III.12 tels que : température, pression et nombre d'étages théoriques ont ensuite été utilisés. Figs. III.7 (a) et (b) montrent l'évolution du taux de récupération de CO₂ en fonction du débit de solvant à différentes concentrations de CO₂ dans le gaz d'alimentation, en utilisant le solvant DEPG et le LI [hmim][TCB] respectivement.

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

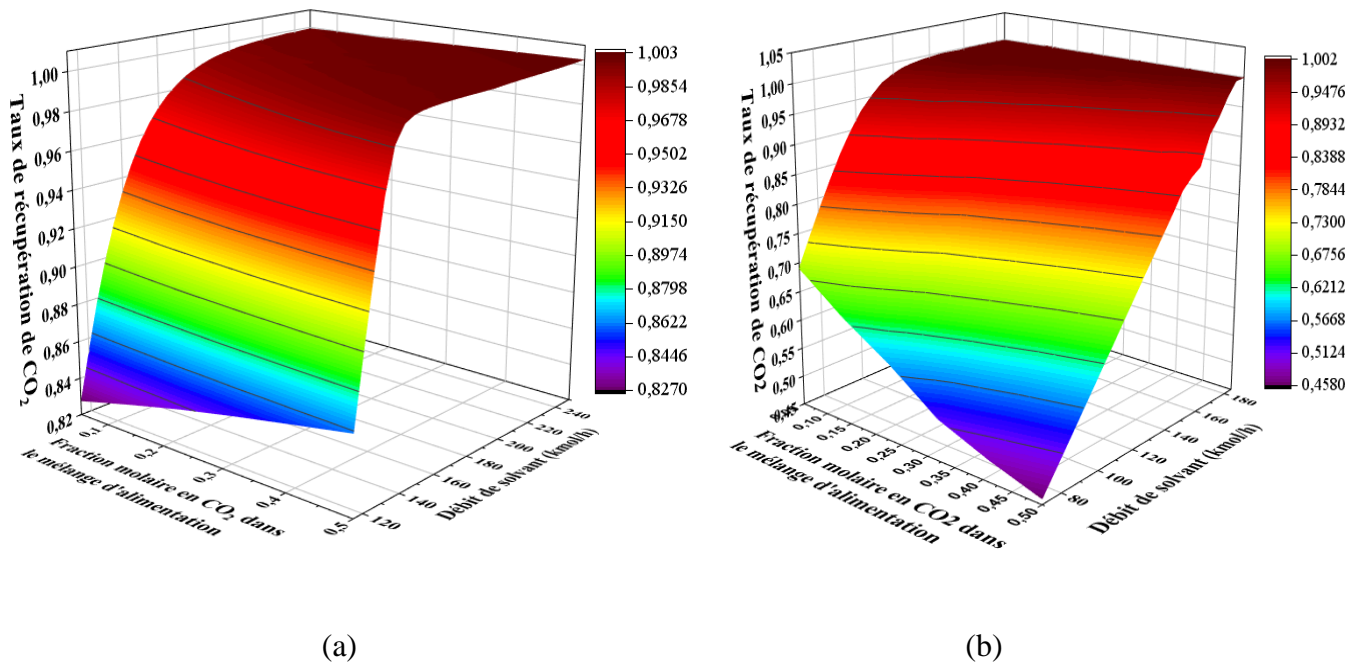


Figure III. 7. Evolution du débit de solvant avec le taux d'absorption de CO₂ à différentes concentrations en CO₂ dans le gaz d'alimentation dans les cas des solvants DEPG (a) et [hmim][TCB] (b).

Le taux de récupération de CO₂ de 99,94 % peut être atteint à la valeur optimale du débit de solvant au-dessus de laquelle le taux de récupération reste presque constant pour chaque cas de concentration de CO₂ dans le gaz d'alimentation. La séparation des mélanges à faibles concentrations molaires en CO₂ en utilisant le solvant DEPG nécessite un débit de solvant plus important que dans le cas des mélanges à des concentrations élevées en CO₂ (Fig. III.7 (a)). Dans le cas de LI [hmim][TCB] (Fig. III.7 (b)), le débit de solvant est proportionnel à la fraction molaire de CO₂ dans le mélange d'alimentation, il en sort que la récupération de CO₂ à partir d'un gaz d'alimentation plus concentré en CO₂ requiert un débit de solvant élevé.

Pour un taux de récupération de CO₂ supérieur à 99,94 %, le débit de solvant requis pour absorber 1 mole de CO₂ diminue avec l'augmentation de la fraction molaire de CO₂ dans le gaz d'alimentation dans les deux cas de solvant DEPG et [hmim][TCB] (Fig. III.8). Sur la base de la comparaison entre le solvant DEPG et [hmim][TCB], nous avons remarqué que le débit de solvant peut être réduit d'environ 27,5% en utilisant le LI pour un mélange d'alimentation contenant moins de 30% mole en CO₂. Cependant, pour un mélange contenant plus de 40 % mole en CO₂, il est recommandé d'utiliser le DEPG comme solvant. Notamment à 50 % de CO₂ dans le gaz d'alimentation, le débit de solvant DEPG est inférieur à celui de LI d'environ 11 %.

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCEDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Par conséquent, le [hmim][TCB] peut être considéré comme un bon candidat pour la séparation du CO₂ d'un mélange gazeux contenant moins de 30%.

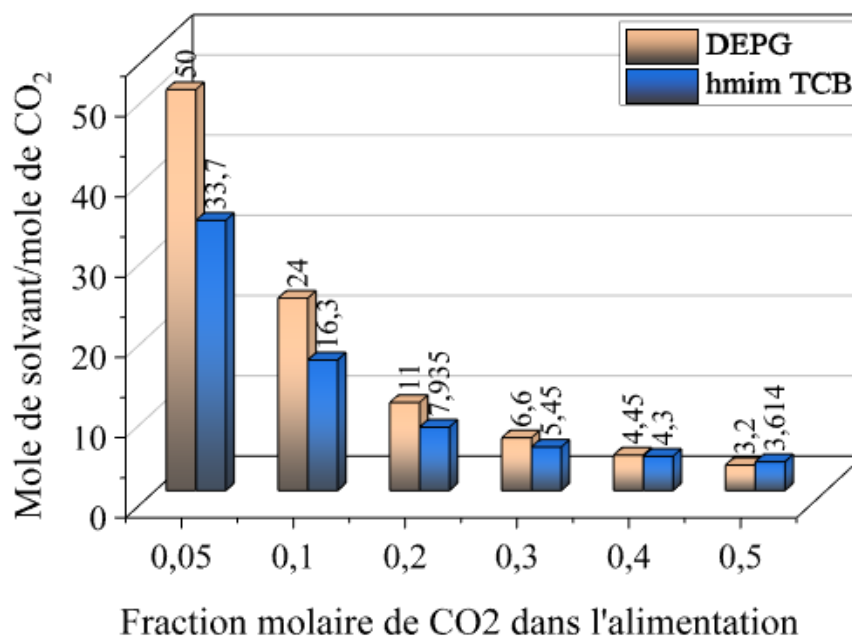


Figure III. 8. Comparaison entre les débits de solvant DEPG et LI [hmim][TCB] nécessaires pour un taux d'absorption de 99,94% en CO₂ à différentes concentrations en CO₂.

Ces résultats peuvent être expliqués par le mécanisme d'interaction entre CO₂-LI étudié par d'autres chercheurs en utilisant la simulation dynamique moléculaire [150], [151]. Babarao et al. [150] ont trouvé qu'il existe une bonne corrélation entre l'énergie d'interaction cation-anion des liquides ioniques et la solubilité du CO₂, impliquant la solubilité élevée du CO₂ dans le 1-éthyl 3-méthylimidazolium tétracyanoborate [emim][B(CN)₄]. De plus, la morphologie du volume libre dans le LI [emim][B(CN)₄] avec différentes concentrations de CO₂ a été discutée. Il a été constaté que le CO₂ a tendance à remplir les petits vides situés dans l'espace inter-ionique à faible concentration, tandis qu'avec l'augmentation de la concentration de CO₂, les petits vides forment de grands vides avec une certaine interconnexion. Des résultats similaires sont également obtenus par Klahn et al. [151] où ils ont analysé la relation entre l'espace inoccupé dans les LIs et les concentrations de saturation en CO₂, il a été constaté que les LIs avec un grand espace inoccupé sont capables d'absorber plus de CO₂. Alors que le grand espace

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCEDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

vide est formé dans les LIs avec de faibles densités d'ions, entraînant ainsi de faibles interactions cation-anion.

Ces résultats obtenus par des simulations de dynamique moléculaire, qui expliquent le mécanisme d'interaction entre le CO₂ et les LIs à l'échelle moléculaire, sont en accord avec nos conclusions selon lesquelles la séparation du CO₂ par les LIs devient plus difficile lorsque la concentration de CO₂ dans le mélange gazeux diminue.

III.8.3. Simulation du système de régénération

III.8.3.1. Procédé de régénération de solvant par balancement de pression (PSA)

Après l'absorption, le solvant riche doit être régénéré afin de le réutiliser à nouveau. Dans un premier temps, cette étape a été réalisée en réduisant la pression dans quatre ballons flash (procédé PSA) tel que présenté dans le procédé classique pour les solvants physiques, en particulier le solvant Selexol dans lequel les ballons flash opèrent à des pressions de 9,3, 4,2, 2,3 et 1 bar à température constante. Pour définir les meilleures pressions de fonctionnement de chaque ballon flash, des essais de simulation ont été réalisés pour récupérer le maximum de CO₂ et régénérer un solvant avec une grande pureté. Cette étude a été réalisée pour le cas d'un gaz d'alimentation contenant 50 % mol. de CO₂ utilisant le DEPG comme solvant.

Trois cas ont été étudiés, dans chaque cas deux pressions de ballon flash ont été fixées en faisant varier la pression de l'autre ; cependant la pression du dernier ballon a été fixée à 1 bar. Les Figs. III.9 et III.10 montrent la quantité de CO₂ récupérée et l'énergie fournie aux ballons flash en fonction de la pression de fonctionnement. Pour les trois cas étudiés, les quantités de CO₂ séparées dans le ballon augmentent lorsque la pression diminue. Les pressions de fonctionnement des ballons séparateur FD₁, FD₂, FD₃ qui permettent d'obtenir une meilleure récupération du CO₂ avec une moindre énergie fournie, peuvent être fixées respectivement à 9,3, 4,2 et 2,3 bars. Les résultats obtenus du procédé PSA sont résumés dans le tableau III.13.

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

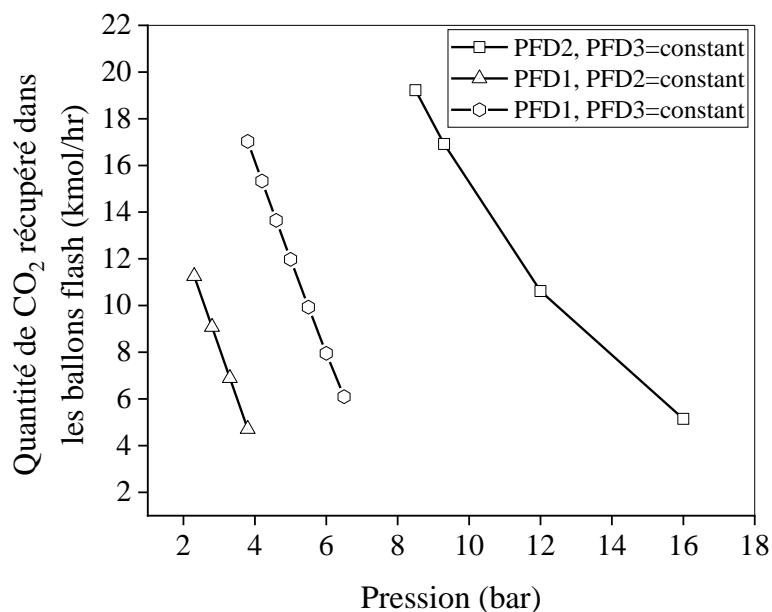


Figure III. 9. Effet de la pression de ballon flash sur les quantités de CO₂ récupérées dans chaque ballon flash.

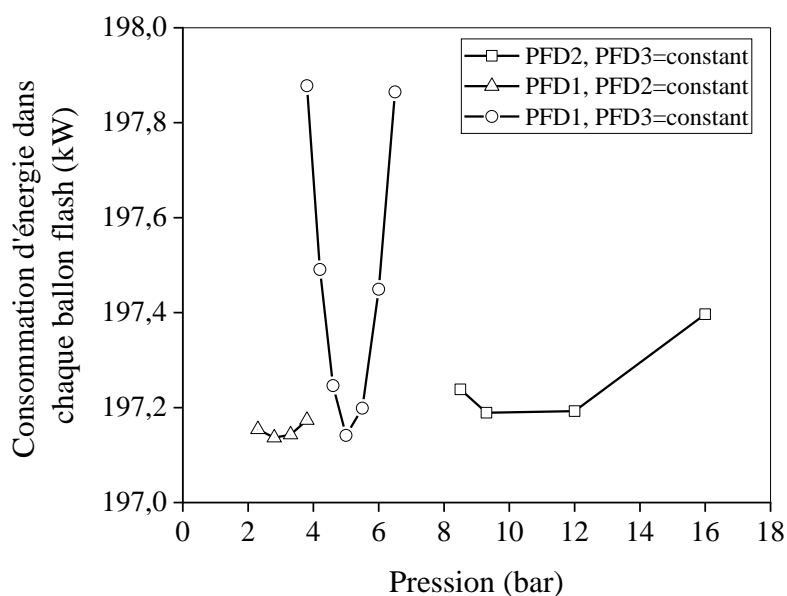


Figure III. 10. Effet de la pression de ballon flash sur les quantités d'énergies nécessaires dans chaque ballon flash.

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Tableau III. 17. Résultats de simulation de l'analyse de sensibilité des pressions du procédé PSA dans le cas d'un gaz équimolaire.

Type de solvant	Pression (bar)				Taux de récupération en CO ₂ (% mol.)	Energie consommée (kW)
	PFD ₁	PFD ₂	PFD ₃	PFD ₄		
DEPG	9,3	4,2	2,3	1	91,47	196,82
[hmim][TCB]					92,41	167,15

Afin d'évaluer les performances du procédé d'absorption utilisant le solvant [hmim][TCB] à différentes concentrations de CO₂ dans le gaz d'alimentation, le système de régénération dans ces cas a également été étudié en utilisant les mêmes paramètres de fonctionnement du procédé PSA. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau III.14.

Tableau III. 18. Résultats de simulation du procédé PSA à différentes concentrations de CO₂ dans le gaz d'alimentation, cas du solvant [hmim][TCB].

Performance	Fraction molaire de CO ₂ dans le mélange gazeux					
	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	0,05
Taux de récupération de CO ₂ (% mol.)	92,41	90,30	86,56	77,71	48,76	22,14
Energie consommée (kW)	167,15	129,45	90,44	46,48	1,91	-14,16

Le taux de récupération de CO₂ et les besoins en énergie augmentent avec la diminution de la fraction molaire de CO₂. Afin de comprendre ce comportement, une étude comparative a été menée pour les fortes et les plus faibles concentrations de CO₂ dans chaque ballon flash, les cas de 50 % mol. et 5 % mol. de CO₂ respectivement, en considérant à la fois le flash isotherme et le flash adiabatique dans chaque cas. La Fig. III.11 représente l'évolution du taux de récupération de CO₂ et la consommation énergétique en fonction de ΔP dans chaque ballon flash pour un flash isotherme pour les cas de 50 % mol. et 5 % mol. de CO₂ dans le gaz d'alimentation. La Fig. III.12 présente l'évolution du taux de récupération du CO₂ et de la

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

variation de température en fonction de la perte de charge dans chaque ballon flash pour un flash adiabatique pour des cas de 50% mol. et 5% mol. de CO₂ dans le gaz d'alimentation.

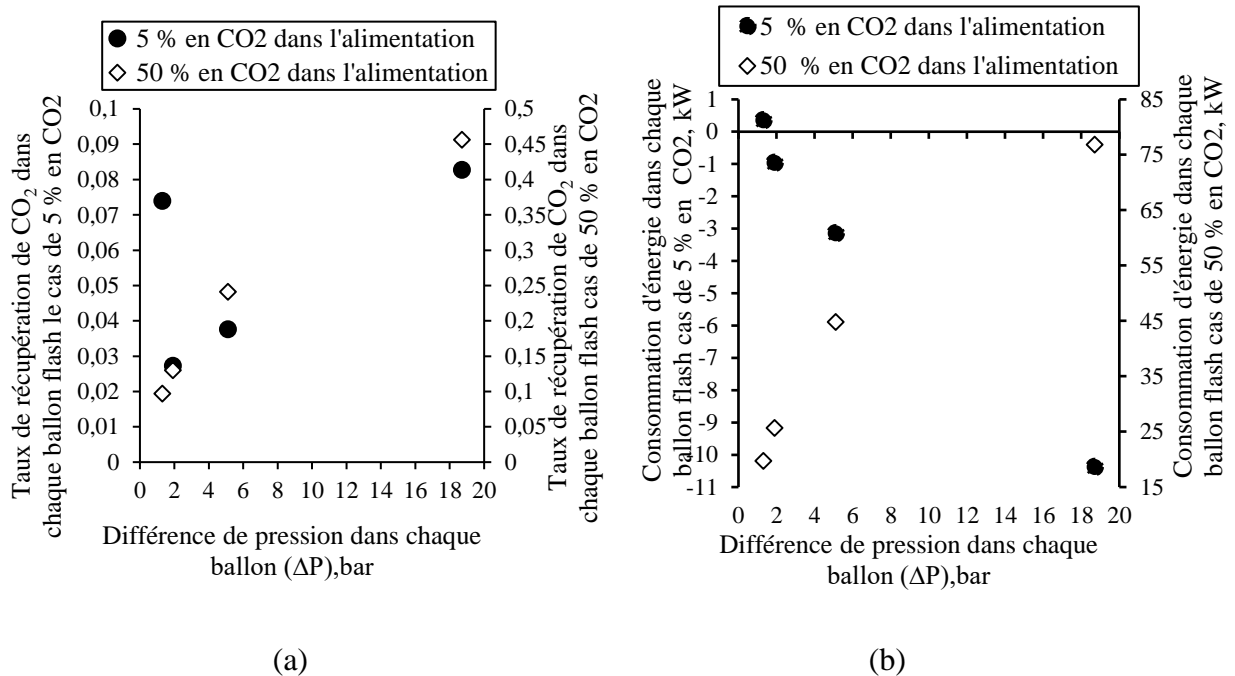


Figure III. 11. Effet de ΔP de chaque ballon sur le taux de récupération de CO₂ (a) et l'énergie consommée (b) pour un flash isotherme à 50 et 5% mol. en CO₂ dans l'alimentation

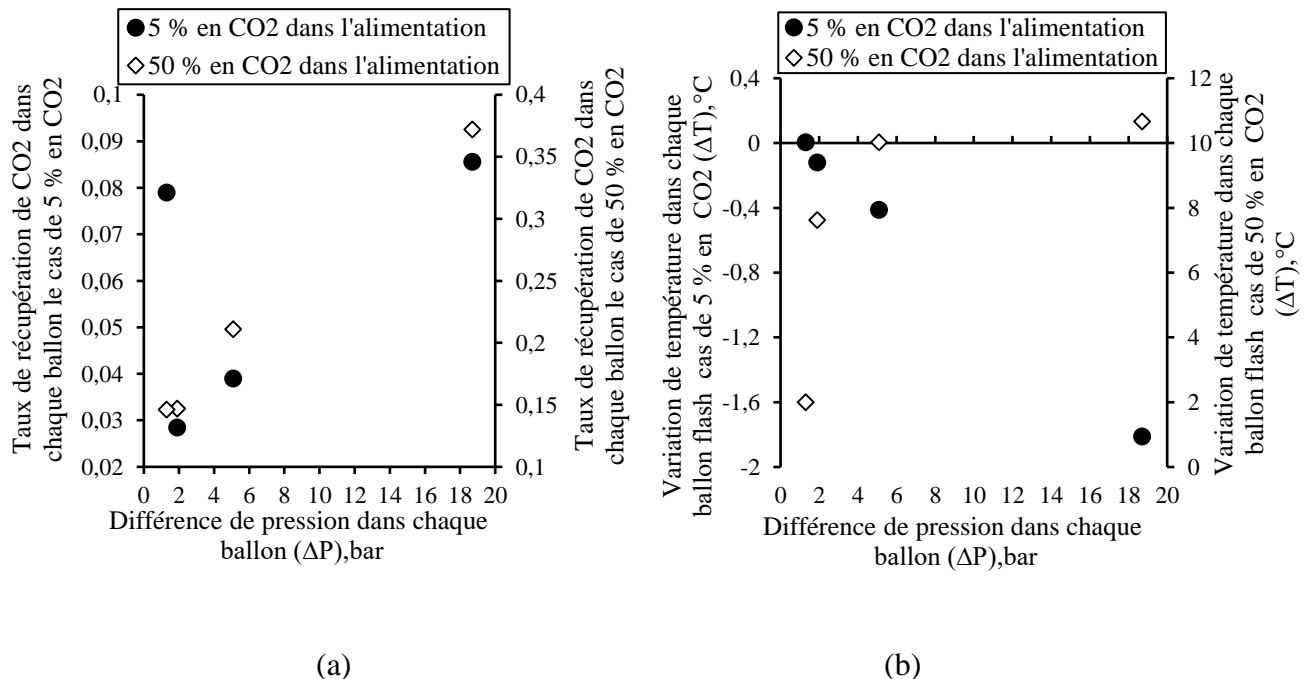


Figure III. 12. Effet de ΔP de chaque ballon flash sur le taux de récupération de CO₂ (a) et la variation de la température (b) pour un flash adiabatique à 50 % mol. et 5 % mol. de CO₂ dans le gaz d'alimentation.

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCEDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Dans le cas d'une concentration élevée de CO₂ dans le gaz d'alimentation, lorsque le solvant est récupéré à température constante, la récupération de CO₂ et l'énergie fournie augmentent avec la chute de pression. La grande quantité de CO₂ est séparée dans le premier ballon flash où la chute de pression est d'environ 18,7 bars avec la consommation d'énergie la plus élevée (Fig. III.11). Pour un flash adiabatique, le même comportement a été observé pour la récupération de CO₂ lorsque la température augmente dans chaque ballon flash (Fig. III.12).

À 5 % molaire de CO₂ dans le mélange gazeux d'alimentation, le taux de récupération de CO₂ est bien inférieur à celui à haute concentration aux mêmes pressions de fonctionnement des ballons flash. Les Figs. III.11 (a) et III.12 (a) montrent que les grandes quantités de CO₂ sont récupérées dans le premier et le dernier ballon flash. Alors que dans le cas du flash isotherme, l'énergie est indiquée avec un signe négatif dans tous les ballons flash (énergie libérée) à l'exception du dernier fonctionnant à la pression atmosphérique, ce qui entraîne une diminution de la température de chaque ballon lors de l'utilisation d'un flash adiabatique.

Ces résultats montrent que l'étape de régénération devient plus difficile aux faibles concentrations en CO₂ en utilisant le procédé PSA.

Par conséquent, d'autres configurations ont été proposées dans cette étude pour augmenter le taux de récupération du CO₂ à de faibles concentrations. Pour cela, le procédé PSA a été modifié en réduisant le nombre des ballons flash en utilisant deux séparateurs à température constante, le premier fonctionnant à 9,3 bars et le deuxième à pression atmosphérique. Dans ce cas, la récupération de CO₂ s'élève à 37,98 % et l'énergie était d'environ -11,19 kW, cela peut être dû à la forte chute de pression dans chaque ballon flash.

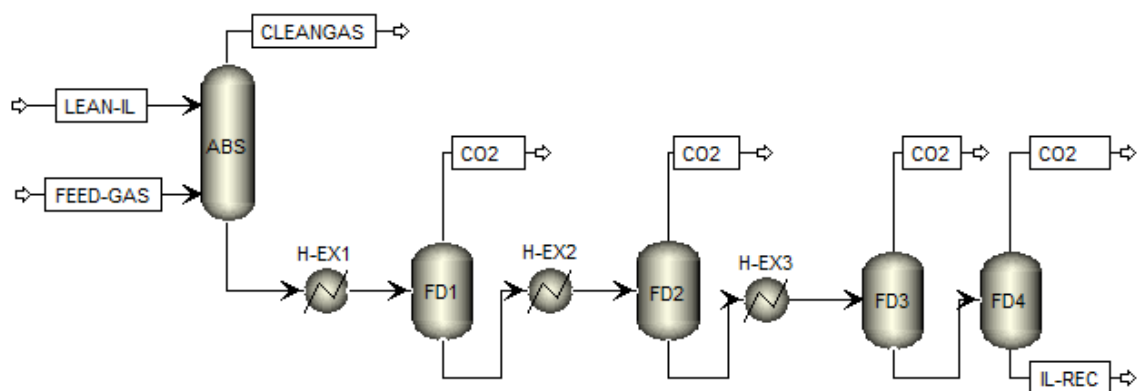
III.8.3.2. Procédé de régénération par balancement de pression et de température (PTSA)

Le procédé PTSA a été étudié pour la séparation du mélange gazeux d'alimentation avec 5 % mol. en CO₂ pour régénérer le LI [hmim][TCB] avec une grande pureté. Pour cela, les échangeurs de chaleur sont ajoutés avant les ballons flash pour fournir de la chaleur. Une série d'expériences de simulation a été réalisée en faisant varier le nombre d'échangeurs de chaleur et de ballons flash. Deux configurations de procédé PTSA ont été proposées dans cette étude. La première configuration consiste à appauvrir le solvant via trois préchauffeurs et quatre ballons flash (Fig. III.13 (a)). Les trois échangeurs de chaleur (H-EX1, H-EX2 et H-EX3)

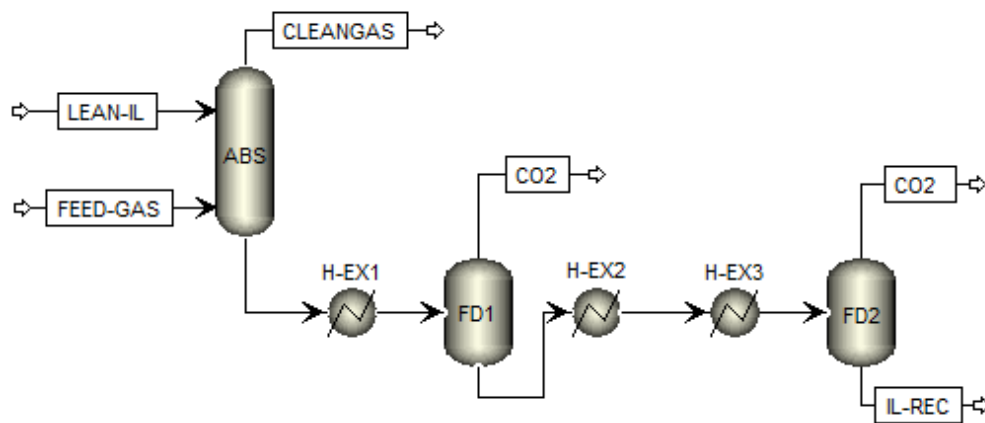
CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

fonctionnent avec une différence de température de 40°C et les ballons flash FD1, FD2, FD3 et FD4 fonctionnent à des pressions de 9,3, 4,2, 2,3 et 1 bar respectivement.

Dans le deuxième procédé PTSA proposé, le solvant riche quittant l'absorbeur entre dans un premier échangeur de chaleur H-EX1 puis envoyé vers le FD1 fonctionnant à 9,3 bar, puis le courant de solvant est encore préchauffé via deux échangeurs de chaleur H-EX2, H-EX3 et envoyé au dernier flash FD2 fonctionnant à 1 bar (Fig. III.13(b)). Les résultats sont présentés dans le tableau III.15.



(a)



(b)

Figure III. 13. Diagrammes de simulation du procédé PTSA.

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Tableau III. 19. Résultats de simulation des procédés PTSA proposés.

Procédé proposé		Paramètres	
Nombre des échangeurs de chaleurs	Nombre de ballons flash	Taux de récupération de CO ₂ (%)	Quantité d'énergie fournie (kW)
3	4	77,16	850,94
3	2	81,16	861,03

Le système de régénération a été amélioré en installant des échangeurs de chaleur avant chaque ballon flash. Pour un mélange d'alimentation contenant 5 % mol. en CO₂, le système de régénération utilisant le procédé PTSA nécessite une quantité d'énergie importante par rapport à celle fournie dans le procédé PSA, car la chute de pression dans le cas du liquide ionique est insuffisante pour séparer le CO₂ lié au solvant.

III.9. Application au procédé industriel de décarbonatation de gaz naturel

Vu la bonne capacité d'absorption de CO₂ par le LI [hmim] [TCB], et surtout la disponibilité des données expérimentales entre ce LI et les hydrocarbures tels que CH₄, C₂H₆ et C₃H₈ qui représente les constituants majoritaires du gaz naturel, la possibilité d'utiliser le LI [hmim] [TCB] pour la séparation de CO₂ à partir du GN a été examiné.

III.9.1. Description du procédé MEA de captage de CO₂ du complexe GL1/Z

Le complexe GL1/Z est conçu pour la liquéfaction de gaz naturel, qui est un procédé de base pour objectif de transport et de commercialisation du maximum de gaz naturel liquéfié (GNL) vers l'étranger en diminuant son volume d'environ 600 fois et cela pour faciliter son transport.

Cependant, la présence du gaz carbonique dans le gaz naturel provoque la corrosion des équipements et tuyauteries ainsi que le givre (solidification) dus à la formation de cristaux de dioxyde de carbone et des hydrates dans les zones de liquéfaction du gaz naturel fonctionnant à des températures très basses. De ce fait, l'opération de décarbonatation est donc indispensable.

Le principe d'élimination du gaz carbonique à une teneur maximale de 90 ppm est mis en œuvre par un procédé d'absorption conduit dans une colonne d'absorption à 27 plateaux. Le GN entre

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCEDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

dans l'absorbeur et circule vers le haut à contre courant par rapport à une solution aqueuse de MEA à 12% massique qui s'écoule vers le bas de la colonne. Le gaz naturel purifié dont la teneur en CO₂ a été réduite à 90 ppm, sort par le sommet de l'absorbeur après son passage à travers deux plateaux destinés au lavage.

La solution de MEA riche en CO₂ quitte l'absorbeur par le fond, subit une détente rapide à 1,9 bars au niveau de la vanne et passe dans le ballon de séparation des hydrocarbures. Dans le ballon la plupart des hydrocarbures dissous sont libérés par vaporisation instantanée (flash). La solution MEA enrichie provenant du ballon de séparation des hydrocarbures est chauffée dans un échangeur avec la solution chaude du MEA pauvre qui provient du fond de régénérateur. La solution MEA riche chauffée à 93°C est introduite en tête d'une colonne de régénération à 21 plateaux. La solution coule vers la section inférieure du régénérateur où la température est maintenue à 118°C par le rebouilleur avec de la vapeur d'eau. La vapeur présente au sommet de régénérateur qui se compose principalement de CO₂ et de vapeur d'eau quitte la colonne à 107°C, puis elle est refroidie à l'eau de mer à 50°C dans le condenseur de tête ; la vapeur ainsi condensée s'accumule dans le ballon de reflux où la partie vapeur constituée essentiellement de CO₂ est rejetée vers l'atmosphère. La solution MEA pauvre provenant du fond du régénérateur est tout d'abord refroidie dans les échangeurs avec la solution MEA riche, puis passe par la pompe de MEA pour augmenter la pression. Elle est ensuite refroidie dans le refroidisseur jusqu'à une température de 38°C par l'eau de mer avant d'être dirigée vers le sommet de l'absorbeur (voir Fig. III.14). Les conditions opératoires de fonctionnement de ce procédé sont résumées dans les tableaux. III.16 et III.17.

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

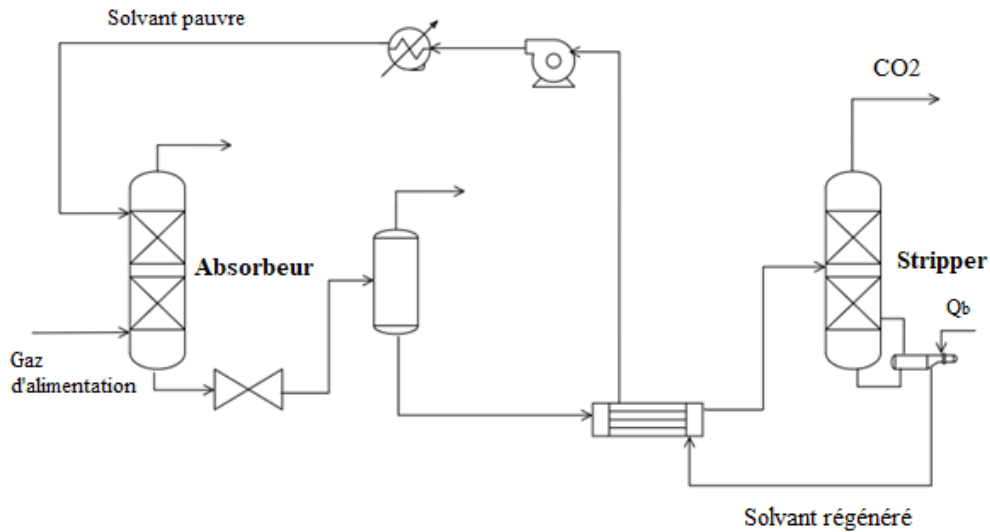


Figure III. 14. Diagramme de procédé MEA de captage de CO₂ du complexe GLI/Z

Tableau III. 20. Spécifications de la colonne d'absorption et la colonne de régénération.

Equipement	Spécification	Valeur
Absorbteur	NET	27
	P_{GN}/P_{MEA} (bar)	43/43,2
	T_{GN}/T_{MEA} (°C)	38
	Débit du GN (kmole/h)	10280
	MEA % mass	12
	Teneur de CO ₂ en tête	90 ppm
Régénérateur	NET	21
	$P_{tête}$ (bar)	1,5
	P_{fond} (bar)	1,7
	$T_{tête}$ (°C)	88
	T_{fond} (°C)	118

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Tableau III. 21. Composition chimique du gaz naturel.

Constituant	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	CO ₂	N ₂	He
Composition molaire (%)	83,722	8,074	1,772	0,246	0,38	0,064	0,072	0,228	5,292	0,15

III.9.2. Etude de faisabilité de substitution de la solution MEA par le liquide ionique [hmim] [TCB] dans l'unité de décarbonatation du GN

Dans le but d'étudier la faisabilité de la séparation de CO₂ à partir du gaz naturel utilisant le solvant [hmim] [TCB], on a proposé de faire une étude comparative entre le procédé industriel utilisant la solution MEA et le procédé à base de liquide ionique en gardant les mêmes conditions de fonctionnement du procédé industriel conventionnel (Fig. III.14). Dans ce cas d'étude le gaz naturel est assimilé à un mélange gazeux contenant que de CO₂, CH₄, C₂H₆ et C₃H₈.

Avant de passer à la simulation du procédé utilisant le liquide ionique, il faut tout d'abord définir les paramètres d'équilibre gaz-liquide entre les constituants du mélange gazeux et le LI. Pour cela, une régression des paramètres d'interactions binaires du modèle thermodynamique NRTL-RK a été faite en se basant sur des données expérimentales de la littérature [152] (voir annexe A2).

Les paramètres d'interaction binaire régressés du modèle NRTL sont présentés dans le tableau III.18. La déviation quadratique moyenne résiduelle entre les valeurs prédites et expérimentales a été calculée à l'aide de l'équation III.6.

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Tableau III. 22. Paramètres de régression du modèle NRTL pour les systèmes CO₂, CH₄, C₂H₆ et C₃H₈ (i) avec le [hmim] [TCB] (j).

Paramètre binaire	CO ₂ - [hmim][TCB]	CH ₄ - [hmim][TCB]	C ₂ H ₆ - [hmim][TCB]	C ₃ H ₈ - [hmim][TCB]
a_{ij}	3,013	1,21	0	0
a_{ji}	1,71	1,41	0	0
b_{ij}	2027,38	-94,29	1716,797	1993,803
b_{ji}	-760,54	353,84	234,729	312,511
α_{ij}	0,3	0,49	0,3	0,3
RRMSE	4,42	38,03	9,705	8,821

La simulation du procédé présenté dans la Fig. III.14 est réalisée en se basant sur les paramètres opératoires présentés dans les tableaux III.16 et III.17. Les résultats de cette étude dans les deux cas de solvant sont montrés dans le tableau III.19.

Tableau III. 23. Comparaison des résultats de simulation du procédé utilisant la MEA avec celui utilisant le liquide ionique.

Équipements	Paramètre	Constituant	MEA	LI [hmim][TCB]
Absorbeur	Taux d'absorption (%)	CO ₂	96,3	96,9
		CH ₄	0,037	12,6
		C ₂ H ₆	0,038	28,9
		C ₃ H ₈	0,027	58,9
	Débit de solvant (kmole/h)			4264,8
Régénération	Pureté de solvant régénéré	Solvant	0,995	1
		CO ₂	0,005	0
		CH ₄	0	0
		C ₂ H ₆	0	0
		C ₃ H ₈	0	0

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Tableau III. 24. Comparaison des résultats de simulation du procédé utilisant le MEA avec celui utilisant le liquide ionique (suite).

Équipements	Paramètre	Constituant	MEA	LI [hmim][TCB]
Régénération	Composition de la vapeur sortante	Solvant	0	0,0017
		H ₂ O	0,463	/
		CO ₂	0,532	0,0623
		CH ₄	4,31E-03	0,0940
		C ₂ H ₆	4,32E-04	0,1630
		C ₃ H ₈	2,59E-04	0,679
	Q _b (MW)		7,5	972,22
	Q _c (MW)		4,5	0
	T _b (K)		115,58	734,234

Dans l'absorbeur, pour séparer la même quantité de CO₂, le liquide ionique a nécessité une quantité de solvant supérieure à celle consommée par la solution MEA de 1,6 fois. En plus, un problème d'entraînement des gaz inertes par le LI a été remarqué lors de l'utilisation du LI comme absorbant. Pour la régénération, le LI peut être récupéré avec une pureté élevée en consommant une quantité d'énergie considérable dans le rebouilleur avec une élévation de la température au fond du régénérateur. Ce qui provoque un risque de dégradation de LI si on dépasse la température de décomposition estimée d'être limitée pour ce type de LI entre 400 et 600 K.

Afin d'améliorer les performances du procédé de séparation de CO₂ avec le LI [hmim][TCB] comme absorbant, on a jugé utile de tester ce procédé avec les paramètres de fonctionnement déjà optimisés dans le cas du solvant DEPG et de ce LI (tableau III.12), tels que la température et la pression, tout en maintenant le même nombre d'étages (27 étages) que celui de la colonne d'absorption du procédé industriel. La Fig. III.15 présente la comparaison des résultats de simulation de la colonne d'absorption pour les différents cas étudiés.

Dans le cas 1, on a choisi les conditions de fonctionnement du procédé conventionnel (pression de 43,2 bars et température de 38°C). Pour le cas 2, on a utilisé les conditions optimales du

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

procédé déjà optimisé dans ce travail (tableau III.12). Dans le cas 3, on a gardé la même température du cas précédent, en augmentant la pression à 43,2 bars.

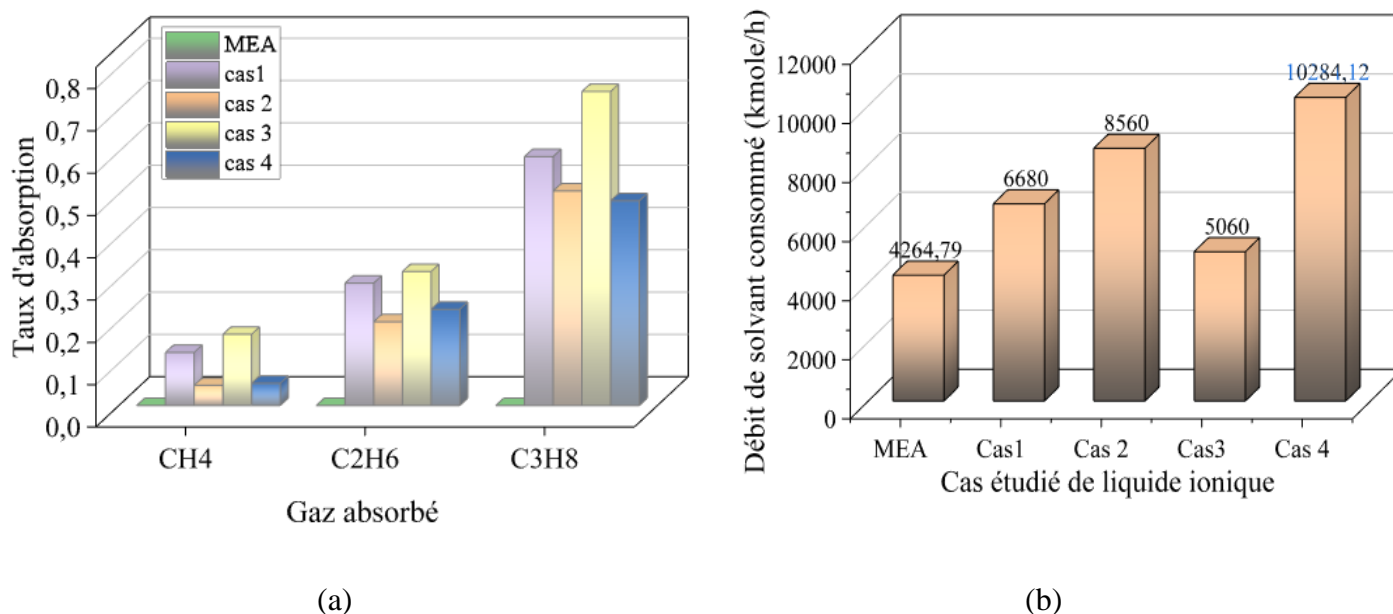


Figure III. 15. Comparaison des résultats de simulation de la colonne d'absorption des différentes configurations ; (a) taux d'absorption des gaz, (b) quantité de solvant nécessaire.

Pour les différents cas étudiés, le LI absorbe toujours une partie des hydrocarbures présents dans le mélange gazeux, avec un taux d'absorption suivant l'ordre CO₂ > C₃H₈ > C₂H₆ > CH₄. Le taux d'absorption de ces gaz varie selon le cas étudié en variant la température et la pression à chaque fois, et en maintenant toujours le même taux d'absorption en CO₂ (voir tableau III.20). A température constante, quand la pression diminue de 43 à 28 bars le taux d'absorption des gaz baisse. Cette réduction devient plus significative à basse température, tandis que le débit de solvant augmente.

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Tableau III. 25. Effet des paramètres opératoires de l'absorbeur sur la qualité du gaz traité dans le cas de traitement du GN utilisant le solvant [hmim] [TCB].

Cas étudié	Conditions opératoires de l'absorbeur		Quantités des gaz perdus (kmole/h)		
	Température (°C)	Pression (bar)	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
Cas 1	38	43,2	1082,632	240,282	482,849
Cas 2	20	28	412,335	164,574	416,258
Cas 3	20	43,2	1451,457	263,165	609,014
Cas 4	38	28	453,701	189,054	397,115

On peut conclure de cette étude que les pertes en gaz inertes (CH₄, C₂H₆ et C₃H₈) peuvent atteindre une valeur minimale à basse température et pression (20°C et 28 bars du cas 2) avec une faible augmentation du débit de LI de 22% par rapport au cas 1 de haute température et pression (38 °C et 43,2 bars). Dans ces conditions, les pertes en CH₄ sont de l'ordre de 4,7% qui reste acceptable d'un point de vue industriel, mais qui ne sont pas négligeables pour le C₂H₆ et C₃H₈ estimées à 20% et 50% respectivement. Néanmoins, ces quantités perdues restent faibles devant le débit total du gaz naturel initial à traiter de 10280 kmole/h.

Le système de régénération dans ce cas a été remplacé par le procédé PTSA déjà prouvé dans le cas de solvant [hmim] [TCB] (Fig. III.12). Les résultats d'étude du système de régénération PTSA sont montrés dans le tableau III.21.

Il paraît que le système de régénération a été amélioré en minimisant le nombre d'équipements et la consommation énergétique pour régénérer le solvant à une pureté élevée. Dans le procédé PTSA on a éliminé la colonne de distillation la plus consommatrice en énergie en la remplaçant par des ballons de séparation et des échangeurs de chaleur qui consomment moins d'énergie sans aucun risque de dégradation et sans perte en solvant.

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Tableau III. 26. Résultats de simulation du procédé PTSA de régénération de solvant dans le cas de traitement du GN utilisant le LI [hmim] [TCB].

Paramètre	Conditions de fonctionnement					Pureté de solvant (%)	Energie fournie (MW)
	H-EX1 (°C)	PFD ₁ (bar)	H-EX2 (°C)	H-EX3 (°C)	PFD ₂ (bar)		
Valeur	80	9,3	120	160	1	99,57	111,39

III.9.3. Evaluation économique du procédé de décarbonatation du GN utilisant la solution MEA et le liquide ionique [hmim] [TCB]

L'étude comparative du procédé de décarbonatation du gaz naturel utilisant un solvant conventionnel avec le procédé développé à base du liquide ionique a montré que :

Dans l'absorbeur, l'utilisation du solvant conventionnel MEA reste mieux que le LI pour le système étudié à cause du problème d'entraînement rencontré lors de l'utilisation du LI et l'augmentation de la quantité de solvant consommé pour l'absorption. Tandis que, l'opération de régénération de LI est plus facile et moins consommatrice en énergie que le solvant conventionnel.

Cependant, pour une application industrielle l'évaluation complète du procédé de captage de CO₂, nécessite une étude technico-économique sur un procédé en boucle fermée (après recyclage du solvant). A cet effet, on a procédé au recyclage du solvant pour les deux cas de solvant MEA et [hmim] [TCB]. Vu que la régénération des solvants est réalisée à basse pression et haute température et l'absorbeur fonctionne à haute pression et basse température, donc il est nécessaire de ramener les solvants aux mêmes conditions de l'absorbeur pour les recycler en ajoutant une pompe et un refroidisseur.

L'évaluation économique du solvant proposé a été réalisée et comparée au solvant MEA pour examiner la viabilité du procédé proposé à l'aide de l'outil d'analyse économique Aspen Process Economic Analyzer (APEA). Dans les évaluations technico-économiques, il est nécessaire de déterminer le coût en capital et le coût des équipements, c'est-à-dire l'investissement total nécessaire pour financer le projet pour une application industrielle, sur la

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

base du coût total annualisé (TAC) (équation III.7) comme fonction objective principale pour une période de récupération de trois ans (payback period), ainsi que le coût total des utilités.

$$TAC = \frac{\text{Capital cost}}{\text{payback period}} + \text{operating cost} \quad (\text{III.7})$$

Dans le tableau III.22, on compare le coût total du procédé utilisant le LI au procédé basé sur le MEA en termes d'économie de TAC, et du coût d'utilité. Le TAC pour le procédé basé sur le LI augmente de 4 fois par rapport au procédé basé sur la MEA pour une application au procédé industrielle de décarbonation du gaz naturel. Ces résultats suggèrent que le procédé basé sur le LI [hmim] [TCB] serait économiquement moins bénéfique, en raison de la consommation élevée en solvant lors de la séparation utilisant ce LI.

Cependant, d'autres paramètres peuvent être pris en considération pour limiter l'utilisation d'un procédé par rapport à l'autre (voir tableau III.22). Par exemple, les LIs en raison de leur pression de vapeur négligeable sont considérés comme non volatils. Cela signifie qu'ils ne se vaporisent pas et donc ne contaminent pas l'atmosphère. Par conséquent, les pertes de solvant sont négligeables. Les amines participent également à diverses parties du procédé d'absorption et produisent des déchets qui peuvent éventuellement corroder l'équipement. Cependant, les LIs ne sont généralement pas corrosifs en raison de leur stabilité thermique et chimique élevées. Les LIs sont normalement dégradés à des températures supérieures à 300 °C et ne provoquent pas la corrosion de l'équipement que s'il y a des impuretés dans les LIs [95].

Tableau III. 27. Résultats obtenus de l'évaluation des deux procédés étudiés. [80], [82], [83]

Propriétés	Procédé avec MEA	Procédé avec [hmim] [TCB]
Energie totale (MW)	17,53	184,44
TAC (M\$)	5,79	24,399
Coût total d'utilité (M\$)	2,37	18,17
Volatilité	Volatilité élevée résulte en des pertes en solvant	Non volatil

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCEDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Tableau III. 28. Résultats obtenus de l'évaluation des deux procédés étudiés. [80], [82], [83] (suite).

Propriétés	Procédé avec MEA	Procédé avec [hmim] [TCB]
Corrosion	Corrosif à cause de la basicité de l'amine	Non corrosif, les LIs sont utilisés comme inhibiteur de corrosion
Toxicité	Légèrement irritant pour la peau, plus dangereux pour les yeux Les amines sont instables, ce qui entraîne la production de matières toxiques dangereuses telles que les nitrosamines, les nitramines et les amides.	La toxicité est souvent mal connue Le risque de pollution de l'air par les LIs est minime en raison de leurs caractéristiques non volatiles.
Flammabilité	Inflammable	Ininflammable

III.10. CONCLUSION

Ce chapitre a pour objectif d'évaluer par simulation la faisabilité du procédé d'absorption de CO₂ utilisant les liquides ioniques comme nouveau type d'absorbant liquide à l'aide du simulateur Aspen Plus. Cela a d'abord été fait en effectuant des simulations du procédé d'absorption de CO₂ à partir d'un gaz d'alimentation supposé être de CH₄ et CO₂ en utilisant le LI [hmim][TCB] comme alternatif au solvant conventionnel Selexol utilisé comme modèle de référence. Ensuite, une étude du cas industriel de décarbonatation de GN utilisant le même LI est faite dans l'objectif de tester la possibilité d'application de LI comme substituant au solvant MEA utilisé dans cette industrie.

CHAPITRE III : ETUDE DE FAISABILITE DU PROCEDE D'ABSORPTION AVEC UN LIQUIDE IONIQUE A BASE DE CYANURE POUR LA CAPTURE DE CO₂ A PARTIR DE MELANGE METHANE – CO₂ : APPLICATION A LA DECARBONATATION DU GAZ NATUREL

Une analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement de la colonne d'absorption de CO₂ des mélanges binaires (CO₂, CH₄) a montré que le débit de solvant est inversement proportionnel à la teneur de CO₂ dans le gaz d'alimentation pour les deux cas de solvant DEPG et [hmim][TCB] afin d'obtenir un taux d'absorption en CO₂ supérieur à 99,9 %.

L'étude de faisabilité de procédé d'absorption de CO₂ utilisant le LI [hmim][TCB] dans l'intervalle de concentration de CO₂ de 1 à 50% a montré l'efficacité du solvant pour des concentration en CO₂ limité entre 20 et 40% et sa facilité de régénération. Toutefois pour des mélanges concentrés à 50% en CO₂ le DEPG est recommandé comme solvant en raison de la faible consommation de solvant comparé au LI. Dans le cas du gaz dilué en CO₂, l'utilisation du LI est avantageuse en termes de faible consommation de solvant mais la régénération nécessite l'apport d'une quantité d'énergie importante.

L'étude de l'application du LI [hmim][TCB], comme absorbant de CO₂ alternative au solvant conventionnel MEA dans le procédé de décarbonatation du gaz naturel du complexe GL1/Z a montré que le LI représente certains inconvénients tels que l'entraînement des hydrocarbures légers présents dans le gaz à séparer, ce qui peut influencer directement sur les performances en réduisant le rendement du gaz traité tout en augmentant le débit de solvant.

**CHAPITRE IV : CONCEPTION ET
ÉVALUATION DU PROCÉDE
D'ABSORPTION DE CO₂ À PARTIR DE
GAZ DE SYNTHÈSE EN UTILISANT DES
LIQUIDES IONIQUES FLUORÉS**

IV.1. Introduction

L'ammoniac est le deuxième plus grand produit chimique mondial, utilisé comme engrais agricole, dans la production alimentaire, matériaux industriels, réfrigérants et additifs. Récemment, l'utilisation de l'ammoniac comme vecteur d'énergie (source d'énergie secondaire) a suscité de nombreux intérêts, en raison de sa densité volumétrique élevée d'hydrogène, de sa faible pression de stockage, de sa grande stabilité pour le stockage à long terme, de sa température d'auto-inflammation élevée, de sa faible pression de condensation, et une densité de gaz inférieure à celle de l'air.

En général, la production d'ammoniac comprend les processus de cycles thermochimiques (Haber-Bosch), électrochimiques et photochimiques actuellement adoptés. L'ammoniac est produite à partir de gaz de synthèse, qui est essentiellement obtenu à partir d'eau, d'air et d'énergie, généralement du gaz naturel. Une étape majeure dans la conversion du gaz naturel en gaz de synthèse est la production simultanée de CO₂ en tant que sous-produit qui doit être capté durant le processus de production d'ammoniac.

Dans le complexe algérien de production d'ammoniac SORFERT, le dioxyde de carbone est capté à partir du gaz de synthèse à l'aide d'une solution aqueuse de méthyl-diéthanolamine activée (aMDEA). Cependant, la perte de solvant due à la forte volatilité des solution amine, leur réactivité et la nature énergivore du processus de régénération, motive des approches alternatives.

Dans ce chapitre, une étude de faisabilité de substitution du solvant aMDEA par des LIs fluorés a été réalisée par simulation sur la section de décarbonatation de l'unité 105 du complexe SORFERT.

IV.2. Objectifs et méthodologie

Depuis de nombreuses années, les solvants amines s'étaient imposés comme étant les solvants les plus largement répandus, les plus efficaces et les plus sélectifs lorsqu'ils s'agissent d'absorber le CO₂ présent dans un mélange gazeux.

Malheureusement au fil du temps et de l'expérience accumulée dans les unités de production, l'utilisation de la solution amine dans les procédés de décarbonatation s'est souvent traduite par

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

l'apparition de sérieux problèmes sur les installations concernées. En effet, il a été constaté que ces problèmes pouvaient avoir des répercussions nuisibles sur le traitement ultérieur du gaz et, par conséquent, le rendement global de l'unité accusait une baisse relativement importante.

Cependant, il est impératif de trouver une alternative aux solvants amines pour réaliser la capture de CO₂ à partir des mélanges gazeux tels que : le gaz de synthèse pour la production d'ammoniac ou le gaz naturel destiné à la liquéfaction.

Le présent chapitre vise à étudier la faisabilité de procédé d'absorption de CO₂ à partir d'un mélange gazeux assimilé au gaz de synthèse destiné à la synthèse d'ammoniac, en substituant les solvants conventionnels tel que le MDEA par des éco-solvants qui sont des liquides ioniques comme le [EOMmim][Tf₂N] et le [hmim][eFAP].

Ces deux liquides ioniques ont été choisis dans cette partie de travail à la base d'une revue de littérature dont il a été montré que les LIs contenant des anions fluorés représentent des solubilités de CO₂ plus élevées que les LIs non fluorés [153], [154]. De plus, l'insertion du groupe hydroxyle améliore la solubilité du CO₂ par rapport aux LIs à base d'imidazolium non fonctionnalisés contenant les mêmes anions [155], [156].

Afin d'étudier la faisabilité de la séparation du CO₂ à partir d'un mélange gazeux représentant un système modèle du gaz de synthèse en utilisant des LIs comme solvant, on a procédé de la manière suivante :

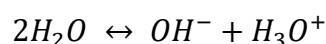
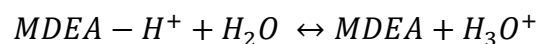
- Après avoir passé à travers une revue de littérature des travaux de recherche réalisés sur la solubilité de CO₂ et des mélanges gazeux dans différents LIs, on a pu sélectionner deux LIs [EOMmim][Tf₂N] et [hmim][eFAP] qui solubilisent au mieux le CO₂ et qui pourront remplacer favorablement les solvants conventionnels tel que l'aMDEA.
- La simulation du procédé nécessite tout d'abord de définir les solvants choisis et les ajouter dans la base de données de l'outil de calcul. Pour cela, il est indispensable de fournir toutes les données nécessaires sur ces substances afin de les caractériser.
- En premier lieu, on a procédé au calcul des propriétés physico-chimiques dépendantes et indépendantes de la température des deux LIs en utilisant des corrélations spécifiques à chaque propriété, dont leurs constantes ont été déterminées par régression des données expérimentales fournies dans la littérature.

- Par la suite, le choix du modèle thermodynamique approprié pour chaque cas d'étude doit être fait et les paramètres d'interaction binaires de chaque modèle doivent être déterminés afin de pouvoir représenter le comportement thermodynamique des gaz dans le solvant choisi.
- Une fois tous les constituants sont spécifiés dans la base de données de simulateur et le modèle avec ses paramètres est défini pour chaque cas de solvant, la validation du modèle de procédé d'absorption pourra être réalisée par simulation sous Aspen plus V.10.
- Une étude de sensibilité des paramètres de fonctionnement des équipements est réalisée en effectuant des essais de calcul par simulation sur un système modèle afin de déterminer les conditions optimales de fonctionnement pour chaque cas de solvant, en vue de choisir le meilleur solvant pour la séparation de CO₂ du mélange gazeux étudié.
- Après sélection du meilleur solvant de type liquide ionique à partir du système modèle, une étude comparative entre le procédé industriel conventionnel et les configurations de procédés proposées lors de l'utilisation des LIs est menée afin de déterminer le procédé le plus performant pour le traitement du gaz de synthèse par procédé d'absorption, à la base du cas design du procédé industriel, ainsi que pour définir les limites de faisabilité de procédé en présence du LI.
- Enfin, une évaluation économique des procédés a été faite afin de choisir le meilleur procédé qui pourra être plus durable et rentable pour une application à l'échelle industrielle.

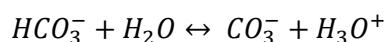
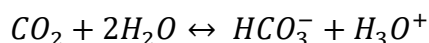
IV.3. Présentation et calcul des propriétés physico-chimiques des solvants conventionnels et liquides ioniques

IV.3.1. Présentation du solvant conventionnel MDEA

La MDEA est un liquide visqueux, jaune clair avec un point d'ébullition de 246°C à 248°C. Elle a reçu une attention considérable au cours des dernières années car il s'agit d'un solvant prometteur utile pour plusieurs applications différentes actuelles et futures. Comme les autres amines, la MDEA est un solvant chimique aqueux qui réagit avec le CO₂ selon le système général de réaction électrolytique suivant [157], [158] :



CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES



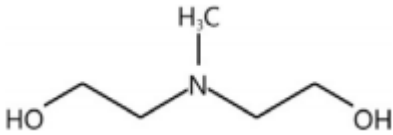
Les amines tertiaires comme la MDEA sont moins sujettes à la corrosion et aux dégradations. Leur faible réactivité peut être compensée par l'ajout d'une faible quantité d'activateurs, ou d'amines primaires (5 à 10%). Ces solvants additivés, tel que la MDEA activée, sont commercialisés sous les appellations aMDEA, UCARSOL et GAS/SPEC développés respectivement par BASF, Union Carbide et Dow Chemical.

La vitesse de réaction globale peut être lente, ce qui augmente les besoins énergétiques. Cependant, contrairement au MEA et au DGA, le MDEA est avantageux car il ne forme aucun composé carbamate (R₂NCO₂-R) et sa chaleur de régénération est faible [159].

Un activateur avec une vitesse de réaction très élevée avec le CO₂ appelé pipérazine (PZ) est ajouté à la MDEA aqueuse avec des proportions typiques. Ce solvant mixte est appelé MDEA activé ou a-MDEA. Le PZ agit comme un activateur de la MDEA lorsqu'il réagit avec le CO₂, tandis que l'a-MDEA conserve les mérites originaux de la MDEA d'être chimiquement stable et de nécessiter une faible chaleur de régénération [160], [161]. Par conséquent, le solvant amine mixte de MDEA et de PZ est devenu l'un des solvants les plus prometteurs pour les procédés de capture de CO₂.

La molécule MDEA est déjà intégrée au niveau de la base de données du simulateur Aspen plus, ses propriétés critiques et physico-chimiques sont présentées dans le tableau IV.1.

Tableau IV. 1. Principales propriétés indépendantes de la température du solvant organique MDEA [162], [163].

Propriétés	Valeurs
Formule chimique	CH ₃ N(C ₂ H ₄ OH) ₂
Structure	
Nom chimique	Méthyl DiEthanolAmine

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

Tableau IV. 2. Principales propriétés indépendantes de la température du solvant organique MDEA [162], [163] (suite).

Propriétés	Valeurs
Poids moléculaire (kg/kmole)	119,164
Pression de vapeur à 20°C, (Pa)	1
Point de fusion (°C)	-21,3
Densité à 20 °C (kg/m ³)	1040 à 1050
Propriétés critiques	
Tb (K)	520,7
Tc (K)	741,9
Pc (bar)	41,6
Vc (cm ³ /mole)	379
Zc	0,628
Ω	0,256

IV.3.2. Calcul thermodynamique des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques [hmim][eFAP] et [EOMmim][NTf₂]

IV.3.2.1. Propriétés physico-chimiques indépendantes de la température

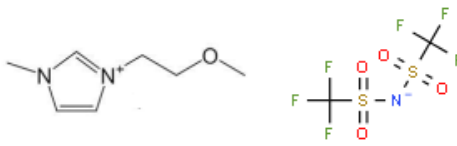
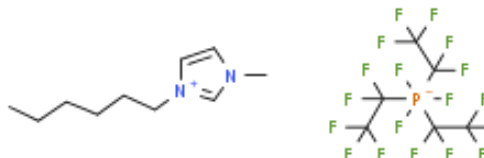
Dans ce chapitre, le procédé d'absorption du CO₂ à partir du gaz de synthèse du complexe SORFERT utilisant des liquides ioniques fluorés, le 1-méthoxyéthyl-3-méthylimidazolium bis (trifluoro méthylsulfonyl) imide ([EOMmim][Tf₂N]) et le 1-hexyl-3-méthylimidazolium Tris (pentafluoroéthyl) trifluorophosphate ([hmim][eFAP]), en tant que solvants physiques alternatifs au solvant organique aMDEA a été étudié. Le simulateur Aspen Plus V.10 a été utilisé pour effectuer la modélisation thermodynamique et les simulations du procédé d'absorption du CO₂. Au début, les LIs utilisés dans cette étude ont été ajoutés en tant que composants définis par l'utilisateur dans Aspen Plus car ces espèces ne sont pas disponibles dans la base de données du simulateur, selon une méthodologie décrite en détail dans le chapitre III.

En résumé, les propriétés critiques des LIs ont été estimées à l'aide d'une méthode de contribution de groupe basée sur le modèle modifié de Lydersen-Joback-Reid [164]. Les

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

valeurs calculées de ces propriétés ont été répertoriées dans le tableau IV.2, avec les propriétés indépendantes de la température des LIs purs.

Tableau IV. 3. Propriétés indépendantes de la température des liquides ioniques [hmim][eFAP] et [EOMmim][Tf₂N].

Propriétés	Valeurs et unités	
Nom chimique	1-methoxyethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide	1-hexyl-3methylimidazolium Tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate
Abréviation	[EOMmim][Tf ₂ N]	[hmim][eFAP]
Structure		
Poids moléculaire (g/mole)	421,34	612,29
Température de décomposition	/	603,15K
Propriétés critiques	Tb=861,98K Tc=1285,162 K Pc=29,052bar Vc=948,63 cm ³ /mol ω=0,265 Zc=0,258	Tb=709,48K Tc=861,54 K Pc=8,875bar Vc=1385,04 cm ³ /mol ω=0,906 Zc=0,171

IV.3.2.2. Propriétés dépendantes de la température

Les propriétés dépendantes de la température, y compris la densité, la viscosité, la tension superficielle et la capacité calorifique des LIs ont été prédites et comparées aux données expérimentales de la littérature pour les LIs [hmim][eFAP] et [EOMmim][Tf₂N] [165]–[170].

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHÈSE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

La propriété de capacité calorifique du gaz idéal a été estimée avec le modèle étendu de Joback [171].

Les propriétés scalaires telles que les propriétés critiques répertoriées dans le tableau IV.2 ont été ajoutées dans la base de données Aspen plus en tant que propriétés indépendantes de la température. Les coefficients des propriétés dépendantes de la température des deux liquides ioniques qui ont été régressés à l'aide du logiciel de simulation Aspen Plus, sont répertoriés dans le tableau IV.3.

Comme le montrent les Figs IV.1 et IV.2, pour chaque propriétés les courbes tracées à partir des données expérimentales se superposent avec celle utilisant les paramètres régressés. Cela signifie que les propriétés dépendantes de la température estimées dans Aspen Plus sont en bon accord avec données expérimentales extraites de la littérature [165]–[170].

Tableau IV. 4. Propriétés dépendantes de la température des liquides ioniques avec leurs paramètres de régression.

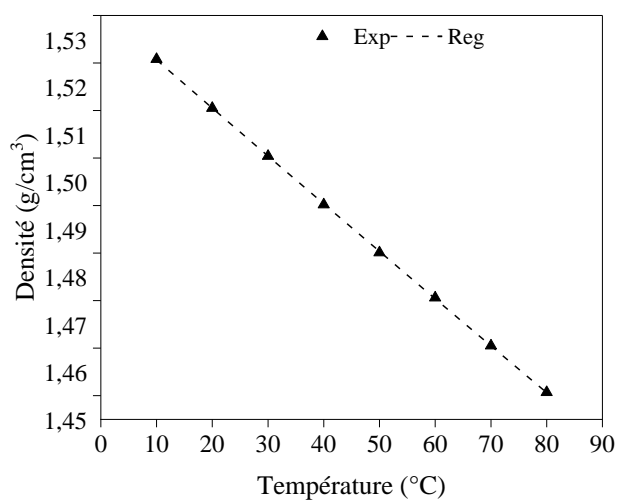
Propriétés et unités	Nom du modèle sous Aspen	Constantes	
		[hmim] [eFAP]	[EOMmim] [NTf ₂]
Densité (mol/cm ³)	DNLDIP	C ₁ =0,000577 C ₂ =0,434 C ₃ =861,545 C ₄ =0,604 C ₆ =20 C ₇ =70	C ₁ =0,000572 C ₂ =0,363 C ₃ =1285,162 C ₄ =0,8087 C ₆ =10 C ₇ =80
Viscosité (cP)	MULAND	C ₁ =-149,385 C ₂ =10348,659 C ₃ =19,699 C ₄ =20 C ₅ =70	C ₁ =-173,673 C ₂ =11252,745 C ₃ =24,533 C ₄ =10 C ₅ =80
Tension superficielle (dyne/cm)	SIGDIP		C ₁ =70,809 C ₂ =1,612 C ₃ =14,3107 C ₄ =-55,1 C ₅ =51,6 C ₆ =10 C ₇ =80

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHÈSE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

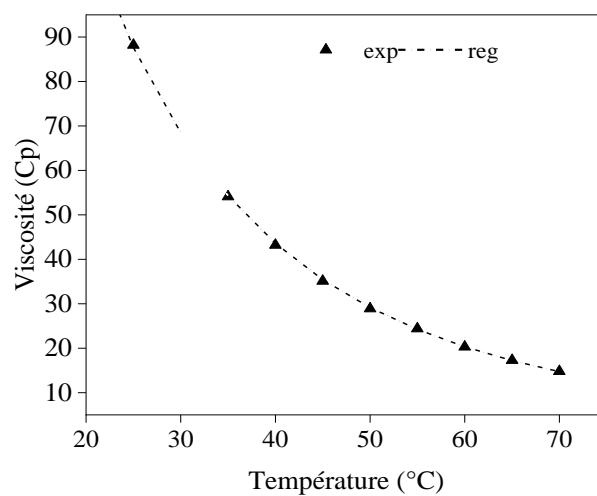
Tableau IV. 5. Propriétés dépendantes de la température des liquides ioniques avec leurs paramètres de régression (suite).

Propriétés et unités	Nom du modèle sous Aspen	Constantes	
		[hmim] [eFAP]	[EOMmim] [NTf ₂]
Tension superficielle (dyne/cm)	SIGPO	C ₁ =33,088 C ₂ =-0,0581 C ₃ =0,000362 C ₄ =-1,24E-06 C ₅ =-1,87E-07 C ₆ =1,93E-09	
Chaleur spécifique du gaz (cal/mol.K)	CPIG	C ₁ =123,978 C ₂ =0,395 C ₃ =-0,000236 C ₇ =20 C ₈ =70 C ₉ =7,943 C ₁₀ =0,00508 C ₁₁ =1,5	C ₁ =120,454 C ₂ =0,208 C ₃ =0,000205 C ₇ =20 C ₈ =70 C ₉ =7,943 C ₁₀ =0,00508 C ₁₁ =1,5
Pression de vapeur (bar)	PLXANT	C ₁ =110,528 C ₂ =-17413,61 C ₅ =-13,123 C ₆ =1,37E-18 C ₇ =6 C ₈ =436,33 C ₉ =588,394	C ₁ =47,081 C ₂ =-13055,69 C ₅ =-4,726 C ₆ =6,26E-20 C ₇ =6 C ₈ =588,83 C ₉ =1012,012

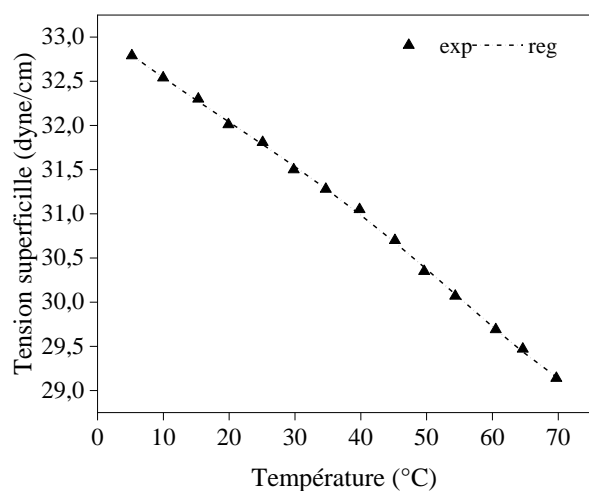
CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES



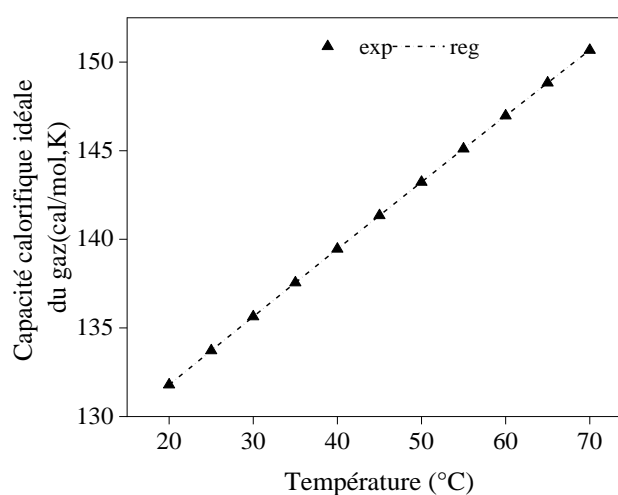
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure IV. 1. Comparaison des propriétés dépendantes de la température du LI [hmim][eFAP], expérimentales et régressées en utilisant Aspen Plus ; (a) densité liquide (b) viscosité liquide (c) tension superficielle (d) capacité thermique du gaz idéal

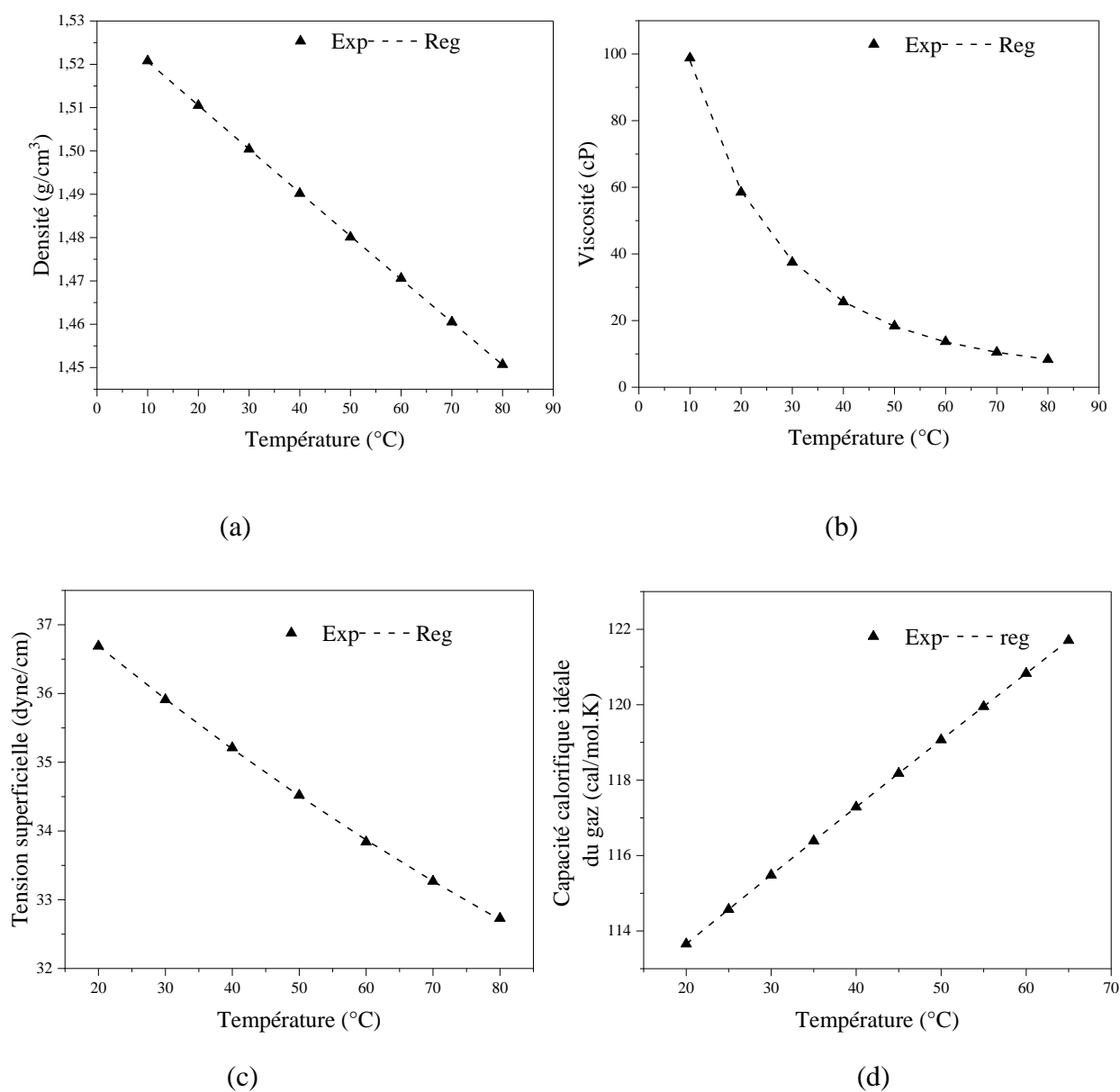


Figure IV. 2. Comparaison des propriétés dépendantes de la température du LI [C3OM-MIM][NTf₂], expérimentales et régressées en utilisant Aspen Plus ; (a) densité liquide (b) viscosité liquide (c) tension superficielle (d) capacité thermique du gaz idéal

IV.4. Calculs des équilibres thermodynamiques gaz-liquide

La séparation du CO₂ d'un mélange gazeux contenant de CO₂, N₂ et/ou H₂ a été étudiée par simulation à l'aide du simulateur Aspen Plus V10. Les propriétés physico-chimiques et l'équilibre entre phases de CO₂ et N₂ avec les LI [hmim][eFAP] et [omim][NTf₂] ont été modélisés par le modèle NRTL. Les propriétés des composants purs et les propriétés

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHÈSE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

dépendantes de la température des LIs étudiés sont brièvement présentées dans les tableaux IV.1 et IV.2 avec les noms des modèles d'Aspen Physical Property correspondants à chaque propriété.

L'équilibre gaz-liquide (GLE) de CO₂, N₂ et/ou H₂ en présence des solvants [hmim][eFAP] et ([EOMmim][Tf₂N]) a été modélisé avec le modèle thermodynamique de coefficient d'activité NRTL en utilisant les données expérimentales fournies de la littérature [112], [166], [170] pour la régression des paramètres d'interaction binaires du modèle NRTL à l'aide d'Aspen Plus (voir annexe A2). La fonction à minimiser dans ce cas est indiquée dans les équations (IV.1) et (IV.2), et les résultats de la régression des paramètres d'interaction binaires sont présentés dans le tableau IV.4.

Pour la simulation du procédé conventionnel utilisant la solution aqueuse aMDEA, l'équilibre de phase a été modélisé en comparant deux modèles thermodynamiques, le modèle gaz acide simulé à l'aide d'Aspen hysys et le modèle ELECNRTL simulé sur Aspen plus, sachant que ces deux méthodes de propriétés ont été couramment les plus adoptées pour simuler le procédé de lavage de CO₂ avec les amines tel que la MDEA. Les résultats de simulation ont été comparés avec les données de design.

$$RRMSE = \sqrt{\frac{\text{weighted sum of squares}}{K-n}} \quad (IV.1)$$

$$\text{weighted sum of squares} = \sum_{l=1}^g \omega_l \left[\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m \left(\frac{Z_{ij} - ZM_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \right] \quad (IV.2)$$

Où Z et ZM sont respectivement les valeurs calculées et expérimentales, σ est l'écart type ; ω est le facteur de pondération pour un groupe de données ; i, j et l indiquent respectivement le numéro du point de données, la variable expérimentale pour un point de données (température, pression et fraction molaire) et le numéro du groupe de données dans le cas de la régression. K et n sont le nombre total de points de données en tout et le nombre total de paramètres.

D'après le tableau IV.4, les paramètres régressés sont en bon accord avec les données expérimentales puisque l'erreur est toujours inférieure à 10 %.

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

Tableau IV. 6. Paramètres de régression du modèle NRTL pour les systèmes CO₂ et N₂ (i) avec [hmim] [eFAP] et [eommim][NTf₂] (j).

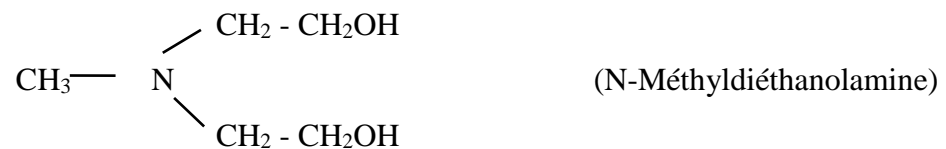
Paramètres binaires	CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂
	[hmim] [eFAP]		[eommim] [NTf ₂]	
a _{ij}	-6,173	0,907	4,860	-0,708
a _{ji}	-2,776	-1,542	-5,676	-0,28
b _{ij}	2887,76	0	-1404,23	-116,66
b _{ji}	125,78	0	1436,99	379,083
α _{ij}	0,3	0,3	0,3	0,3
RRMSE	1,816	10,93	0,858	4,976

IV.5. Conception du procédé de captage de CO₂ à partir du gaz de synthèse

IV.5.1. Description du procédé conventionnel aMDEA du complexe SORFERT

Le CO₂ est extrait du gaz de conversion par un lavage à l'aMDEA activée de BASF/(Oase).

Le solvant utilisé est une solution d'amine aqueuse associée à un activateur et le composant actif est la MDEA. La formule chimique est la suivante :



Le solvant (aMDEA) réutilisable est employé pour absorber le CO₂ (solvant riche) qui sera régénéré à deux niveaux (solvant pauvre et semi pauvre) pour en extraire le CO₂. L'absorption s'effectue à haute pression et basse température et la régénération par détente (Flash) pour stripper le maximum du CO₂, et assurer ainsi une décarbonatation efficace.

Le gaz s'écoule à travers l'absorbeur 105C001 de bas en haut à contre-courant avec le solvant de lavage. La majorité du dioxyde de carbone est absorbée par le solvant à base de MDEA dans la partie inférieure de l'absorbeur, alors que l'extraction supplémentaire du dioxyde de carbone jusqu'à obtention de la valeur résiduelle spécifiée de 500 ppm en volume de CO₂ est réalisée dans la partie supérieure de l'absorbeur 105C001. Les gouttelettes de solvant éventuellement entraînées dans le gaz sont retenues par deux plateaux de transfert vers lesquels l'eau

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

d'alimentation chaudière est admise, et par un dévésiculateur installé dans la partie supérieure de l'absorbeur 105C001.

La régénération du solvant riche à base de MDEA est effectuée en deux étapes. Le solvant enrichi en CO₂ est acheminé à partir de la partie inférieure de l'absorbeur via la turbine hydraulique vers la cuve de détente HP, où il est dilaté à environ 6,6 bars absolus. Pendant ce processus, les gaz inertes dissous (H₂, N₂, CH₄ et CO) sont principalement libérés.

Pendant la deuxième étape, le solvant à base de MDEA détendu est dilaté à environ 1,6 bars absolus dans le ballon de détente BP 105C003. Dans ce ballon de détente BP, le solvant à base de MDEA est réchauffé à contre-courant avec le gaz ou la vapeur de tête produits par le décomposeur 105C004. Environ la moitié du CO₂ est expulsée pendant ce processus.

Après avoir quitté la partie inférieure du ballon de détente BP, le solvant semi-régénéré, qui a par conséquent déjà subi une régénération, est partagé en deux flux. Sans procéder à un refroidissement supplémentaire, le flux partiel principal, soit environ 82 %, est acheminé vers la partie centrale de l'absorbeur 105C001 à une température d'environ 75 °C au moyen de la pompe de solvant semi-régénéré 105P001A/B. La pompe 105P001A est couplée à la turbine hydraulique 105MT01 et à un moteur électrique. La pompe 105P001B est simplement entraînée par un moteur électrique.

Le flux partiel restant, soit environ 18 %, est acheminé au moyen des pompes d'alimentation de décomposeur 105P002A/B via l'échangeur de chaleur du solvant régénéré / semi-régénéré 105E005 et, après préchauffage à environ 94 °C, vers la tête du décomposeur 105C004.

Dans le décomposeur, le solvant semi-régénéré est décomposé à contre-courant par de la vapeur qui est générée dans le rebouilleur 105E002. La majorité du CO₂ est extrait de cette manière du solvant.

Le solvant régénéré à base de MDEA quitte la partie inférieure du strippeur à environ 119 °C via un filtre 105F008 A ou B et est refroidi à environ 85 °C dans l'échangeur de chaleur du solvant régénéré/riche 105E005. Par la suite, le solvant régénéré à base de MDEA est refroidi à 50°C dans le refroidisseur de solvant 105E003 et acheminé au moyen de la pompe de solvant régénéré 105P003A/B vers la tête de l'absorbeur 105C001.

Les flux de solvant à base de MDEA régénéré et semi-régénéré vers l'absorbeur sont distribués de façon homogène, au moyen de plateaux de distribution, sur toute la section. Le schéma de ce procédé est représenté dans la Fig. IV.3, et les conditions de fonctionnement de chaque

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHÈSE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

équipement du procédé sont répertoriés dans le tableau IV.5. Le schéma détaillé du procédé industriel est représenté en annexe A3.

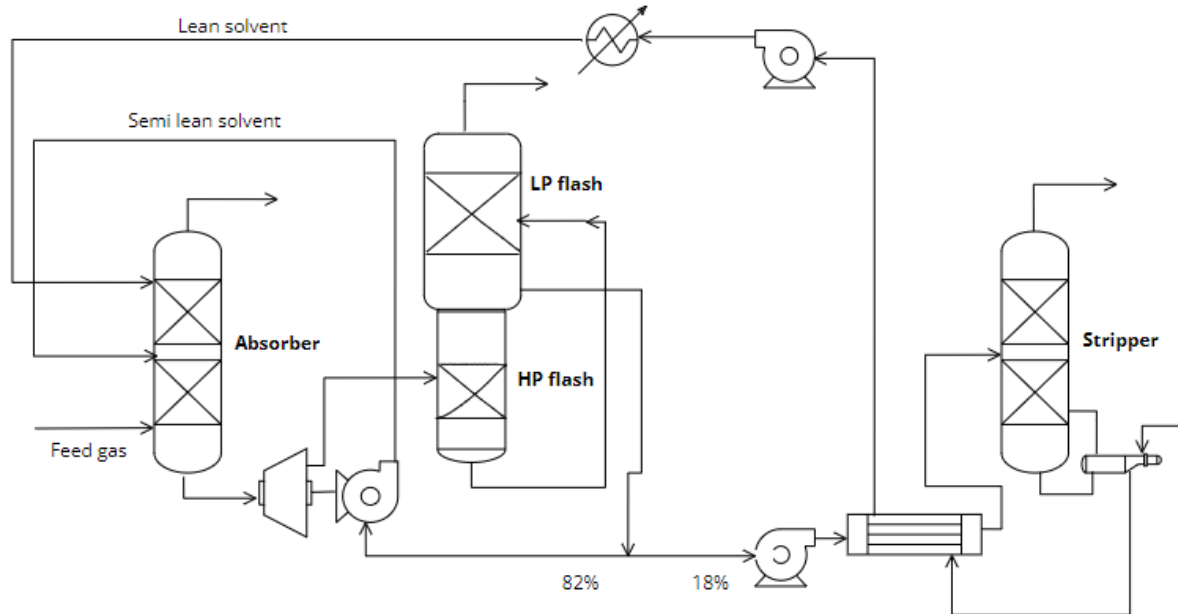


Figure IV. 3. Procédé de captage de CO₂ à partir du gaz de synthèse utilisé dans le complexe SORFERT.

Tableau IV. 7. Spécifications de base des unités opératoires du procédé aMDEA.

Equipements	Spécifications	Valeurs
Absorbeur	Nombre d'étages théoriques	20
	Gaz d'alimentation	
	Température (°C)	70
	Pression (bar)	35,8
	Débit molaire (kmole/h)	14301,6
	Composition (% mol.)	
	CH ₄	0,53
	CO ₂	17,91
	CO	0,33
	Ar	0,25
H ₂	59,87	
N ₂	21,11	
	Pression du solvant pauvre (bar)	35,2

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

Tableau IV. 8. *Spécifications de base des unités opératoires du procédé aMDEA (suite).*

Equipements	Spécifications	Valeurs
HP flash	Type de flash Pression (bar)	Adiabatique 6,6
LP flash	Type de flash Pression (bar)	Adiabatique 1,4
Stripper	Nombre d'étages théoriques	10
	Type du condenseur	Partiel /non
	Pression de tête (bar)	1,7
	Pression du fond (bar)	1,8

IV.5.2. Sélection des liquides ioniques fluorés alternatifs au solvant amine pour la capture de CO₂ à partir de gaz de synthèse

a. Simulation du procédé conventionnel à base du solvant aMDEA

Dans un premier temps, le procédé d'absorption utilisant l'aMDEA a été simulé sur la base des paramètres de fonctionnement présentés précédemment dans le tableau IV.5 en tant que modèle de référence afin de le comparer avec le procédé basé sur les LIs.

Deux modèles thermodynamiques ont été comparés dans cette étape pour la simulation du procédé conventionnel utilisant la solution aqueuse aMDEA, le modèle gaz acide simulé sur Aspen Hysys et le modèle ELECNRTL simulé sur Aspen plus. Ces deux modèles ont été choisis car ils sont les plus adoptés pour simuler le procédé de lavage de CO₂ avec les amines tel que MDEA [172]. Les résultats de simulation de la colonne d'absorption qui est l'équipement clé, ont été comparés avec les données de design présentés dans le tableau IV.6 afin de tester la précision de chaque modèle.

A partir des résultats du tableau IV.6, les deux modèles thermodynamiques testés dans cette partie, gaz acide et ELECNRTL, peuvent être appliqués avec succès pour simuler le procédé industriel de captage de CO₂ à partir du gaz de synthèse. Dans le reste du travail de ce chapitre, le modèle gaz acide a été utilisé pour la simulation du procédé à base du solvant aMDEA.

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

Tableau IV. 9. Résultats de simulation de l'absorbeur avec les données de design en utilisant les deux modèles thermodynamiques acide gaz et ELECNRTL.

Paramètres	Données de design	Modèle gaz acide	Modèle ELECNRTL
Fraction molaire de CO ₂ dans le gaz sortant	<0,0005	102,24E-6	14,312E-06
Fraction molaire de N ₂ dans le gaz sortant	0,2574	0,2569	0,2587
Fraction molaire de H ₂ dans le gaz sortant	0,7286	0,727	0,7336
Taux d'absorption de CO ₂	/	0,9995	0,9999
Température du gaz sortant	50	50,252	49,985
Température du solvant riche	84	89,144	85,303

b. Simulation du procédé utilisant des liquides ioniques

La simulation du procédé d'absorption du CO₂ a d'abord été effectuée pour un système de gaz contenant de CO₂ et N₂, représentant un modèle de gaz de synthèse pour l'industrie de production d'ammoniac algérienne SORFERT, afin d'évaluer la performance des LIs pour remplacer les solvants conventionnels. Par conséquent, une étude comparative de deux types de liquides ioniques fluorés avec le solvant conventionnel aMDEA a été menée en se basant sur le schéma de procédé présenté dans la Fig. IV.3. La simulation de procédé d'absorption a été réalisée pour séparer un gaz d'alimentation de 100 kmole/h contenant du CO₂ et du N₂ afin de réduire la teneur en moles de CO₂ dans le courant de gaz traité à 0,05 % molaire qui est la valeur limite à ne pas dépasser pour le gaz de synthèse.

Ensuite, l'analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement opératoires de la colonne d'absorption, qui représente l'équipement clé du procédé, a été réalisée dans le cas des LIs afin de définir les meilleures conditions opératoires pour atteindre la contrainte exigée de 0,05% molaire en CO₂ Dans le gaz traité.

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

Pour déterminer la pression de fonctionnement optimale et le nombre d'étages théoriques de la colonne d'absorption, l'effet de la pression sur le débit de solvant nécessaire pour l'absorption de la colonne d'absorption a été étudié (Fig. IV.4).

D'après la Fig. IV.4, on remarque que le débit de solvant diminue avec l'augmentation de la pression pour obtenir une teneur de 0,05 % molaire de CO₂ dans le gaz sortant. Cette diminution devient non significative pour des pressions supérieures à 30 bars.

Pour la même pression, le débit de solvant diminue avec l'augmentation du nombre d'étages théoriques. Lorsque la pression et le nombre d'étages théoriques de l'absorbeur sont fixés, l'effet de la température du solvant sur le débit de solvant nécessaire pour atteindre la même teneur de CO₂ (0,05%) dans le flux de gaz de sortie a été évalué (Fig. IV.5).

D'après la Fig. IV.5, on observe que le débit de solvant augmente avec l'accroissement de la température. En conséquence, les meilleurs paramètres de fonctionnement du procédé tels que la température, la pression, le débit de solvant et le nombre d'étages théoriques obtenus dans le cas des solvants de type liquides ioniques pour la capture du CO₂ à partir d'un mélange gazeux CO₂ - N₂ sont répertoriés dans le tableau IV.7. Le procédé classique d'absorption de CO₂ utilisant la solution de aMDEA a été simulé dans les conditions mentionnées dans le tableau IV.5 afin de le comparer avec le procédé utilisant les LIs dans les mêmes conditions opératoires.

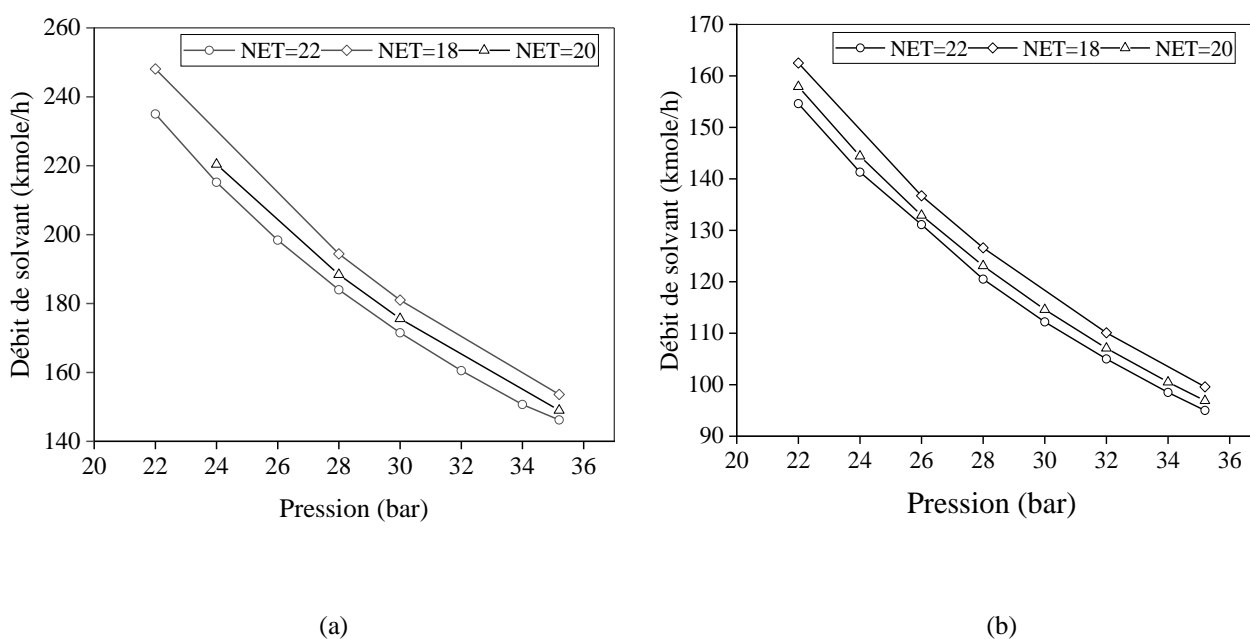


Figure IV.4. Effet de la pression et du nombre d'étages théoriques (NET) sur le débit de solvant consommé dans l'absorbeur : (a) [eomim] [NTf₂], (b) [hmim] [eFAP].

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

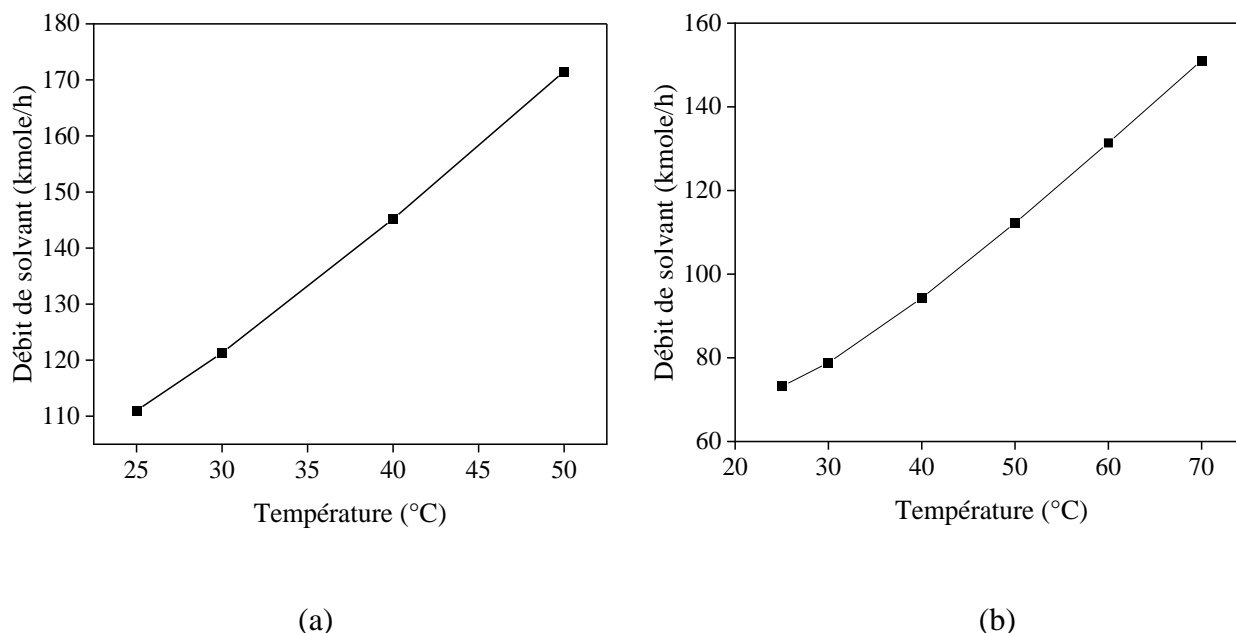


Figure IV. 5. Effet de la température du solvant sur le débit de solvant consommé dans l'absorbant : (a) [eomim][NTf₂], (b) [hmim][eFAP].

Tableau IV. 10. Meilleurs paramètres de fonctionnement de la colonne d'absorption.

Paramètres	NET	P _{solvant} (bar)	T _{solvant} (°C)	Débit de solvant (kmole/kg CO ₂)	Taux de récupération en N ₂ (%)
[hmim][eFAP]	22	30	30	0,0897	7,37
[C ₃ OMMIM][NTf ₂]				0,138	6,65
aMDEA	22	35,2	50	1,105	0,32

En comparant entre les deux LIs, le [hmim][eFAP] nécessite moins de débit de solvant que le [C₃OMMIM][NTf₂] dans les mêmes conditions de température, de pression et de nombre d'étages théoriques. De plus, ces deux LIs restent moins consommateurs de solvant que le solvant classique aMDEA pour séparer la même quantité de CO₂, cependant ils absorbent une quantité de N₂ et entraîne des pertes en gaz résultant comparé au aMDEA.

L'étude de simulation du procédé d'absorption du CO₂ en utilisant le LI fonctionnalisé à l'éther [EOMmim][Tf₂N] et le LI conventionnel [hmim][eFAP] en comparaison avec la solution conventionnelle de aMDEA montre que les deux liquides ioniques fluorés [hmim][eFAP] et [EOMmim][Tf₂N] sont candidats pour la séparation du CO₂ du gaz de synthèse et peuvent

remplacer le solvant aMDEA. La comparaison entre ces deux LI indique que le solvant [hmim][eFAP] est plus avantageux que le [EOMmim][Tf₂N] en raison de la faible consommation de débit de solvant dans l'absorbeur.

Comme le LI [hmim][eFAP] montre une bonne capacité d'absorption du CO₂, et suite à la disponibilité des données expérimentales entre ce LI et les constituants majoritaires du gaz de synthèse (CO₂, N₂ et H₂), on a jugé utile d'étudier la faisabilité du procédé d'absorption pour le captage du CO₂ dans l'industrie du gaz de synthèse.

IV.5.3. Application du LI [hmim][eFAP] dans le procédé industriel d'absorption de CO₂ du complexe SORFERT

IV.5.3.1. Simulation du procédé conventionnel avec substitution du solvant conventionnel par le LI [hmim][eFAP]

L'étude par simulation du schéma de procédé présenté dans la Fig. IV.3 pour la capture du CO₂ a été réalisée à l'aide d'Aspen Plus V.10. Le procédé classique utilisant la solution aqueuse MDEA activée comme solvant a d'abord été étudié dans des conditions opératoires similaires à celles du procédé de captage de l'industrie de synthèse d'ammoniac SORFERT. Les paramètres de procédé du système basé sur le MDEA sont donnés dans le tableau IV.5. Ce dernier a été pris comme procédé de référence pour séparer le CO₂ du mélange gazeux.

Ensuite, une étude comparative a été établie pour substituer le solvant conventionnel par le LI [hmim][eFAP] comme solvant physique, pour la séparation de CO₂ à partir d'un mélange gazeux contenant que du CO₂ et N₂. Une série d'essais de simulation a été menée dans le cas du solvant LI [hmim][eFAP] pour évaluer sa capacité d'absorber du CO₂, utilisant cette fois ci un mélange gazeux contenant les constituants majoritaires du gaz de synthèse (CO₂, N₂ et H₂).

a. Colonne d'absorption

On rappelle que la spécification dans la colonne d'absorption, qui représente l'équipement clé du procédé étudié, est de réduire la teneur en moles de CO₂ dans le courant de gaz traité à 0,05 %. Le débit de solvant requis dans ce cas et le taux de récupération des gaz inertes dans le courant de gaz de sortie ont été déterminés. Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau IV.8.

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHÈSE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

Comme mentionné dans le tableau IV.8, même si le débit de solvant en LI est réduit de près de 1,6 fois de celui de l'aMDEA, les pertes en hydrogène et en azote gazeux dans le flux de gaz résultant sont considérables (estimées à 47% et 30% respectivement) vu que le LI [hmim][eFAP] solubilise également ces deux gaz avec le CO₂ absorbé.

Tableau IV. 11. Comparaison entre le procédé à base de liquide ionique et le procédé de référence MDEA.

Paramètres		aMDEA	[hmim] [eFAP]
Débit de solvant semi pauvre (kmole/h)		103716,06	67200,34
Débit de solvant pauvre (kmole/h)		20787,46	16350
Débit de solvant total (kmole/h)		1,31E+05	8,36E+04
Taux de récupération des gaz inertes dans le gaz sortant (%)	N ₂	99,66	52,59
	H ₂	99,45	69,95

Afin d'évaluer la performance du procédé d'absorption utilisant le solvant physique [hmim][eFAP], l'effet du pourcentage du solvant semi pauvre recyclé à partir du deuxième ballon flash sur le débit de solvant requis pour atteindre 0,05 % molaire en CO₂ dans le gaz sortant de l'absorbeur, et sur les taux de récupération des gaz N₂ et H₂ a été investigué (Fig. IV.6).

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

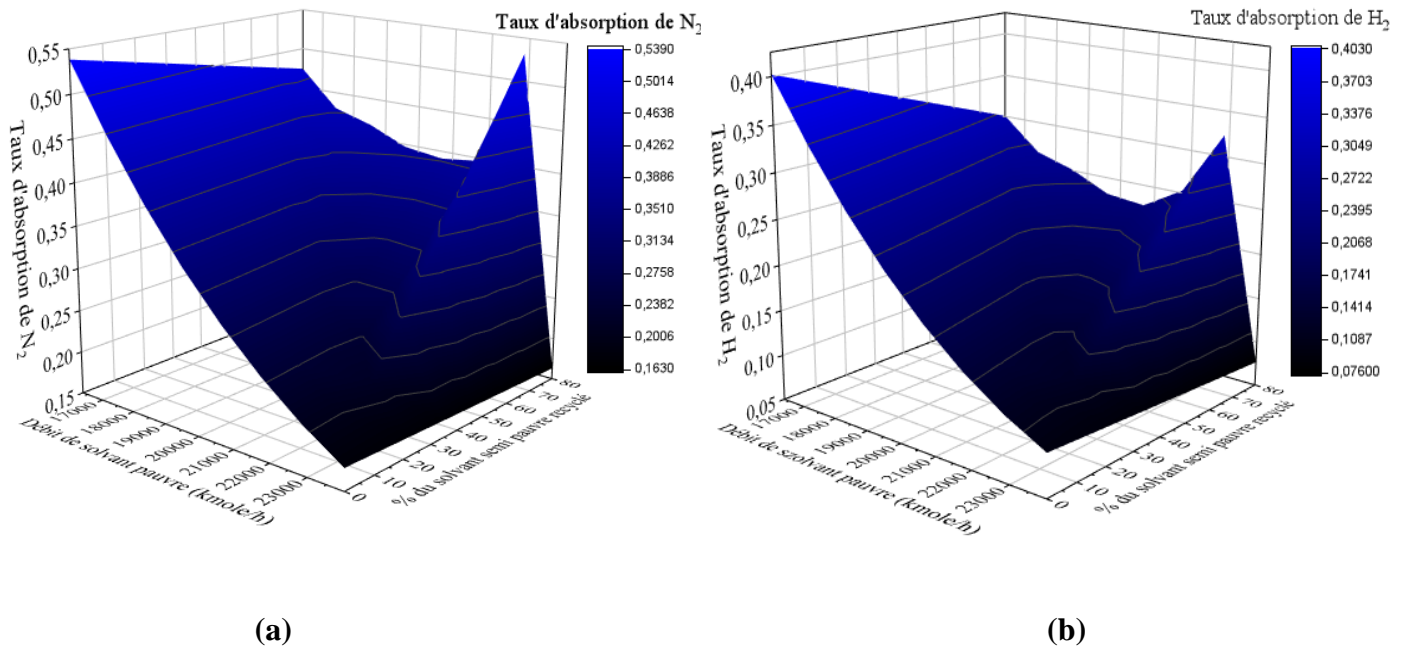


Figure IV. 6. Effet du pourcentage du courant de solvant semi pauvre sur le débit de solvant pauvre, et sur les taux de récupération des gaz à la sortie de l'absorbeur.

D'après la Fig. IV.6, lorsque la fraction du courant recyclé est nul (sans recyclage du solvant semi pauvre), les pertes des gaz N₂ et H₂ sont aux alentours de 17 % et 10 % respectivement. Ces valeurs s'élèvent lorsque la fraction du courant recyclé augmente, ainsi le débit de solvant nécessaire pour chaque cas augmente. Par conséquent, cette configuration de schéma de procédé conventionnel n'est pas bien adaptée pour l'absorption de CO₂ à partir de gaz de synthèse utilisant le LI [hmim][eFAP] comme solvant, pour cette raison d'autres configurations sont proposées et évaluées pour minimiser ces pertes dans le gaz traité tout en améliorant la capacité d'absorption de CO₂.

b. Système de régénération

En se rappelant que la régénération du solvant dans le procédé de référence à base de MDEA est effectuée en deux étapes. Le solvant enrichi en CO₂ est acheminé à partir de la partie inférieure de l'absorbeur via la turbine hydraulique vers deux ballons flash HP et BP fonctionnant à 6,6 bars et 1,4 bars respectivement.

Après avoir quitté la partie inférieure du ballon de détente BP, le solvant semi-régénéré, qui a par conséquent déjà subi une régénération, est partagé en deux flux. Sans procéder à un refroidissement supplémentaire, le flux partiel principal, soit environ 82 %, est acheminé vers la partie centrale de l'absorbeur. Le flux partiel restant (environ 18 %) est acheminé via

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

l'échangeur de chaleur du solvant régénéré / semi-régénéré et, après préchauffage à environ 94 °C, vers la tête du strippeur dans lequel le solvant semi-régénéré est décomposé à contre-courant par de la vapeur qui est générée dans le rebouilleur.

Cette configuration de procédé a été simulée pour les deux cas de solvants MDEA et du LI [hmim] [eFAP] sur la base des paramètres présentés précédemment dans le tableau IV.5, et les résultats sont comparés dans le tableau IV.9.

Tableau IV. 12. Résultats de simulation du système de régénération sur la base des paramètres de procédé conventionnels.

Paramètres	Équipement	Constituants	MDEA	[hmim] [eFAP]	
Taux de récupération (%)	HP flash	CO ₂	1,84	21,30	
		N ₂	76,92	76,99	
		H ₂	67,52	84,95	
	LP flash	CO ₂	46,94	28,21	
		N ₂	23,05	20,15	
		H ₂	32,41	13,86	
	Strippeur	Strippeur	CO ₂	10,40	9,99
			N ₂	0,006	0,57
			H ₂	0,013	0,24
Pureté de solvant	Rebouilleur	Solvant	0,9945	0,9997	
Energie fournie (MW)			38,06	1842,56	
Température au fond (°C)			118,62	470,93	
Taux de récupération total (%)	Système de régénération	CO ₂	59,19	59,50	
		N ₂	99,98	97,71	
		H ₂	99,95	99,05	

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

Les résultats de cette étude montrent que les gaz inertes dissous (H₂, N₂) sont principalement libérés pendant la première étape de régénération au niveau des deux ballons flash pour les deux cas de solvant, et environ la moitié de CO₂ est récupérée durant ce processus.

Durant la régénération par stripage, le reste des gaz inertes dissous sont presque libérés totalement avec environ 10% de CO₂. Sachant qu'une grande partie du solvant (80%) contenant plus de 40% en CO₂ a été recyclé à partir du 2^{ème} ballon flash vers l'absorbeur.

On note que pour les deux cas de solvants MDEA et le LI [hmim] [eFAP], un taux de récupération total de plus que 59% de CO₂ peut être atteint et les solvants peuvent être régénérés avec des puretés élevées de plus de 99,5 %.

Comme on peut le constater, la régénération du LI [hmim] [eFAP] nécessite une quantité d'énergie plus élevée et la température au fond du régénérateur dépasse la température de décomposition qui est égale à 330°C pour ce LI, ce qui provoque un risque de sa dégradation. Pour cela, une étude de l'effet de la variation de la pression du stripeur sur l'énergie fournie au rebouilleur et la température de ce dernier a été effectuée afin de déterminer la pression de fonctionnement permettant de réduire ces deux paramètres.

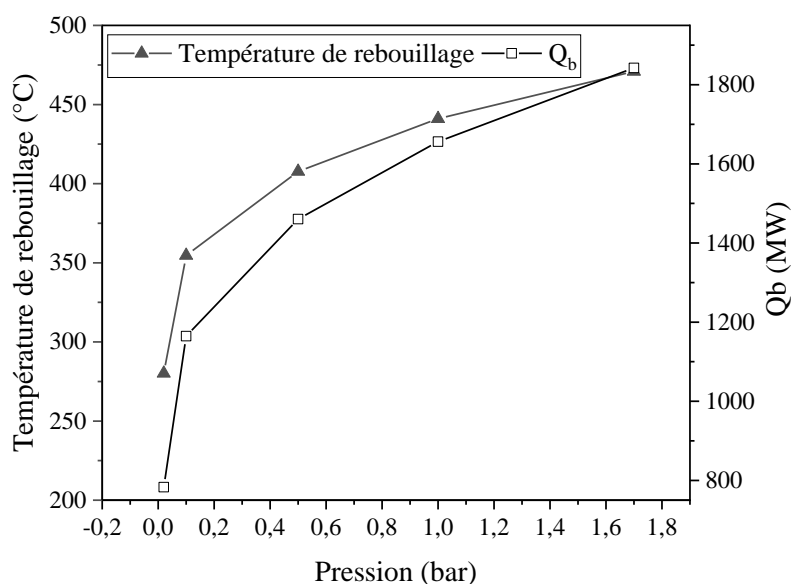


Figure IV. 7. Effet de la pression sur l'énergie et la température du rebouilleur dans le stripeur pour une pureté de LI [hmim] [eFAP] supérieure à 99,99%.

Pour une pureté de solvant de plus de 99,99%, lorsque la pression de strippage est abaissée de 1 à 0,1 bar, l'énergie fournie au rebouilleur peut être réduite de plus de 30% et la température

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

de fond diminue jusqu'à 350 °C. Pour une pression variant entre 0,1 et 0,02, l'énergie consommée peut être réduite de 33%. De cela on peut conclure que la réduction de la pression a plus d'effet que la chauffe sur la régénération du LI avec une pureté très élevée (>99,99%). De plus, lors de rebouillage la température du LI peut augmenter à des valeurs très élevées provoquant ainsi un risque de dégradation de la molécule. D'après ces résultats, on propose d'éliminer le système de chauffe en remplaçant le strippeur par des ballons flash pour régénérer le LI seulement par un balancement de pression.

IV.5.3.2. Amélioration du procédé étudié utilisant le liquide ionique [hmim][eFAP]

La simulation du procédé d'élimination du CO₂ en utilisant le LI [hmim][eFAP] comme absorbant pour une application industrielle a été réalisée pour différents scénarios afin d'améliorer le procédé.

L'étude par simulation du procédé à base de liquide ionique a d'abord été effectuée dans des conditions de fonctionnement similaires à celles du procédé industriel de production d'ammoniac SORFERT, indiquées dans le tableau IV.5. Il a été confirmé dans la partie précédente que la configuration du procédé classique ne pouvant pas être appliquée en substituant l'aMDEA par le LI, donc il a été proposé d'apporter des modifications au schéma du procédé afin d'améliorer les performances de séparation. Les contraintes à considérer dans l'absorbeur et le système de régénération pour chaque configuration proposée afin d'étudier l'effet des paramètres se résument comme suit :

- ✓ Le taux de circulation du solvant nécessaire à l'absorption ;
- ✓ Le rendement des gaz inertes récupérés en tête de l'absorbeur (N₂ et H₂).
- ✓ Le taux de récupération des gaz dans chaque ballon flash et/ou le strippeur.
- ✓ La pureté du solvant à recycler vers l'absorbeur depuis le système de régénération.
- ✓ L'énergie fournie pour la régénération de solvant.
- ✓ Le coût d'exploitation et des équipements du procédé complet.

a. Effet de la pression des ballons flash sur la performance de l'absorbeur

Le schéma de procédé d'absorption présenté dans la Fig. IV.3 a été simulé dans ce cas en éliminant le courant de recyclage semi-pauvre (Fig. IV.8). Une analyse de sensibilité de la pression dans chaque ballon flash a été effectuée afin de récupérer le maximum des gaz perdus N₂ et H₂, tout en améliorant le système de régénération.

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHÈSE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

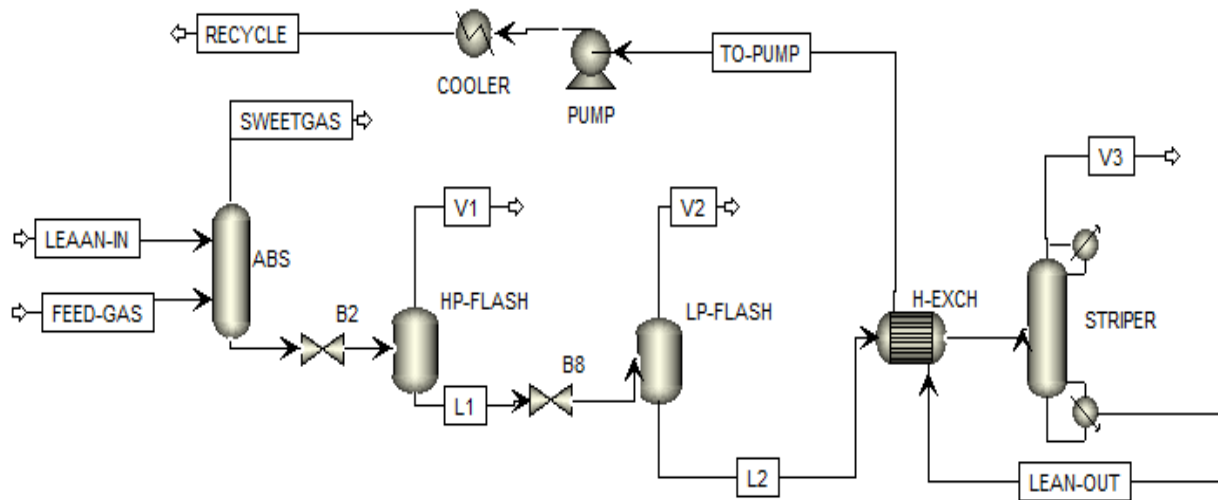


Figure IV. 8. Schéma du procédé de captage de CO₂ à partir du gaz de synthèse à base de liquide ionique.

Les Figs. IV.9 et IV.10 représentent les résultats de l'analyse de sensibilité des paramètres du système de régénération. L'effet de la pression dans chaque ballon flash sur le taux de récupération de chaque gaz dans les ballons flash a été étudié afin de déterminer les modifications à apporter pour améliorer les performances du procédé d'absorption en utilisant le LI [hmim] [eFAP] comme absorbant.

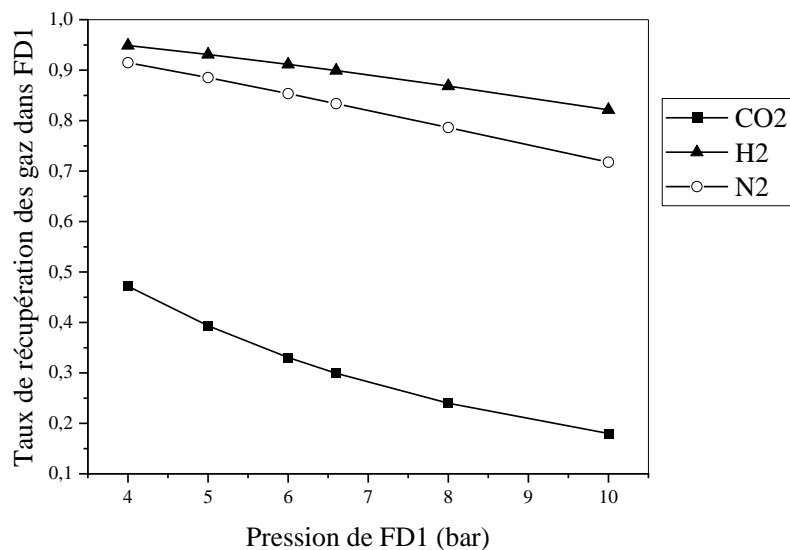


Figure IV. 9. Effet de la pression du premier ballon flash sur le taux de récupération des gaz CO₂, N₂ et H₂ au niveau du même ballon.

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

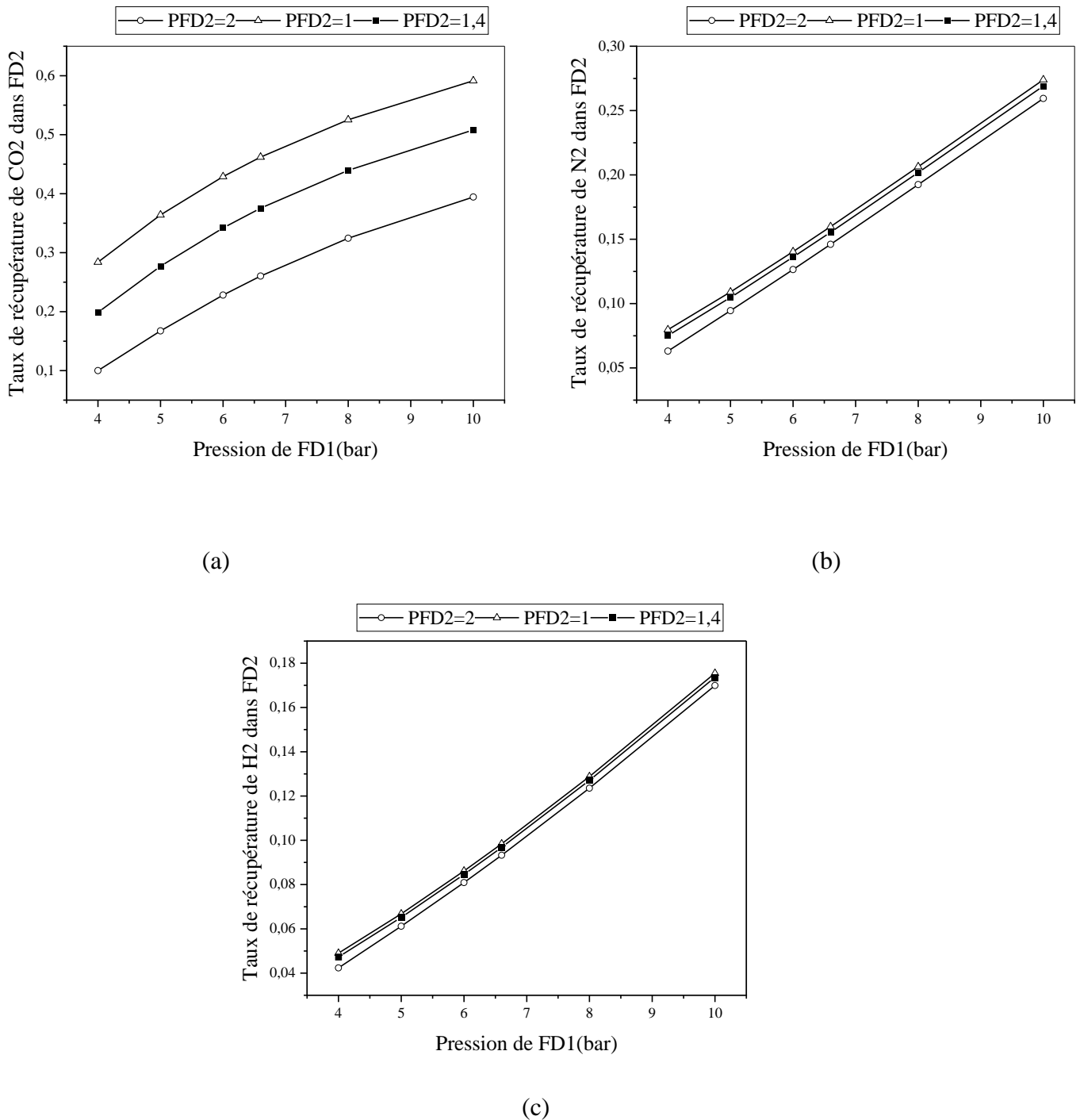


Figure IV. 10. Effet de la pression des deux ballons flash sur les taux de récupération des gaz CO₂, N₂ et H₂ dans le deuxième ballon.

Comme on peut le constater de la Fig. IV.9, l'augmentation de la pression du premier ballon flash FD1 provoque la diminution des taux de récupération des trois gaz CO₂, N₂ et H₂.

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHÈSE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

Le taux de récupération de CO₂ du deuxième ballon flash FD2 augmente considérablement lorsque la pression de FD1 augmente et celle de FD2 s'abaisse (Fig. IV.10). Alors que, l'effet de la pression du deuxième ballon (PFD2) n'est pas significatif sur le taux de récupération de N₂ et H₂.

En général, sur tout l'intervalle de pression étudié, plus de H₂ et de N₂ sont récupérés dans le premier ballon de détente que de CO₂ (au moins 71 % de N₂ et 82 % de H₂). Le reste de ces gaz est envoyé vers le second ballon flash pour être séparé du solvant. La grande partie du CO₂ est récupérée dans le deuxième ballon flash FD2.

Sur la base de ces résultats, on a proposé de recycler le courant gazeux sortant du premier ballon flash FD1 vers l'absorbeur via un compresseur et un refroidisseur pour ramener le courant aux mêmes conditions de température et de pression de l'absorbeur, afin de récupérer les gaz inertes qui ont été entraînés par le solvant sans toucher aux performances du gaz traité dans ce procédé, tout en respectant une valeur limite de la teneur en moles de CO₂ dans le courant de gaz traité qui est de 0,05 %.

La configuration du schéma de procédé proposée dans la Fig. IV.11 a été étudiée par simulation afin d'optimiser la pression de FD1 dans le but de maximiser les quantités de N₂ et H₂ dans le courant de gaz de sortie, en gardant toujours le même débit de solvant.

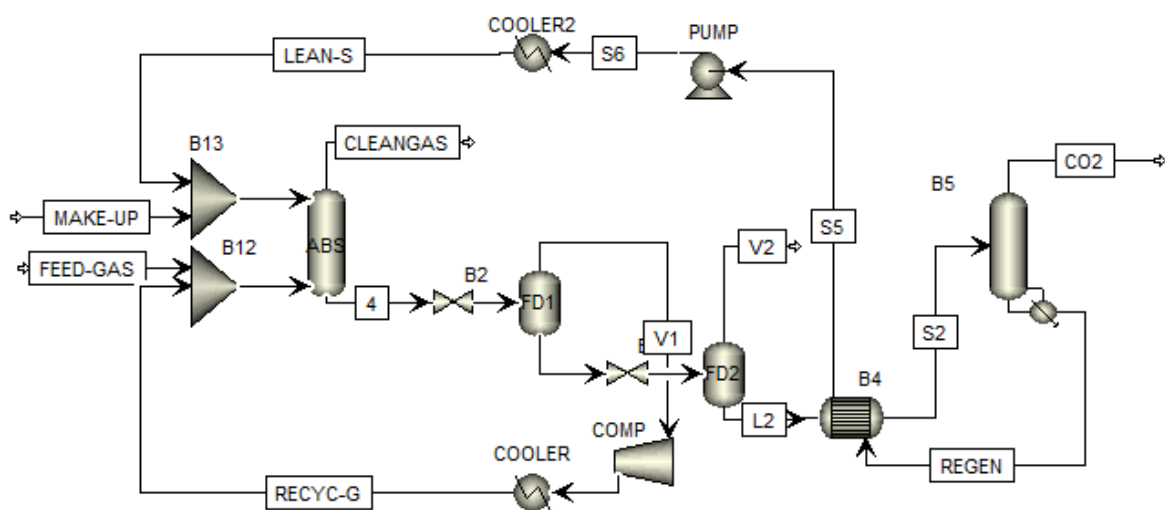


Figure IV. 11. Schéma modifié du procédé de captage de CO₂ à partir du gaz de synthèse en utilisant le liquide ionique comme solvant.

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

L'analyse de sensibilité de la pression du premier ballon flash quand le courant gazeux sortant de ce même ballon est recyclé vers la colonne d'absorption a été réalisée. Dans un premier temps, on a fait varier la pression du premier ballon flash (PFD1) entre 2 et 10 bars, le courant résultant VFD1 est envoyé vers le fond de l'absorbeur pour être mélangé avec le gaz d'alimentation. L'effet de la variation de PFD1 sur le taux de récupération des gaz sortants de l'absorbeur a été examiné tout en maintenant le débit de solvant constant (Fig. IV.12).

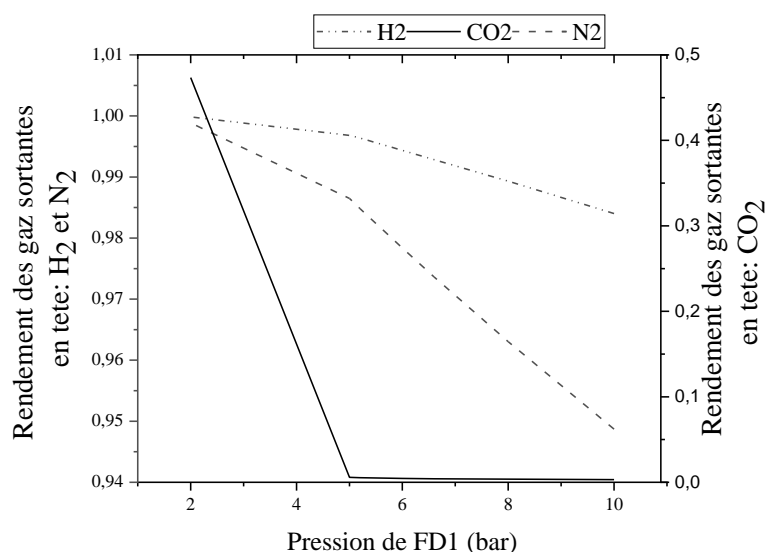


Figure IV. 12. Effet de la pression du premier ballon flash sur le rendement des gaz récupérés en haut de l'absorbeur à un débit de solvant constant.

L'examen de la Fig. IV.12 montre qu'à une pression du ballon FD1 égale à 2 bars, le maximum des trois gaz est récupéré dans le flux gazeux sortant de l'absorbeur. Ainsi, on remarque que le taux de récupération de CO₂ diminue notablement lorsque la pression est réduite jusqu'à 5 bars au-delà de laquelle le CO₂ récupéré devient presque négligeable. Alors que à cette pression les taux de récupération de N₂ et H₂ diminuent faiblement.

D'après les résultats présentés dans la Fig. IV.12, on constate que à débit de solvant fixé et sur une plage de pression comprise entre 5 et 7 bars le maximum des gaz d'azote et d'hydrogène peuvent être récupérés dans le gaz traité sortant de l'absorbeur tout en minimisant la concentration du dioxyde de carbone jusqu'à 0,05% mol.

La Fig. IV.13 montre l'évolution de la concentration molaire de CO₂ quittant la tête de l'absorbeur pour chaque cas de pression étudié afin de vérifier une teneur de CO₂ exigée dans le gaz traité sortant de l'absorbeur de 0,05% mol.

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHÈSE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

A un débit de solvant fixe dans l'absorbeur, la fraction molaire de CO₂ dans le flux de sortie des gaz augmente lorsque la pression du ballon FD1 diminue. Par conséquent, afin de rendre possible le schéma de procédé de séparation présenté dans la Fig. IV.11, on recommande d'augmenter le débit de solvant jusqu'à obtenir un gaz traité contenant moins de 0,05 % mol. de CO₂.

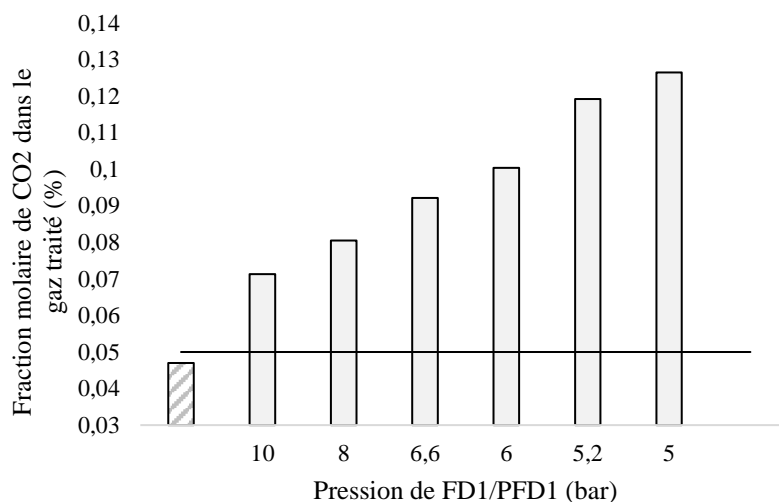


Figure IV. 13. Evolution de la concentration molaire de CO₂ en tête de l'absorbeur en fonction de la pression du premier ballon flash (FD1) à un débit de solvant fixé.

b. Analyse de sensibilité de la pression du premier ballon flash

Dans cette section, une analyse de sensibilité a été réalisée pour évaluer l'influence de la pression de premier ballon flash sur d'autres paramètres tels que le débit de solvant requis dans l'absorbeur et le rendement des gaz dans le courant de gaz traité.

La Fig. IV.14 montre l'effet de la pression du premier ballon de flash (PFD1) sur les gaz récupérés azote et hydrogène dans l'absorbeur, pour atteindre 0,05 % molaire de CO₂ à la sortie du gaz de l'absorbeur.

Les quantités des gaz N₂ et H₂ dans le courant de gaz traité augmente lorsque la pression du ballon FD1 diminue jusqu'à 6 bars, puis continue à augmenter légèrement au-delà de cette valeur. Cependant, il n'est pas toujours avantageux d'augmenter les taux des gaz récupérés en diminuant la pression en raison de l'élévation de débit de solvant (Fig. IV. 14), ainsi la régénération du gaz vers l'absorbeur nécessite une énergie importante pour le compresseur si on abaisse la pression dans le ballon. Suite à cela, le gaz sortant du premier ballon flash peut

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

être recyclé à une pression de 6 bars à laquelle les pertes estimées sont de l'ordre de 2,7% et 0,75% en N₂ et H₂ respectivement dans le flux gazeux sortant de l'absorbeur. Ce qui peut être considéré comme acceptable d'un point de vue industriel.

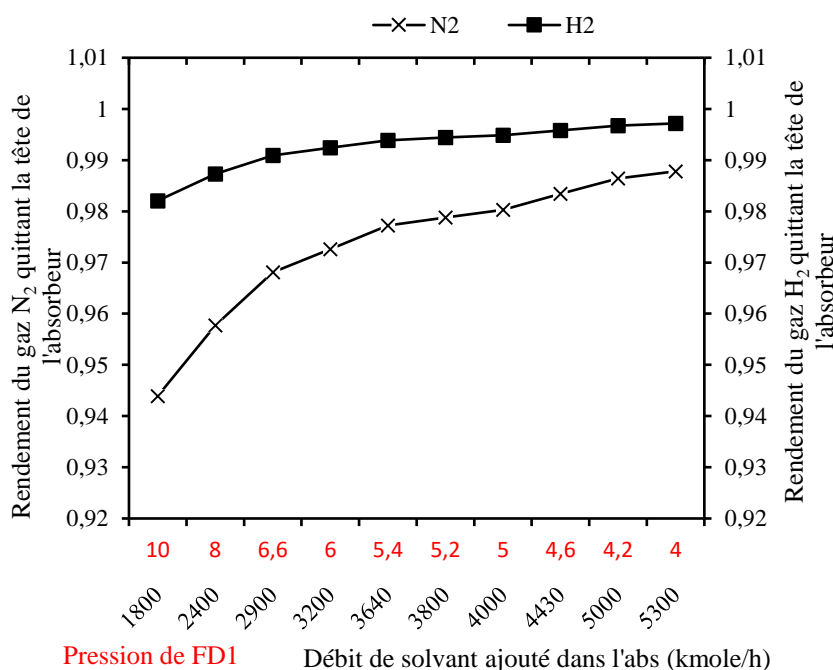


Figure IV. 14. Effet de la pression du premier ballon flash sur les gaz N₂ et H₂ récupérés en tête de l'absorbeur pour une teneur de CO₂ dans le gaz sortant de 0,05 %.

c. Etude du système de régénération

Comme il a été démontré dans la section VI.5.3.1, la réduction de la pression a plus d'effet que la chauffe sur la régénération de solvant [hmim] [eFAP] avec une pureté élevée (>99,9%). De plus, lors de rebouillage la température du LI peut augmenter à des valeurs très élevées provoquant un risque de dégradation du LI. A la base de ces résultats, on a proposé d'éliminer le système de chauffe pour la régénération du LI en éliminant la colonne de strippage et régénérer le solvant seulement par un balancement de pression en utilisant des ballons flash (Fig. IV.15).

La pression du premier ballon flash FD1 a été déjà optimisée dans la partie précédente en examinant son effet sur les performances de l'absorbeur et a été fixée à une pression aux alentours de 6 bars.

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

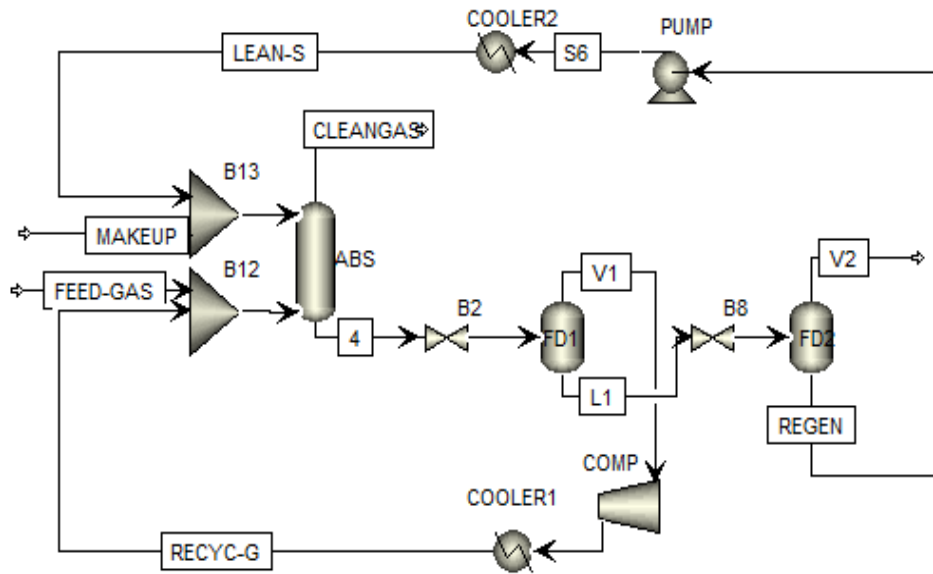


Figure IV. 15. Schéma modifié du procédé de captage de CO₂ à partir du gaz de synthèse utilisant le liquide ionique.

Une analyse de sensibilité a été réalisée pour définir la meilleure pression de fonctionnement du deuxième ballon flash permettant de récupérer une grande quantité de gaz présente dans le solvant, et d'obtenir un solvant avec une pureté élevée à recycler vers l'absorbeur.

Les résultats de simulation du système de régénération pour le cas du solvant [hmim] [eFAP] sont présentés dans la Fig. IV.16.

Les résultats obtenus indiquent que le taux de récupération de CO₂ ainsi que la pureté de solvant diminuent dans le deuxième ballon flash en augmentant la pression de ce dernier. Tandis que le taux de récupération de N₂ et H₂ restent presque constants sur l'intervalle de pression étudiée. A de très faibles pressions (sous vide), presque la totalité des gaz restants du premier ballon flash peuvent être récupérés dans le deuxième ballon permettant ainsi d'obtenir un solvant avec une pureté de 99,97%. De ce fait, il est recommandé dans ce cas de choisir la pression la plus basse possible dans le deuxième ballon flash (0,01 bar). Dans ces conditions, le taux de récupération de CO₂ dans le dernier ballon séparateur est plus de 61,7%. En ajoutant la quantité

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

de CO₂ qui a été recyclée vers l'absorbeur, le taux de CO₂ total récupéré du système de régénération est estimé à 99,8%.

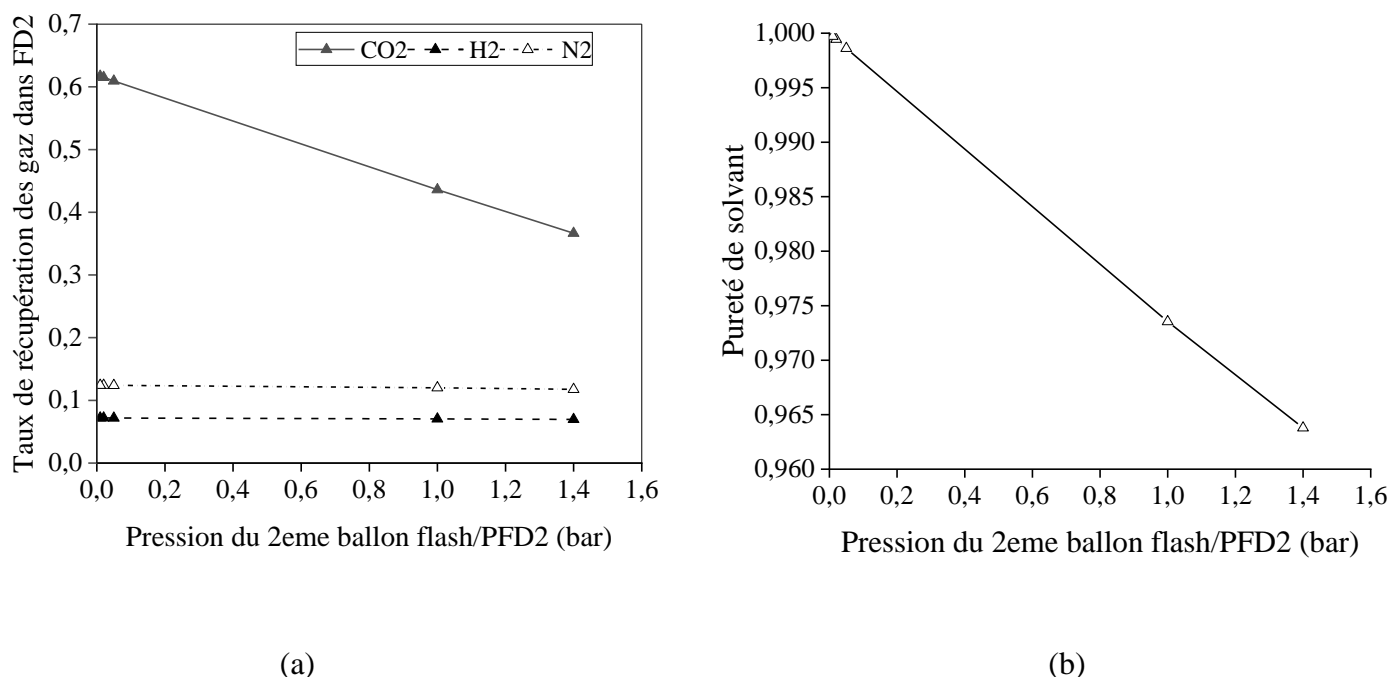


Figure IV. 16. Effet de la pression du deuxième ballon flash sur le taux de récupération des gaz et la pureté de solvant.

IV.5.3.3. Description des éléments internes de la colonne d'absorption

L'application du principe d'absorption repose sur la mise en contact de la phase gazeuse et la phase liquide dans un « contacteur gaz-liquide ». Cette mise en contact sera d'autant plus efficace que la surface d'échange sera importante.

Il existe deux grandes familles d'internes : les plateaux et les garnissages, les plus couramment utilisés sont les colonnes à garnissage fonctionnant à contre-courant.

Au fil des années, les types de garnissage proposés par les fabricants ont fortement évolué et actuellement on en trouve une grande variété. Ces éléments permettent la mise en contact et le transfert du gaz dans le liquide lors de l'opération d'absorption. Les garnissages sont des éléments simples qui permettent d'augmenter la surface de contact sur un volume minimum et favorisent le transfert de masse [173]. Toutes les améliorations concernant les garnissages

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

existants ont pour but d'essayer de réunir au mieux dans un même garnissage l'ensemble de ces propriétés.

Dans notre travail, la colonne d'absorption a été modélisée à l'aide du modèle « RadFrac rate-based » dans Aspen Plus, car dans ce modèle le taux réel de transfert de masse et de chaleur est pris en compte. Le transfert de masse est généralement modélisé à l'aide de la théorie des deux films de Whittman.

Dans la littérature, Peng et al. (2003) et Lawal et al. (2009) ont comparé des modèles de colonnes réactives basés sur le modèle d'étage non-équilibré (rate based model) [174], [175]. Leurs résultats ont montré que les modèles basés sur le « rate based » des colonnes réactives donnent une prédiction plus précise des conditions de processus que leurs homologues basés sur l'équilibre. Il est donc conclu que l'approche basée sur le modèle d'étage non-équilibré (rate based) est plus adaptée à la modélisation des colonnes réactives. En conséquence, le modèle de procédé d'absorption de CO₂ dans cette étude est mis à jour à l'aide de l'approche basée sur le modèle d'étage non-équilibré (rate based) afin que le modèle puisse potentiellement devenir plus réel et précis.

La colonne d'absorption utilisée pour la capture de CO₂ dans l'industrie de synthèse d'ammoniac est constituée principalement de deux sections de diamètres différents, chaque section contient deux lits garnis avec des garnissages de type IMTP 25 et IMTP 50. La colonne contient également dans sa partie inférieure un plateau pour supporter les garnissages et un injecteur de gaz, dans sa partie supérieure un distributeur de liquide et un dimester et deux plateaux de type « calotte » placé en tête qui ont pour rôle le lavage à l'eau (voir le schéma de l'interne de la colonne en annexe A3). Les paramètres de type de garnissage de l'absorbant et les corrélations de transfert de chaleur et de masse utilisées sont donnés dans le tableau IV.10.

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHÈSE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

Tableau IV. 13. Présentation des éléments internes de la colonne d'absorption

Paramètres		Diamètre (m)	Hauteur (m)	Type de garnissage ou plateau	Dimension du garnissage	Modèle de coefficient de transfert de masse	Modèle de coefficient de transfert de chaleur
Section 1	Lit de garnissage 1	3,33	6,5	IMTP	1-IN ou 25-MM	Hanley-Im10	Chilton and Colburn
	Lit de garnissage 2	3,33	6,5	IMTP	1-IN ou 25-MM		
Section 2	Lit de garnissage 1	4,98	6,5	IMTP	2-IN ou 50-MM		
	Lit de garnissage 2	4,98	6,5	IMTP	2-IN ou 50-MM		
Plateaux de tête	Plateaux de tête	3,33	1,2	Calotte	/		

IV.5.4. Récapitulatif et évaluation économique du procédé d'absorption de CO₂ en présence du liquide ionique [hmim][eFAP]

L'évaluation économique du procédé proposé de capture de CO₂ utilisant le LI [hmim] [eFAP] a été réalisée et comparée à la MDEA pour examiner la viabilité du procédé proposé.

Le coût direct en capital représente l'investissement nécessaire à l'achat et à l'installation de tous les équipements assemblant les opérations unitaires du procédé. La sélection (mapping), le dimensionnement (sizing) et l'établissement des coûts de l'équipement ont été effectués à l'aide d'Aspen Process Economic Analyzer (APEA) v10, qui utilise une base de tarification de 2016 et est intégré dans Aspen Plus v10. Le modèle US_IP a été appliqué. La sélection et le dimensionnement des équipements sont nécessaires pour créer le modèle volumétrique utilisé par l'APEA pour estimer le coût.

L'outil d'analyse des investissements APEA rapporte les résultats de calcul du coût direct en capital impliquant non seulement le coût des équipements achetés, mais également les coûts de tuyauterie, de génie civil, d'acier de construction, d'instrumentation, d'électricité, d'isolation, de peinture et de main-d'œuvre associés à l'installation en usine, de la même manière que cela se fait par des méthodes basées sur le pourcentage du coût de l'équipement pour estimer ce coût [176], [177].

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

Les coûts indirects en capital tels que les coûts d'ingénierie ou les coûts d'urgence sont également estimés par l'APEA et, par conséquent, pris en compte dans cette étude.

Le coût total annualisé (TAC) est estimé en utilisant l'équation (IV.7) comme fonction objective principale pour une période de récupération de cinq ans (payback period).

$$TAC = \frac{\text{Capital cost}}{\text{payback period}} + \text{operating cost} \quad (\text{IV.7})$$

Le tableau IV.11 résume les résultats obtenus de l'étude du procédé proposé basé sur le LI [hmim] [eFAP] en comparaison avec le solvant conventionnel MDEA utilisé dans le procédé industriel de captage de CO₂ à partir du gaz de synthèse. Les valeurs estimées correspondantes au coût total du procédé (TAC) et le prix des utilités utilisées dans les procédés basés sur le MDEA et le LI [hmim] [eFAP] sont ainsi montrées dans le tableau IV.11.

On souligne que dans le procédé [hmim] [eFAP] le nombre d'équipements nécessaires pour la régénération du solvant peut être réduit, de plus un solvant pur à 99,97% et une récupération totale de CO₂ avec un TAC et un cout d'utilité inférieurs à ceux de MDEA peuvent être obtenus. Cela est dû au fait que l'installation de capture de CO₂ basé sur le LI présente des débits plus faibles par rapport à la MDEA (77 % de réduction).

Alors ce procédé proposé à base de LI [hmim] [eFAP] est recommandé pour substituer le solvant MDEA utilisé dans l'industrie de synthèse d'ammoniac pour la capture de CO₂, et il peut être utilisé efficacement sans contaminer l'environnement.

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

Tableau IV. 14. Récapitulatif des résultats de l'ensemble du procédé et évaluation économique

Equipement	Paramètres	Type de solvant	
		MDEA	[hmim] [eFAP]
Absorbeur	Débit de solvant semi-pauvre (kmole/h)	103716,1	/
	Débit de solvant pauvre (kmole/h)	20787,46	28939,01
	Débit total du solvant (kmole/h)	1,25E+05	2,89E+04
	Taux de récupération en H ₂ (%)	99,67	99,197
	Taux de récupération en N ₂ (%)	99,48	97,12
Régénération	Taux de récupération en CO ₂ (%)	98,62	99,97
	Pureté de solvant	0,99445	0,99997
	T _{max} (°C)	118,64	50,53
Evaluation économique	TAC (M\$)	21,8511	20,5435
	Cout total d'utilité (M\$)	14,8282	14,2042

IV.6. Conclusion

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer la faisabilité de procédé de captage de CO₂ par absorption en utilisant des liquides ioniques fluorés comme substituants au solvant amine aMDEA, en prenant l'unité de décarbonatation de gaz de synthèse du complexe SORFERT comme procédé de base.

Cette étude réalisée par simulation utilisant Aspen plus a d'abord été faite en supposant un système modèle formé par le CO₂ et le N₂. Il a été montré que les deux LIs fluorés

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE EN UTILISANT DES LIQUIDES IONIQUES FLUORES

[hmim][eFAP] et [EOMmim][Tf₂N] sont candidats pour la séparation du CO₂ à partir de gaz de synthèse et peuvent remplacer le solvant aMDEA. Ainsi, la comparaison entre ces deux LIs pour un système modèle indique que le solvant [hmim][eFAP] présente plus d'avantages que le [EOMmim][Tf₂N] en raison de la faible consommation de débit de solvant.

En ce qui concerne l'application au cas industrielle, le LI [hmim][eFAP] a été étudié pour substituer l'aMDEA qui est conventionnellement utilisé dans l'industrie de synthèse d'ammoniac pour le procédé de captage de CO₂. Dans ce cas, le gaz de synthèse est assimilé à un gaz contenant CO₂, N₂ et H₂ qui sont les constituants majoritaires du gaz de synthèse.

L'application du LI [hmim][eFAP] dans le cas du procédé de décarbonatation du gaz de synthèse permet de réduire le nombre d'équipements nécessaires pour la régénération du solvant avec une pureté élevée de plus de 99,99%, et un cout total annuel de procédé TAC inférieurs à celui du procédé utilisant l'aMDEA.

A la base des résultats obtenus, le procédé proposé pour la capture de CO₂ en utilisant le LI [hmim][eFAP] peut être recommandé pour remplacer efficacement le solvant aMDEA utilisé dans l'unité de décarbonation de gaz de synthèse au niveau du complexe Solfert de synthèse d'ammoniac.

**CHAPITRE V : CONCEPTION ET
ÉVALUATION DU PROCÉDE
D'ABSORPTION DE CO₂ À PARTIR DES
GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES
SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES
IONIQUES**

V.1. Introduction

Avec le développement mondial, la combustion de ressources énergétiques fossiles (charbon, gaz naturel, pétrole) et l'industrialisation ont progressé, augmentant ainsi la génération de gaz de combustion. Plusieurs composants présents dans les fumées sont polluants ou toxiques, parmi ces polluants, le CO₂ mérite d'être souligné, car c'est le principal gaz responsable de l'effet de serre, contribuant à l'élévation de la température de surface de la terre et produisant des changements climatiques à long terme [178].

Le procédé de capture du CO₂ (CCS - le terme anglophone Carbon Capture and Storage étant le plus utilisé) consiste à piéger les molécules de CO₂, puis le stocker dans des réservoirs souterrains permettant sa séquestration à long terme, typiquement plusieurs siècles. La capture de CO₂ en post-combustion consiste à intervenir en aval de l'étape de combustion pour extraire le CO₂.

Parmi les méthodes envisagées pour capturer le CO₂ figure l'utilisation d'absorbants liquides conçus pour absorber sélectivement le CO₂. Par conséquent, le développement d'un absorbant efficace, économique et recyclable est indispensable pour capturer le CO₂ des gaz de combustion. Les alcanolamines sont généralement les plus largement utilisés parmi les différents solvants disponibles pour éliminer le CO₂ des flux de gaz afin d'atteindre des émissions de carbone proches de zéro.

Dans ce contexte, le présent chapitre consiste à développer un procédé de récupération du gaz carbonique, éventé en continu vers l'atmosphère du four catalytique du procédé de synthèse d'ammoniac. L'objectif de cette étude est de comparer les performances de différents solvants absorbants choisis pour le captage du CO₂ à partir des fumées issues du four de reformage afin de concevoir un procédé optimal permettant de minimiser les émissions de ce gaz à effet de serre.

V.2. Méthodologie

L'objectif principal de ce chapitre est de proposer une unité de capture de CO₂ contenu dans les fumées industrielles par absorption utilisant le solvant le plus efficace et le plus facile à régénérer. L'étude du procédé de captage de CO₂ en post-combustion à partir des gaz des fumées a été réalisé en prenant le cas d'application du four catalytique utilisé dans l'industrie

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

de synthèse d'ammoniac du complexe SORFERT. Il s'agit d'une étude comparative entre différents solvants absorbants, de type amine (MEA et a-MDEA) et des liquides ioniques ([P₆₆₆₁₄][eFAP], [C₁C₄Pyrrro][eFAP] et [hmim][eFAP]), pour définir les paramètres optimaux du procédé permettant une meilleure récupération CO₂ en consommant moins d'énergie.

Le simulateur Aspen Plus Version 11 a été utilisé dans cette étude en raison de ses vastes banques de données de propriétés, de ses solveurs d'équations rigoureux et de ses représentations précises des électrolytes et des espèces ioniques.

Une procédure en quatre étapes de cette étude a été menée :

- Les propriétés critiques des LIs ont été estimées à l'aide d'une méthode de contribution de groupe basée sur le modèle modifié de Lydersen-Joback-Reid [164]. Les propriétés dépendantes de la température, y compris les densités, les viscosités, les tensions superficielles, les capacités thermiques ont été prédites et comparées avec les données expérimentales de la littérature. Ces propriétés sont ensuite ajoutées dans la base de données de l'outil de calcul afin de définir les LIs.
- L'équilibre gaz-liquide (GLE) de CO₂-LI et N₂-LI a été corrélé à l'aide des données expérimentales de la littérature avec le modèle thermodynamique NRTL-RK [179].
- Différents procédés de capture de CO₂ à base de LI et les procédés de référence à base de MEA et a-MDEA ont été simulés en apportant des modifications dans la configuration des schémas de procédé selon le cas de solvant utilisé.
- Les procédés basés sur les solvants amines et LIs ont été comparés et évalués de point de vue consommation d'énergie.

V.3. Sources d'émission des gaz des fumées et récupération de CO₂

La majorité des émissions de CO₂ viennent de l'utilisation des combustibles fossiles : pétrole, charbon et gaz. Leur combustion, dans les installations industrielles et dans les véhicules notamment, dégage du CO₂ [180].

La plus grande source est aujourd'hui constituée par les carburants fossiles alimentant les usines de production d'électricité qui émettent plus d'un tiers des émissions mondiales en CO₂ [47].

D'autres principales sources d'émissions du CO₂ dans le monde peuvent être :

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

- Dans les usines de liquéfaction du GN par exemple, le CO₂ rejeté vers l'atmosphère est issu de la colonne de régénération de solvant du procédé de décarbonatation de gaz naturel ;
- Dans les chaudières utilisées pour produire de la vapeur d'eau nécessaire au fonctionnement du procédé la chaleur est approvisionnée par un combustible (gaz, fioul, charbon...) ou une résistance électrique. La combustion de ce combustible est à l'origine d'émission à l'atmosphère des principaux gaz de combustion, et surtout le CO₂ ;
- Le four est un réacteur chimique chauffé afin de transformer un produit, où la chaleur nécessaire à la réaction endothermique est fournie par la combustion du gaz combustible, ce qui émet de CO₂ ;
- Des systèmes de torche sont prévus pour l'évacuation, sans danger, des vapeurs et des liquides dégagés au démarrage, en régime perturbé et en fonctionnement normal à l'aide de divers événements et purges. Les gaz entrent dans le système de torche par un collecteur principal et sont dirigés vers les torches où ils seront brûlés à une certaine distance de l'usine en émettant du CO₂.

La connaissance des quantités de certaines substances rejetées vers l'atmosphère notamment le CO₂, est une étape nécessaire et fondamentale à toute politique de protection de l'environnement. A cet effet, la maîtrise et la gestion des sources émettrices de CO₂ sont donc devenues nécessaires.

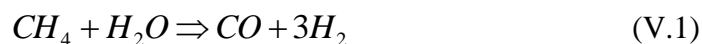
V.3.1. Présentation générale des fumées issus du four catalytique du complexe SORFERT

Dans le procédé de reformage (Vapo-Reformage et Craquage - Steam Reforming & Cracking), le gaz naturel provenant du système de désulfuration est transformé en CO, CO₂ et H₂ par l'intermédiaire de catalyseurs à base de nickel en présence de la vapeur d'eau (voir les équations (V.1) et (V.2)). Une partie de la vapeur est utilisée pour la réaction. L'excès de vapeur empêche le carbone de se déposer sur le catalyseur et sert à ajuster l'équilibre chimique. La réaction totale est fortement endothermique. Par conséquent, de la chaleur doit être introduite dans le procédé. La composition du gaz reformé dépend des conditions d'équilibre dans lesquelles la réaction se produit et de l'activité du catalyseur à base de nickel. Le système de reformage comporte 2 étapes :

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

- **Le reformeur primaire** constitue le premier étage de reformage. L'énergie de craquage requise est générée par la combustion du gaz combustible au niveau du four reformeur.

La réaction du 1^{er} reformage :



- Dans **le reformeur secondaire**, il se produit une réaction entre les gaz provenant du reformeur primaire et l'air chaud, alors que l'azote nécessaire pour la synthèse de NH₃ entre en même temps dans le procédé (Fig. V.1).

Le reformeur primaire utilise comme combustible un mélange de gaz naturel, de gaz résiduaire provenant de différents systèmes et de gaz combustible provenant du système de récupération d'hydrogène. L'air de combustion est fourni par le ventilateur d'air de combustion. Un système spécialement conçu a été prévu pour la distribution uniforme de l'air de combustion vers tous les brûleurs du reformeur primaire.

Après combustion, les fumées quittant le reformeur sont ensuite acheminées à une température approximative de 180 °C vers la cheminée via le ventilateur de fumée, avec un débit des fumées de 16120 kmole/h par train d'ammoniac et un excès d'air de 2,13 % en mole. La composition des fumées est représentée dans le tableau V.1.

Tableau V. 1. Composition des fumées pour reformeur

Constituants	Compositions molaire (%)
N ₂	71,69
CO ₂	9,28
H ₂ O	15,99
Ar	0,88
He	0,04
O ₂	2,13

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

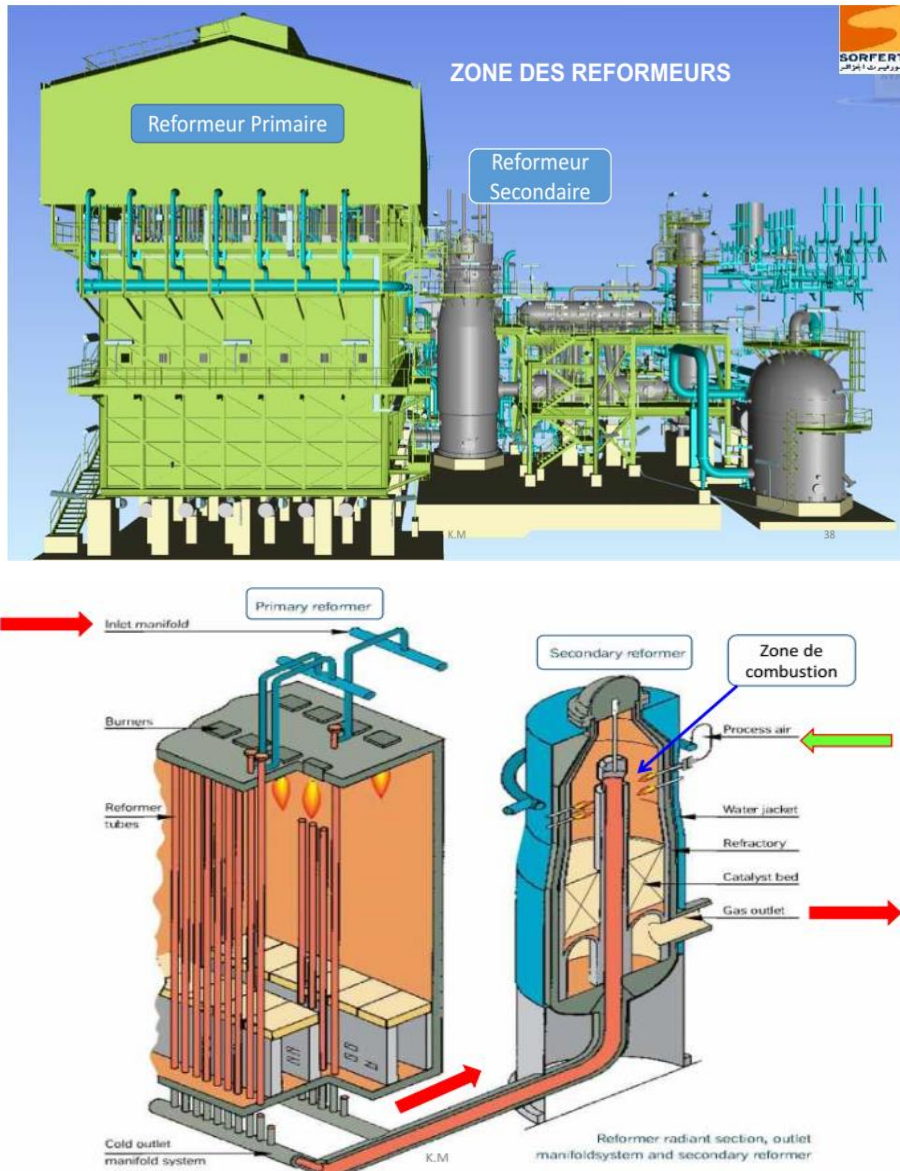


Figure.V. 1. Schéma de la zone des reformeurs

V.3.2. Différents types de solvants utilisés pour la récupération de CO₂ à partir des fumées

V.3.2.1. Solvants amines

Parmi les méthodes de capture de CO₂, l'absorption chimique avec les amines est l'une des méthodes les mieux établies à cette fin. Etant considérée comme la plus prometteuse pour atteindre des émissions de carbone proches de zéro, l'épuration par solvant chimique implique la réaction entre le CO₂ et les absorbants qui sont des solutions aqueuses de mono, di ou tri éthanol amines, de diisopropanol amine, de carbonate de sodium, d'hydroxyde de sodium et de

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

carbonate de potassium [181]. Le solvant le plus couramment utilisé pour éliminer le CO₂ des gaz de combustion à basse pression est la monoéthanolamine (MEA), considéré comme un procédé de référence dans le domaine de la post-combustion [182]. Avec l'utilisation d'un solvant chimique, il y a deux caractéristiques principales à prendre en compte.

- *La cinétique de la réaction d'absorption du CO₂* : les amines primaires sont plus réactives que les amines tertiaires [183]. La vitesse d'absorption du CO₂ influera sur le dimensionnement de la colonne d'absorption et donc sur le coût d'investissement du procédé de captage.
- *La solubilité du CO₂ dans le solvant* : une amine réactive avec le CO₂ permettra d'avoir une très bonne solubilité du CO₂ mais sera plus difficilement régénérable [184], [185].

Le choix d'une amine plus facilement régénérable se fait au détriment de la vitesse de réaction et de la solubilité du CO₂. La taille de l'installation sera donc plus importante et donc plus coûteuse.

Chaque amine a une gamme actuellement acceptée de conditions opératoires de procédé qui lui sont associés. Les conditions opératoires de quelques amines, ainsi que leurs capacités d'absorption, sont répertoriées dans le tableau V.2. Bien que les amines primaires soient plus réactives, elles ont une capacité d'absorption plus faible que les amines tertiaires, en particulier la MEA pour laquelle une limite est imposée sur le taux de charge maximal et sur la concentration en amine afin de limiter les problèmes de corrosion.

Tableau V. 2. Conditions recommandées de fonctionnement des amines les plus connues.

Amine	Taux de charge pauvre	Taux de charge riche	% massique d'amine	Références
MEA	0,1-0,15	0,25-0,45	10-30	[186], [187]
MDEA	0,004-0,01	0,4-0,55	20-50	[187]

V.3.2.1. Liquides ioniques

Les liquides ioniques (LIs) sont évalués comme alternatives possibles pour la capture du CO₂ par absorptions physique et chimique en raison de leur propriétés a priori favorables : volatilité extrêmement faible, capacité de solvation et stabilité thermique élevée, moins de dégradation

et une faible nature corrosive. L'absorption physique peut présenter certains avantages compte tenu de la régénération facile de LI par variation de pression ou de température du mélange CO₂ + LI.

Avec l'introduction des LIs, de nombreuses études ont été menées pour tester la fiabilité des LIs dans la capture du CO₂ et du gaz naturel et d'autre [89], [105], [116]. Ils ont montré que le CO₂ est très soluble dans les LIs à base d'imidazolium comme dans autres familles de LI [64], [92], [126], [179].

La sélection d'un LI avec des propriétés optimisées pour une certaine application peut être une tâche difficile si l'on tient compte du fait qu'un grand nombre de LIs avec différentes propriétés thermodynamiques et de transport peuvent être créés par permutation de cation et d'anion. Dans la plupart des cas, des données thermodynamiques gaz-liquide mesurées ou calculées ont été utilisées afin de sélectionner un LI avec des propriétés de solvation appropriées pour la séparation du CO₂.

Il a été conclu auparavant que la présence des chaînes alkyle fluorées dans les cations imidazolium influence de manière significative la solubilité du dioxyde de carbone. Pour compléter ces résultats, nous avons jugé utile d'étudier l'effet du changement de cation dans les liquides ioniques avec l'anion tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate couplé à des cations à base d'imidazolium, pyrrolidinium et phosphonium, pour la capture de CO₂ contenu dans les gaz des fumées.

V.4. Conception du procédé d'absorption de CO₂ à partir des fumées avec des solvants conventionnels

Dans cette étude on propose d'installer un système qui permet de récupérer le CO₂ à la sortie d'une unité industrielle qui produit du CO₂. La séparation de CO₂ est déjà réalisée dans quelques activités telles que le traitement de gaz naturel lorsque ce dernier a une teneur trop faible en CO₂. Les particularités du procédé peuvent être détaillées dans ce chapitre en prenant comme exemple le cas du four de reformage du complexe SORFERT pour la synthèse d'ammoniac. En admettant une absorption du CO₂ de plus de 99%, correspondante à une réduction de la teneur en CO₂ à moins de 0,06% en mole, qui est le taux normal de CO₂ présent dans l'atmosphère. Le captage du CO₂ est généralement réalisé par absorption chimique et/ou physique. Le solvant

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

utilisé doit être régénérable afin de pouvoir mettre au point des processus d'absorption et désorption fonctionnant en cycles.

La figure V.2 montre un schéma de procédé classique de traitement des fumées par un solvant amine. Il s'agit d'un procédé composé de plusieurs sections :

- Une première section de pré-traitement des fumées (refroidissement) pour l'élimination de particules de l'eau ;
- La section d'absorption, où le CO₂ est absorbé sélectivement dans le solvant : cette section est opérée classiquement entre la température ambiante et 80 °C, le réchauffement étant dû au caractère exothermique de la réaction entre le CO₂ et l'amine ;
- La section de régénération, où le CO₂ est séparé du solvant par chauffage : classiquement, la pression est voisine de 2 bars et la température au fond de régénérateur est proche de 120 °C. Après condensation de l'eau, la pureté du CO₂ est généralement supérieure à 99 %. Le solvant régénéré est renvoyé en tête de la section d'absorption à travers un échangeur de chaleur où il se refroidit à contre-courant avec le solvant riche en CO₂ qui se préchauffe ;

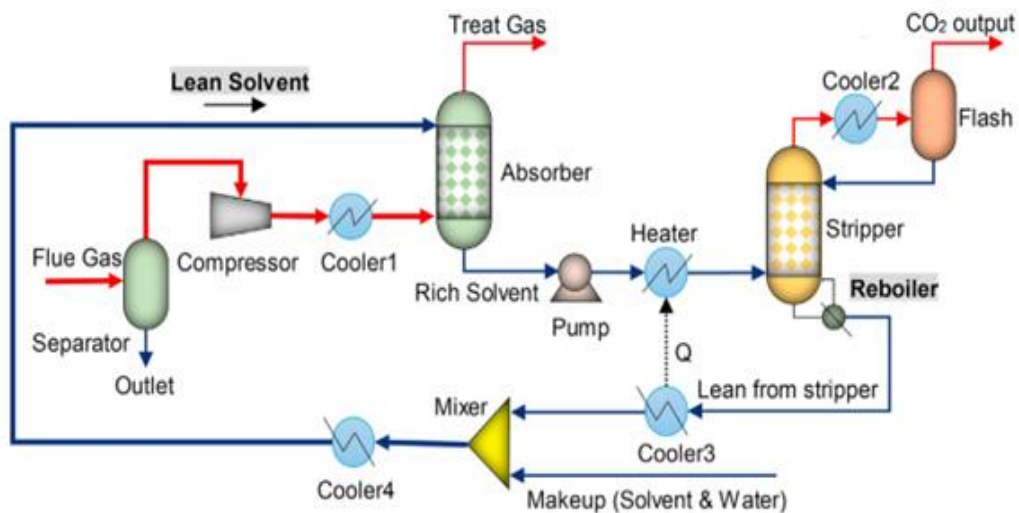


Figure.V. 2. Schéma du procédé conventionnel de captage de CO₂ en post-combustion.

V.4.1. Proposition d'une unité de déshydratation

Le gaz des fumées qu'on désire le traité contient une quantité importante d'eau, qui peut provoquer certains risques tels que la corrosion des pipes (surtout en présence de gaz acide) et la diminution du pouvoir calorifique du gaz, pour cette raison l'eau doit être éliminée avant l'étape de captage de CO₂. La teneur en eau saturée du gaz baisse avec la montée de la pression ou la baisse de la température. Les gaz chauds saturés en eau peuvent être facilement séchés par refroidissement direct ou par compression suivi d'un refroidissement.

Dans notre étude on a procédé à une baisse de température au moyen d'un refroidisseur pour éliminer l'eau présente dans les fumées et la récupérer au niveau du ballon flash.

Après refroidissement jusqu'à une température de 20°C à la même pression atmosphérique, on a pu réduire la teneur en eau de 16% à 1,7%.

Pour simplifier encore plus les calculs par simulation, on a considéré par la suite un gaz modèle représentant les gaz de fumées contenant que du CO₂ et de l'azote (N₂), en normalisant la fraction de l'eau avec celle de N₂.

V.4.2. Absorption de CO₂ avec le solvant MDEA

Le tableau V.4 représente une comparaison entre différentes sources de dioxyde de carbone, gaz naturel et gaz de synthèse basé sur des procédés industriels déjà existant avec une source de gaz des fumées qu'on envisage à étudier dans ce travail.

On note que les gaz de fumées ont une composition en CO₂ proche de celle de gaz de synthèse, tandis que les deux sources de gaz ne se trouvent pas aux mêmes conditions de pressions. Pour cela, on propose d'étudier le procédé d'absorption de CO₂ à partir des gaz de fumées utilisant en premier lieu le solvant MDEA comme solvant de base et en apportant des modifications dans le procédé conventionnel de captage de CO₂ du gaz de synthèse pris comme procédé de référence suite à la différence de pression entre les deux sources de gaz (Fig. V.2).

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIQUES

Tableau V. 3. Comparaison entre différentes sources industrielles de dioxyde de carbone.

Source de gaz	Gaz de synthèse	Gaz des fumées	Gaz naturel
Température (°C)	Tg=70 Ts=50	Tg=40 /	Tg=38 Ts=38
Pression (bar)	35,8	1,013	43
Composition molaire			
CO ₂	0,17	0,11	0,00228
N ₂	0,21	0,89	0,05292
H ₂	0,62	/	/
CH ₄			0,83722
C ₂ H ₆			0,08074
C ₃ H ₈			0,01772
C ₄ H ₁₀₊			0,00912

Le modèle thermodynamique ELECNRTL a été utilisé pour la simulation du procédé de captage de CO₂ avec les solutions d'amine en exploitant le simulateur Aspen Plus V.11. Ce modèle a été choisi car c'est le modèle le plus rigoureux pour simuler le procédé d'absorption de CO₂ avec les amines tels que : MDEA et MEA [172]. Non seulement l'eau, mais aussi les alcanolamines sont considérées comme des solvants. La solution a donc été traitée comme un mélange de solvants. Le modèle tient compte des équilibres chimiques rigoureux, du bilan matière et ainsi fourni un aperçu de diverses espèces ioniques et moléculaires dans la phase liquide. Les coefficients d'activité dans la phase liquide ont été représentés avec le modèle électrolyte NRTL traitant à la fois les interactions ioniques à longue chaîne et les interactions à courte chaîne entre toutes les espèces réelles dans la phase liquide.

Le schéma de traitement de la Fig. V.2 est basé sur l'étude du pilote de Notz, Mangalapally et Hasse (2012) [188] pour la capture du CO₂ par des solutions aqueuses de MEA. Le schéma de procédé a été modifié pour être adapté à un solvant PZ/MDEA. Les paramètres opératoires de fonctionnement initial pour la simulation sont représentés dans le tableau V.4.

Le captage de CO₂ en post-combustion à l'aide de solutions aqueuses d'amines consiste en un processus réactif d'absorption-régénération de solvant. Deux sections principales peuvent être

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

identifiées dans l'installation : l'absorption, où le dioxyde de carbone est transféré de la phase gazeuse à la phase liquide, et le stripage, où le solvant est régénéré.

En particulier, le processus d'absorption est amélioré par la réaction entre le CO₂ transféré dans la phase solvant. D'autre part, la réaction inverse se produit dans le strippeur pour détacher l'amine du CO₂, qui est ensuite retransféré dans la phase gazeuse. Les deux unités sont reliées entre elles par une pompe et un échangeur de chaleur.

Enfin, les gaz acides séparés quittent le strippeur en tête. La MDEA pauvre quitte alors le système au fond du strippeur et passe par l'échangeur de chaleur. La MDEA et l'eau sont ajoutés au flux de MDEA pauvre pour équilibrer le composant avant de le recycler vers l'unité d'absorption.

V.4.2.1. Influence de la concentration de la MDEA sur les performances du procédé d'absorption

Une étude de sensibilité a été effectuée sur la concentration massique de la MDEA afin de minimiser le débit de solvant alimentant la colonne d'absorption, pour atteindre une teneur en moles de CO₂ dans le courant de gaz traité de 0,06 %.

Pour la MDEA, des concentrations entre 20 et 50 mass. % ont été étudiées avec des valeurs assez faibles des taux de charge pauvre (0,004 mole CO₂ / mole MDEA) pour atteindre des taux de captage supérieurs à 99%.

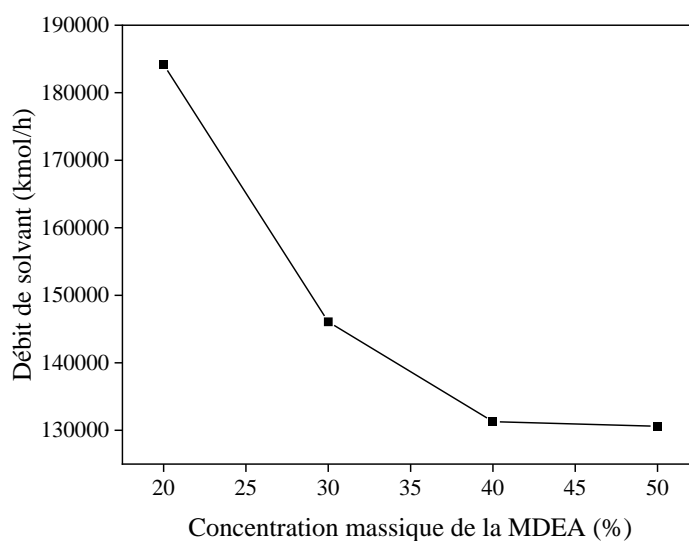
En effet à chaque taux de charge correspond une pression partielle de CO₂ à l'équilibre. Or il est nécessaire que cette pression partielle du CO₂ dans les fumées soit supérieure à la pression partielle à l'équilibre pour qu'il y ait absorption. Concrètement, si la pression partielle dans les fumées est de 10000 Pa et que l'on souhaite capter 90% du CO₂, alors la pression partielle de CO₂ en tête de colonne d'absorption devra être approximativement de 1000 Pa. Si le solvant pauvre arrive en tête de colonne avec un taux de charge trop élevé, alors la pression partielle de CO₂ associée à ce taux de charge sera supérieure à la pression partielle du CO₂ spécifiée pour atteindre le taux de captage. Le CO₂ ne sera plus absorbé par le solvant. Au contraire c'est le solvant qui va libérer du CO₂ vers la phase gazeuse. Etant donné que le CO₂ est moins soluble dans la MDEA que dans la MEA, il est nécessaire de diminuer le taux de charge de solvant pauvre [189], [190].

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

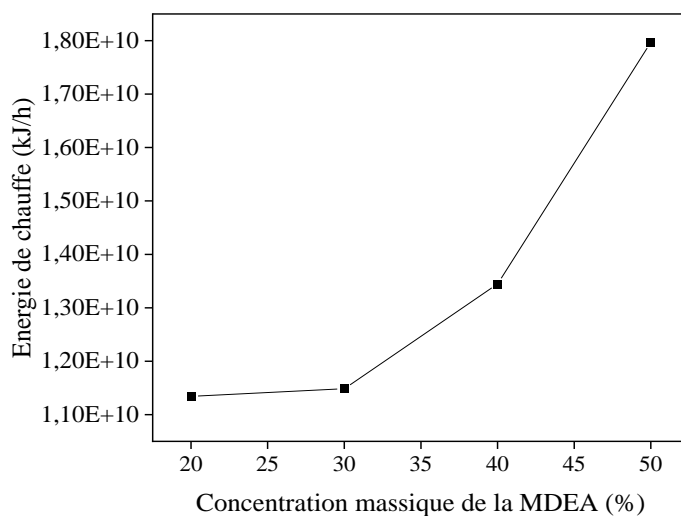
Le débit de solvant requis lors de la variation de la concentration de MDEA a été déterminé, ainsi que son effet sur le système de régénération en terme d'énergie consommée (Fig. V.3). On note que pour le système de régénération de solvant, la pureté de solvant et le taux de récupération de CO₂ ont été maintenus constants à 99,9% sur tout l'intervalle de concentration étudiée.

Tableau V. 4. Conditions initiales de fonctionnement du procédé d'absorption de CO₂ à partir des fumées utilisant la solution MDEA comme absorbant.

Paramètres	Taux de charge pauvre	Concentration massique de MDEA (%)	Température (°C)	Pression (bar)	NET
Absorbeur	0,004	37	50	1,01325	20
Colonne de régénération	/	/	105	2	10



(a)



(b)

Figure V. 3. Effet de la concentration massique de la MDEA sur le débit de solvant (a) et l'énergie (b) consommés dans le procédé d'absorption pour un rendement de CO₂ de 99%.

L'étude de sensibilité de la concentration de la MDEA dans la solution a montré que le débit de solvant est d'autant plus faible que la concentration en amine est grande.

D'après la Fig. V.3, on constate que la réduction en débit de solvant est considérable pour des concentrations en MDEA variant entre 20 et 30%, bien que l'énergie de chauffe augmente légèrement de près de 1,5%. Au-delà de 30% de concentration en MDEA, la réduction en débit de solvant diminue, alors que l'énergie fournie au système de régénération de solvant augmente fortement.

Le débit de solvant est, en première approximation, inversement proportionnel à la fraction massique en amine. Cependant un débit faible ne signifie pas forcément une faible chaleur de régénération. En effet cela peut limiter la puissance thermique nécessaire au chauffage du solvant, mais il faut aussi tenir compte de l'énergie nécessaire pour récupérer le CO₂ sous forme gazeuse, donc de la qualité de la régénération. Ainsi si on considère que l'enthalpie de solution ne varie pas à faible taux de charge, alors la chaleur de réaction reste quasiment constante à taux de captage fixé. Par contre, la chaleur nécessaire à l'évaporation de l'eau augmente avec la diminution du taux de charge pauvre en CO₂. En effet plus le taux de charge pauvre est faible plus la pression partielle en CO₂ est faible. Par conséquent la quantité d'eau qui doit être évaporée augmente pour assurer une dilution suffisante du CO₂.

Dans ces conditions, la meilleure concentration en MDEA à choisir est de 30% massique.

V.4.2.2. Influence de la température de MDEA sur les performances de l'opération

En utilisant les mêmes conditions d'alimentation en gaz et les mêmes configurations de colonne, avec une concentration en MDEA fixée cette fois-ci à 30%, l'effet de la température du solvant MDEA introduit en tête de l'absorbeur sur le débit de solvant a été examiné (Fig. V.4). La spécification imposée dans la colonne d'absorption est toujours de réduire la teneur en moles de CO₂ dans le courant de gaz traité à 0,06 %.

D'après la figure V.4, on note que le débit de solvant nécessaire pour atteindre le même taux de récupération de CO₂ augmente avec l'élévation de la température de la solution MDEA jusqu'à 50°C, puis il reste quasiment constant au-delà de cette valeur. Donc, il est préférable d'introduire le solvant dans l'absorbeur à basse température.

Lorsque la température diminue de 70 à 20°C, le débit de solvant peut être réduit de près de 29%.

Pour cette raison, une température de 20°C a été choisie comme meilleure température de fonctionnement de la colonne d'absorption. A cette valeur de température, le débit de solvant à utiliser est d'environ 105596 kmole/h pour récupérer plus que 99,4% de CO₂ dans l'absorbeur.

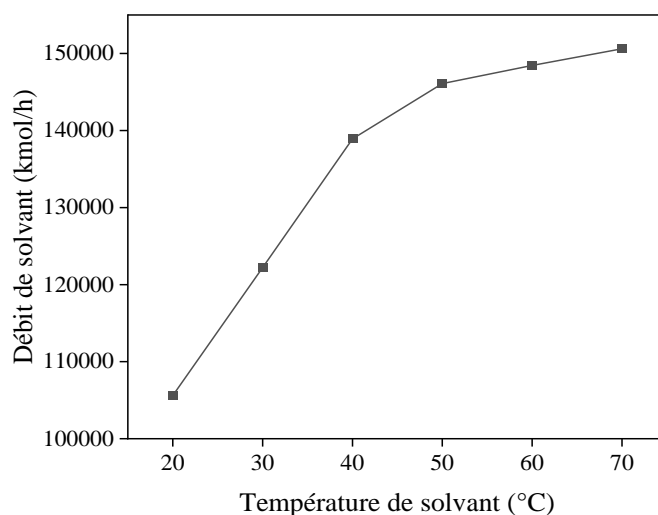


Figure. V.4. Effet de la température de solvant MDEA sur le débit de solvant de la colonne d'absorption.

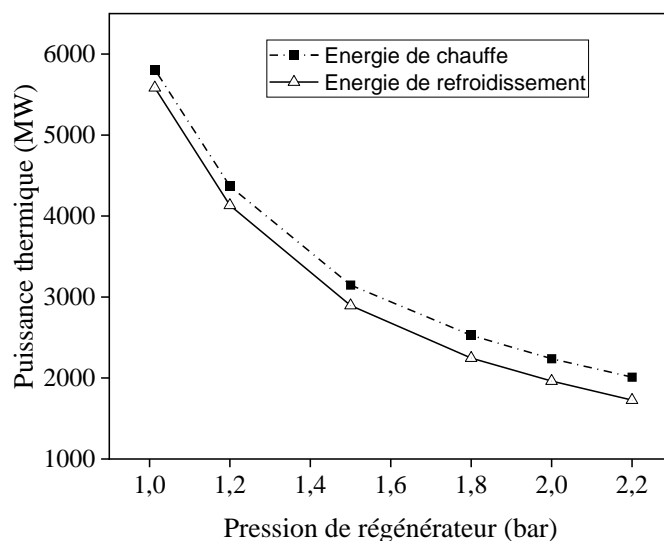
V.4.2.3. Analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement du régénérateur

Sur la base des conditions de procédé de référence présenté dans le tableau V.5, la pression de la colonne de distillation utilisée dans ce cas est fixée à 2 bars. Dans cette partie une analyse de sensibilité de la pression de stripping a été réalisée pour déterminer la meilleure valeur, en faisant varier la pression de 1 à 2,2 bar. Tous les autres paramètres de fonctionnement du procédé sont maintenus constants. Ainsi, le taux de récupération de CO₂ a été fixé à 99,89% et la pureté de solvant est maintenue constante sur tout l'intervalle de pression étudiée.

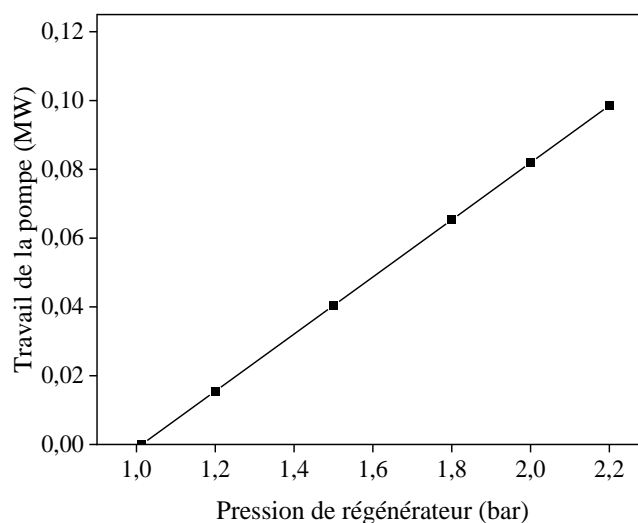
La Fig. V.5 (a) illustre l'effet de la pression du régénérateur sur l'énergie de chauffe qui représente la somme de l'énergie fournie au rebouilleur et celle de l'échangeur de chaleur, et l'énergie évacuée au condenseur. Ainsi, l'évolution du travail de la pompe en fonction de la pression est représentée dans la Fig. V.5 (b).

Comme le montre la Fig. V.5, l'énergie de chauffe et de refroidissement diminuent avec l'augmentation de la pression. Cependant, une augmentation du travail de la pompe est remarquée quand la pression s'élève.

Thermodynamiquement, il a été démontré que le strippeur fonctionne typiquement à une pression supérieure à la pression atmosphérique. Cela est dû au fait que, selon les travaux de Freguia [191], la chaleur d'absorption du CO₂ dans la MEA est égale à presque deux fois la chaleur de vaporisation de l'eau. Ensuite, selon l'équation de Clausius-Clapeyron, la pression de vapeur de CO₂ augmente plus rapidement par rapport à la pression de vapeur de l'eau. Pour cette raison, le strippeur doit fonctionner à une pression plus élevée par rapport à l'absorbeur, afin d'atteindre des températures plus élevées et de favoriser le transfert du CO₂ par rapport à l'eau. Cependant, il existe une limite à la valeur de pression, qui est imposée par la stabilité thermique de l'amine, qui suggère que la température au rebouilleur ne doit pas dépasser 125 °C [192]. Par conséquent, la pression de fonctionnement du régénérateur est fixée à 2 bars, qui correspond à une température de rebouilleur de 123,6 °C.



(a)



(b)

Figure. V. 5. Effet de la pression de régénérateur sur l'énergie de chauffe et de refroidissement (a) ; et le travail de la pompe (b).

V.4.3. Absorption de CO₂ avec le solvant MEA

V.4.3.1. Influence de la concentration en MEA et du taux de charge pauvre sur les performances de l'absorbeur

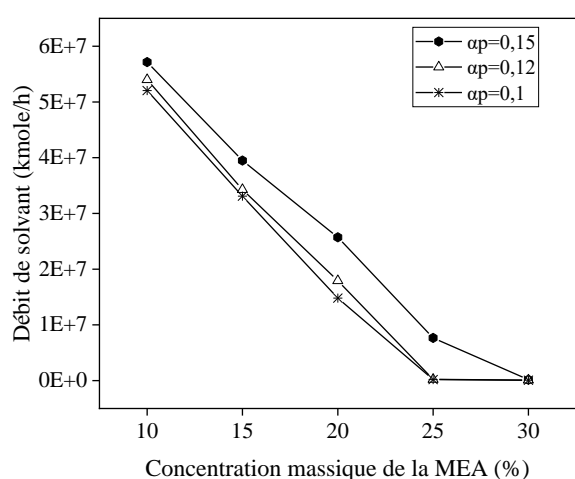
La solution d'alcanolamine primaire est le solvant le plus couramment utilisé pour le procédé de captage de CO₂ en post-combustion et est largement appliqué dans l'industrie [193].

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

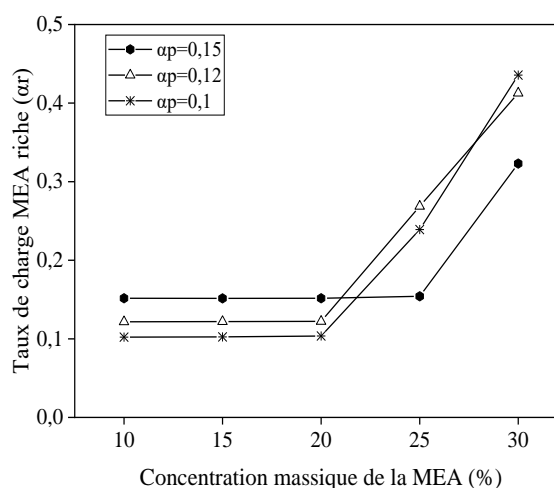
Contrairement à la séparation du CO₂ dans la production de gaz naturel et d'ammoniac, la pression partielle de CO₂ des gaz de fumées est significativement plus faible; la monoéthanolamine (MEA) est généralement adoptée comme absorbant en raison de sa réactivité élevée avec le CO₂ [193], [194].

Par conséquent, la présente étude vise à évaluer l'efficacité du solvant MEA pour la séparation du CO₂ des gaz de fumées, car il est généralement utilisé comme solvant de référence pour la comparaison avec d'autres solvants alternatifs.

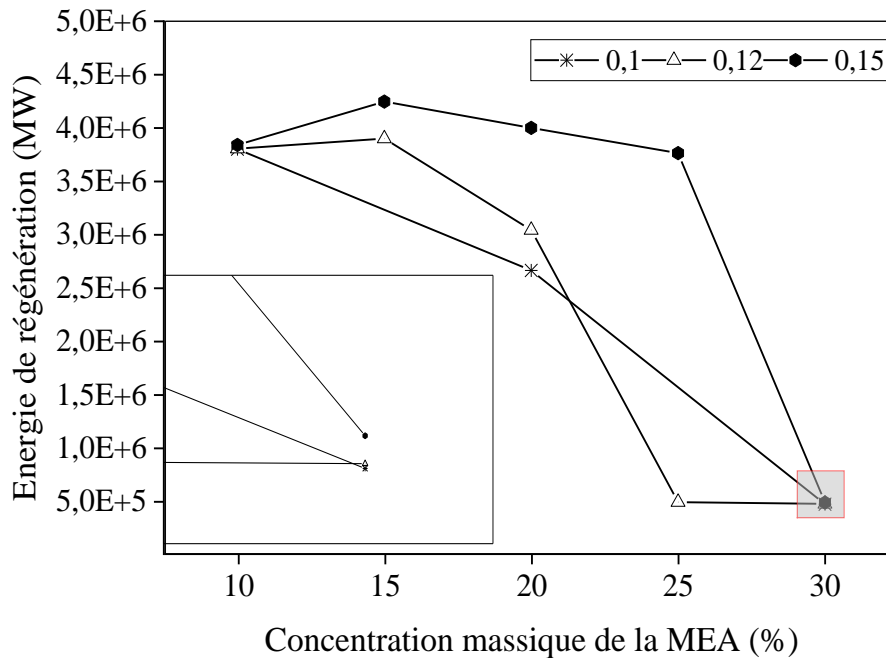
L'absorbeur a été modélisé à l'aide du modèle RADFRAC dans Aspen Plus fonctionnant en mode « Equilibrium ». La spécification imposée dans la colonne d'absorption est toujours de réduire la teneur en moles de CO₂ dans le courant de gaz traité à 0,06 %. Les effets de la concentration de solvant en MEA et du taux de charge pauvre (α_p) sur le débit de solvant, le taux de charge de la MEA riche (α_r) et la chaleur de régénération ont été évalués (Fig.V.6).



(a)



(b)



(c)

Figure .V.6. Effet de la concentration massique de la MEA sur le taux de charge riche et l'énergie de régénération de solvant pour différents taux de charge pauvres.

La figure V.6 montre que pour un taux de charge de MEA pauvre constant, le débit de solvant diminue et le taux de charge de MEA riche s'élève lorsque la concentration massique en MEA dans le solvant augmente. Alors que, l'énergie de chauffe fournie au rebouilleur du régénérateur augmente légèrement pour des concentrations de MEA entre 10 et 15% et des taux de charge variant de 0,12 à 0,15, puis elle diminue progressivement.

De plus, une valeur limite du taux de charge riche peut être fixée en pratique entre 0,25 et 0,45 pour éviter les problèmes de corrosion. De la Fig. V.6 (b), cette fourchette est respectée pour des concentrations en MEA proche ou égale à 30%.

Ainsi, à forte concentration en MEA (30%) plus le taux de charge pauvre (α_p) est faible, plus le débit de solvant et l'énergie de chauffe fournie au rebouilleur diminuent.

Par conséquent, le procédé d'absorption de CO₂ à partir des gaz des fumées utilisant la solution MEA est recommandé lorsque la concentration en amine est grande (30%) et le taux de charge pauvre est faible (0,1) en raison du faible débit de solvant dans l'absorbeur et de la faible énergie consommée pour la régénération du solvant.

V.4.3.2. Influence de la température du MEA sur les performances d'absorption

En utilisant les mêmes conditions d'alimentation en gaz et les mêmes configurations de colonne, avec une concentration en MEA fixée dans ce cas à 30%, l'effet de la température du solvant MEA introduit en tête de l'absorbeur sur le débit de solvant a été examiné (figure V.7). La spécification imposée dans la colonne d'absorption est toujours de réduire la teneur en moles de CO₂ dans le courant de gaz traité à 0,06 %.

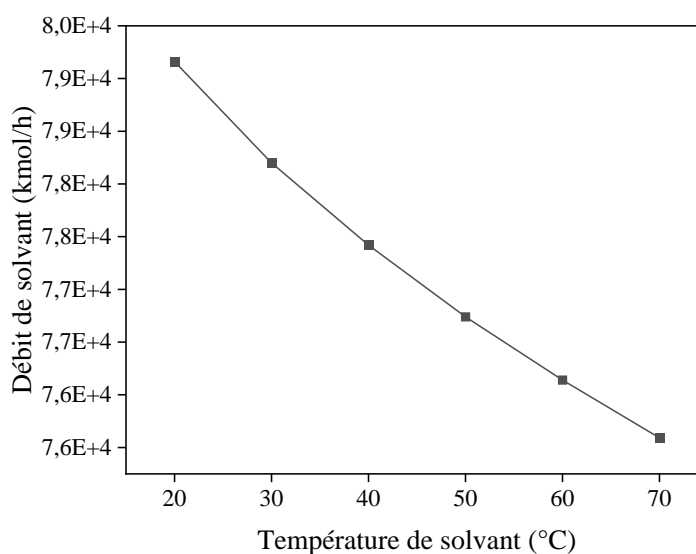


Figure. V. 7. Effet de la température du solvant MEA sur le débit de solvant consommé dans l'absorbeur.

D'après la figure V.7, on remarque que le débit de solvant nécessaire pour atteindre le même taux de récupération de CO₂ diminue légèrement avec l'augmentation de la température de MEA. Quand on passe d'une température de 20 à 70°C, une réduction du débit de solvant de 4% seulement est observée, donc l'effet de la variation de la température de solvant MEA sur le débit de solvant est presque négligeable. Pour cette raison, une température de 20°C a été choisie comme meilleure température de fonctionnement de la colonne d'absorption. A cette valeur de température, le débit de solvant à utiliser est d'environ 79160 kmole/h pour récupérer plus que 99,4% de CO₂ dans l'absorbeur.

V.4.3.3. Analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement de la colonne de régénération du solvant MEA

Une analyse de sensibilité de la pression de régénérateur a été réalisée pour déterminer la meilleure valeur de pression du solvant MEA. Comme dans le cas du solvant MDEA, on a fait varier la pression de 1 à 2,2 bar. Tous les autres paramètres de fonctionnement du procédé sont maintenus constants.

La Fig. V.8 illustre l'effet de la pression de régénérateur sur l'énergie de chauffe et l'énergie de refroidissement au condenseur.

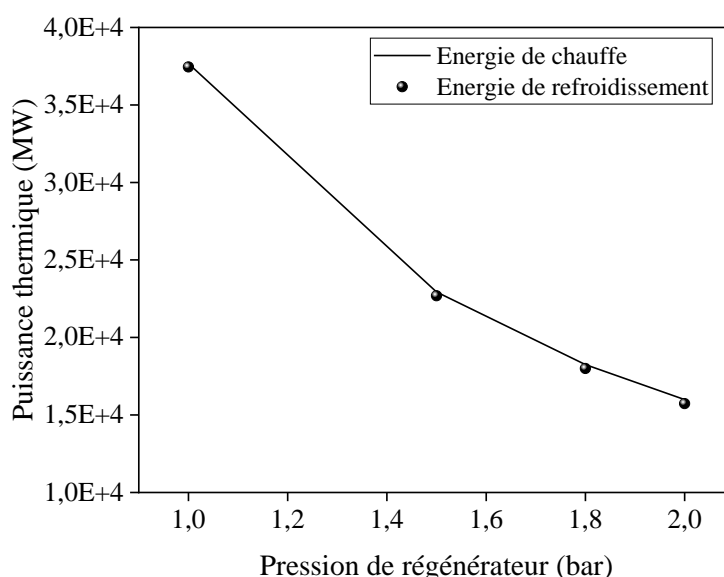


Figure. V.8. Effet de la pression de régénérateur sur l'énergie de chauffe et de refroidissement.

Comme le montre la Fig. V.8, l'énergie de chauffe et de refroidissement diminuent avec l'augmentation de la pression. Le même comportement a été déjà observé et expliqué thermodynamiquement dans le cas du solvant MDEA. Par conséquent, la pression de du régénérateur est fixée à 2 bars comme meilleure pression de fonctionnement du régénérateur.

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

Tableau V. 5. Comparaison des résultats de simulation des procédés MDEA et MEA pour l'absorption de CO₂ des gaz des fumées.

Paramètre	MDEA	MEA
NET	20	20
Pression de l'absorbeur (bar)	1	1
Température de solvant (°C)	20	20
Taux de charge de l'amine pauvre	0,004	0,1
Concentration de l'amine (%)	30	30
Débit de solvant (kmole/h)	105596,4	79160
Pression de régénération (bar)	2	2
Energie consommée (MW)	2008,33	15875

En comparant les résultats de simulation des solvants MDEA et MEA (tableau V.5), il a été montré que le solvant MEA consomme moins de solvant que la MDEA aux mêmes conditions de fonctionnement. Cependant, la régénération du solvant MEA nécessite plus d'énergie de chauffe que la MDEA pour atteindre la même pureté de solvant à la sortie du régénérateur.

D'un point de vue thermodynamique, la monoéthanolamine (MEA) autant qu'amine primaire est très réactive avec les gaz acides (CO₂) ce qui permet une séparation de grande pureté avec moins de solvant. Cependant leur capacité d'absorption du CO₂ est relativement faible : l'absorption d'une mole de CO₂ nécessite deux moles d'amine car le carbamate formé par la réaction entre le CO₂ et l'amine est très stable. Sa réactivité avec le CO₂ rend l'étape de régénération difficile et consommatrice d'énergie. La méthyl diéthanolamine (MDEA) est une amine tertiaire moins réactive que les amines primaires et secondaires mais leur capacité d'absorption est plus grande. Pour une solution aqueuse de MDEA, il faut une mole d'amine pour absorber une mole de CO₂. La MDEA n'agit pas directement avec le CO₂ mais comme un catalyseur pour l'hydratation du CO₂, ce qui conduit à une régénération moins consommatrice d'énergie.

V.5. Conception du procédé d'absorption de CO₂ à partir de gaz des fumées utilisant des liquides ioniques comme solvant

V.5.1. Présentation et caractérisation des liquides ioniques [P₆₆₆₁₄][eFAP] et [C₁C₄Pyrrro][eFAP]

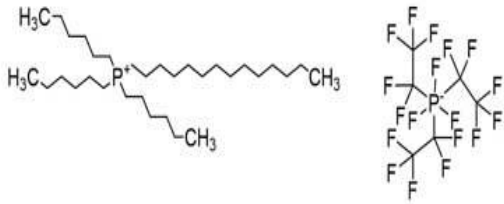
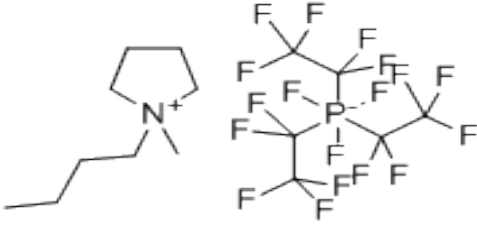
V.5.1.1. Propriétés physico-chimiques indépendantes de la température

Le procédé d'absorption du CO₂ à partir de gaz des fumées quittant le four catalytique (le reformeur primaire) du complexe SORFERT utilisant des liquides ioniques fluorés en tant que solvants physiques a été étudié. Il s'agit des liquides ioniques trihexyl(tetradecyl) phosphonium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate [P₆₆₆₁₄] [eFAP] et le 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate [C₁C₄Pyrrro] [eFAP] utilisés comme solvants alternatives au solvant organique (tableau V.6).

Le simulateur Aspen Plus version 11 a été utilisé pour effectuer la modélisation thermodynamique et les simulations du procédé d'absorption du CO₂.

Au début, les liquides ioniques utilisés dans cette étude ont été ajoutés en tant que composants définis par l'utilisateur dans la base de données du simulateur Aspen Plus selon la méthodologie déjà décrite en détail dans le chapitre III.

Tableau V. 6. Propriétés indépendantes de la température des liquides ioniques [P₆₆₆₁₄][eFAP] et [C₁C₄Pyrrro][eFAP].

Propriétés	Valeurs et unités	
Nom chimique	trihexyl(tetradecyl)phosphonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate	1-butyl-1-méthylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate
Abréviation	[P ₆₆₆₁₄][eFAP]	[C ₁ C ₄ Pyrrro][eFAP]
Structure		

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

Tableau V. 7. Propriétés indépendantes de la température des liquides ioniques [P₆₆₆₁₄][eFAP] et [C₁C₄Pyrrro][eFAP] (suite).

Propriétés	Valeurs et unités	
Poids moléculaire (g/mol)	928,88	587,28
Température de décomposition (K)	/	523,15
Propriétés critiques	Tb=1111,84 K Tc=1534,57 K Pc=5,133 bar Vc=2704,23 cm ³ /mol ω=0,204 Zc=0,109	Tb=578,16 K Tc=705,27 K Pc=8,99 bar Vc=1309,11 cm ³ /mol ω=0,874 Zc=0,201

V.5.1.2. Propriétés dépendantes de la température

Les propriétés dépendantes de la température, y compris les densités, la viscosité, la tension superficielle et la capacité calorifique du liquide ionique ont été prédites et comparées aux données expérimentales de la littérature pour les molécules [P₆₆₆₁₄][eFAP] et [C₁C₄Pyrrro][eFAP] [179], [195]. La propriété de capacité calorifique du gaz idéale a été estimée avec le modèle de Joback étendu [171]. Les propriétés scalaires telles que les propriétés critiques répertoriées dans le tableau V.6 ont été ajoutées dans la base de données d'Aspen plus en tant que propriétés indépendantes de la température. Les coefficients des propriétés dépendantes de la température des deux liquides ioniques qui ont été régressés à l'aide du logiciel de simulation Aspen Plus, sont répertoriés dans le tableau V.7.

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

Tableau V.8. Propriétés dépendantes de la température des liquides ioniques avec leurs paramètres de régression intégrées dans Aspen plus.

Propriétés et unités	Nom du modèle sous Aspen	Constantes	
		[P ₆₆₆₁₄][eFAP]	[C ₁ C ₄ Pyrro][eFAP]
Densité (mol/cm ³)	DNLDIP	C ₁ =0 C ₂ =-4,377 C ₃ =10 C ₄ =-4,573 C ₆ =20 C ₇ =70	C ₁ =0,0014 C ₂ =0,63 C ₃ =705,27 C ₄ =1,19 C ₆ =20 C ₇ =80
Viscosité (cP)	MULAND	C ₁ =-122,72 C ₂ =10000 C ₃ =16,676 C ₄ =20 C ₅ =100	C ₁ =-126,29 C ₂ =10000 C ₃ =17,24 C ₄ =20 C ₅ =100
Tension superficielle (dyne/cm)	SIGDIP	C ₁ =202,05 C ₂ =22,46 C ₃ =-100,82 C ₄ =161 C ₅ =4,15 C ₆ =25,4 C ₇ =70	C ₁ =39,26 C ₂ =1,22 C ₃ =1,42E-08 C ₄ =-1,58E-08 C ₅ =6,03E-09 C ₆ =30 C ₇ =80
Chaleur spécifique du gaz (cal/mol.K)	CPIG	C ₁ =249,098 C ₂ =0,819 C ₃ =-0,00038 C ₇ =20 C ₈ =90 C ₁₁ =1,5	C ₁ =108,52 C ₂ =1,26 C ₃ =0,00082 C ₇ =20 C ₈ =90 C ₉ =7,943 C ₁₀ =0,00508 C ₁₁ =1,5
Pression de vapeur (bar)	PLXANT	C ₁ =-4,26 C ₂ =-4685,54 C ₅ =1,21 C ₆ =6,49E-21 C ₇ =6 C ₈ =1111,84 C ₉ =1534,57	C ₁ =104,13 C ₂ =-13841,1 C ₅ =-12,63 C ₆ =4,43E-18 C ₇ =6 C ₈ =305,01 C ₉ =432,12

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

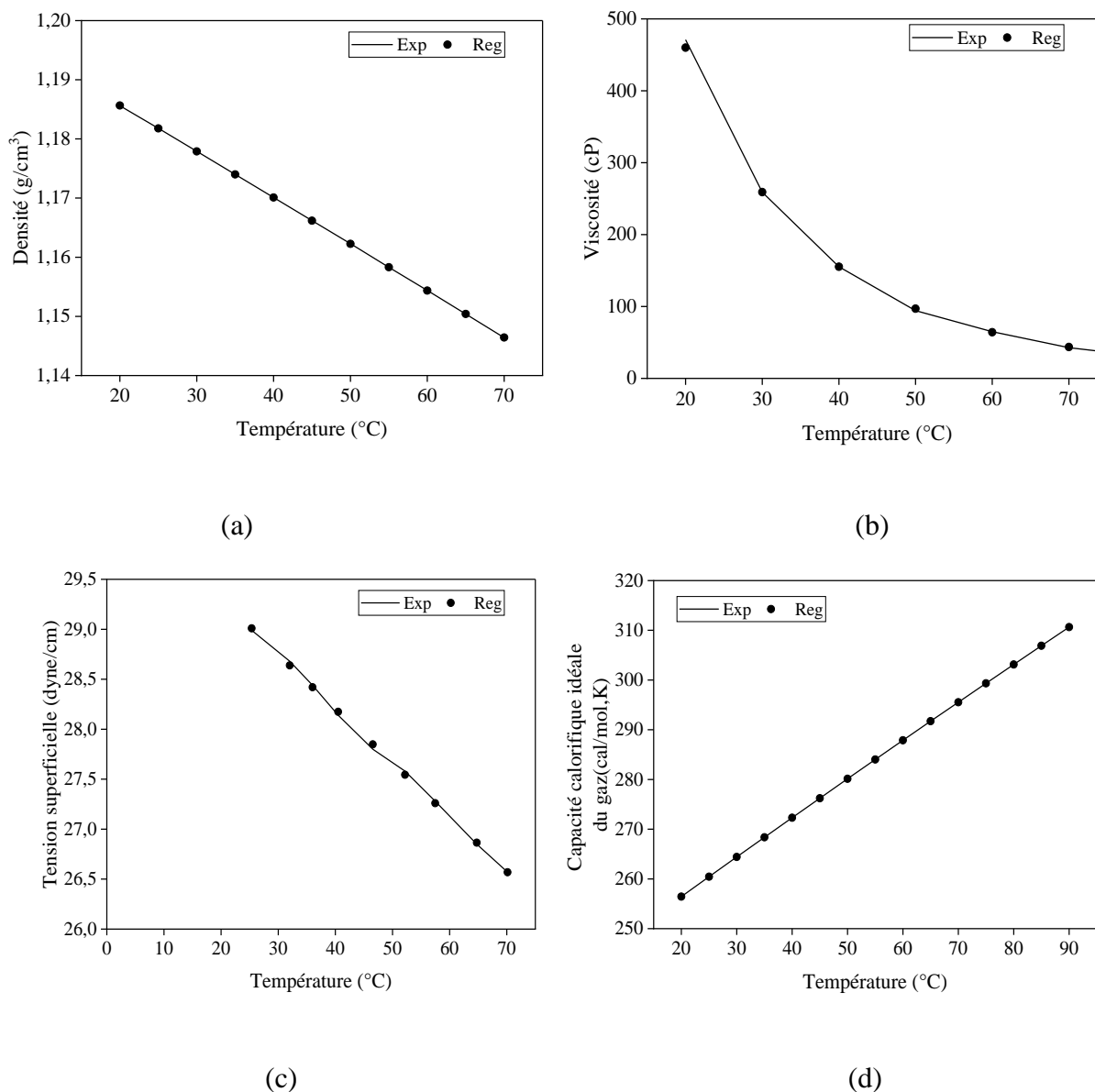


Figure. V.9. Comparaison des propriétés dépendantes de la température du LI [P66614] [eFAP] expérimentales et régressées en utilisant Aspen Plus ; (a) densité liquide (b) viscosité liquide (c) tension superficielle (d) capacité thermique du gaz idéal.

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

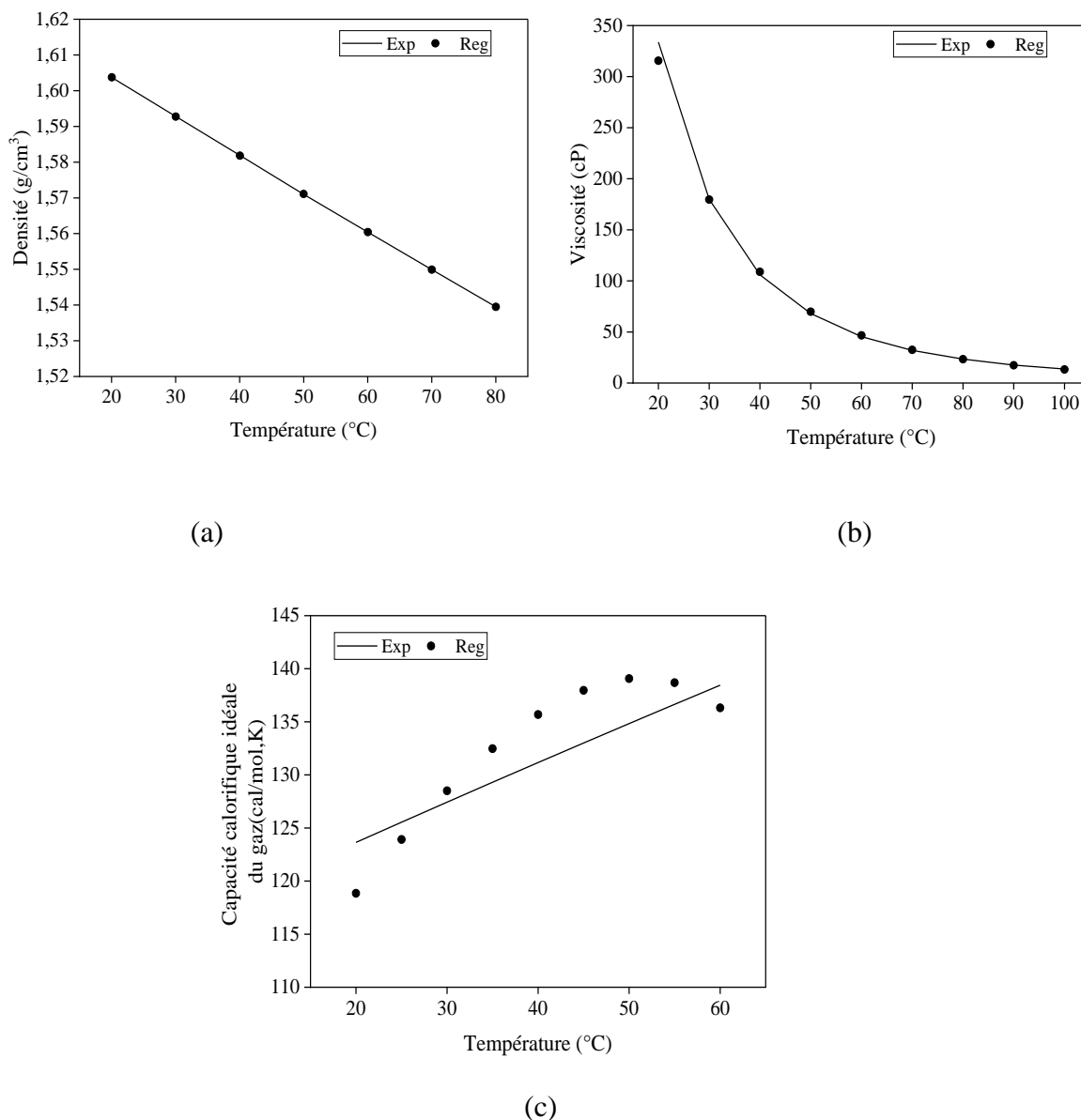


Figure. V.10. Comparaison des propriétés dépendantes de la température du LI [C1C4PyrrO] [eFAP], expérimentales et régressées en utilisant Aspen Plus ; (a) densité liquide (b) viscosité liquide (c) tension superficielle (d) capacité thermique du gaz idéal.

Comme le montrent les Figs. V.9 et V.10, pour chaque propriétés les courbes tracées à partir des données expérimentales sont confondues avec celles tracées en utilisant les paramètres régressés. Cela signifie que les propriétés dépendantes de la température estimées par Aspen Plus sont en bonne conformité avec les données expérimentales extraites de la littérature.

V.5.1.3. Calculs des équilibres thermodynamiques gaz-liquide

La séparation du CO₂ d'un mélange gazeux contenant de CO₂ et N₂ a été simulée à exploitant le simulateur Aspen Plus V 11.

L'équilibre gaz-liquide (GLE) de CO₂ et N₂ en présence des LIs [P₆₆₆₁₄][eFAP] et [C₁C₄Pyrrro][eFAP] a été modélisé avec le modèle thermodynamique de coefficient d'activité NRTL-RK en utilisant les données expérimentales de la littérature pour la régression des paramètres d'interaction binaire du modèle NRTL à l'aide d'Aspen Plus [179]. La fonction à minimiser dans ce cas est indiquée dans les équations (V.3) et (V.4), et les résultats de la régression des paramètres d'interaction binaires sont présentés dans le tableau V.8.

$$RRMSE = \sqrt{\frac{\text{weighted sum of squares}}{K-n}} \quad (V.3)$$

$$\text{weighted sum of squares} = \sum_{l=1}^g \omega_l \left[\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m \left(\frac{Z_{ij} - ZM_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \right] \quad (V.4)$$

Où Z et ZM sont respectivement les valeurs calculées et expérimentales, σ est l'écart type ; ω est le facteur de pondération pour un groupe de données ; i, j et l indiquent respectivement le numéro du point de données, la variable expérimentale pour un point de données (température, pression et fraction molaire) et le numéro du groupe de données dans le cas de la régression. K et n sont le nombre total de points de données en tout et le nombre total de paramètres.

D'après le tableau V.8, les paramètres régressés sont en bon accord avec les données expérimentales puisque l'erreur est toujours inférieure à 10 %, ce qui est confirmé par le rapprochement des deux courbes de solubilité régressées et expérimentales (Fig. V.11).

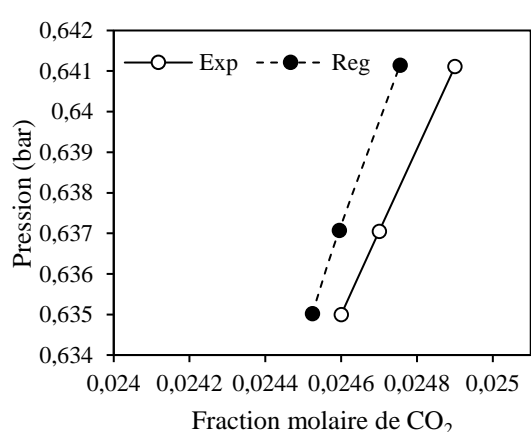
Tableau V. 9. Paramètres de régression du modèle NRTL-RK pour les systèmes CO₂ et N₂ (i) avec [P₆₆₆₁₄][eFAP] et [C₁C₄Pyrrro][eFAP] (j).

Paramètres binaires	CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂
	[P ₆₆₆₁₄][eFAP]		[C ₁ C ₄ Pyrrro][eFAP]	
a _{ij}	-6,719	-0,0395	6,086	1,829
a _{ji}	0,618	-5,421	-3,443	-2,63
b _{ij}	3003,127	33,079	-1909,153	279,366
b _{ji}	-789,566	1119,871	977,882	913,644

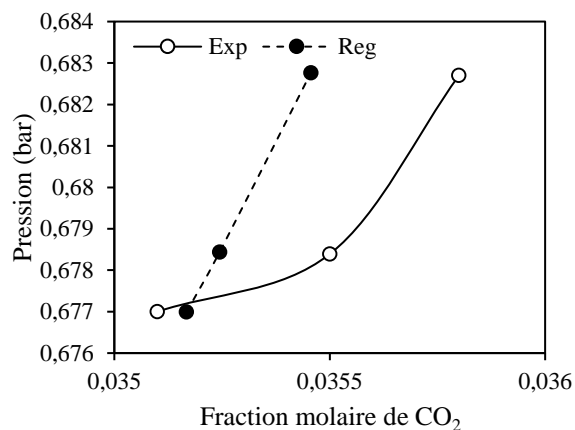
CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

Tableau V. 10. Paramètres de régression du modèle NRTL-RK pour les systèmes CO₂ et N₂ (i) avec [P66614][eFAP] et [C1C4Pyrro][eFAP] (j) (suite).

Paramètres binaires	CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂
	[P ₆₆₆₁₄][eFAP]		[C ₁ C ₄ Pyrro][eFAP]	
α_{ij}	0,3	0,3	0,3	0,3
RRMSE	2,114	3,927	0,965	1,685



(a)



(b)

Figure. V.11. Comparaison entre les équilibres gaz-liquide de CO₂ avec les LIs [C1C4Pyrro][eFAP] (a), et [P66614][eFAP] (b) expérimentale et régressé avec le modèle NRTL-RK.

V.5.2. Procédé d'absorption de CO₂ avec les liquides ioniques

La simulation du procédé d'absorption de CO₂ à partir de gaz des fumées a d'abord été étudié pour un système de gaz contenant de CO₂ et N₂, utilisant les deux solvants amines MEA et aMDEA, afin d'évaluer leurs performances comme solvants conventionnels pour une telle application.

Dans un premier temps, le procédé d'absorption utilisant les solvants amines a été simulé sur la base des paramètres de fonctionnement présentés précédemment dans le tableau V.5 en tant que modèle de référence. Par la suite, une analyse de sensibilité a été effectuée afin de déterminer les meilleurs paramètres de fonctionnement des procédés basés sur les solvants MEA et MDEA.

Comme les LIs ont déjà montré leurs efficacités pour le procédé de captage de CO₂ à partir de différentes sources de gaz, et grâce à leurs propriétés uniques on a jugé utile d'étudier le procédé d'absorption de CO₂ à partir de gaz des fumées utilisant ce type de solvant. Par conséquent, une

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

étude comparative des liquides ioniques fluorés avec les solvants conventionnels MEA et aMDEA a été menée en se basant sur le schéma de procédé déjà présenté dans le cas des solvants amines, en apportant des modifications sur le système de régénération pour l'adapter aux cas des LIs (Fig. V.12).

Les conditions de fonctionnement du procédé d'absorption utilisant les liquides ioniques sont indiquées dans le tableau V.9.

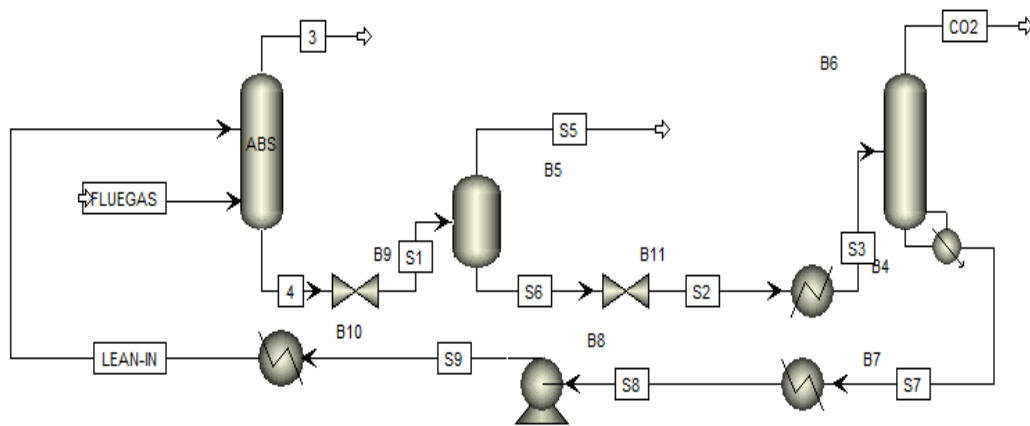


Figure.V. 12. Schéma du procédé de captage de CO₂ à partir de gaz des fumées utilisant des liquides ioniques.

Tableau V. 11. Conditions de fonctionnement du procédé de captage de CO₂ à partir de gaz des fumées utilisant les liquides ioniques.

Equipements	Spécifications	Type de solvant		
		[P ₆₆₆₁₄][eFAP]	[C ₁ C ₄ Pyrrro][eFAP]	[hmim][eFAP]
Absorbeur	Nombre d'étages théoriques		20	
	Gaz d'alimentation			
	Température (°C)		20	
	Pression (bar)		1,01325	
	Débit molaire (kmole/h)		27133,2	
	Composition (% mol.)			
	CO ₂		10,86	
N ₂		89,14		
Pression du solvant pauvre (bar)		1,01325		

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

Tableau V. 12. Conditions de fonctionnement du procédé de captage de CO₂ à partir de gaz des fumées utilisant les liquides ioniques (suite).

Equipements	Spécifications	Type de solvant		
		[P ₆₆₆₁₄][eFAP]	[C ₁ C ₄ Pyrrro][eFAP]	[hmim][eFAP]
Ballon flash	Type de flash Pression (bar)	Adiabatique 0,5	Adiabatique 0,5	Adiabatique 0,5
Strippeur	Nombre d'étages théoriques Pression (bar)	6 0,25	2 0,25	6 0,25

Les résultats de simulation de cette étude utilisant les liquides ioniques [C₁C₄Pyrrro][eFAP] et [P₆₆₆₁₄][eFAP] et [hmim][eFAP] comme absorbant sont présentés dans le tableau V.10.

Tableau V. 13. Comparaison des résultats de simulation des différents solvants utilisé pour l'absorption de CO₂ des fumées.

Type de solvant	Absorbant			Régénération					
	Taux de charge pauvre	Concentration de l'amine(%)	Débit de solvant (kmole/h)	Taux de récupération de CO ₂	Pureté de solvant	Travail des pompes (MW)	Energie de chauffe (MW)	Energie de refroidissement (MW)	T max (°C)
MDEA	0,004	30	105596,4	99,89	99,997	1,143	2008,33	-2000,00	
MEA	0,1	30	79400	99,89	99,994	0,097	15875,00	-15805,56	125,99
[C ₁ C ₄ Pyrrro][eFAP]	/	/	680100	99,01	99,995	11,306	22711,11	-23047,22	244,84
[hmim][eFAP]	/	/	667280	99,99	99,999	11,386	59555,56	-59555,56	364,75
[P ₆₆₆₁₄][eFAP]	/	/	463650	99,92	0,9999	-4,444	144638,89	-144722,22	613,04

Il a été montré que dans les mêmes conditions de l'absorbant, les trois liquides ioniques consomment plus de solvants que les solvants amines. La régénération des liquides ioniques, nécessite plus d'énergie à fournir pour récupérer le maximum de CO₂ avec une pureté de solvant supérieure à 99,9%. Ainsi, le travail fourni aux pompes pour assurer des pressions sous vide nécessaire pour la régénération des LI reste plus élevé.

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

On voit clairement que l'application des LIs fluorés [C₁C₄Pyrrro][eFAP] et [P₆₆₆₁₄][eFAP] et [hmim][eFAP], pour l'absorption de CO₂ des fumées aux mêmes conditions des procédés conventionnels, est infaisable.

Théoriquement, il est recommandé de faire fonctionner le procédé d'absorption à des pressions élevées car l'absorption est favorisée à haute pression et basse température. Ce qui est remarqué à partir des données expérimentales de solubilité de CO₂ dans ces LIs (Figs. V.11 et V.13), que la solubilité augmente avec l'augmentation de la pression. A cet effet, on propose d'étudier l'effet de la pression de la colonne d'absorption sur le rendement de l'absorption de CO₂, tout en augmentant la pression du gaz à l'aide d'un compresseur, dans le but d'améliorer l'absorption de CO₂. Les résultats de cette étude sont montrés dans la Fig. V.13.

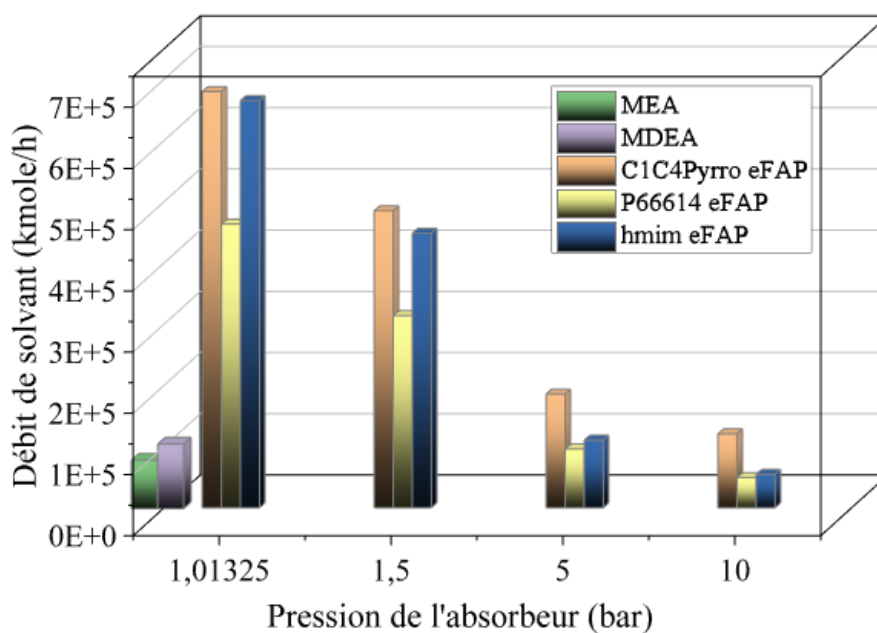


Figure. V.93. Effet de la pression de l'absorbeur sur le rendement de l'absorption des différents solvants étudiés.

L'augmentation de la pression est favorable pour l'absorption de CO₂ utilisant les LIs. A une pression de 5 bars, le LI à base de phosphonium consomme moins de solvant que la MDEA. A une pression de 10 bars, les deux LI [P₆₆₆₁₄][eFAP] et [hmim][eFAP] consomment moins de solvant que les deux solvants amine MEA et MDEA.

Malgré que le procédé d'absorption est amélioré lors de l'utilisation de ces LIs, mais ces résultats ne peuvent pas être pris en considération vu que les données expérimentales des solubilités dans les LIs [P₆₆₆₁₄][eFAP] et [C₁C₄Pyrrro][eFAP], utilisé pour la régression des

paramètres du modèle thermodynamique, ont été limitées à des pressions très basses qui ne dépassent pas la pression atmosphérique (Fig. V.10). Par contre, les données expérimentales de solubilité de CO₂ dans le LI [hmim][eFAP] sont disponibles pour un large intervalle de pression.

V.5.3. Etude de cas d'absorption de CO₂ à partir des fumées en utilisant le liquide ionique [hmim][eFAP]

V.5.3.1. Etude de l'effet de la pression de l'absorbéur

On a pu montrer dans la partie précédente que le procédé d'absorption de CO₂ à partir de gaz des fumées lors de l'utilisation des LIs comme solvant, pourra être amélioré à des pressions plus élevées que la pression atmosphérique.

Le liquide ionique [hmim][eFAP], qui a montré son efficacité pour l'absorption de CO₂ à partir de gaz de synthèse, a été choisi dans cette étude en raison de la disponibilité des mesures expérimentales dans un large intervalle de pression (Fig. V.14). L'absorption de CO₂ à partir des fumées à haute pression en utilisant le LI [hmim][eFAP] a été étudié en imposant comme spécification la teneur en moles de CO₂ dans le courant de gaz traité à 0,06 %.

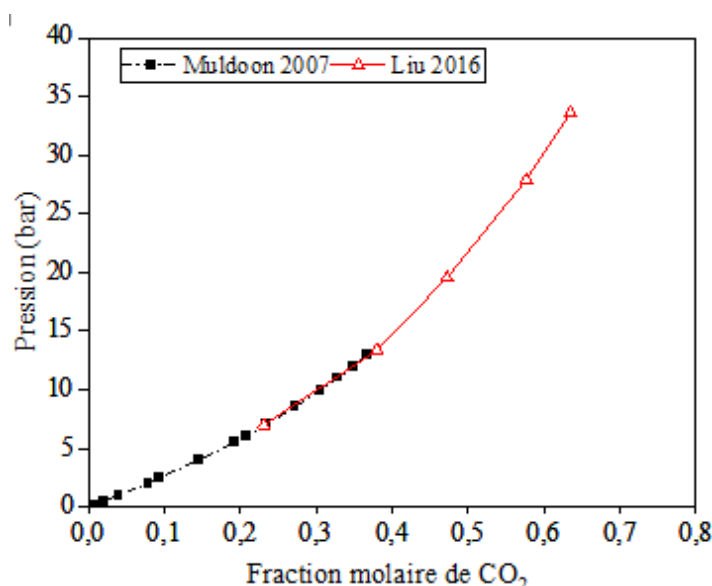


Figure. V.14. Données expérimentales de solubilité de CO₂ dans le LI [hmim][eFAP] [153], [196].

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

L'étude de l'effet de la pression de l'absorbeur sur le rendement de l'opération d'absorption a été réalisée, dans le but d'améliorer le captage de CO₂. Pour définir la pression de fonctionnement optimale de la colonne d'absorption, qui vérifie un taux de récupération élevé en CO₂ avec moins de solvant, l'effet de la pression sur les performances du procédé, en termes de débit de solvant et de consommation énergétique dans l'étape de régénération, a d'abord été examiné sur une fourchette de pression variant entre 6 et 34 bars, qui est l'intervalle expérimentale des données de solubilité.

La Fig. V.15 montre l'effet de la pression de la colonne d'absorption sur le pourcentage de réduction du débit de LI par rapport aux solvants amines et le gain en énergie nécessaire pour la régénération de solvant. Par la suite on désignera par S1 le solvant a-MDEA, S2 le [hmim] [eFAP] et S3 le solvant MEA.

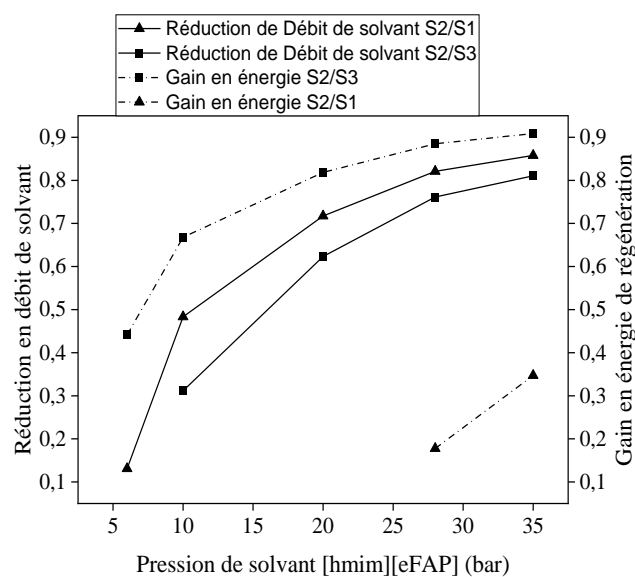


Figure. V.15. Effet de la pression d'absorption sur la réduction du débit de solvant LI par rapport aux solvants amines et le gain en énergie nécessaire pour la régénération de solvant.

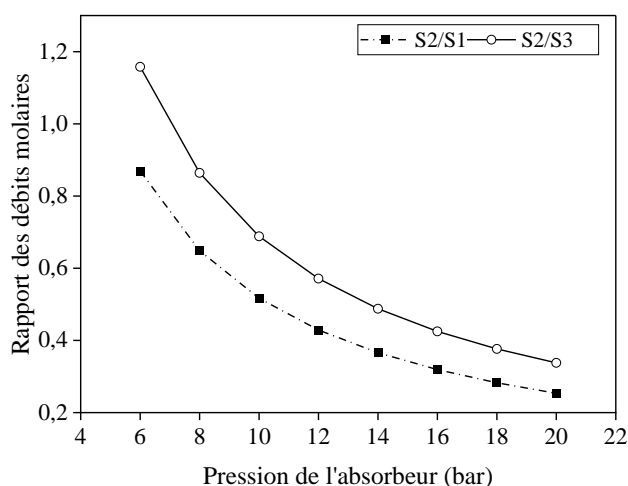
De la Fig. V.15, quand la pression augmente la réduction en débit de LI et le gain en énergie par rapport aux solvants amines augmente. On peut observer que les gains sont considérables pour des pressions entre 6 et 20 bars, et ils deviennent presque constants au-delà de cette valeur. Ainsi, on constate que le solvant MDEA est le moins consommateur d'énergie dans l'étape de régénération par rapport aux autres solvants jusqu'à une pression de 28 bars. Pour cette raison, l'étude de l'effet de la pression est réalisée par la suite dans l'intervalle de pression limitée entre

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMEEES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

6 et 20 bars afin de déterminer la meilleure valeur de pression tout en optimisant le reste des paramètres du procédé entier.

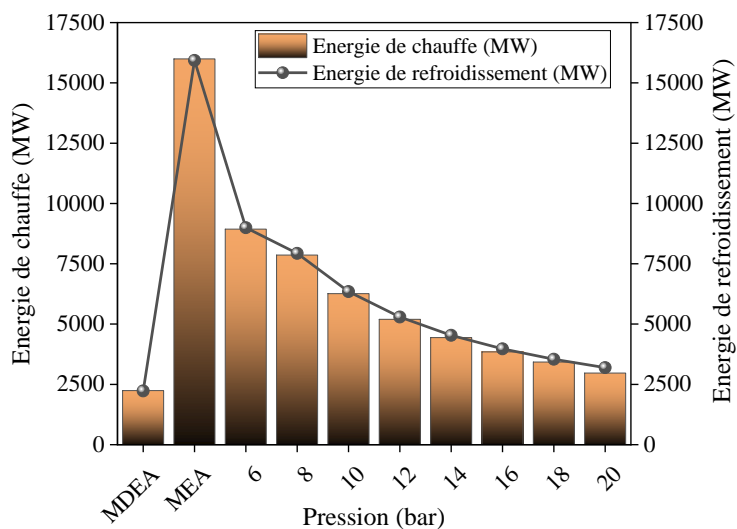
Les Figs. V.16.(a), (b), (c) représentent l'effet de la variation de la pression sur le rapport de débit de solvant [hmim] [eFAP] (S2) par rapport aux solvants amines MDEA (S1) et MEA (S3), l'énergie fournie pour la régénération des solvants, et le travail électrique fournie pour la compression du gaz et du solvant.

La Fig. V.16 montre une comparaison entre le LI [hmim][eFAP] et le solvant MEA. Une réduction du rapport des débits (S2/S3) entre 1,16 à 0,33 est remarquée lorsque la pression augmente, cette diminution est plus notable entre les pressions de 6 et 12 bars. Dans le cas de la MEA la régénération consomme plus d'énergie de chauffe. Cette énergie diminue dans le cas du LI [hmim][eFAP] lorsqu'on augmente la pression jusqu'à 12 bars, puis elles deviennent presque constantes.

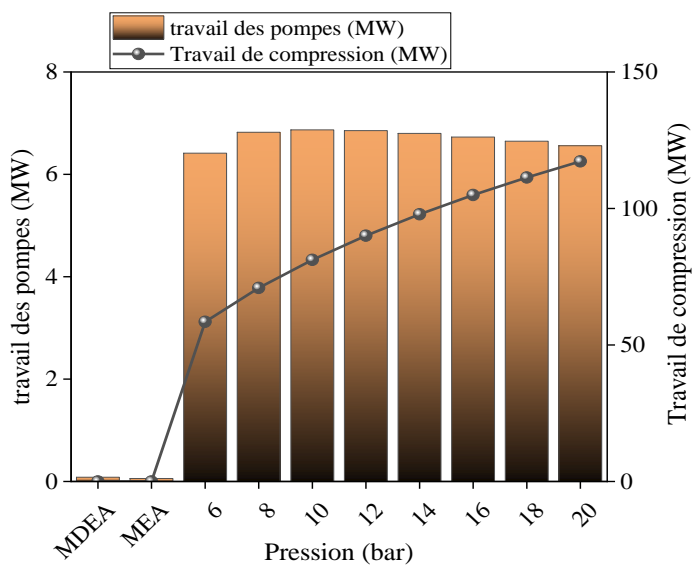


(a)

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMEEES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES



(b)



(c)

Figure. V.16. Analyse de sensibilité de la pression d'absorption lors de l'utilisation du LI [hmim][eFAP].

La comparaison entre les deux solvants [hmim] [eFAP] (S2) et la MDEA (S1) montre que, le rapport des débits de solvants (S2/S1) diminue de 0,87 à 0,43 lorsque la pression varie de 6 à 12 bars, et que ce rapport peut être encore réduit légèrement de 0,25 lorsque la pression atteint 20 bars.

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

La régénération de solvant MDEA nécessite moins d'énergie que le LI [hmim] [eFAP] pour lequel cette énergie diminue avec l'augmentation de la pression. Au-delà de 12 bars l'énergie de régénération du LI devient presque constante.

On peut conclure que, dans le cas du LI [hmim][eFAP] les pressions élevées favorisent la séparation de CO₂ des fumées en réduisant le débit de solvant et l'énergie à fournir pour sa régénération. Cependant, des hautes pressions de fonctionnement nécessitent un travail électrique plus élevé pour la compression du gaz qui se trouve initialement à la pression atmosphérique et la compression du solvant régénéré pour le recycler vers l'absorbeur.

Pour cette raison, une pression de 12 bars a été choisie comme meilleure pression de fonctionnement de l'absorbeur. A cette pression, on remarque une réduction en débit de solvant de [hmim][eFAP] de 57% par rapport à la MDEA et de 43% par rapport à la MEA. Pour la régénération du LI, on a une réduction d'énergie de chauffe et de refroidissement de 67% par rapport à la MEA, tandis que la MDEA reste moins consommatrice d'énergie que la MEA et le [hmim][eFAP] à ces conditions. L'augmentation de la pression du gaz des fumées de 1 atm à une pression de 12 bars nécessite un travail de compression de 90,04 MW.

V.5.3.2. Amélioration du système de régénération

On rappelle que la régénération du solvant [hmim][eFAP] dans ce procédé est effectuée en deux étapes. Une première par une détente de pression au niveau d'un ballon flash, et la deuxième dans une colonne de strippage. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V.11.

Les résultats de cette étude montrent que le gaz inerte dissous (N₂) est principalement libéré pendant la première étape de régénération au niveau du ballon flash et environ la moitié de CO₂ est aussi récupérée. Durant la régénération par strippage, le reste des gaz inertes dissous sont complètement libérés avec plus de 44% de CO₂, c'est-à-dire une récupération totale des gaz absorbés, en régénérant un solvant pur à plus de 99,99%. Cependant, la régénération du LI [hmim] [eFAP] par strippage à la pression atmosphérique nécessite une quantité d'énergie plus élevée et la température au fond du régénérateur dépasse la température de décomposition du LI qui est de 330°C.

Pour cela, des essais de simulation ont été effectués en réduisant la pression de fonctionnement du strippageur au-dessous de la pression atmosphérique pour s'éloigner de la température de décomposition du LI [hmim][eFAP]. Cette condition est vérifiée si on réalise le strippage à une pression de 0,1 bar qui correspond à une température maximale de 325°C. Dans ces

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

conditions la totalité de CO₂ peut être récupérée à la sortie du système de régénération en recyclant un solvant pur.

Tableau V. 14. Résultats de simulation du système de régénération par stripping.

Paramètre	Pression (bar)	Taux de récupération en CO ₂	Taux de récupération en N ₂	Pureté de solvant	Energie de chauffe fournie (MW)	Energie de refroidissement (MW)
Ballon flash (FD ₁)	1,01325	55,18	95,63	/	0	0
Strippeur	1,01325	44,82	4,35	99,99	5194,44	5277,78

Comme il a été déjà démontré dans la littérature et dans les chapitres précédents, la régénération du LI utilisé dans le procédé d'absorption est généralement réalisée par un balancement de pression (PSA) ou balancement de pression et de température (procédé PTSA) sans avoir besoin d'une colonne de stripping. A la base de ces résultats, on a proposé d'éliminer la colonne de stripping pour la régénération du LI et de régénérer le solvant par un balancement de pression en utilisant des ballons flash (procédé PSA) ou par balancement de pression et de température (PTSA) (Fig. V.17).

Le premier ballon flash (FD₁), qui a été déjà utilisé dans la configuration précédente, fonctionne à la pression atmosphérique. Au niveau de ce ballon, on a pu récupérer 55% en CO₂ et plus de 95% en N₂. Dans la configuration du procédé PSA, on a proposé d'ajouter un deuxième ballon flash adiabatique (FD₂) au lieu de strippeur. L'étude de l'effet de la pression de ce ballon (FD₂) sur le rendement de la régénération de solvant a été effectuée afin de définir la meilleure pression de séparation (Fig. V.18).

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

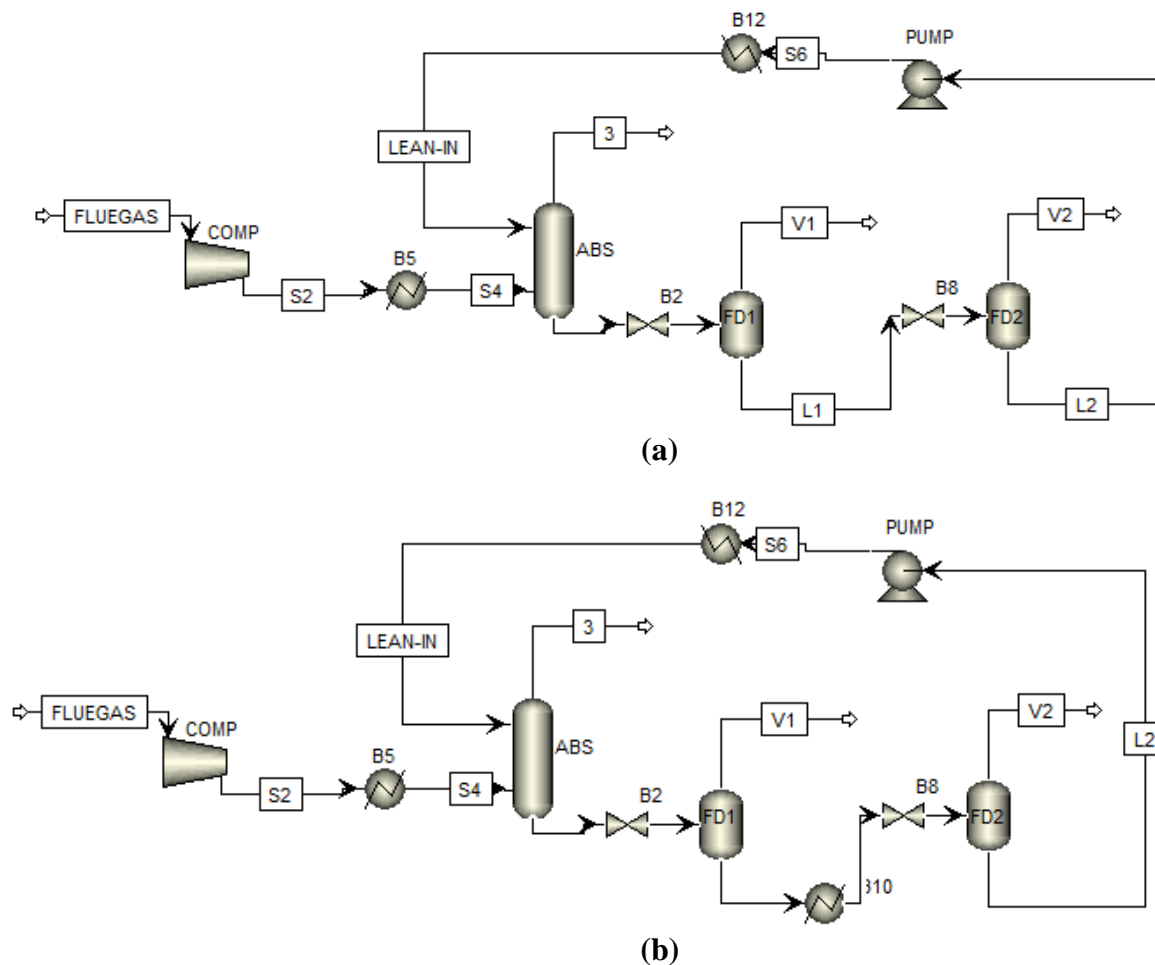


Figure. V.107. Diagrammes de simulation du procédé PSA (a) et PTSA (b).

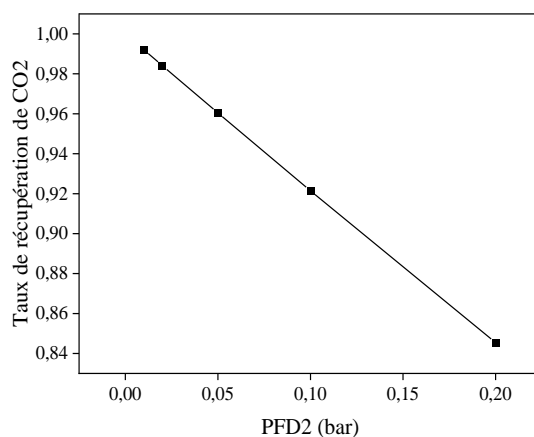


Figure. V.18. Effet de la pression de FD2 sur le taux de récupération total de CO₂ dans le procédé PSA.

Comme on peut l'observer clairement sur la Fig. V.18, la récupération totale de CO₂ à la sortie du système de régénération augmente quand la pression du deuxième ballon flash diminue entre

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

0,2 et 0,01 bar. A une pression de 0,01 bar, une récupération maximale en CO₂ de 99,2% peut être atteinte avec une pureté de solvant régénéré de 99,95%.

Dans le but d'améliorer encore plus la régénération du solvant [hmim][eFAP], on a jugé utile d'étudier le procédé PTSA (balancement de température et de pression) en ajoutant un échangeur de chaleur avant le deuxième ballon flash (Fig. V.17 (b)).

L'étude de l'effet de la température de chauffe et la pression du deuxième ballon flash du procédé PTSA sur le taux de récupération de CO₂ et sur la pureté de solvant régénéré a été effectuée (figure V.19). Deux pressions limite de 0,1 et 0,01 ont été considérées qui représentent les pressions déjà optimisées dans le cas de régénération par strippage et par le procédé PSA.

Au fur et à mesure que la température de préchauffeur s'accroît, la récupération de CO₂ et la pureté de solvant augmente. On constate que, l'augmentation de la température améliore la régénération de [hmim][eFAP] et son effet est plus significatif à la pression 0,1 bar. Quand la pression du deuxième ballon flash diminue de 0,1 à 0,01 bar le taux de récupération en CO₂ ainsi que la pureté de solvant augmentent considérablement, ce qui signifie que la pression a plus d'effet que la température sur ces deux derniers paramètres. Une pression de 0,01 bar et une température de 100 °C ont été choisis dans ce cas comme meilleures valeurs.

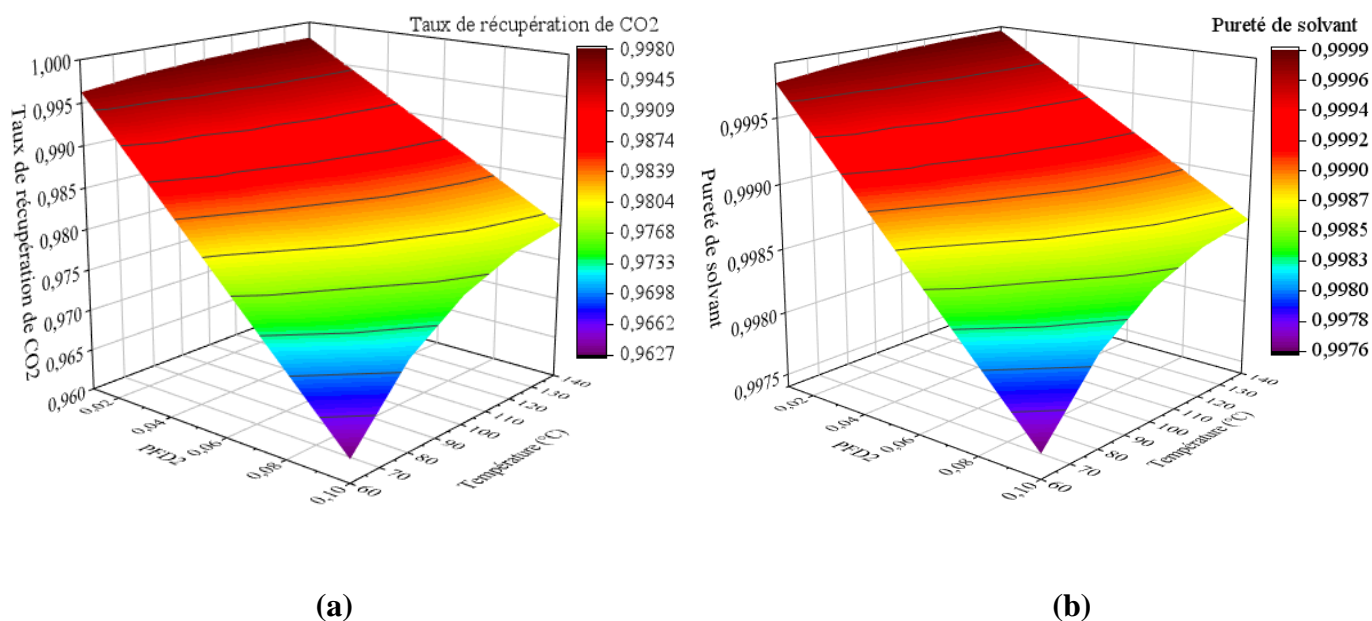


Figure. V.119. Effet de la température du préchauffeur sur ; (a) le taux de récupération total de CO₂ et (b) la pureté de solvant dans le procédé PTSA.

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

V.6. Récapitulatif et évaluation énergétique des différents procédés étudiés pour l'absorption de CO₂ à partir des gaz des fumées

L'étude du procédé de captage de CO₂ en post-combustion à partir des gaz des fumées a été réalisée dans ce chapitre, prenant le cas d'application le four catalytique utilisé dans l'industrie de synthèse d'ammoniac. Il s'agit d'une étude comparative entre différents solvants absorbants, de type amine (MEA et a-MDEA) et des liquides ioniques [P₆₆₆₁₄] [eFAP], [C₁C₄Pyrrro] [eFAP] et [hmim] [eFAP], pour définir les paramètres optimaux du procédé afin d'avoir une meilleure récupération de CO₂ avec le minimum d'énergie possible. La comparaison des différents paramètres entre les solvants étudiés est représentée dans le tableau V.12.

Tableau V. 15. Récapitulatif des résultats de l'ensemble du procédé et évaluation énergétique

Solvant Paramètres		MDEA	MEA	[C ₁ C ₄ Pyrrro][eFAP]	[P ₆₆₆₁₄][eFAP]	[hmim] [eFAP]
		Absorbeur	NET	20	20	20
P(bar)	1,01325		1,01325	1,01325	1,01325	12
Ts(°C)	20		20	20	20	20
Taux de charge de l'amine pauvre	0,004		0,1	/	/	/
Concentration de l'amine (%)	30		30	/	/	/
Débit de solvant (kmole/h)	105735,4		79400	680100	463650	45360
Régénération	Taux de récupération de CO ₂ (%)	99,89	99,89	99,01	99,92	99,76
	Pureté de solvant (%)	99,996	99,994	99,995	99,999	99,99
	Energie de chauffe (MW)	2238,89	16000	35555,56	158611,11	1038,89
	Energie de refroidissement (MW)	-2230,56	-15833,33	-35555,56	-158333,33	-1136,11
	Travail des pompes (MW)	0,082	0,055	11,53	8,42	5,86
	T _{max} (°C)	123,63	126	245,69	613,03	100
	Travail de compression (MW)	/	/	/	/	90

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCÉDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMÉES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

L'étude comparative entre les procédés d'absorption de CO₂ en utilisant les solvants amines et les LIs a montré que, aux mêmes conditions de fonctionnement de pression et de température de l'absorbeur, les solvants amines reste plus efficaces en raison de leurs faibles débits consommés par rapport aux LIs dans l'absorbeur et de la faible consommation d'énergie pour leur régénération.

La simulation du procédé utilisant le LI [hmim][eFAP] à une pression supérieure à la pression atmosphérique a montré une réduction du débit de 57% par rapport au solvant MEA, 43% par rapport à la MDEA et plus de 85% par rapport aux LIs [P₆₆₆₁₄][eFAP] et [C₁C₄Pyrrro][eFAP].

Le système de régénération du LI [hmim][eFAP] a été amélioré dans ce cas en le réalisant par un simple balancement de pression et de température (procédé PTSA) pour récupérer un solvant plus pur sans aucun risque de dégradation ni de pertes en solvant vu que la température maximale est loin de la température de décomposition du LI.

Une réduction d'énergie fournie pour la régénération est remarquée en comparaison avec les autres solvants. Cependant, la détente de pression pour la régénération par procédé PTSA, qui est réalisée dans ce cas à des pressions sous vide, a été pénaliser par l'ajout d'un travail électrique via la pompe pour atteindre des pressions sous vide. Ainsi, un travail de compression de 90 MW est ajouté lors de l'augmentation de la pression du gaz des fumées de 1 atm à la pression de 12 bars qui est la pression d'absorption.

Ces résultats démontrent que le procédé basé sur le LI [hmim][eFAP] aux conditions de fonctionnement déjà citées serait économiquement avantageux, en raison de la faible consommation en solvant et la simplicité de la régénération de solvant avec moins d'énergie.

V.7. Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre est de développer un procédé de récupération de CO₂ à partir des gaz des fumées par absorption à l'aide d'un solvant sélectif représentant un rendement de séparation élevé avec une capacité énergétique élevée afin de minimiser la consommation énergétique du procédé entier. A cet effet, une étude par simulation a été réalisée en comparant différents solvants tels que : les solvants amines (MEA et a-MDEA) et les liquides ioniques ([P₆₆₆₁₄][eFAP], [C₁C₄Pyrrro][eFAP] et [hmim][eFAP]).

La comparaison des résultats de simulation des solvants conventionnels chimiques pour l'absorption de CO₂ des fumées (MDEA et MEA) a montré que le procédé basé sur la MEA

CHAPITRE V : CONCEPTION ET EVALUATION DU PROCEDE D'ABSORPTION DE CO₂ A PARTIR DES GAZ DES FUMEEES EN UTILISANT DES SOLVANTS AMINES ET DES LIQUIDES IONIOQUES

consomme moins de solvant que la MDEA aux mêmes conditions de fonctionnement. Cependant, la régénération du solvant MEA nécessite plus d'énergie de chauffe que la MDEA pour atteindre la même pureté de solvant à la sortie du régénérateur.

L'utilisation des LIs [P₆₆₆₁₄][eFAP] et [C₁C₄Pyrrro][eFAP] pour l'absorption de CO₂ des fumées aux mêmes conditions des procédés conventionnels n'est pas recommandé en raison de la consommation de solvant élevée par rapport aux solvants amines. Pour la régénération de ces liquides ioniques, ces procédés nécessitent plus d'énergie pour la récupération du maximum de CO₂ avec une pureté de solvant supérieure à 99,9%. Ainsi, le travail fourni aux pompes pour assurer des pressions sous vide nécessaire pour la régénération des LIs reste plus élevé.

La simulation du même procédé utilisant le LI [hmim][eFAP] à une pression supérieure à la pression atmosphérique est économiquement bénéfique, en raison de la faible consommation en solvant et la simplicité du système de régénération, qui est réalisé par un simple balancement de pression et de température (procédé PTSA) pour récupérer un solvant pur avec moins d'énergie.

DISCUSSION GENERALE

Discussion générale

Ce travail de thèse a été consacré essentiellement à l'étude de faisabilité de procédé d'absorption en utilisant des LI comme solvants alternatives, plus propres et écologiques, pour la capture de CO₂ à partir de différentes sources d'émission de CO₂ dans des procédés industriels bien définis à l'échelle nationale.

Pour chaque cas d'applications industrielles traité dans ce travail, des systèmes modèles qui sont généralement des mélanges de gaz binaires (CO₂ - CH₄ ou CO₂ - N₂) ont été tout d'abord étudiés pour tester les solvants sélectionnés et assurer le bon choix.

Différents procédés classiques ont été simulés comme procédés de base afin de les comparer aux procédés utilisant les LI. Le choix du modèle thermodynamique le plus convenable pour la simulation de ces procédés a été fait en testant différents modèles, tels que PC-SAFT, NRTL, NRTL-RK ou ELECTNRTL, par comparaison avec les données de design du procédé industrielle.

Trois grandes industries de traitement ou de production ont été choisies dans cette thèse, dans lesquelles l'étape de captage de CO₂ est indispensable pour le bon fonctionnement du procédé entier et pour obtenir la qualité des produits recherchés.

- La capture de CO₂ à partir du gaz naturel, prenant le cas du complexe de liquéfaction du gaz naturel GL1/Z. Dans cette industrie, le CO₂ doit être absorbé dans la section de traitement avant sa liquéfaction pour réduire sa concentration à une teneur maximale de 90 ppm, afin d'éviter sa solidification dans les canalisations et des problèmes de corrosion.
- La capture de CO₂ à partir du gaz de synthèse d'ammoniac du complexe SORFERT. Une étape majeure dans la conversion du gaz naturel en gaz de synthèse est la production simultanée de CO₂ en tant que sous-produit qui doit être capté durant le processus de production d'ammoniac. Le gaz traité quittant l'absorbeur doit contenir dans ce cas moins de 500 ppm en CO₂.
- La capture de CO₂ en post-combustion est primordiale vu les grandes quantités des fumées rejetées vers l'atmosphère. Malheureusement à notre niveau ce procédé n'est pas encore installé à l'échelle industrielle. Nous avons essayé dans ce travail de proposer une unité de traitement des fumées, prenant le cas industriel des fumées dégagées du four catalytique du procédé de synthèse d'ammoniac dans le complexe SORFERT.

Le tableau 1 représente une comparaison générale des procédés traités dans notre travail, avec un résumé des résultats obtenus.

Les différents cas d'applications industrielles choisis dans notre étude se distinguent entre eux par le tonnage et la composition du gaz (en termes de concentration de CO₂ et les autres gaz présents en mélanges qui diffèrent d'une source à l'autre), les conditions de fonctionnement du procédé de captage de CO₂ s'il existe déjà à l'échelle industrielle et la destination du gaz traité qui est un facteur important pour définir la contrainte sur le procédé de séparation et la qualité des produits récupérés. Tous ces paramètres ont été pris en considération lors de la sélection des solvants et du procédé de traitement en optimisant ces paramètres de fonctionnement.

Dans cette contribution, le choix des LIs pour chaque cas du procédé a été fait après passage à travers une revue de littérature des travaux fournissant des mesures expérimentales de solubilité des gaz dans des LIs. Uniquement des LIs de type absorbant physique ont été étudiés dans notre travail vue la disponibilité des mesures expérimentales, contrairement aux solvants chimiques qui n'ont pas été traités en raison de la non disponibilité des données expérimentales et des moyens pour réaliser ces mesures.

L'utilisation du LI [hmim][TCB] comme absorbant de CO₂ à partir d'un mélange de CO₂ et CH₄ a montré son efficacité sur un intervalle de concentration en CO₂ entre 20 et 40%. Cependant, lors de l'étude du cas industriel de décarbonatation du GN (c'est un gaz contient 0,2% en CO₂ et en présence des hydrocarbures légers) avec le même solvant LI, il a été démontré que ce procédé est moins performant que le procédé classique. On constate que ces résultats peuvent être généraliser sur les LIs de nature physiques qui ont tous une sélectivité de CO₂ par rapport aux hydrocarbures relativement faible, mais on suppose que les LIs qui réagissent chimiquement avec le CO₂ n'ont pas ce type de problème et pourront être une bonne alternative qu'on recommande de les tester en perspective.

Pour les deux autres industries de captage de CO₂ étudié dans cette thèse, on a remarqué une ressemblance entre le gaz des fumées et le gaz de synthèse en termes de composition moyenne en CO₂ et la présence de N₂ comme gaz inerte dans les deux sources de gaz, mais les deux gaz arrivent à des pressions différentes (le gaz de synthèse se trouve à haute pression et le gaz des fumées se trouve à la pression atmosphérique).

En souligne que le procédé de capture de CO₂ à partir du gaz de synthèse est un procédé déjà appliqué à l'échelle industrielle, tel qu'il est le cas pour l'industrie de synthèse d'ammoniac du complexe SORFERT, et qui utilise le solvant a-MDEA pour ce type de traitement. Notre contribution dans ce cas a été dans l'objectif de substituer le solvant conventionnel par un nouveau solvant de type LI en apportant des modifications sur l'installation du procédé afin

d'améliorer le procédé tout en économisant la consommation totale. En ce qui concerne le procédé de traitement de CO₂ des fumées, nous avons proposé de concevoir une nouvelle installation vue que ce procédé est inexistant à l'échelle industrielle, afin de récupérer le CO₂ qui est à la base rejetée vers l'atmosphère, en prenant le cas cette fois ci les fumées dégagées du four catalytique du complexe SORFERT, et en testant différents types de solvant en se référant au procédé de gaz de synthèse.

Le LI [hmim][eFAP] est recommandé d'après notre étude pour une application dans les deux industries précédentes, en raison de la faible consommation en solvant et la simplicité du système de régénération pour récupérer un solvant pur avec moins d'énergie.

Il est bien sur intéressant de valoriser le CO₂ capturé en le transformant en produits utiles plutôt que de le rejeter dans l'atmosphère. Le dioxyde de carbone a plusieurs applications dans différentes industries, parmi lesquelles :

- Il est utilisé dans la zone industrielle d'ARZEW comme matière première dans la synthèse de l'urée (CH₄N₂O) qui est utilisé dans l'agriculture pour la fertilisation de la terre, dans la synthèse du méthanol (usine de l'ENIP), et aussi il peut être renvoyé à l'entreprise nationale des gaz industriels (ENGI) pour le commercialiser.
- L'industrie pétrolière recourt depuis les années 1970 à l'injection de CO₂ dans les gisements pour améliorer la récupération des hydrocarbures, on parle alors de la récupération assistée de pétrole (Enhanced Oil Recovery) qui peut être considérée à la fois comme une voie de stockage et de valorisation, dans la mesure où une partie du CO₂ injecté dans les puits d'hydrocarbures y est séquestrée [196].
- Consommé par des organismes vivants, comme les algues, le CO₂ peut être utilisé pour produire de la biomasse et conduire ainsi à la synthèse de produits d'intérêt (glucides, huiles et composés cellulosiques) [197].
- Le CO₂ est la phase mobile dans des procédés d'extraction ou de chromatographie en phase supercritique.
- Le CO₂ est utilisé dans le secteur alimentaire dans ces principaux domaines tels que la carbonatation des boissons gazeuses et comme fluide cryogénique dans les opérations de refroidissement ou de congélation des produits alimentaires.

Tableau 1. Récapitulatif des procédés industriels de captage de CO₂ étudié.

Cas d'étude	Décarbonatation du gaz naturel	Capture de CO ₂ à partir du gaz de synthèse	Capture de CO ₂ à partir des gaz de fumées
Cas industriel étudié	Unité de décarbonatation du complexe GL1/Z	Unité CO ₂ removal (105/205) Complexe SORFERT	Fumées issues du four catalytique du complexe SORFERT
Conditions initiales du gaz à traité	<ul style="list-style-type: none"> - Pression du gaz : 43 bars - Composition molaire : CO₂ 0,00228 H₂ 0,05292 CH₄ 0,83722 C₂H₆ 0,08074 C₃H₈ 0,01772 C₄H₁₀₊ 0,00762 	<ul style="list-style-type: none"> - Pression du gaz : 35,8 bars - Composition molaire : CO₂ 0,17 H₂ 0,61 N₂ 0,21 	<ul style="list-style-type: none"> - Pression du gaz : 1,013 bars - Composition molaire : CO₂ 0,11 N₂ 0,89
Solvants conventionnels	Solution aqueuse de MEA à 12% massique	Solution aqueuse d'a-MDEA à 37% massique	Solution aqueuse de MEA et a-MDEA étudié dans ce travail
Liquides ioniques	[hmim][TCB]	[hmim][eFAP] [eommim][NTf ₂]	[P ₆₆₆₁₄][eFAP] [C ₁ C ₄ Pyro][eFAP] [hmim][eFAP]
Conclusion	<ul style="list-style-type: none"> - Le LI consomme plus de solvant, et entraîne les HCs - Le LI est facilement régénérable. - Le TAC pour le procédé basé sur le LI augmente de 4 fois par rapport au procédé MEA. - Le LI [hmim][TCB] est moins visqueux, non corrosifs et non volatile. 	<ul style="list-style-type: none"> - L'utilisation du LI [hmim][eFAP] nécessite moins de solvant. - Le LI régénéré à une pureté élevée de plus de 99,99%, utilisant moins d'équipement que le procédé conventionnel. - Le coût total annuel de procédé TAC et le coût d'utilité sont inférieurs à ceux du procédé utilisant l'aMDEA. 	<ul style="list-style-type: none"> - Les solvants MEA et aMDEA ont montré leurs efficacités pour l'absorption de CO₂ des fumées lors de fonctionnement de l'absorbeur à la pression atmosphérique. - Le LI [hmim][eFAP] est plus efficace s'il est utilisé à haute pression dans l'absorbeur et des pressions sous vide pour la régénération.

**CONCLUSION GÉNÉRALE
ET PERSPECTIVES**

Conclusion Générale

Ce travail de thèse a mis l'accent sur l'application des liquides ioniques comme solvants propres dans les procédés industriels d'absorption de CO₂, alternatives aux solvants conventionnels déjà utilisés dans les industries de captage de CO₂. L'enjeu principal étant à terme de satisfaire un ensemble de contraintes dans les procédés industriels de captage de dioxyde de carbone tels que diminuer les coûts des procédés industriels tout en respectant l'environnement.

Trois procédés industriels de séparation de CO₂ ont été choisis dans cette étude comme procédés de référence afin d'étudier la faisabilité de substitution des solvants conventionnels déjà utilisés par les liquides ioniques sélectionnés dans ce travail. Il s'agit du procédé de décarbonatation du gaz naturel en prenant le cas du complexe GL1Z, procédé de captage de CO₂ à partir du gaz de synthèse d'ammoniac du complexe SORFERT et la séparation de CO₂ à partir des fumées dégagées du four catalytique du même complexe.

Le simulateur Aspen Plus a été utilisé pour effectuer la modélisation thermodynamique et les simulations du procédé d'absorption du CO₂. Au début, les liquides ioniques utilisés dans cette étude ont été définis comme des composants intégrés par l'utilisateur dans la base de données d'Aspen Plus car ces espèces ne sont pas disponibles dans la base de données du simulateur. Les propriétés critiques des LIs ont été estimées à l'aide d'une méthode de contribution de groupe basée sur le modèle modifié de Lydersen-Joback-Reid. Les propriétés dépendantes de la température, y compris les densités, les viscosités, les tensions superficielles et les capacités thermiques des différents LIs ont été régressées et comparées aux données expérimentales de la littérature. Les résultats ont montré que les corrélations utilisées pour la régression avec leurs constantes régressées peuvent représenter de façon précise les données expérimentales des propriétés des LIs sélectionnés. L'équilibre gaz-liquide (GLE) des systèmes gazeux étudiés en présence des LIs ou solvants conventionnels a été modélisé avec des modèles thermodynamiques tels que NRTL, NRTL-RK ou ELECTNRTL en utilisant des données expérimentales de la littérature, et la régression des paramètres d'interaction binaires de ces modèles a été réalisée à l'aide d'Aspen Plus en minimisant l'erreur entre l'expérimentale et la régression pour bien définir le comportement thermodynamique des équilibres gaz-liquide.

Ensuite, la conception des procédés de captage de CO₂ a été effectuée par simulation afin de déterminer la configuration la plus adaptée pour chaque cas du procédé et définir les paramètres optimaux et les limites de fonctionnement des procédés en présence de LI en comparaison avec

des procédés conventionnels. Enfin, l'évaluation des performances des procédés utilisant les LIs comme solvants alternatifs est importante pour discuter la possibilité d'application industrielle non polluante et économique.

L'étude de faisabilité de procédé d'absorption utilisant le LI [hmim][TCB], comme absorbant de CO₂ pour une application industrielle a été faite dans une partie de cette thèse, en prenant le cas de la décarbonatation du gaz naturel du complexe GL1/Z. Les résultats de cette étude ont montré que, l'utilisation du LI [hmim][TCB] comme alternative au solvant conventionnel, pour une telle application, serait économiquement moins bénéfique à cause de sa consommation élevée en débit de solvant et donc l'augmentation du coût total du procédé (TAC), mais il reste une solution recommandée d'un point de vue environnementale en raison de la non volatilité du LI.

En ce qui concerne l'étude de substitution de l'a-MDEA par un LI fluoré, on a pris l'unité de récupération de CO₂ à partir du gaz de synthèse du complexe SORFERT comme procédé de base. Il a été démontré que le liquide ionique [hmim][eFAP] est plus efficace autant qu'absorbant que la MDEA pour l'élimination du CO₂ du gaz de synthèse, et il pourra être utilisé efficacement sans contaminer l'environnement.

Le même LI ([hmim][eFAP]) a été testé et comparé avec d'autres LIs, tels que [P₆₆₆₁₄][eFAP], [C₁C₄Pyrrro][eFAP] et des solvants amines, pour la capture de CO₂ à partir des gas des fumées. Il a été démontré que le [hmim][eFAP] est le solvant le plus performant pour une telle application par rapport aux autres solvants étudiés en modifiant les paramètres de fonctionnement du procédé.

Pour une utilisation industrielle des liquides ioniques, il est important de considérer son coût pour souligner les défis techniques de l'application de ce type de solvant à l'échelle industrielle. Selon le site Web de Sigma-Aldrich, le prix des LIs par exemple [hmim][TCB] fabriqués par BASF est de 982 euros pour 100 g LI, bien que les prix pour de petites quantités à l'échelle du laboratoire ne devraient pas servir de guide pour le comparer aux solvants conventionnels appliqués à l'échelle industrielle. Selon BASF, le prix du liquide ionique peut chuter à 40 \$/kg s'il est produit à grande échelle par rapport aux solvants conventionnels. Pour cette raison, le coût des solvants utilisés dans cette étude n'a pas été pris en compte dans l'évaluation économique des procédés, même à de faibles débits de LI nécessaires pour l'absorption de CO₂ par rapport au solvant conventionnel. Cependant, le prix des LIs sera réduit avec le développement des étapes de synthèse et de purification par la demande accrue de LI à appliquer

dans les procédés industriels pour la capture du CO₂ et pourrait dans ce cas être concurrents aux solvants classiques.

En terme perspective, il est envisagé d'étudier l'absorption chimique du CO₂ à l'aide de liquides ioniques contenant des sites actifs, tels que des liquides ioniques à base d'amines (prolinate de trihexyl (tétradécyl) phosphonium [P₆₆₆₁₄][Pro]), ou des liquides ioniques azolés tels que (trihexyl (tetradecyl) phosphonium 2-cyanopyrrolide ([P₆₆₆₁₄][2-CN-Pyr] qui sont récemment discutés comme de nouvelles technologies pour la capture efficace et réversible du CO₂ pour la protection de l'environnement. La méthode COSMO-RS intégrée dans le logiciel COSMOtherm pourra être utilisée pour prédire les propriétés thermodynamiques des LIs (l'enthalpie de vaporisation, la capacité thermique et la pression de vapeur...), et des molécules produites de la réaction de CO₂ avec le LI, ainsi qu'estimer les solubilités des gaz présents dans le flux gazeux (tels que CO₂, N₂, CH₄, C₂H₆...) dans ces LIs sans avoir besoin de données expérimentales. Ces prédictions peuvent représenter par la suite des données de départ pour effectuer des études de simulation afin d'évaluer les performances de ces LIs pour une application dans des procédés industriels tels que le gaz naturel et les gaz des fumées.

Les solvants eutectiques profonds (Deep Eutectic Solvents - DES) représentent de nombreuses caractéristiques inhabituelles des LIs, telles qu'une pression de vapeur négligeable, une faible volatilité, une large gamme de liquides, une stabilité thermique et chimique élevée, et une capacité de solvation élevée. De plus, contrairement aux LIs, les composés DES sont faciles à préparer avec une haute pureté en mélangeant deux ou trois composants capables d'interactions intermoléculaires par liaison hydrogène, afin de produire des composés DES avec moins voire aucune toxicité, et structure biodégradable.

À la base des travaux de recherche et les mesures expérimentales qui montrent le rôle prometteur des DES dans le procédé de capture du CO₂, les deux DESs choline chloride-monoethanolamine (ChCl/MEA) et tetraethylenepentamine chloride thymol ([TEPA]Cl-thymol) sont plus recommandés comme absorbants les plus sélectives par rapport à d'autre, donnant une perspective prometteuse d'étude et d'application de ce type de solvant dans des procédés de traitement de gaz.

REFERENCES

Références

- [1] F. Birol, « World energy outlook », *International Energy Agency*, vol. 1, 2010.
- [2] K. Liu, C. Song, et V. Subramani, *Hydrogen and syngas production and purification technologies*. John Wiley & Sons, 2010.
- [3] C. T. Molina et C. Bouallou, « Assessment of different methods of CO₂ capture in post-combustion using ammonia as solvent », *Journal of Cleaner Production*, vol. 103, p. 463-468, 2015.
- [4] C. Le Quéré *et al.*, « The global carbon budget 1959–2011 », *Earth System Science Data*, vol. 5, n° 1, p. 165-185, mai 2013, doi: 10.5194/essd-5-165-2013.
- [5] W. M. Budzianowski, « Modelling of CO₂ content in the atmosphere until 2300: Influence of energy intensity of gross domestic product and carbon intensity of energy », *International Journal of Global Warming*, vol. 5, n° 1, p. 1-17, 2013.
- [6] P. Friedlingstein *et al.*, « Global carbon budget 2020 », *Earth System Science Data*, vol. 12, n° 4, p. 3269-3340, 2020.
- [7] E. F. da Silva et H. F. Svendsen, « Study of the carbamate stability of amines using ab initio methods and free-energy perturbations », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 45, n° 8, p. 2497-2504, 2006.
- [8] J. W. Gibbs, « ART. LII.—On the Equilibrium of Heterogeneous Substances », *American Journal of Science and Arts (1820-1879)*, vol. 16, n° 96, p. 441, 1878.
- [9] G. N. Lewis, « The law of physico-chemical change », in *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, JSTOR, 1901, p. 49-69.
- [10] J. Reynolds, J. S. Jeris, et L. Theodore, *Handbook of chemical and environmental engineering calculations*. John Wiley & Sons, 2007.
- [11] J. Prausnitz, R. Lichtenthaler, et E. D. Azevedo, « Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, 3rd edn Prentice Hall PTR », *Englewood Cliffs*, 1999.
- [12] M. C. Gomes et A. A. Padua, « Gas–liquid interactions in solution », *Pure and applied chemistry*, vol. 77, n° 3, p. 653-665, 2005.
- [13] « Absorption en traitement d'air », *Techniques de l'Ingénieur*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/traitements-de-l-air-42600210/absorption-en-traitement-d-air-g1750/> (consulté le 9 décembre 2021).
- [14] Dr. YA Hussain, « Thermodynamic Models & Physical Properties Dr. YA Hussain - بحث Google ». https://www.google.com/search?q=Thermodynamic+Models+%26+Physical+Properties+Dr.+Y+A+Hussain&sxsrf=AOaemvKmbWELY94d8okhzGWjj2qyKeGrew%3A1638919693007&ei=DO6vYfr5PIaFjLsPs6qqyAE&ved=0ahUKEwj6r_fQ69L0AhWGAmMBHTOVChkQ4dUDCA4&uact=5&oeq=Thermodynamic+Models+%26+Physical+Properties+Dr.+YA+Hussain&gs_lcp=Cgdnd3Mtd2l6EAM6CAgAEBYQHhATSgQIQRgAUABY3LACYJW3AmgAcAJ4AIABmgKIAZkEkgEDMiOymAEOA ECoAEBwAEB&sclient=gws-wiz (consulté le 8 décembre 2021).
- [15] J. D. Waals, *La continuité des états gazeux et liquide*. G. Carré, 1894.
- [16] R. Gicquel, « Progiciels de thermodynamique ». Editions TI, 2016.
- [17] A.-L. Revelli, « Etude thermodynamique des liquides ioniques: applications à la protection de l'environnement », PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010.
- [18] H. Renon et J. M. Prausnitz, « Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures », *AIChE journal*, vol. 14, n° 1, p. 135-144, 1968.
- [19] G. M. Kontogeorgis et G. K. Folas, *Thermodynamic models for industrial applications: from classical and advanced mixing rules to association theories*. John Wiley & Sons, 2009.
- [20] J. Vidal, *Thermodynamique: application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*. Editions Technip, 1997.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [21] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, et M. Radosz, « New reference equation of state for associating liquids », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 29, n° 8, p. 1709-1721, 1990.
- [22] I. G. Economou et M. D. Donohue, « Chemical, quasi-chemical and perturbation theories for associating fluids », *AIChE journal*, vol. 37, n° 12, p. 1875-1894, 1991.
- [23] G. M. Kontogeorgis, E. C. Voutsas, I. V. Yakoumis, et D. P. Tassios, « An equation of state for associating fluids », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 35, n° 11, p. 4310-4318, 1996.
- [24] J. Gross et G. Sadowski, « Application of the perturbed-chain SAFT equation of state to associating systems », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 41, n° 22, p. 5510-5515, 2002.
- [25] R. D. Deshmukh et A. E. Mather, « A mathematical model for equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous alkanolamine solutions », *Chemical Engineering Science*, vol. 36, n° 2, p. 355-362, janv. 1981, doi: 10.1016/0009-2509(81)85015-4.
- [26] C.-C. Chen, H. I. Britt, J. F. Boston, et L. B. Evans, « Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems », *AIChE Journal*, vol. 28, n° 4, p. 588-596, 1982.
- [27] C.-C. Chen et L. B. Evans, « A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems », *AIChE journal*, vol. 32, n° 3, p. 444-454, 1986.
- [28] B. Mock, L. B. Evans, et C.-C. Chen, « Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems », *AIChE journal*, vol. 32, n° 10, p. 1655-1664, 1986.
- [29] D. M. Austgen, G. T. Rochelle, X. Peng, et C. C. Chen, « Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 28, n° 7, p. 1060-1073, 1989.
- [30] Y. Zhang, H. Chen, C.-C. Chen, J. M. Plaza, R. Dugas, et G. T. Rochelle, « Rate-based process modeling study of CO₂ capture with aqueous monoethanolamine solution », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 48, n° 20, p. 9233-9246, 2009.
- [31] Y. Liu, L. Zhang, et S. Watanasiri, « Representing vapor- liquid equilibrium for an aqueous MEA- CO₂ system using the electrolyte nonrandom-two-liquid model », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 38, n° 5, p. 2080-2090, 1999.
- [32] A. Klamt, « Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena », *J. Phys. Chem.*, vol. 99, n° 7, p. 2224-2235, févr. 1995, doi: 10.1021/j100007a062.
- [33] A. B. Rao et E. S. Rubin, « A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control », *Environmental science & technology*, vol. 36, n° 20, p. 4467-4475, 2002.
- [34] Z. Zhao, X. Cui, J. Ma, et R. Li, « Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents », *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 1, n° 3, p. 355-359, 2007.
- [35] I. Pfaff et A. Kather, « Comparative thermodynamic analysis and integration issues of CCS steam power plants based on oxy-combustion with cryogenic or membrane based air separation », *Energy Procedia*, vol. 1, n° 1, p. 495-502, 2009.
- [36] M. J. Tuinier, M. van Sint Annaland, G. J. Kramer, et J. A. M. Kuipers, « Cryogenic CO₂ capture using dynamically operated packed beds », *Chemical Engineering Science*, vol. 65, n° 1, p. 114-119, janv. 2010, doi: 10.1016/j.ces.2009.01.055.
- [37] D. Shekhawat, D. R. Luebke, et H. W. Pennline, « A review of carbon dioxide selective membranes: A topical report », 2003.
- [38] D. Luebke, C. Myers, et H. Pennline, « Hybrid membranes for selective carbon dioxide separation from fuel gas », *Energy & fuels*, vol. 20, n° 5, p. 1906-1913, 2006.
- [39] M. Ostwal, J. M. Lau, C. J. Orme, F. F. Stewart, et J. D. Way, « The influence of temperature on the sorption and permeability of CO₂ in poly (fluoroalkoxyphosphazene) membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 344, n° 1-2, p. 199-203, 2009.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [40] E. Koller, *Aide-mémoire de génie chimique - 4e éd.*, 4e édition. Paris: Dunod, 2013.
- [41] J. C. M. Pires, F. G. Martins, M. C. M. Alvim-Ferraz, et M. Simões, « Recent developments on carbon capture and storage: an overview », *Chemical engineering research and design*, vol. 89, n° 9, p. 1446-1460, 2011.
- [42] B. R. Roger, « Process for separating acidic gases », US1783901A, 2 décembre 1930 Consulté le: 18 novembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US1783901A/en>
- [43] A. A. Olajire, « CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications—A review », *Energy*, vol. 35, n° 6, p. 2610-2628, 2010.
- [44] C. Descamps, « Study of the CO₂ capture with physical absorption in an electricity production system based on coal gasification, with an integrated combined cycle », Ecole des Mines de Paris, 2004.
- [45] J.-C. Cicile, « Distillation. Absorption - Généralités sur les colonnes de fractionnement », *Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique*, août 2015, doi: 10.51257/a-v1-j2621.
- [46] « Carbon dioxide capture using nature-based low transition temperature mixtures », *Eindhoven University of Technology research portal*. <https://research.tue.nl/en/studentTheses/carbon-dioxide-capture-using-nature-based-low-transition-temperat> (consulté le 19 novembre 2021).
- [47] O. of O. and G. Energy Information Administration Washington, DC (United States), « Natural gas 1998: Issues and trends », United States, 1999.
- [48] F. Lecomte, P. Broutin, et E. Lebas, *Le captage du CO₂: Des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre*. Editions Technip, 2009.
- [49] T. E. Rufford *et al.*, « The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies », *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 94, p. 123-154, 2012.
- [50] « World Oil Outlook 2014 ». <https://espas.secure.europarl.europa.eu/orbis/document/world-oil-outlook-2014> (consulté le 19 novembre 2021).
- [51] « Production des gaz de synthèse : Dossier complet | Techniques de l'Ingénieur ». <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-operations-unitaires-genie-de-la-reaction-chimique-tiajb/archive-1/production-des-gaz-de-synthese-j5480/> (consulté le 20 novembre 2021).
- [52] U. Desideri et A. Paolucci, « Performance modelling of a carbon dioxide removal system for power plants », *Energy Conversion and Management*, vol. 40, n° 18, p. 1899-1915, 1999.
- [53] O. Bolland et P. Mathieu, « Comparison of two CO₂ removal options in combined cycle power plants », *Energy Conversion and Management*, vol. 39, n° 16-18, p. 1653-1663, 1998.
- [54] J. S. Wilkes, « A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents », *Green Chemistry*, vol. 4, n° 2, p. 73-80, 2002.
- [55] P. Walden, « Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts », *Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg)*, vol. 1800, 1914.
- [56] D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon, et J. E. Turp, « Room-temperature ionic liquids as solvents for electronic absorption spectroscopy of halide complexes », *Nature*, vol. 323, n° 6089, p. 614-616, 1986.
- [57] C. L. Hussey, « Room temperature molten salt systems », *Advances in molten salt chemistry*, vol. 5, p. 185-230, 1983.
- [58] L. Mantarosie, S. Coman, et V. I. Parvulescu, « Comparative behavior of various lipases in benign water and ionic liquids solvents », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 279, n° 2, p. 223-229, 2008.
- [59] H. Shan, Z. Li, M. Li, G. Ren, et Y. Fang, « Improved activity and stability of pseudomonas capaci lipase in a novel biocompatible ionic liquid, 1-isobutyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate », *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, vol. 83, n° 6, p. 886-891, 2008.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [60] H. Zhao, « Effect of ions and other compatible solutes on enzyme activity, and its implication for biocatalysis using ionic liquids », *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, vol. 37, n° 1-6, p. 16-25, 2005.
- [61] J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko, « Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n° 13, p. 965-967, 1992.
- [62] A. P. Tavares, O. Rodríguez, et E. A. Macedo, « New generations of ionic liquids applied to enzymatic biocatalysis », in *Ionic liquids-New aspects for the future*, IntechOpen, 2013.
- [63] J. Gorke, F. Srienc, et R. Kazlauskas, « Toward advanced ionic liquids. Polar, enzyme-friendly solvents for biocatalysis », *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, vol. 15, n° 1, p. 40-53, 2010.
- [64] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, et V. Tambyrajah, « Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures », *Chemical communications*, n° 1, p. 70-71, 2003.
- [65] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, et R. K. Rasheed, « Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 29, p. 9142-9147, 2004.
- [66] J. F. Brennecke et E. J. Maginn, « Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing », *American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal*, vol. 47, n° 11, p. 2384, 2001.
- [67] Y. Xie, « CO₂ separation with ionic liquids-from properties to process simulation », PhD Thesis, Luleå University of Technology, 2016.
- [68] K. R. Seddon, A. Stark, et M.-J. Torres, « Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids », *Pure and applied chemistry*, vol. 72, n° 12, p. 2275-2287, 2000.
- [69] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, et M. Grätzel, « Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts », *Inorganic chemistry*, vol. 35, n° 5, p. 1168-1178, 1996.
- [70] C. M. Crudden et D. P. Allen, « Stability and reactivity of N-heterocyclic carbene complexes », *Coordination chemistry reviews*, vol. 248, n° 21-24, p. 2247-2273, 2004.
- [71] L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. Moura Ramos, et C. A. Afonso, « Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids », *Chemistry—A European Journal*, vol. 8, n° 16, p. 3671-3677, 2002.
- [72] K. N. Marsh, J. A. Boxall, et R. Lichtenthaler, « Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review », *Fluid phase equilibria*, vol. 219, n° 1, p. 93-98, 2004.
- [73] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. F. Robert, et H. Crabtree, « Abnormal binding in a carbene complex formed from an imidazolium salt and a metal hydride complex », *Chem. Commun.*, n° 21, p. 2274-2275, oct. 2001, doi: 10.1039/B107881J.
- [74] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. G. Reddy, et R. D. Rogers, « Heat capacities of ionic liquids and their applications as thermal fluids », ACS Publications, 2003.
- [75] R. Ge, C. Hardacre, J. Jacquemin, P. Nancarrow, et D. W. Rooney, « Heat Capacities of Ionic Liquids as a Function of Temperature at 0.1 MPa. Measurement and Prediction », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, n° 9, p. 2148-2153, sept. 2008, doi: 10.1021/je800335v.
- [76] « An analytical expression for the vapor pressure of ionic liquids based o.pdf ».
- [77] « BOOK_Properties Gases Liquids.pdf ».
- [78] D. Zhao, Y. Liao, et Z. Zhang, « Toxicity of Ionic Liquids », *CLEAN – Soil, Air, Water*, vol. 35, n° 1, p. 42-48, 2007, doi: 10.1002/clen.200600015.
- [79] A. S. Wells et V. T. Coombe, « On the freshwater ecotoxicity and biodegradation properties of some common ionic liquids », *Organic Process Research & Development*, vol. 10, n° 4, p. 794-798, 2006.
- [80] T. P. T. Pham, C.-W. Cho, et Y.-S. Yun, « Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review », *Water research*, vol. 44, n° 2, p. 352-372, 2010.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [81] N. Gathergood, M. T. Garcia, et P. J. Scammells, « Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation », *Green Chemistry*, vol. 6, n° 3, p. 166-175, 2004.
- [82] M. Smiglak *et al.*, « Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth? », *Chemical Communications*, n° 24, p. 2554-2556, 2006.
- [83] M. Uerdingen, C. Treber, M. Balsler, G. Schmitt, et C. Werner, « Corrosion behaviour of ionic liquids », *Green Chemistry*, vol. 7, n° 5, p. 321-325, 2005.
- [84] Y. Qiang et L. Wang, « Role of Ionic Liquids as Green and Ecological Corrosion Inhibitors », 2019. doi: 10.1007/978-981-10-6739-6_92-1.
- [85] P. Kannan et A. Varghese, « Structural Effect in Ionic Liquids Is the Vital Role to Enhance the Corrosion Protection of Metals in Acid Cleaning Process », in *Corrosion Inhibitors*, IntechOpen, 2019.
- [86] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, et T. Welton, « Molecular states of water in room temperature ionic liquids », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, n° 23, p. 5192-5200, 2001.
- [87] T. Welton, « Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis », *Chemical reviews*, vol. 99, n° 8, p. 2071-2084, 1999.
- [88] J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, et J. F. Brennecke, « Anion effects on gas solubility in ionic liquids », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 13, p. 6366-6374, 2005.
- [89] D. Camper, P. Scovazzo, C. Koval, et R. Noble, « Gas solubilities in room-temperature ionic liquids », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, n° 12, p. 3049-3054, 2004.
- [90] M. B. Shiflett et A. Yokozeki, « Solubilities and diffusivities of carbon dioxide in ionic liquids:[bmim][PF6] and [bmim][BF4] », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, n° 12, p. 4453-4464, 2005.
- [91] J. Jacquemin, M. F. C. Gomes, P. Husson, et V. Majer, « Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 K and 343 K and at pressures close to atmospheric », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 38, n° 4, p. 490-502, 2006.
- [92] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, et J. H. Davis, « CO₂ capture by a task-specific ionic liquid », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, n° 6, p. 926-927, 2002.
- [93] S. N. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, et J. F. Brennecke, « High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, n° 52, p. 20355-20365, 2004.
- [94] P. Husson-Borg, V. Majer, et M. F. Costa Gomes, « Solubilities of oxygen and carbon dioxide in butyl methyl imidazolium tetrafluoroborate as a function of temperature and at pressures close to atmospheric pressure », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 48, n° 3, p. 480-485, 2003.
- [95] E. Torralba-Calleja, J. Skinner, et D. Gutiérrez-Tauste, « CO₂ capture in ionic liquids: a review of solubilities and experimental methods », *Journal of Chemistry*, vol. 2013, 2013.
- [96] P. J. Dyson, G. Laurencyzy, C. A. Ohlin, J. Vallance, et T. Welton, « Determination of hydrogen concentration in ionic liquids and the effect (or lack of) on rates of hydrogenation », *Chemical Communications*, n° 19, p. 2418-2419, 2003.
- [97] S. G. Kazarian, B. J. Briscoe, et T. Welton, « Combining ionic liquids and supercritical fluids: in situ ATR-IR study of CO₂ dissolved in two ionic liquids at high pressures Electronic supplementary information (ESI) available: schematic view of the miniature high-pressure flow cell. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b0/b005514j> », *Chemical Communications*, n° 20, p. 2047-2048, 2000.
- [98] H. Orbey et S. I. Sandler, « Relative measurements of activity coefficients at infinite dilution by gas chromatography », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 30, n° 8, p. 2006-2011, 1991.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [99] J. Zhang, Q. Zhang, B. Qiao, et Y. Deng, « Solubilities of the gaseous and liquid solutes and their thermodynamics of solubilization in the novel room-temperature ionic liquids at infinite dilution by gas chromatography », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 52, n° 6, p. 2277-2283, 2007.
- [100] B. Gélinas, « Liquides ioniques électroactifs dans la composition d'électrolytes avancés pour des applications en énergie », 2018.
- [101] Y. Ge, L. Zhang, X. Yuan, W. Geng, et J. Ji, « Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water+ ethanol) », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 40, n° 8, p. 1248-1252, 2008.
- [102] A. V. Orchillés, P. J. Miguel, E. Vercher, et A. Martínez-Andreu, « Ionic liquids as entrainers in extractive distillation: isobaric vapor- liquid equilibria for acetone+ methanol+ 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 52, n° 1, p. 141-147, 2007.
- [103] H. W. Pennline *et al.*, « Progress in carbon dioxide capture and separation research for gasification-based power generation point sources », *Fuel Processing Technology*, vol. 89, n° 9, p. 897-907, 2008.
- [104] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. Mcllvried, et R. D. Srivastava, « Advances in CO₂ capture technology—the US Department of Energy's Carbon Sequestration Program », *International journal of greenhouse gas control*, vol. 2, n° 1, p. 9-20, 2008.
- [105] L. A. Blanchard, Z. Gu, et J. F. Brennecke, « High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ systems », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, n° 12, p. 2437-2444, 2001.
- [106] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, et J. F. Brennecke, « Green processing using ionic liquids and CO₂ », *Nature*, vol. 399, n° 6731, p. 28-29, 1999.
- [107] C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, et E. J. Maginn, « Why is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids? », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 16, p. 5300-5308, 2004.
- [108] A. Shariati, K. Gutkowski, et C. J. Peters, « Comparison of the phase behavior of some selected binary systems with ionic liquids », *AIChE Journal*, vol. 51, n° 5, p. 1532-1540, 2005.
- [109] S. M. Mahurin, J. S. Lee, G. A. Baker, H. Luo, et S. Dai, « Performance of nitrile-containing anions in task-specific ionic liquids for improved CO₂/N₂ separation », *Journal of Membrane Science*, vol. 353, n° 1-2, p. 177-183, 2010.
- [110] S. M. Mahurin, P. C. Hillesheim, J. S. Yearly, D. Jiang, et S. Dai, « High CO₂ solubility, permeability and selectivity in ionic liquids with the tetracyanoborate anion », *RSC advances*, vol. 2, n° 31, p. 11813-11819, 2012.
- [111] S. N. Khan, S. M. Hailegiorgis, Z. Man, et A. M. Shariff, « High pressure solubility of carbon dioxide (CO₂) in aqueous solution of piperazine (PZ) activated N-methyldiethanolamine (MDEA) solvent for CO₂ capture », *AIP Conference Proceedings*, vol. 1891, n° 1, p. 020081, oct. 2017, doi: 10.1063/1.5005414.
- [112] X. Liu, M. He, N. Lv, H. Xu, et L. Bai, « Selective absorption of CO₂ from H₂, O₂ and N₂ by 1-hexyl-3-methylimidazolium tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 97, p. 48-54, 2016.
- [113] X. Luo *et al.*, « Significant improvements in CO₂ capture by pyridine-containing anion-functionalized ionic liquids through multiple-site cooperative interactions », *Angewandte Chemie*, vol. 126, n° 27, p. 7173-7177, 2014.
- [114] M. T. Mota-Martinez, M. Althuluth, M. C. Kroon, et C. J. Peters, « Solubility of carbon dioxide in the low-viscosity ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 332, p. 35-39, 2012.
- [115] M. S. Shannon et J. E. Bara, « Properties of alkylimidazoles as solvents for CO₂ capture and comparisons to imidazolium-based ionic liquids », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, n° 14, p. 8665-8677, 2011.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [116] J. L. Anthony, E. J. Maginn, et J. F. Brennecke, « Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, n° 29, p. 7315-7320, 2002.
- [117] A. Perez-Salado Kamps, D. Tuma, J. Xia, et G. Maurer, « Solubility of CO₂ in the ionic liquid [bmim][PF₆] », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 48, n° 3, p. 746-749, 2003.
- [118] J. L. Anthony, *Gas solubilities in ionic liquids: Experimental measurements and applications*. University of Notre Dame, 2004.
- [119] A. Maiti, « Theoretical screening of ionic liquid solvents for carbon capture », *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, vol. 2, n° 7, p. 628-631, 2009.
- [120] Y. S. Sistla et A. Khanna, « Validation and prediction of the temperature-dependent Henry's constant for CO₂-ionic liquid systems using the conductor-like screening model for realistic solvation (COSMO-RS) », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, n° 11, p. 4045-4060, 2011.
- [121] M. G. Freire, C. M. Neves, I. M. Marrucho, J. A. Coutinho, et A. M. Fernandes, « Hydrolysis of tetrafluoroborate and hexafluorophosphate counter ions in imidazolium-based ionic liquids », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, n° 11, p. 3744-3749, 2010.
- [122] Y. Wu, J. Xu, K. Mumford, G. W. Stevens, W. Fei, et Y. Wang, « Recent advances in carbon dioxide capture and utilization with amines and ionic liquids », *Green Chemical Engineering*, 2020.
- [123] S. Tang, G. A. Baker, et H. Zhao, « Ether-and alcohol-functionalized task-specific ionic liquids: attractive properties and applications », *Chemical Society Reviews*, vol. 41, n° 10, p. 4030-4066, 2012.
- [124] X. Zhang, Z. Liu, et W. Wang, « Screening of ionic liquids to capture CO₂ by COSMO-RS and experiments », *AIChE Journal*, vol. 54, n° 10, p. 2717-2728, 2008.
- [125] Z. Xue, Z. Zhang, J. Han, Y. Chen, et T. Mu, « Carbon dioxide capture by a dual amino ionic liquid with amino-functionalized imidazolium cation and taurine anion », *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 5, n° 4, p. 628-633, juill. 2011, doi: 10.1016/j.ijggc.2011.05.014.
- [126] J. Zhang, C. Jia, H. Dong, J. Wang, X. Zhang, et S. Zhang, « A novel dual amino-functionalized cation-tethered ionic liquid for CO₂ capture », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, n° 17, p. 5835-5841, 2013.
- [127] B. Gurkan *et al.*, « Molecular design of high capacity, low viscosity, chemically tunable ionic liquids for CO₂ capture », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, n° 24, p. 3494-3499, 2010.
- [128] H. Wu, J. K. Shah, C. M. Tenney, T. W. Rosch, et E. J. Maginn, « Structure and dynamics of neat and CO₂-reacted ionic liquid tetrabutylphosphonium 2-cyanopyrrolide », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 50, n° 15, p. 8983-8993, 2011.
- [129] J. Yang, X. Yu, J. Yan, et S.-T. Tu, « CO₂ capture using amine solution mixed with ionic liquid », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, n° 7, p. 2790-2799, 2014.
- [130] M. Belacel, B. Mahmah, N. Salhi, et G. Morsli, « La technologie d'un nouveau carburant: Mélange gaz naturel/hydrogène », in *2ème Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables, SIENR'2012*, 2012, p. 41-47.
- [131] J. Kittel et S. Gonzalez, « Corrosion in CO₂ post-combustion capture with alkanolamines—a review », *Oil & Gas Science and Technology—Revue d'IFP Energies nouvelles*, vol. 69, n° 5, p. 915-929, 2014.
- [132] B. Burr et L. Lyddon, « A comparison of physical solvents for acid gas removal », in *Gas Processors' Association Convention, Grapevine, TX*, 2008.
- [133] I. C. Kemp, N. J. Hallas, et D. E. Oakley, « Developments in Aspen Technology drying software », in *Proc. 14th*, 2004.
- [134] « What is Aspen Plus? – ChemEngGuy ». <https://www.chemicalengineeringguy.com/the-blog/process-simulation/what-is-aspen-plus/> (consulté le 8 décembre 2021).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [135] J. Hedström, « Simulation and assessment of carbon capture processes applied to a pulp mill », Master's Thesis, 2014.
- [136] Z. Kapetaki, P. Brandani, S. Brandani, et H. Ahn, « Process simulation of a dual-stage Selexol process for 95% carbon capture efficiency at an integrated gasification combined cycle power plant », *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 39, p. 17-26, 2015.
- [137] C. Chen, *A technical and economic assessment of carbon dioxide capture technology for IGCC power plants*. Carnegie Mellon University, 2005.
- [138] R. W. Bucklin et R. L. Schendel, « Comparison of fluor solvent and selexol processes », *Energy Prog.:(United States)*, vol. 4, n° 3, 1984.
- [139] J. Dymont et S. Watanasiri, « Acid gas cleaning using DEPG physical solvents: validation with experimental and plant data », *Aspen Technology Inc.: Bedford, MA, USA*, 2015.
- [140] R. R. Bottoms, « Organic bases for gas purification », *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 23, n° 5, p. 501-504, 1931.
- [141] H. Arcis, « Etude thermodynamique de la dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d'alcanolamines », PhD Thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2008.
- [142] M. M. Martinez, M. C. Kroon, et C. J. Peters, « Modeling CO₂ solubility in an ionic liquid: a comparison between a cubic and a group contribution EoS », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 101, p. 54-62, 2015.
- [143] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, et J. P. O'connell, *Properties of gases and liquids*. McGraw-Hill Education, 2001.
- [144] J. O. Valderrama, L. A. Forero, et R. E. Rojas, « Critical properties and normal boiling temperature of ionic liquids. Update and a new consistency test », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 51, n° 22, p. 7838-7844, 2012.
- [145] T. M. Koller *et al.*, « Thermophysical properties of the ionic liquids [EMIM][B (CN) 4] and [HMIM][B (CN) 4] », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, n° 28, p. 8512-8523, 2013.
- [146] T. M. Koller, S. R. Schmid, S. J. Sachnov, M. H. Rausch, P. Wasserscheid, et A. P. Fröba, « Measurement and prediction of the thermal conductivity of tricyanomethanide-and tetracyanoborate-based imidazolium ionic liquids », *International Journal of Thermophysics*, vol. 35, n° 2, p. 195-217, 2014.
- [147] D. J. Kubek, E. Polla, et F. P. Wilcher, « Purification and recovery options for gasification », 1997.
- [148] K. Lampert et A. Ziebig, « Comparative analysis of energy requirements of CO₂ removal from metallurgical fuel gases », *Energy*, vol. 32, n° 4, p. 521-527, 2007.
- [149] W. Guo, F. Feng, G. Song, J. Xiao, et L. Shen, « Simulation and energy performance assessment of CO₂ removal from crude synthetic natural gas via physical absorption process », *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 21, n° 6, p. 633-638, 2012.
- [150] R. Babarao, S. Dai, et D. Jiang, « Understanding the high solubility of CO₂ in an ionic liquid with the tetracyanoborate anion », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, n° 32, p. 9789-9794, 2011.
- [151] M. Klahn et A. Seduraman, « What determines CO₂ solubility in ionic liquids? A molecular simulation study », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 119, n° 31, p. 10066-10078, 2015.
- [152] M. T. Mota-Martinez, M. Althuluth, A. Berrouk, M. C. Kroon, et C. J. Peters, « High pressure phase equilibria of binary mixtures of light hydrocarbons in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 362, p. 96-101, 2014.
- [153] M. J. Muldoon, S. N. Aki, J. L. Anderson, J. K. Dixon, et J. F. Brennecke, « Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, n° 30, p. 9001-9009, 2007.
- [154] A. Yokozeki, M. B. Shiflett, C. P. Junk, L. M. Grieco, et T. Foo, « Physical and chemical absorptions of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, n° 51, p. 16654-16663, 2008.

- [155] A. H. Jalili, A. Mehdizadeh, M. Shokouhi, H. Sakhaeinia, et V. Taghikhani, « Solubility of CO₂ in 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium ionic liquids with different anions », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 42, n° 6, p. 787-791, 2010.
- [156] M. Shokouhi, M. Adibi, A. H. Jalili, M. Hosseini-Jenab, et A. Mehdizadeh, « Solubility and diffusion of H₂S and CO₂ in the ionic liquid 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 55, n° 4, p. 1663-1668, 2010.
- [157] L. Kaewsichan, O. Al-Bofersen, V. F. Yesavage, et M. S. Selim, « Predictions of the solubility of acid gases in monoethanolamine (MEA) and methyldiethanolamine (MDEA) solutions using the electrolyte-UNIQUAC model », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 183, p. 159-171, 2001.
- [158] M. L. Posey, K. G. Tapperson, et G. T. Rochelle, « A simple model for prediction of acid gas solubilities in alkanolamines », *Gas separation & purification*, vol. 10, n° 3, p. 181-186, 1996.
- [159] S. Mudhasakul, H. Ku, et P. L. Douglas, « A simulation model of a CO₂ absorption process with methyldiethanolamine solvent and piperazine as an activator », *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 15, p. 134-141, 2013.
- [160] O. Erga, O. Juliussen, et H. Lidal, « Carbon dioxide recovery by means of aqueous amines », *Energy Conversion and Management*, vol. 36, n° 6-9, p. 387-392, 1995.
- [161] S. A. Freeman, R. Dugas, D. H. Van Wagener, T. Nguyen, et G. T. Rochelle, « Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine », *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, n° 2, p. 119-124, 2010.
- [162] PubChem, « N-Methyldiethanolamine ». <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7767> (consulté le 18 août 2022).
- [163] « Methyldiethanolamine Properties, Molecular Formula, Applications - WorldOfChemicals ». <https://www.worldofchemicals.com/chemicals/chemical-properties/methyldiethanolamine.html> (consulté le 18 août 2022).
- [164] J. O. Valderrama, L. A. Forero, et R. E. Rojas, « Critical properties and normal boiling temperature of ionic liquids. Update and a new consistency test », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 51, n° 22, p. 7838-7844, 2012.
- [165] Z. Chen, Y. Huo, J. Cao, L. Xu, et S. Zhang, « Physicochemical properties of ether-functionalized ionic liquids: understanding their irregular variations with the ether chain length », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, n° 44, p. 11589-11596, 2016.
- [166] L. Zhou, X. Shang, J. Fan, et J. Wang, « Solubility and selectivity of CO₂ in ether-functionalized imidazolium ionic liquids », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 103, p. 292-298, 2016.
- [167] L. F. Zubeir, T. Spyriouni, D. Roest, J.-R. Hill, et M. C. Kroon, « Effect of oxygenation on carbon dioxide absorption and thermophysical properties of ionic liquids: experiments and modeling using electrolyte PC-SAFT », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, n° 32, p. 8869-8882, 2016.
- [168] J.-G. Li, Y.-F. Hu, S. Ling, et J.-Z. Zhang, « Physicochemical properties of [C₆mim][PF₆] and [C₆mim][(C₂F₅)₃PF₃] ionic liquids », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, n° 7, p. 3068-3072, 2011.
- [169] M. Součková, J. Klomfar, et J. Pátek, « Temperature dependence of the surface tension and 0.1 MPa density for 1-C_n-3-methylimidazolium tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate with n= 2, 4, and 6 », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 48, p. 267-275, 2012.
- [170] D. Almantariotis *et al.*, « Absorption of carbon dioxide, nitrous oxide, ethane and nitrogen by 1-alkyl-3-methylimidazolium (C_n mim, n= 2, 4, 6) tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate ionic liquids (eFAP) », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 116, n° 26, p. 7728-7738, 2012.
- [171] R. Ge, C. Hardacre, J. Jacquemin, P. Nancarrow, et D. W. Rooney, « Heat capacities of ionic liquids as a function of temperature at 0.1 MPa. Measurement and prediction », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 53, n° 9, p. 2148-2153, 2008.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [172] Y. Liu, L. Zhang, et S. Watanasiri, « Representing vapor- liquid equilibrium for an aqueous MEA- CO₂ system using the electrolyte nonrandom-two-liquid model », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 38, n° 5, p. 2080-2090, 1999.
- [173] J. D. Seader, E. J. Henley, et D. K. Roper, *Separation process principles*, vol. 25. wiley New York, 1998.
- [174] A. Lawal, M. Wang, P. Stephenson, et H. Yeung, « Dynamic modelling of CO₂ absorption for post combustion capture in coal-fired power plants », *Fuel*, vol. 88, n° 12, p. 2455-2462, 2009.
- [175] J. Peng, T. F. Edgar, et R. B. Eldridge, « Dynamic rate-based and equilibrium models for a packed reactive distillation column », *Chemical Engineering Science*, vol. 58, n° 12, p. 2671-2680, 2003.
- [176] P. García-Gutiérrez *et al.*, « Techno-economic feasibility of selective CO₂ capture processes from biogas streams using ionic liquids as physical absorbents », *Energy & Fuels*, vol. 30, n° 6, p. 5052-5064, 2016.
- [177] M. S. Peters, K. D. Timmerhaus, et R. E. West, *Plant design and economics for chemical engineers*, vol. 4. McGraw-Hill New York, 2003.
- [178] U. Desideri et A. Paolucci, « Performance modelling of a carbon dioxide removal system for power plants », *Energy conversion and management*, vol. 40, n° 18, p. 1899-1915, 1999.
- [179] S. Stevanovic et M. C. Gomes, « Solubility of carbon dioxide, nitrous oxide, ethane, and nitrogen in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium and trihexyl (tetradecyl) phosphonium tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate (eFAP) ionic liquids », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 59, p. 65-71, 2013.
- [180] M. Pappalardo *et al.*, « IFP-ADEME-BRGM• Slides de présentation:" Réduction des émissions et stockage géologique du », 2005.
- [181] A. Meisen et X. Shuai, « Research and development issues in CO₂ capture », *Energy Conversion and Management*, vol. 38, p. S37-S42, 1997.
- [182] U. Desideri et A. Paolucci, « Performance modelling of a carbon dioxide removal system for power plants », *Energy conversion and management*, vol. 40, n° 18, p. 1899-1915, 1999.
- [183] C. Roizard, *Absorption avec réaction chimique*. Ed. Techniques Ingénieur, 1997.
- [184] F.-Y. Jou, A. E. Mather, et F. D. Otto, « The solubility of CO₂ in a 30 mass percent monoethanolamine solution », *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 73, n° 1, p. 140-147, 1995.
- [185] G.-W. Xu, C.-F. Zhang, S.-J. Qin, W.-H. Gao, et H.-B. Liu, « Gas- liquid equilibrium in a CO₂-MDEA- H₂O system and the effect of piperazine on it », *Industrial & engineering Chemistry research*, vol. 37, n° 4, p. 1473-1477, 1998.
- [186] K. F. Butwell, D. J. Kubek, et P. W. Sigmund, « Alkanolamine treating », *Hydrocarbon Process.:(United States)*, vol. 61, n° 3, 1982.
- [187] A. L. Kohl et R. Nielsen, *Gas purification*. Elsevier, 1997.
- [188] R. Notz, H. P. Mangalapally, et H. Hasse, « Post combustion CO₂ capture by reactive absorption: Pilot plant description and results of systematic studies with MEA », *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 6, p. 84-112, 2012.
- [189] M. R. Abu-Zahra, L. H. Schneiders, J. P. Niederer, P. H. Feron, et G. F. Versteeg, « CO₂ capture from power plants: Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine », *International Journal of Greenhouse gas control*, vol. 1, n° 1, p. 37-46, 2007.
- [190] M. R. Abu-Zahra, J. P. Niederer, P. H. Feron, et G. F. Versteeg, « CO₂ capture from power plants: Part II. A parametric study of the economical performance based on mono-ethanolamine », *International journal of greenhouse gas control*, vol. 1, n° 2, p. 135-142, 2007.
- [191] S. Freguia, « Modeling of CO₂ removal from flue gases with monoethanolamine », PhD Thesis, University of Texas at Austin, 2002.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [192] C. Biliyok, A. Lawal, M. Wang, et F. Seibert, « Dynamic modelling, validation and analysis of post-combustion chemical absorption CO₂ capture plant », *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 9, p. 428-445, 2012.
- [193] K. Li, W. Leigh, P. Feron, H. Yu, et M. Tade, « Systematic study of aqueous monoethanolamine (MEA)-based CO₂ capture process: Techno-economic assessment of the MEA process and its improvements », *Applied Energy*, vol. 165, p. 648-659, 2016.
- [194] K. Li *et al.*, « Systematic study of aqueous monoethanolamine-based CO₂ capture process: model development and process improvement », *Energy Science & Engineering*, vol. 4, n° 1, p. 23-39, 2016.
- [195] C. E. Ferreira, N. M. Talavera-Prieto, I. M. Fonseca, A. T. Portugal, et A. G. Ferreira, « Measurements of pVT, viscosity, and surface tension of trihexyltetradecylphosphonium tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate ionic liquid and modelling with equations of state », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 47, p. 183-196, 2012.
- [196] C. Schroeder, S. Houyou, P. Illing, P. Mathieu, et A. Monjoie, « Assisted oil recovery and reduction of CO₂ emissions », 2001.
- [197] P. Perez Saura, « Effet du CO₂ sur la croissance et la production de fucoxanthine et d'EPA chez la diatomée d'eau douce *Sellaphora minima* », 2020.

ANNEXES

Annexe A1 : Estimation des propriétés critiques des LI et l'enthalpie standard de formation et l'enthalpie libre standard

Tableau 1 : Valeurs des contributions considérés pour l'estimation des propriétés critiques des LI par la méthode modifiée de Lydersen Joback-Reid

	$M_i =$	$\Delta T_c =$	$\Delta P_c =$	$\Delta V_c =$	$\Delta T_b =$
-CH₃	15,035	0,0275	0,3031	66,81	23,58
-CH₂-	14,027	0,0159	0,2165	57,11	22,88
>CH-	13,019	0,0002	0,114	45,7	21,74
>C<	12,011	-0,0206	0,0539	21,78	18,25
=CH₂	14,027	0,017	0,2493	60,37	18,18
=CH-	13,019	0,0182	0,1866	49,92	24,96
=C<	12,011	-0,0003	0,0832	34,9	24,14
=C=	12,011	-0,0029	0,0934	33,85	26,15
=(-)CH	13,019	0,0078	0,1429	43,97	
=(-)C-	12,011	0,0078	0,1429	43,97	
-OH	17,008	0,0723	0,1343	30,4	92,88
-O-	16,000	0,0051	0,13	15,61	22,42
>C=O	28,011	0,0247	0,2341	69,76	94,97
-CHO	29,019	0,0294	0,3128	77,46	72,24
-COOH	45,018	0,0853	0,4537	88,6	169,06
-COO-	44,010	0,0377	0,4139	84,76	81,10
HCOO-	45,018	0,036	0,4752	97,77	
=O(other)	16,000	0,0273	0,2042	44,03	-10,50
-NH₂	16,023	0,0364	0,1692	49,1	73,23
-NH₃	17,031	0,0364	0,1692	49,1	73,23
-NH-	15,015	0,0119	0,0322	78,96	50,17
>N-	14,007	-0,0028	0,0304	26,7	11,74
=N-	14,007	0,0172	0,1541	45,54	74,60
-CN	26,018	0,0506	0,3697	89,32	125,66
-NO₂	46,006	0,0448	0,4529	123,62	152,54
-F	18,999	0,0228	0,2912	31,47	-0,03
-Cl	35,453	0,0188	0,3738	62,08	38,13
-Br	79,904	0,0124	0,5799	76,6	66,86
-I	126,905	0,0148	0,9174	100,79	93,84
-P	30,974	-0,0084	0,1776	67,01	34,86

Annexe A1 : Estimation des propriétés critiques des LI et l'enthalpie standard de formation et l'enthalpie libre standard

-B	10,811	0,0352	0,0348	22,45	-24,56
-S-	32,066	0,0006	0,6901	184,67	117,52
-SO₂	64,065	-0,0563	-0,0606	112,19	147,24
-CH₂-	14,027	0,0116	0,1982	51,64	27,15
>CH-	13,019	0,0081	0,1773	30,56	21,78
=CH-	13,019	0,0114	0,1693	42,55	26,73
>C<	12,011	-0,018	0,0139	17,62	21,32
=C<	12,011	0,0051	0,0955	31,28	31,01
-O-	16,000	0,0138	0,1371	17,41	31,22
-OH	17,008	0,0291	0,0493	-17,44	76,34
>C=O	28,011	0,0343	0,2751	59,32	94,97
-NH-	15,015	0,0244	0,0724	27,61	52,82
>N-	14,007	0,0063	0,0538	25,17	68,16
=N-	14,007	-0,0011	0,0559	42,15	57,55

Tableau 2. Les valeurs de gfk et hfk pour le calcul de l'enthalpie standard de formation et l'enthalpie libre standard

Groupe k	hfk (kJ/mol)	gfk (cal/mol)
CH₃ (1)	-76,45	-43,96
CH₂ (2)	-20,64	8,42
CH (3)	29,89	58,36
C (4)	82,23	116,02
=CH₂ (1)	-9,63	3,77
= CH (2)	37,97	48,53
=C (3)	83,99	92,36
=C= (2)	142,14	136,70
=CH (1)	79,30	77,71
=C (2)	115,51	109,82
CH₂(ss) (2)	-26,80	-3,68
CH(ss) (3)	8,67	40,99

Annexe A1 : Estimation des propriétés critiques des LI et l'enthalpie standard de formation et l'enthalpie libre standard

C(ss) (4)	79,72	87,88
=CH(ds) (2)	2,09	11,30
=C(ds) (3)	46,43	54,05
F (1)	-251,92	-247,19
Cl (1)	-71,55	-64,31
Br (1)	-29,48	-38,06
I (1)	21,06	5,74
OH (1)	-208,04	-189,20
ACOH (1)	-221,65	-197,37
O (2)	-132,22	-105,00
O(ss) (2)	-138,16	-98,22
C=O (2)	-133,22	-120,50
C=O(ss) (2)	-164,50	-126,27
CH=O (1)	-162,03	-143,48
COOH (1)	-426,72	-387,87
COO (2)	-337,92	-301,95
=O (1)	-247,61	-250,83
NH₂ (1)	-22,02	14,07
NH (2)	53,47	89,39
NH(ss) (2)	31,65	75,61
N (3)	123,34	163,16
=N- (2)	23,61	X
=N- (ds) (2)	55,52	79,93
=NH (1)	93,70	119,66
CN (1)	88,43	89,22
NO₂ (1)	-66,57	-16,83
SH (1)	-17,33	-22,99
S (2)	41,87	33,12
S(ss) (2)	39,10	27,76

Tableau 1. Données expérimentales de solubilité de CO₂ dans le liquide ionique [hmim] [TCB] pour différentes compositions molaires de CO₂ (x_{CO_2}) et températures (T).

x	T (K)	P (MPa)	x	T (K)	P (MPa)
0,2518	293,56	0,861	0,5007	283,78	1,902
	303,81	1,038		293,55	2,372
	313,62	1,236		303,72	2,895
	323,66	1,453		313,93	3,492
	333,67	1,69		323,77	4,134
	343,72	1,947		333,94	4,885
	353,68	2,228		343,93	5,68
	363,8	2,51		353,84	6,514
0,3251	293,33	1,325	0,6007	364,03	7,442
	303,37	1,577		283,88	2,505
	313,42	1,849		293,76	3,167
	323,58	2,189		303,79	3,932
	333,61	2,56		313,85	4,83
	343,62	2,94		323,93	5,857
	353,65	3,366		333,88	7,013
	0,4076	283,12		1,446	0,7016
293,55		1,747	353,85	9,699	
303,72		2,095	364,04	11,24	
313,73		2,52	293,74	5,714	
323,64		2,989	303,68	7,111	
333,7		3,514	313,76	8,883	
343,72		4,057	323,75	11,086	
353,68		4,62	328,74	12,336	
363,82		5,2553	-	-	

Tableau 2. Données expérimentales de solubilité de CH₄ dans le liquide ionique [hmim] [TCB] pour différentes compositions molaires de CH₄ (x_{CH_4}) et températures (T).

x	T (K)	P (MPa)	T (K)	P (MPa)
0,0501	293,17	2,515	333,18	2,845
	303,18	2,6	343,19	2,91
	313,15	2,688	353,17	2,965
	323,11	2,77	363,18	3,015
0,0747	293,18	3,948	333,11	4,435

Annexe A2 : Données expérimentales de solubilité des gaz dans les liquides ioniques.

	303,15	4,086	343,17	4,52
	313,16	4,214	353,12	4,605
	323,18	4,329	363,15	4,67
0,1002	293,22	5,896	333,13	6,483
	303,23	6,062	343,18	6,594
	313,22	6,218	353,13	6,679
	323,23	6,358	363,14	6,749
0,1249	293,18	7,67	333,15	8,385
	303,19	7,875	343,12	8,52
	313,13	8,064	353,19	8,634
	323,15	8,23	363,16	8,724
0,1503	292,96	10,097	333,16	10,802
	303,16	10,297	343,14	10,937
	313,13	10,481	353,15	11,048
	323,12	10,646	363,12	11,133

Tableau 3. Données expérimentales de solubilité de C₂H₆ dans le liquide ionique [hmin]
[TCB] pour différentes compositions molaires de C₂H₆ (x_{C₂H₆}) et températures (T).

x	T (K)	P (MPa)	T (K)	P (MPa)
0,0998	283,07	0,865	332,99	1,651
	291,33	0,99	343	1,816
	303,06	1,171	353,06	1,977
	312,85	1,331	362,99	2,137
	322,97	1,491	-	-
0,1999	282,76	2,141	323,02	3,714
	293,08	2,527	332,96	4,119
	303,09	2,902	342,96	4,534
	312,99	3,297	353,06	4,94
	-	-	363,87	5,405
0,2507	283	2,717	323,97	5,269
	293,01	3,382	333,11	5,929
	293,24	3,342	343,01	6,59
	303,02	3,943	353,02	7,215

Annexe A2 : Données expérimentales de solubilité des gaz dans les liquides ioniques.

	313,02	4,588	-	-
0,275	283,18	8,552	293,02	6,597
	284,58	8,203	298,94	5,892
	290,05	6,892	302,97	5,781
0,2814	282,98	11,605	297,97	7,728
	287,9	10,054	302,99	7,246
	293,06	8,462	305,24	7,131
0,2899	295,09	12,858	313,04	9,643
	298,27	11,568	315,46	9,537
	303,09	10,658	320,5	9,417
	307,96	10,023	-	-

Tableau 4. Données expérimentales de solubilité de C₃H₈ dans le liquide ionique [hmim][TCB] pour différentes compositions molaires de C₃H₈ ($x_{C_3H_8}$) et températures (T).

Z	T (K)	P (MPa)	T (K)	P (MPa)
0,0996	289	0,406	332,98	0,733
	302,99	0,445	342,97	0,843
	313,01	0,533	353,01	0,964
	322,97	0,628	362,98	1,084
0,1513	292,97	0,624	332,95	1,223
	303	0,757	342,98	1,41
	313,03	0,896	352,88	1,605
	323,03	1,051	362,97	1,81
0,1914	283	0,611	333	1,649
	292,98	0,765	343,01	1,94
	303,03	0,95	352,95	2,241
	312,99	1,157	362,96	2,578
	323	1,392	-	-
0,2251	312,96	1,34	338,01	2,095
	317,98	1,445	342,96	2,27
	322,92	1,6	353,02	2,656
	333	1,916	362,97	3,071
0,25	366,43	3,903	371,74	4,217
	368,8	4,047	378,19	4,607
	-	-	381,07	4,792
0,2719	374,73	10,25	384,46	12,712
	379,48	10,936	-	-

Tableau 5. Données expérimentales de solubilité de CO₂ dans le liquide ionique [hmim] [eFAP] en fonction de la pression (P) et la température (T).

T (K)	P (MPa)	x
297,8	1,336	0,38
298	0,697	0,231
298,1	2,787	0,5764
298,2	1,955	0,4724
298,2	3,36	0,6347
302,4	1,409	0,3712
302,5	3,587	0,6222
302,8	0,732	0,2233
302,8	2,066	0,4652
303	2,944	0,5599
312,6	0,805	0,2098
312,6	3,26	0,5372
312,9	1,564	0,3511
313,3	2,285	0,4447
313	4,025	0,5971
322,5	1,702	0,3342
322,6	2,484	0,4261
322,7	4,415	0,5756
322,9	0,878	0,1974
323,1	3,546	0,5208
332,6	3,834	0,5024
332,9	1,847	0,3176
333,1	0,948	0,1864
333,1	2,702	0,4067
333,3	4,83	0,5539
342,5	1,977	0,3034
342,8	4,127	0,4856
342,9	1,012	0,1772
343	2,905	0,3896
343,2	5,198	0,5369

Tableau 6. Données expérimentales de solubilité de H₂ dans le liquide ionique [hmim] [eFAP] en fonction de la pression (P) et la température (T).

T (K)	P (MPa)	x
302,3	2,47	0,0283
302,6	0,612	0,0054
302,7	1,645	0,018
303,2	4,033	0,0519
303,7	3,201	0,0412
304	1,164	0,0118

312,3	4,154	0,0562
312,4	1,195	0,0132
312,7	3,295	0,0447
312,8	2,555	0,0315
313,1	0,633	0,0064
313,2	1,701	0,0202
322,6	2,634	0,0348
322,8	3,402	0,0483
323,2	0,653	0,0075
323,3	1,237	0,0149
323,4	1,756	0,0224
323,7	4,306	0,0611
332,4	1,271	0,0166
332,6	2,714	0,0384
332,7	3,508	0,051
332,9	0,671	0,0088
333,6	1,81	0,0251
333,6	4,441	0,0639
342,2	2,789	0,0425
342,3	4,553	0,0696
342,9	3,615	0,055
343,3	0,69	0,0106
343,3	1,31	0,0193
343,4	1,861	0,028

Tableau 7. Données expérimentales de solubilité de N₂ dans le liquide ionique [hmim] [eFAP] en fonction de la pression (P) et la température (T).

T (K)	P (MPa)	x
302,9	1,09	0,0203
303,3	4,239	0,0778
303,5	3,085	0,0571
303,5	6,003	0,1063
303,6	2,026	0,0388
303,6	5,351	0,0949
312,5	3,184	0,0591
312,5	4,385	0,0797
312,5	5,529	0,098
312,7	1,126	0,0214
312,8	6,212	0,1104
312,9	2,091	0,0406
322,4	6,435	0,1125
322,6	1,161	0,0231
322,7	4,544	0,083

322,8	5,736	0,1016
323,2	3,303	0,0618
323,7	2,167	0,0424
332,9	3,409	0,0642
333	1,198	0,0248
333	6,675	0,1175
333,6	5,952	0,1053
333,9	2,238	0,0445
333,9	4,716	0,0866
342,3	6,891	0,1203
342,6	4,853	0,089
342,9	1,233	0,0267
342,9	2,301	0,0464
343	6,144	0,1082
343,5	3,524	0,0675

Tableau 8. Données expérimentales de solubilité de CO₂ dans le liquide ionique [C₃OMMIM] [NTf₂] en fonction de la pression (P) et la température (T).

T (K)	P (MPa)	mCO₂ (mol/kg)
298,15	1,052	0,8496
298,15	1,973	1,5976
298,15	2,69	2,1984
298,15	3,233	2,6441
298,15	3,666	2,9851
298,15	4,028	3,3066
298,15	4,282	3,5526
303,15	1,059	0,7735
303,15	1,935	1,4009
303,15	2,609	1,8727
303,15	3,141	2,2664
303,15	3,562	2,5879
303,15	3,916	2,8697
303,15	4,189	3,0993
313,15	1,295	0,7777
313,15	2,189	1,3096
313,15	2,874	1,7258
313,15	3,411	2,0126
313,15	3,826	2,2706
313,15	4,158	2,492
313,15	4,395	2,6571
323,15	1,429	0,7351
323,15	2,263	1,143
323,15	2,946	1,4938

323,15	3,461	1,7302
323,15	3,864	1,9437
323,15	4,228	2,1284
323,15	4,517	2,3092
333,15	1,432	0,6383
333,15	2,334	1,0254
333,15	3,012	1,3198
333,15	3,545	1,5362
333,15	3,911	1,6802
333,15	4,254	1,8491
333,15	4,591	2,0259
343,15	1,406	0,5611
343,15	2,292	0,8996
343,15	2,995	1,169
343,15	3,558	1,3809
343,15	3,978	1,5451
343,15	4,301	1,6562
343,15	4,612	1,7893

Tableau 9. Données expérimentales de solubilité de N₂ dans le liquide ionique [C₃OMMIM][NTf₂] en fonction de la pression (P) et la température (T).

T (K)	P (MPa)	mN₂ (mol/kg)
303,15	1,385	0,0734
303,15	2,492	0,0984
303,15	3,211	0,1203
303,15	3,853	0,1415
303,15	4,402	0,1548
303,15	4,907	0,1738
303,15	5,596	0,1902

Tableau 10. Données expérimentales de solubilité de CO₂ dans le liquide ionique [P66614][eFAP] en fonction de la pression (P) et la température (T).

T (K)	P (MPa)	x
303,17	0,067839	0,0355
303,18	0,0677	0,0351
303,18	0,06827	0,0358
313,19	0,0705	0,0325
313,19	0,070955	0,0329
313,25	0,070396	0,0321
323,23	0,073108	0,0301

323,23	0,073603	0,0306
323,25	0,073063	0,0293
333,23	0,075692	0,027
333,26	0,075684	0,0281
333,26	0,076207	0,0285
343,25	0,078296	0,0249
343,3	0,078244	0,0262
343,3	0,078807	0,0266

Tableau 11. Données expérimentales de solubilité de N₂ dans le liquide ionique [P66614] [eFAP] en fonction de la pression (P) et la température (T).

T (K)	P (MPa)	x
303,16	0,073212	0,007
303,17	0,073368	0,0074
303,19	0,07237	0,0073
313,18	0,075609	0,007
313,2	0,075771	0,0074
313,23	0,07479	0,007
323,22	0,07819	0,0073
323,23	0,078035	0,0068
323,28	0,077179	0,0069
333,21	0,080625	0,0069
333,24	0,080458	0,0066
333,27	0,079569	0,0067
343,2	0,083041	0,0068
343,24	0,08292	0,006
343,28	0,081972	0,0064

Tableau 12. Données expérimentales de solubilité de CO₂ dans le liquide ionique [C1C4Pyrro][eFAP] en fonction de la pression (P) et la température (T).

T (K)	P (MPa)	x
303,16	0,0635	0,0246
303,16	0,064111	0,0249
303,18	0,063705	0,0247
313,15	0,066506	0,0218
313,19	0,067076	0,0222
313,22	0,06665	0,0219

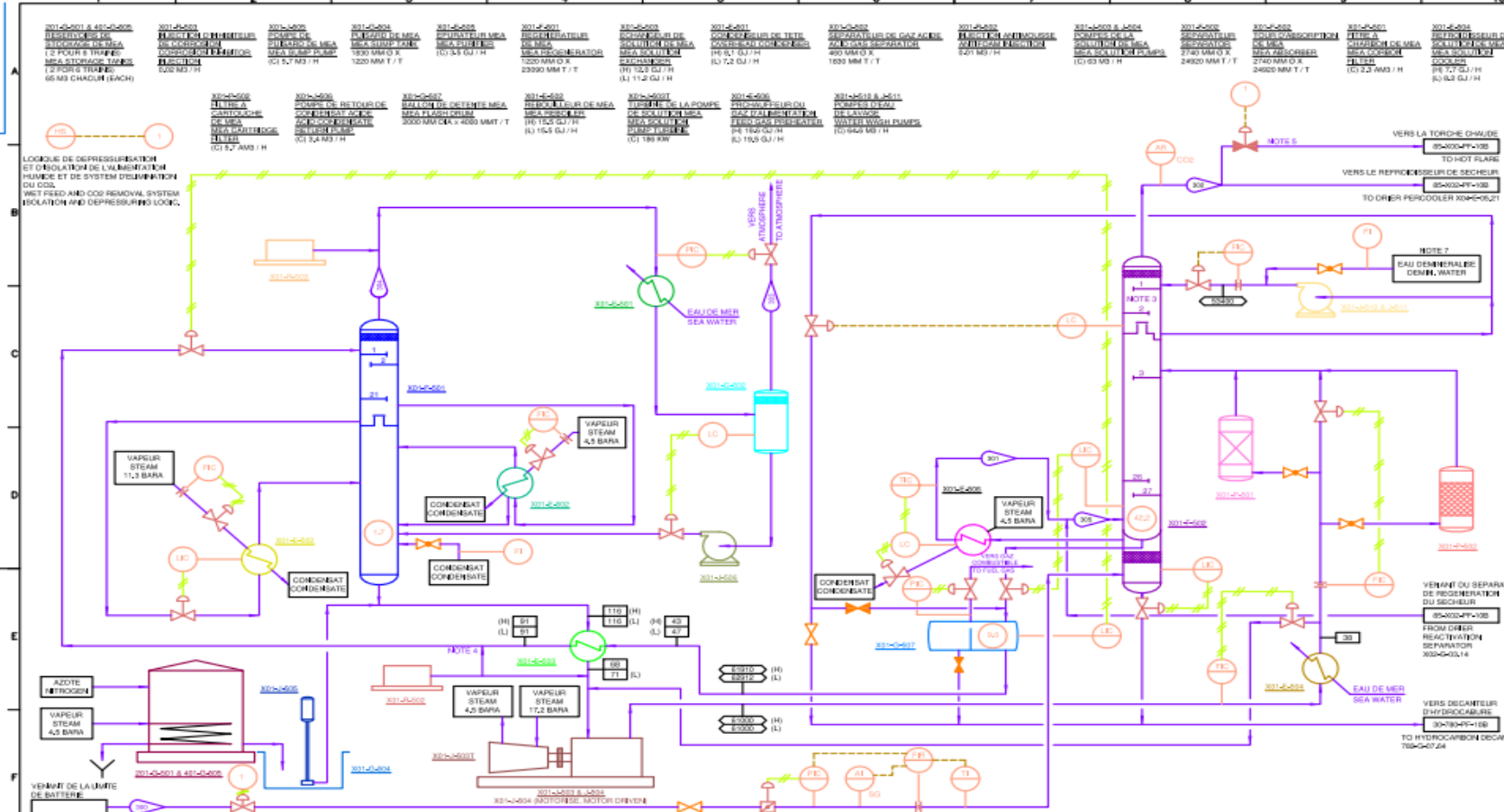
323,12	0,069913	0,02
323,22	0,06939	0,0196
323,33	0,069495	0,0197
333,13	0,072173	0,0178
333,21	0,072694	0,0182
333,33	0,072246	0,0179
343,09	0,074893	0,0162
343,23	0,075414	0,0166
343,38	0,07494	0,0163

Tableau 13. Données expérimentales de solubilité de N₂ dans le liquide ionique [C1C4Pyrro][eFAP] en fonction de la pression (P) et la température (T).

T (K)	P (MPa)	x
303,16	0,092485	0,00389
303,17	0,092367	0,00401
303,17	0,09243	0,00402
313,16	0,095489	0,0039
313,17	0,095375	0,00397
313,18	0,095437	0,004
323,17	0,098454	0,00388
323,18	0,0985	0,00386
323,2	0,09838	0,00397
333,15	0,101447	0,00386
333,18	0,101488	0,00394
333,19	0,101383	0,00392
343,14	0,104386	0,00375
343,14	0,104439	0,00385

Annexe A3 : Schémas PFD du procédé de décarbonatation de CO₂ du complexe GL1/Z

85-X01-PF-10B



NOTES

- LE BILAN THERMIQUE ET MATERIEL INDIQUE SUR CE PFD EST BASÉ SUR LES COMPOSITIONS DE GAZ NATUREL ET DE GAZ PRODUIT COMMERCIALISÉS PAR SONATRACH LE 19 JUIN 1991.
- THE HEAT AND MATERIAL BALANCE INDICATED ON THIS PFD IS BASED ON THE NATURAL GAS AND LNG PRODUCT COMPOSITIONS TRANSMITTED BY SONATRACH ON 19 JUNE 1991.
- CE BILAN CORRESPOND À L'ALIMENTATION LOURDE ET À L'ALIMENTATION LÉGÈRE À 100% CAPACITÉ DE 100%.
- THIS BALANCE RELATES TO THE RICH GAS FEEDSTOCK AND LEAN GAS FEEDSTOCK OPERATING AT 100% CAPACITY.
- REPLACES LES PLATEAUX 1 & 2 POUR PERMETTRE L'INSTALLATION DE LA SECTION DEAU DE LAVAGE. REPLACE TRAYS 1 & 2 TO ACCOMMODATE THE WASH WATER SECTION.
- POINT D'INJECTION ADDITIONNELLE SUPPLÉMENTAIRE DANS L'ALIMENTATION MEA FICHE VERS REGENERATION MEA. ADDITIONAL AND-IF-AMOUNT INJECTION POINT INTO RICH MEA FEED TO MEA REGENERATOR.
- DEPRESSURISATION D'URGENCE (NOUVEAU SYSTEME). EMERGENCY DEPRESSURISATION (NEW SYSTEM).
- LE SYSTEME DE LAVAGE A L'EAU NECESSAIRE EN VIRON 400 M³ D'EAU DEMINERALISEE POUR LE REEMPLISSAGE INITIAL. L'APPORT DE L'EAU DEMINERALISEE DOIT ETRE CONÇU POUR FOURIR 8(MSH) THE WASH WATER SYSTEM REQUIRES APPROXIMATELY 400 M³ OF DEMINERALIZED WATER FOR INITIAL FILL. THE DEMINERALIZED WATER MAKE-UP SHOULD BE DESIGNED TO DELIVER AT 8(MSH).
- LES INFORMATIONS SUIVANTES CONCERNENT LES ECHANGEURS CHALEUR. LE SERVICE NORMAL EST INDIQUE POUR LE NOUVEAU ECHANGEUR SEULEMENT. LES SERVICES EXISTANTS POUR LES CAS DE GAZ LOURD ET LÉGER SONT INDIQUE. THE FOLLOWING INFORMATION IS INDICATED FOR HEAT EXCHANGERS. THE DESIGN DUTY ONLY IS INDICATED FOR NEW EXCHANGERS. THE RESPECTIVE DUTIES FOR THE RICH AND LEAN GAS CASES ARE INDICATED FOR EXISTING EXCHANGERS.
- LA CONCENTRATION MEA ENRICHISSÉE EST DE 16% PDS. CIRCULATING MEA CONCENTRATIONS 16% WT.

LEGENDE

NUMERO DE LIGNE (PRESSION ABSOLUE) STREAM # (PRESSURE ABSOLUTE)

TEMPERATURE (DEBIT) TEMPERATURE (FLOW)

DEBIT (NORMALEMENT PAS DE DEBIT) FLOW (NORMALLY NO FLOW)

ALIMENTATION LOURDE (ALIMENTATION LÉGERE) RICH FEED (LEAN FEED)

DONNÉE DE CONCEPTION (DIAMÈTRE DE SECTION) DESIGN DUTY (INTERNAL DIAMETER)

PROpane BASSE PRESSION (PROpane HAUTE PRESSION) LOW PRESSURE PROPANE (HIGH PRESSURE PROPANE)

NOUVEAU EQUIPEMENT NEW EQUIPMENT

GENERAL NOTE

LES BILANS THERMIQUES ET MATERIELS SONT DÉVELOPPÉS EN UTILISANT LE "BATCH PROCESS" ET INCORPORENT LES DONNÉES FOURNIES PAR APCL. RÉFÉRER AUX SÉRIES DE RÉSULTATS 100-LC10 (INCL. 17-18) INCLUSE ET 100-HC14 (INCL. 18-19) INCLUSE POUR LES CAS DE GAZ LOURD ET DE GAZ LÉGER RESPECTIVEMENT.

LES DIFFÉRENCES ENTRE ET LES RÉSULTATS "PROCESS" ET APCL SONT DUES À L'UTILISATION DE BÉSES THERMODYNAMIQUES DIFFÉRENTES. "PROCESS" UTILISE PENN-STATE/AM THERMO DATA BASE APCL UTILISE LES DONNÉES DU NATIONAL BUREAU OF STANDARDS.

THE HEAT AND MATERIAL BALANCES ARE DEVELOPED USING "BATCH PROCESS" INCORPORATING DATA SUPPLIED BY APCL. REFER TO RUNS 100-LC10 (INCL. 17, 18) AND 100-HC14 (INCL. 18, 19) INCLUDED IN THIS NOTE. APCL UTILIZES PENN-STATE/AM THERMO DATA BASES APCL UTILIZES THE DATA OF NATIONAL BUREAU OF STANDARDS.

DIFFERENCES THAT OCCUR BETWEEN "PROCESS" AND APCL RESULTS ARE DUE TO THE DIFFERENT THERMODYNAMIC DATA BASES USED. NATIONAL BUREAU OF STANDARDS DATA.

SONATRACH ALGERIE

SONATRACH UNITE DE GNL RENOVATION COMPLEXE GL1,Z BETHOUA, ALGERIE

SONATRACH LNG PLANT GL1,Z RENOVATION BETHOUA, ALGERIA

SCHEMA DE PROCÉDE ELIMINATION DU CO2 PAR MEA CAS D'ALIMENTATION LÉGERE ET LOURDE A 100%

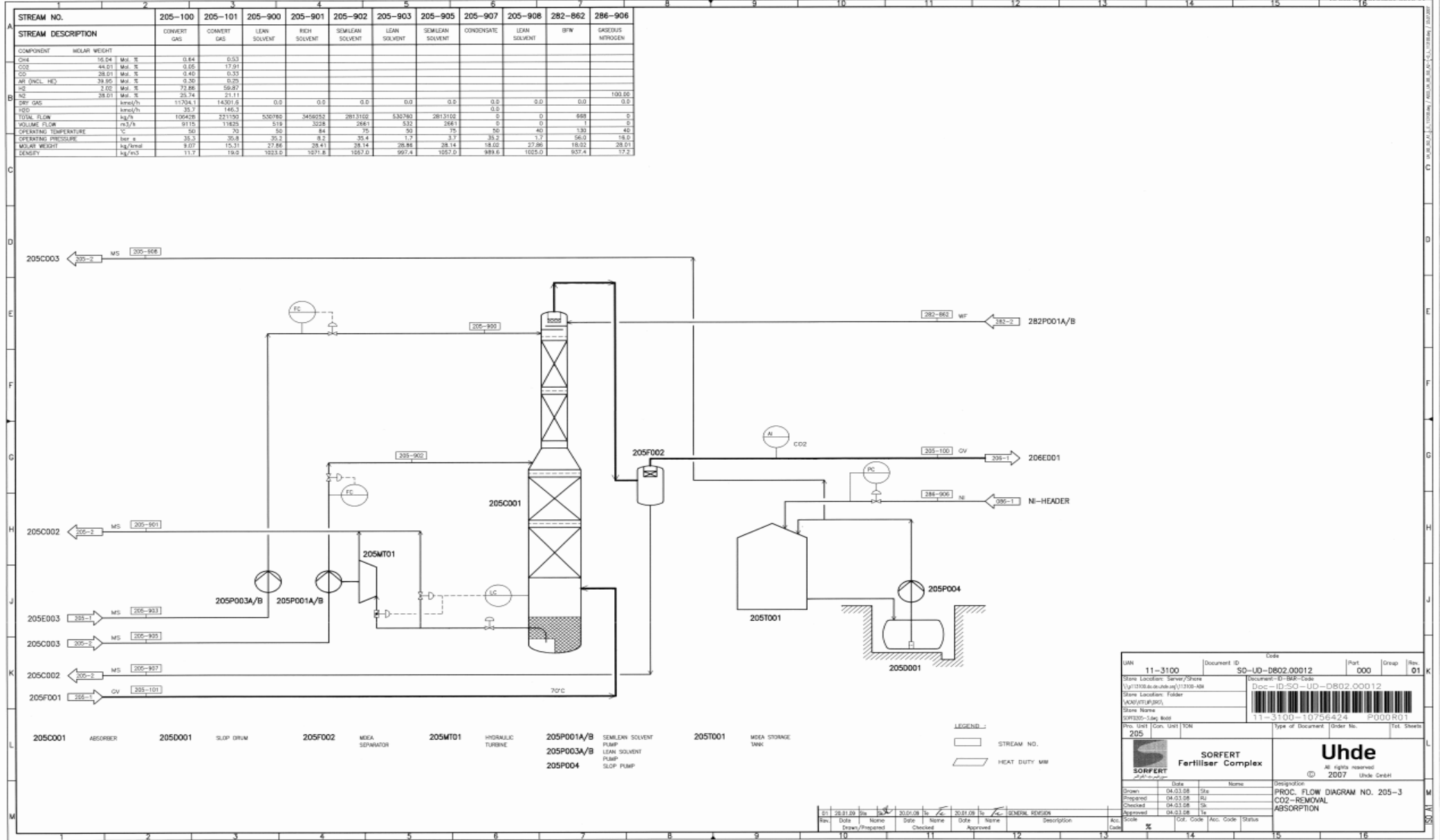
PROCESS FLOW DIAGRAM MEA CO2 REMOVAL 100% LEAN AND RICH CASE

JOB # 20784 DRAWING # 85-X01-PF-10B REV. 5

DESCRIPTION	GAS ALIMENTATION VERS LA TOUR						GAS TRAFIC						GAS NODS							
	CO ₂	CO	O ₂	N ₂	CH ₄	HEAVY	CO ₂	CO	O ₂	N ₂	CH ₄	HEAVY	CO ₂	CO	O ₂	N ₂	CH ₄	HEAVY		
PHASE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CONSTITUANTS MOLECULAIRES	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO ₂	3,30	3,30	3,30	3,30	3,30	3,30	6,20	6,20	6,20	6,20	6,20	6,80	6,80	6,80	6,80	6,80	6,80	6,80	6,80	6,80
CO	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
O ₂	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	5,77	5,77	5,77	5,77	5,77	6,40	6,40	6,40	6,40	6,40	6,40	6,40	6,40	6,40
N ₂	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48
CH ₄	5,40	5,40	5,40	5,40	5,40	5,40	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
HEAVY	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
CO ₂ (S)	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
CO (S)	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
O ₂ (S)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
N ₂ (S)	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
CH ₄ (S)	5,40	5,40	5,40	5,40	5,40	5,40	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
HEAVY (S)	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10	5,10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
PROpane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PROpane (S)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TOTAL	18,20	18,20	18,20	18,20	18,20	18,20	16,47	16,47	16,47	16,47	16,47	16,47	16,47	16,47	16,47	16,47	16,47	16,47	16,47	16,47
TOTAL	18295,8	18295,8	18295,8	18295,8	18295,8	18295,8	11304,8	11304,8	11304,8	11304,8	11304,8	11304,8	11304,8	11304,8	11304,8	11304,8	11304,8	11304,8	11304,8	11304,8
TOTAL	20018,0	20018,0	20018,0	20018,0	20018,0	20018,0	20000,0	20000,0	20000,0	20000,0	20000,0	20000,0	20000,0	20000,0	20000,0	20000,0	20000,0	20000,0	20000,0	20000,0
TOTAL	2454	2454	2454	2454	2454	2454	2454	2454	2454	2454	2454	2454	2454	2454	2454	2454	2454	2454	2454	2454
TOTAL	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TEMPERATURE	-1,1	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	-1,1	39,0	39,0	39,0	39,0	-1,1	39,0	39,0	39,0	39,0	-1,1	39,0	39,0	39,0
PRESSION	4,00	40,00	40,00	1,00	1,00	4,00	40,00	40,00	4,00	1,00	1,00	40,00	40,00	4,00	1,00	1,00	40,00	40,00	4,00	1,00

REVISE USER

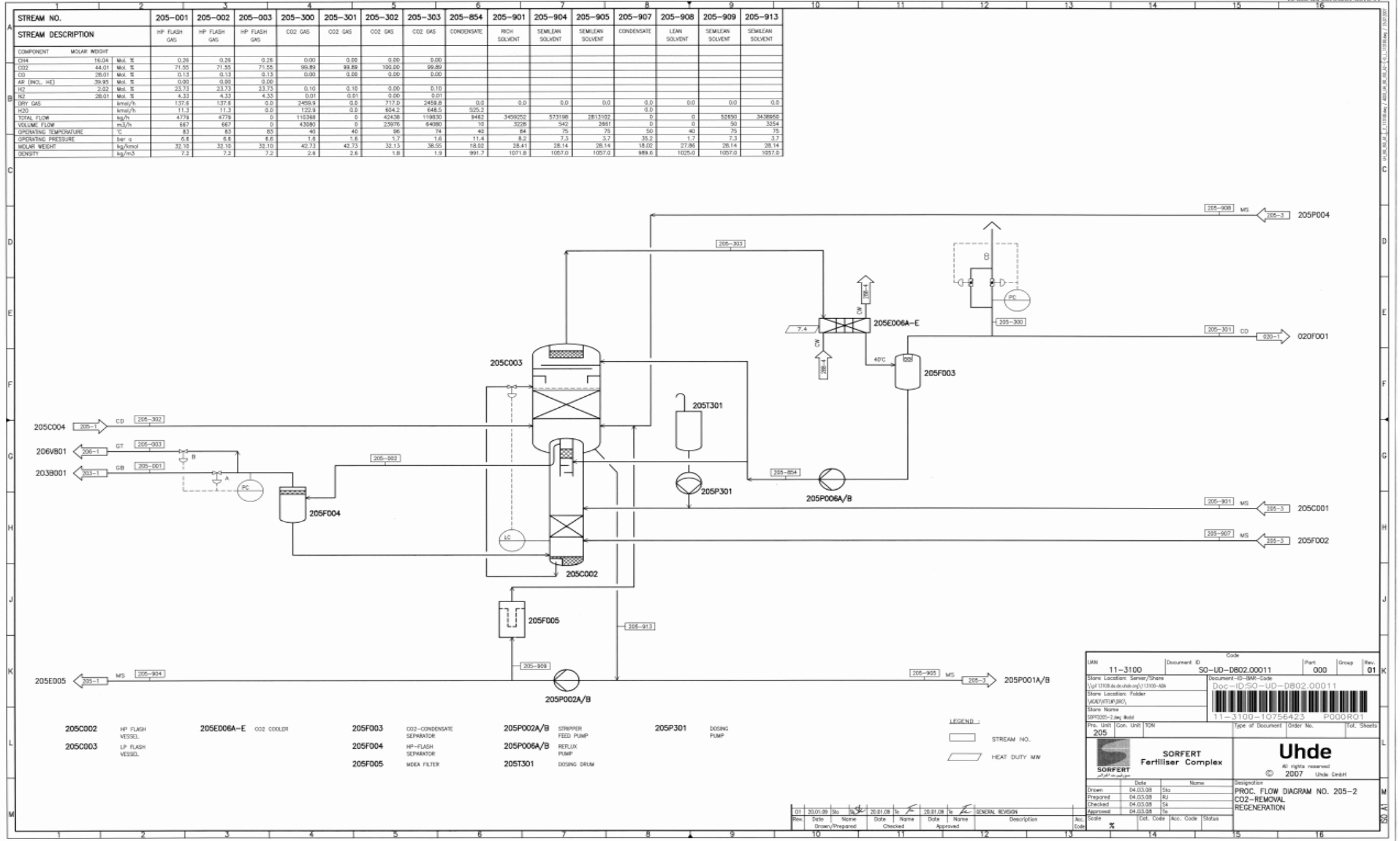
Annexe A4 : Schémas PFD du procédé CO₂ removal du complexe SORFERT



44 - H:\pfd\h4\h4_0123_11100_109000_1.dwg
 2007/04/03 10:00:00

C:\Users\...
 01

Annexe A4 : Schémas PFD du procédé CO₂ removal du complexe SORFERT

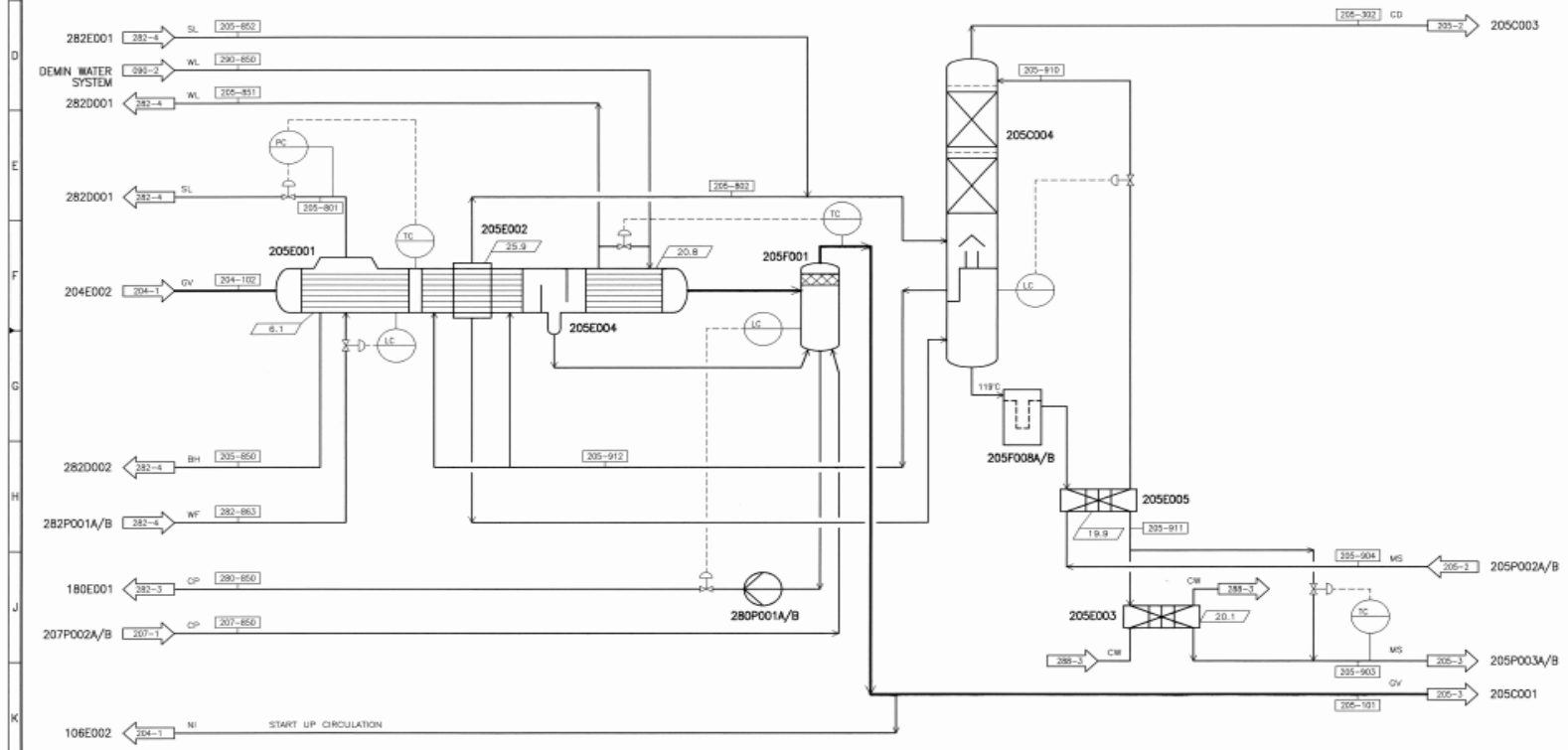


UN 11-3100	Document ID SO-UD-D802.00011	Part 000	Group	Rev. 01
Store Location: Server/Share	Document ID-BM-Code	Doc-ID-SO-110-D802.00011		
Store Location: Folder	11-3100-10756423 P000R01			
Store Name	SOFERT-21st Unit			
Store Unit Code: UN0	Store Unit Code: UN0	Store Unit Code: UN0	Store Unit Code: UN0	Store Unit Code: UN0
SORFERT Fertiliser Complex		Udde		
Date: 04.03.08		Designation: PROC. FLOW DIAGRAM NO. 205-2		
Prepared: 04.03.08		Checked: 04.03.08		
Checked: 04.03.08		Approved: 04.03.08		
Approved: 04.03.08		Type of Document: PFD		
Scale: 1:1		Type of Document: PFD		

Rev	Date	Name	Date	Name	Date	Name	Description
01	31.01.08	So	26.01.08	So	26.01.08	So	GENERAL REVISION
		Drawn/Prepared	Checked	Approved			

Annexe A4 : Schémas PFD du procédé CO₂ removal du complexe SORFERT

STREAM NO.	204-102	205-101	205-302	205-801	205-802	205-850	205-851	205-852	205-903	205-904	205-910	205-911	205-912	207-850	280-850	282-863	290-850	
STREAM DESCRIPTION	CONDENSAT GAS	CONDENSAT GAS	CO ₂ GAS	LP STEAM	LP STEAM	BLOW DOWN	DEMIN WATER	LP STEAM	LEAN SOLVENT	SEMILEAN SOLVENT	SEMILEAN SOLVENT	LEAN SOLVENT	LEAN SOLVENT	PROCESS CONDENSATE	PROCESS CONDENSATE	BFW	POLISHED WATER	
COMPONENT	MOLAR WEIGHT																	
CO ₂	44.01 Mol. %	17.91	17.91	100.00														
O ₂	28.01 Mol. %	0.33	0.33	0.00														
AR (INCL. HE)	39.95 Mol. %	0.25	0.25	0.00														
H ₂ O	2.02 Mol. %	59.87	58.97	0.00														
N ₂	28.01 Mol. %	21.11	21.11	0.00														
DRY GAS	kmol/h	14301.6	14301.6	717.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
H ₂ O	kmol/h	4492.0	148.3	664.2	2311.2													
TOTAL FLOW	kg/h	29945.7	32115.0	42438	10145	41638	223	354899	0	530760	573198	573198	530760	572399	1918	79906	10368	354899
VOLUME FLOW	m ³ /h	17463	11625	23978	4197			388	0	532	542	583	532	591	2	84	11	350
OPERATING TEMPERATURE	°C	184	70	96	148	118	148	98	170	50	75	94	85	118	20	112	130	40
OPERATING PRESSURE	bar a	37.2	35.8	1.7	4.5	1.8	4.5	0.6	0.5	1.7	1.7	1.8	1.8	30.8	26.4	24.0	6.3	
MOLAR WEIGHT	kg/kmol	35.63	35.31	37.13	38.02	38.02	38.02	38.86	38.14	37.99	37.88	37.86	37.86	38.02	38.02	38.02	38.02	
DENSITY	kg/m ³	17.1	18.0	1.8	2.4			985.4	2.8	997.4	1057.0	982.9	997.4	966.7	996.6	951.7	977.4	982.5



- 205C004 STRIPPER
- 205E001 LP STEAM GENERATOR
- 205E002 REBOILER
- 205E003 LEAN SOLVENT COOLER
- 205E004 DEMIN. WATER PREHEATER
- 205E005 LEAN/SEMILEAN HEAT EXCHANGER
- 205F001 PROCESS CONDENSATE SEPARATOR
- 205F008A/B FILTER
- 280P001A/B STRIPPER FEED PUMP

LEGEND:
 STREAM NO.
 HEAT DUTY MW

Rev.	Date	Name	Drawn/Prepared	Date	Name	Checked	Date	Name	Approved	Description	Acc. Code	Scale	Est. Code	Acc. Code	Status
01	20.01.08	SL	SL	20.01.09	SL	SL	20.01.09	SL	SL	GENERAL REVISION					

UIN	11-3100	Document ID	SO-UD-D802.00010	Part	000	Group		Rev.	01
Store Location	Sorwert/Share		Document-ID-BAR-Code						
Store Location	/opt/113100/so/ud/so/ud/113100-0A		Doc-ID-SO-UD-D802.00010						
Store Location	Folder		SO/UD/STRIPPER						
Store Name			11-3100-10756422						
Store Model	SOP020-Loop Model		POOR01						
Pro. Unit	Can. Unit	TON	Type of Document	Order No.	Tot. Sheets				
205									
SORFERT Fertiliser Complex			Uhde						
Drawn: 04.03.08, Sjo			Designation:						
Prepared: 04.03.08, Rj			PROC. FLOW DIAGRAM NO. 205-1						
Checked: 04.03.08, Sl			CO ₂ -REMOVAL						
Approved: 04.03.08, Tr			PROCESS GAS COOLING						

Annexe A4 : Schémas PFD du procédé CO₂ removal du complexe SORFERT

