

وزارة العليم العالی و البحت العلی

BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عناب

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA

Année 2015

Faculté des Sciences

Département de CHIMIE

**THESE**

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat

Option : Chimie physique

**THEME**

*Les liquides ioniques et leurs applications dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub>*

Présentée par : EL BIR née ACIDI Anissa

**Directeur de thèse**

ABBACI Azzedine

Professeur

Université d'Annaba

**Devant le jury suivant:**

**Président:**

Talhi Brahim

Professeur

Université d'Annaba

**Examineurs:**

Bouanz Moncef

Professeur

Université de Bizert (Tunisie)

Bouchami Tidjani

Professeur

Université d'Annaba

Khatmi Djameleddine

Professeur

Université de Guelma

Boudjahem Abdelgheni

Professeur

Université de Guelma

**Membres invités :**

Lrarachi Faical

Professeur

Université Laval (Canada)

Mouhamdi Djelloul

Professeur

Université d'Annaba

وزارة العليم العالی و البعث العلی

BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2014

Faculté des Sciences

Département de CHIMIE

**THESE**

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat

Option : Chimie physique

**THEME**

*Les liquides ioniques et leurs applications dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub>*

Présentée par : EL BIR née ACIDI Anissa

**Directeur de thèse**

ABBACI Azzedine

Professeur

Université d'Annaba

**Devant le jury suivant:**

**Président:**

Talhi Brahim

Professeur

Université d'Annaba

**Examineurs:**

Bouanz Moncef

Professeur

Université de Bizert (Tunisie)

Bouchami Tidjani

Professeur

Université d'Annaba

Khatmi Djameleddine

Professeur

Université de Guelma

Boudjahem Abdelghani

Professeur

Université de Guelma

**Membres invités :**

Larachi Faical

Professeur

Université Laval (Canada)

Mouhamdi Djelloul

Professeur

Université d'Annaba

## Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre d'une thèse de doctorat dans le laboratoire de génie des procédés de l'Université LAVAL (Canada) et dans le laboratoire Réaction et Génie des Procédés (LRGP) au sein de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) de Nancy (France).

Je souhaiterais tout d'abord remercier vivement Monsieur le Professeur **Azzedine ABBACI** qui a dirigé cette thèse. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir fait confiance, et qui n'a ménagé aucun effort pour m'orienter et me conseiller tout au long de la réalisation de ce travail.

Vifs remerciement à Monsieur le Professeur **Faiçal LARACHI** pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, sa grande disponibilité, d'avoir proposé ce sujet de thèse, il m'a apporté l'opportunité de faire mes manipes et d'avoir une compréhension plus approfondie des divers aspects du sujet, à travers ses orientations et discussions objectives.

Je tiens également à remercier Monsieur **Fabrice MUTELET**, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire LRGP de Nancy, pour sa grande disponibilité, sans oublier Monsieur **Jean Charles MOISE** qui m'a porté beaucoup de son savoir faire et pour sa qualité humaine.

J'adresse aussi mes sincères remerciements aux Messieurs les membres de jury pour m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

De chaleureux remerciements vont également à mes chères collègues doctorantes :  
**Aicha et Sabrina**

## **Dédicaces**

Je dédie très sincèrement ce manuscrit de thèse à la mémoire de mon **très cher papa** qui a toujours su me soutenir et m'encourager.

A ma **très chère maman** l'exemple d'affection, d'amour et de combat.

A la mémoire de mes **très chers beaux parents Youmma et Beba.**

A mon **très cher époux et ami Abdelouaheb** qui m'a toujours soutenu tout au long de mes études, je lui présente tout mon amour et mon profond respect.

A mes deux **très chers frères Abdelhak (Hamdi) et Benaissa (Hichem)**, leurs encouragements ont été toujours sans faille.

A **mon ange Ahmed Yacine (Cicina)**, le plus beau cadeau de ma vie .....

A mes deux **très chères belles sœurs Djedjiga et Rym** ainsi que **mes très chers neveux Mohamed Ali, Mohamed Lamine, Abderrahim sans oublier le petit poupon Mohamed Ryad.**

**A eux je dédie cette thèse**

**Anissa**

# Résumé

## Résumé en français

Actuellement, remplacer les solvants organiques utilisés fréquemment dans l'industrie chimique par une nouvelles génération de solvants moins dangereux et moins toxiques et qui n'impactent pas sur la pollution de l'environnement étant un défi important. Vue leurs propriétés physicochimiques importantes, un grand intérêt est porté actuellement aux liquides ioniques qui sont envisagés comme alternatives des solvants organiques telles que les solutions amines largement utilisées dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub> en post combustion. La monoéthanolamine MEA étant l'amine la plus utilisée vue sa capacité d'absorption chimique du CO<sub>2</sub> considérablement élevée. Les problèmes liés à l'utilisation de la MEA tels que sa grande corrosivité qui endommage l'équipement industriel (colonne d'absorption) ainsi que sa dégradation thermique (dépôt des composés oxydés sur la surface des colonnes ainsi que le problème de moussage) et sa volatilité causent d'énormes pertes pour l'industrie.

Le but de cette thèse est d'étudier d'une part le comportement des liquides ioniques en tant qu' inhibiteurs de corrosion en présence de la monoéthanolamine dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub> en postcombustion et d'autre part étudier les performances des liquides ioniques pour la capture des gaz à effet de serre grâce à des mesures de solubilités du dioxyde de carbone dans deux cellules, l'une et haute pression à volume variable et l'autre à basse pression et à volume constant, afin d'explorer de nouveaux domaine d'application des liquides ioniques.

### Mots clés

Capture du CO<sub>2</sub> en post combustion, Equilibre liquide-vapeur, Liquides ioniques, MEA, Inhibiteurs de corrosion, Solubilité.

## **Abstract**

Nowadays, substituting organic solvents; frequently used in chemical industry by a new generation of less dangerous solvents what do not pollute environment; become a big challenge.

Due to their important physicochemical properties, Ionic liquids can substitute organic solvents usually used in CO<sub>2</sub> capture process as amine solutions.

Monoethanolamine MEA, primary amine presents a good capacity to absorb CO<sub>2</sub>. However; their high corrosivity that attack equipment plants (absorber and stripper) and their thermal degradation and volatility cost a lot for industrial plants.

This research focuses on the behavior of ionic liquids as corrosion inhibitors in CO<sub>2</sub> post combustion capture process using MEA aqueous solution. In addition, it tests their performance to capture CO<sub>2</sub>.

In order to explore a new application field of ionic liquids in the engineering processes, CO<sub>2</sub> solubility data are measured in different ionic liquids in tow cells: the first cell was taken under high pressure with variable volume and the second cell was taken under low pressure with constant volume.

### **Key words**

Ionic liquids, Post-combustion CO<sub>2</sub> capture process, MEA, Corrosion inhibitor, Solubility, Vapor-liquid equilibria.

## ملخص

حاليا يعتبر إستبدال المحاليل العضوية المستعملة بكثرة في الصناعة الكيميائية بمحاليل أخرى أقل خطورة و سُمومية و التي ال تساهم في تلوث المحيط تحدي كبير.

و نظرا أهمية مميزاتها الفيزيوكيميائية: انصب الاهتمام كثيرا حاليا على المحاليل الشاردية الستبدال المحاليل العضوية الأكثر استعمال في التقاط ثاني أكسيد الكربون في مرحلة ما بعد الاحتراق و أهمها المحاليل الأمينية.

AEM هي الأمين الأكثر استعمال نظرا لقدرتها الكبيرة على المتصاص الكيميائي لثاني أكسيد الكربون، و لكن المشاكل المترتبة على استعمالها مثل شدة التآكل لديها و ترسب مركبات مؤكسدة على سطح الأعمدة المستعملة في امتصاص

.CO<sub>2</sub>

هدف هذه الأطروحة هو دراسة سلوك المحاليل الشاردية كمتبب للتآكل بحضور مونوإيثانولأمين في نظام إنتقاط ثاني أكسيد الكربون و من جهة ثانية دراسة أهليتها على إنتقاط غازات الاحتباس الحراري من خلال مقاييس ذوبانية ثاني أكسيد الكربون مستعملين خليتين الأولى تحت ضغط عالي و حجم متغير و الثانية تحت ضغط ضعيف و حجم ثابت بهدف استكشاف مجالات جديدة لتطبيقات المحاليل الشاردية.

### الكلمات المفتاحية

المحاليل الشاردية، التقاط CO<sub>2</sub> في مرحلة ما بعد الاحتراق، MEA، متبب التآكل، توازن سائل-بخار.

# Symboles et abréviations

Å : Anguestron

A : Surface de l'électrode

Abs : Absorbé

Ads : Adsorbé

Ar : Argon

μA : micro Ampère

AES : Amine à encombrement stérique

BMIM : Butyl-méthylimidazolium

BF<sub>4</sub> : Tetrafluoroborate

C : Concentration

C° : Celssus

CO<sub>2</sub> : Dioxyde de carbone

ScCO<sub>2</sub> : Dioxyde de carbone supercritique

CO : Monoxyde de carbone

C<sub>CO2</sub> : Concentration du CO<sub>2</sub> dans la solution

CR : Vitesse de la corrosion (Corrosion rate)

CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> : Trifluorométhylsulfonate

(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)N<sup>-</sup> : Trifluorosulfonyl imide

(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)C<sup>-</sup> : Trifluorosulfinyl carbonate

DGA : Diglycolamine

DEA : Diethanolamine

DMIM : Diméthylimidazolium

DCS : Calorimétrie différentielle des surfaces

DCA : Dicianamide

E : Potentiel de corrosion

$E_w$  : Poids équivalent (equivalent weight)

EI : Pouvoir inhibiteur

EMIM : Ethylmethylimidazolium

F : Constante de Faraday

Fe : Fer

$Fe^{+2}$  : Ion ferreux

$Fe^{+3}$  : Ion ferrique

FAP : Tri( pentafluoroéthyl) trifluorophosphate

g(indice) : Gaz

g : Gramme

GES : Gaz à effet de serre

Gt : Gigatonne

$\Delta G$  : Energie de Gibbs

H : Constante de Henry

$H_{CO_2}$  : Constante de Henry pour le dioxyde de carbone

$H_2$  : Gaz d'Hydrogène

$H_2S$  : Hydrure Sulfurique

HMIM : 1-hexyl-3-methylimidazolium

HASS : High amine stable salt

$\Delta H_s$  : Enthalpie de la solution

$I_{\text{corr}}$  : Intensité de courant de corrosion

I : Immiscible

J : Joule

KJ : Kilo Joule

Kg : Kilogramme

KJCE : Korean Journal of Chemical Engineering

$K_2CO_3$  : Carbonate de potassium

LI : Liquide ioniques

l : Liquide

M : Masse molaire

*M* : Métal

**M** : Miscible

Mn : Manganèse

MEA : Monoethanolamine

mpy : Milli-inch par an (year)

$\mu\text{M}/\text{div}$  : Micromètre par division

min : Minimum

max : Maximum

$N_2$  : Dioxyde d'Azote

$N_2O$  : Peroxyde d'Azote

$NH_3$  : Ammoniac

NACE : National Association of Corrosion Engineering

$NH_2$  : Fonction amine

NTf<sub>2</sub> : bis (Trifluorométhanesulfonyl)imide

O<sub>2</sub> : Oxygène moléculaire

OH : Fonction hydroxyde

OTf : Trifluorométhylsulfonate

*P* : Pression

P : Phosphore

P<sub>CO<sub>2</sub></sub> : Pression partielle du CO<sub>2</sub>

MPa : Méga Pascal

R : Constante des gaz parfaits

*R* : Radical

ρ: Densité

S : Soufre

*S* : Surface

Si : Silicate

s: Seconde

\$ : Dollars

T : Température

T<sub>f</sub>: Température de fusion

T<sub>g</sub> : Transition vitreuse

t : Temps

V : Volt

v : Vapeur

# Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Les liquides ioniques	3
Introduction	3
I-1 Généralités sur les liquides ioniques	4
I-1-1 Définition	4
I-1-2 Evolution des liquides ioniques	6
I-1-3 Synthèse et purification des liquides ioniques	8
I-1-3-1 Synthèse	8
I-1-3-2 Purification	8
I-2 propriétés physico-chimiques les LIs	9
I-2-1 Point de fusion	9
I-2-2 Viscosité et densité	10
I-2-3 Toxicité et dangerosité	11
I-2-4 Température de dégradation	11
I-2-5 Comportement vis-à-vis des gaz, de l'eau et des solvants organiques	12
I-2-5-1 Solubilité des gaz dans les LIs	13
I-2-5-2 Solubilité de l'eau dans les LI et des LI dans l'eau	14
I-2-5-3 Miscibilité des LI avec les solvants organiques.	14
I-3 Application des liquides ioniques	15
Références bibliographiques	18
Chapitre II : Les différents procédés de captage du CO <sub>2</sub> :	23
Introduction	23
II-1 Principe	25
II-2 l'absorption chimique	27
II-2-1 Les solvants chimique	27
II-2-2 Mécanisme réactionnel	28
II-2-3 Mise en œuvre industrielle	29

II-3 Les solvants physiques:	34
II-3-1 Principe de l'absorption physique	34
II-3-2 Mise en œuvre industrielle	35
II-3-3 Sélectivité des solvants	36
II-3-4 Perte de produit par volatilité	37
II-3-5 Stabilité chimique et corrosion	37
II-4 Les solvants hybrides	38
II-5 Solubilité du CO <sub>2</sub> dans les liquides ioniques	38
II-6 Conditionnement et Transport du CO <sub>2</sub>	40
II-7 Le stockage géologique	41
Références bibliographiques	44
Chapitre III : La corrosion dans le procédé de capture du CO <sub>2</sub>	47
III-1 Introduction	47
III-2 Définitions de la corrosion	48
III-2-1 les facteurs de la corrosion	49
III-2-2 Effet de la température	50
III-2-3 Effet du pH	51
III-2-4 Effet hydrodynamique	51
III-3 la corrosion et protection	52
III-3-1 Les inhibiteurs de corrosion	52
III-3-2 Nature des molécules inhibitrices	53
III-3-2-1 Les inhibiteurs organiques	53
III-3-2-2 Les inhibiteurs minéraux	53
III-3-3 Utilisations	53
III-3-4 Mode d'action des inhibiteurs de corrosion	54
III-3-4 Les classes d'inhibiteurs	55
III-4 Corrosion particulière rencontrée dans les procédés de capture du CO <sub>2</sub>	59
III-4-1 Corrosion de l'acier au carbone par la solution aqueuse de	59

monoéthanolamine MEA	
III-4-2 La corrosion par les sels thermiques stables des amines (HASS)	61
Références bibliographiques	64
Chapitre IV : les liquides ioniques en tant que inhibiteurs de corrosion dans le procédé de capture du CO <sub>2</sub>	68
IV-1 Electrodes et électrolytes	68
IV-1-1 Electrodes	68
IV-1-1-1 Caractérisation de l'électrode de travail	68
IV-1-1-2 Elaboration de l'électrode de travail	70
IV-1-2 Electrolyte	70
IV-1-2-1 Essai sans inhibiteurs	70
IV-1-2-2 Essais avec inhibiteurs	70
IV-2 Appareillage et procédure	72
IV-2-1 Appareillage	72
IV-2-2 : Procédure	73
IV-2-2-1 Résistance de polarisation linéaire	74
IV-2-2-2 Paramètres des essais électrochimiques	74
IV-3 Résultats et discussion	76
IV-3-1 Etude en absence d'inhibiteurs	76
IV-3-2 Etude en présence d'inhibiteurs	79
IV-3-3 Observation morphologique de la surface de l'acier au carbone et analyse	83
IV-3-3-1 Observations par l'AFM	83
IV-3-3-2 X-ray photoelectron Spectroscopy	84
Références bibliographiques	94
Chapitre V : Solubilité des gaz a effet de serre dans les liquides ioniques: Cas du CO <sub>2</sub> .	96
V-1 Solubilité du CO <sub>2</sub> dans [Bmim]Ac à haute pression	96
V-1-1 Dispositif expérimental	96
V-1-1-1 Technique de mesure	96

V-1-1-2 Description du dispositif expérimental : Cellule à haute pression à volume variable	97
II-1-1-3 Procédure utilisée pour la préparation du mélange binaire CO <sub>2</sub> / [Bmim]Ac	98
V-1-1-1-4 Mise au point du protocole expérimental pour la mesure du point de bulle	99
V-1-2 Étude de la solubilité du CO <sub>2</sub> en fonction de la structure du LI	104
V-1-2-1 Influence de la nature du cation sur la solubilité du CO <sub>2</sub>	104
II.1.2.2 Influence de la nature de l'anion sur la solubilité du CO <sub>2</sub>	105
V-2 : Solubilité du CO <sub>2</sub> dans les liquides ioniques à basse pression	106
V-2-1 Dispositif expérimental	106
V-2-1-1 Technique de mesure	107
V-2-1-2 Résultats et discussion	108
Références bibliographiques	111
Conclusion générale et perspectives	113
Annexes	

## Liste des tableaux

<b>Tableau I-1</b> Quelques anions et cations des LIs	5
<b>Tableau I-2</b> Nomenclature et acronyme utilisé pour l'identification des LIs	6
<b>Tableau I-3</b> Solubilité des gaz dans les LIs	1 3
<b>Tableau I-4</b> Miscibilité des liquides ioniques dans l'eau et dans autres solvants	14
<b>Tableau III-1</b> Les principaux facteurs de la corrosion	50
<b>Tableau IV-1</b> Composition chimique de l'échantillon d'acier (en % massique)	69
<b>Tableau IV-2</b> : Teneurs conventionnelles des éléments d'addition dans l'acier.	69
<b>Tableau IV-3</b> Propriétés physiques et chimiques des liquides ioniques (LIs) utilisés comme inhibiteurs	71
<b>Tableau IV-4</b> Les paramètres des essais électrochimiques	75
<b>Tableau IV-5</b> Les valeurs de vitesses de corrosion de l'acier au carbone et des pH de la solution à différentes conditions	76
<b>Tableau IV-6</b> les vitesses de corrosion mesurées pour l'acier au carbone 1020 dans la solution aqueuse de MEA/CO <sub>2</sub> en présences des trois inhibiteurs à 3% par masse.	80
<b>Tableau V-1-1</b> Le liquide ionique étudié	99

## Liste des figures

<b>Figure I-1</b> Cations des liquides ioniques	4
<b>Figure I-2</b> Le cation imidazolium	5
<b>Figure I- 3</b> Application des liquides ioniques	16
<b>Figure II-1</b> Les trois voies de capture du CO <sub>2</sub>	24
<b>Figure II-2</b> Schéma type d'une installation de décarbonisation de gaz de synthèse d'ammoniac par une solution de MEA (formule chimique : NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH)	25
<b>Figure II -3</b> Procédé d'absorption chimique (Aroonvilas et Veawab, 2007)	26
<b>Figure II-4</b> Alcanolamines utilisées dans le procédé de capture du CO <sub>2</sub> .	28
<b>Figure II-5</b> Schéma d'une absorption chimique, Kohl et Nielsen (1997)	30
<b>Figure II-6</b> les produits résultants de la dégradation oxydative des amines primaires	32
<b>Figure II- 7</b> Schéma des procédés d'absorption physique	36
<b>Figure III-1</b> Diagramme de Pourbaix pour le Fer	51
<b>Figure III-2</b> Les réactions qui peuvent être mises en place dans la dégradation thermique de la MEA dans le procédé de capture du CO <sub>2</sub> .	62
<b>Figure IV-1</b> Présentation des trois liquides ioniques utilisés.	72
<b>Figure IV-2</b> Appareillage utilisé pour le traçage des courbes de polarisation	73
<b>Figure IV-3</b> Courbe de polarisation de l'acier au carbone 1020 dans la solution aqueuse de MEA/CO <sub>2</sub>	78
<b>Figure IV-4</b> Courbe de polarisation de l'acier au carbone 1020 dans la solution aqueuse de MEA/CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	79
<b>Figure IV-5</b> Courbes de polarisation de l'acier au carbone 1020 dans la solution aqueuse de MEA/CO <sub>2</sub> avec (à gauche) et sans [Emim]BF <sub>4</sub> en tant qu' inhibiteur (à droite)	80
<b>Figure IV-6</b> Courbe de polarisation pour l'acier au carbone 1020immergé dans la solution aqueuse de MEA/CO <sub>2</sub> +[Emim]BF <sub>4</sub> comme inhibiteur de corrosion : LogI=f(Ewe)	81
<b>Figure IV-7</b> Courbe de polarisation pour l'acier au carbone 1020immergé dans la solution aqueuse de MEA/CO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> +[Emim]BF <sub>4</sub> comme inhibiteur de corrosion :LogI=f(Ewe)	82
<b>Figure IV-8</b> Courbes de polarisation pour l'acier au carbone dans la solution aqueuse de MEA/CO <sub>2</sub> + [Emim]BF <sub>4</sub> (a) et MEA/CO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> +[Emim]BF <sub>4</sub> (b)	82

<b>Figure IV-9</b> analyse par AFM Avant polarisation	84
<b>Figure IV-10</b> Analyse par AFM après polarisation	84
<b>Figure IV-11</b> Profile XPS pour le fer	86
<b>Figure IV-12</b> Profile XPS pour le Carbone (B)	87
<b>Figure IV-13</b> Profile XPS pour Azote (B)	88
<b>Figure IV-14</b> Profile XPS pour le Carbone (C)	89
<b>Figure IV-15</b> Profile XPS pour Oxygène (C)	90
<b>Figure VI-16</b> Profile XPS pour le Fluor (C)	91
<b>Figure V-1-1</b> Schéma du diapositif expérimental utilisé	97
<b>Figure V-1-2</b> Structure de la molécule de [Bmim] Acétate.	99
<b>Figure V-1-3</b> Évolution de la pression de bulle en fonction de la composition en CO <sub>2</sub> dans le n- Décane a 310,93K	101
<b>Figure V-1-4</b> Évolution de la pression des points de bulles en fonction de la composition du CO <sub>2</sub> à différentes températures	101
<b>Figure V-1-5</b> Évolution des pression de points de bulles pour le système CO <sub>2</sub> /[Bmim]Ac en fonction de la température à différentes composition en CO <sub>2</sub>	102
<b>Figure V-1-6</b> Réaction chimique proposée par Maginn	103
<b>Figure V-1-7</b> Spectre infrarouge de (bmim) Ac <b>A</b> -----et CO <sub>2</sub> +(bmim) Ac <b>B</b> _____	104
<b>Figure V-2-1</b> Cellule à basse pression utilisée pour les mesures de solubilité du CO <sub>2</sub> dans les LIs	106
<b>Figure V-2-2</b> Constante d'Henry vs la température pour 1,3-Dimethoxyim bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	109
<b>Figure V-2-3</b> Constante d'Henry vs la température pour 1-Butyl-3-methylimidazoliumoctylsulfate	109

## Introduction

Il est admis aujourd'hui que le dioxyde de carbone joue un rôle prépondérant dans l'effet de serre et sur les changements climatiques que vit notre planète. Pour lutter contre cette variation climatique, il est nécessaire de limiter les émissions en CO<sub>2</sub> par l'établissement des procédés de capture du CO<sub>2</sub>. En réalité, il existe aujourd'hui trois procédés de capture du CO<sub>2</sub>, mais le plus utilisé est la capture en post-combustion, c à d le lavage des fumées rejetées dans l'atmosphère.

Ce procédé repose principalement sur le lavage de ces fumées par des solvants chimiques. La monoéthanolamine étant la plus utilisée (en Algérie, Ferial Annaba).

La capacité de solubiliser le CO<sub>2</sub> étant importante, mais plusieurs problèmes sont à relever : la corrosivité de la MEA ce qui endommage les équipements utilisés dans ce procédé, spécialement les colonnes d'absorption et de séparation dont le matériau principal de fabrication est l'acier au carbone.

La chute du pH suite à la solubilité du CO<sub>2</sub> accélère d'avantage le problème de corrosion, ainsi que la désorption du gaz se fait par élévation de température (cout énergétique important) qui non seulement augmente le problème de corrosion mais aussi impacte sur la dégradation thermique de la MEA ce qui constitue des pertes et des couts supplémentaires pour l'industrie.

De là, la conception d'un procédé de capture du CO<sub>2</sub> nécessite un choix rigoureux des solvants, avec une capacité d'absorption comparable à celle des alcanolamines (MEA), combinant entre l'absorption chimique et physique pour minimiser le cout énergétique lors de la désorption, car la désorption physique se fait par simple détente (baissement de pression).

Le problème de la corrosion est souvent résolu par l'ajout d'inhibiteurs de corrosion qui forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs. Les inhibiteurs les plus utilisés dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub> sont CuCO<sub>3</sub> et NaVO<sub>3</sub> ainsi que d'autres techniques telles que la protection cathodique.

La recherche de nouveau solvants capables d'être une alternative, possédant des capacités élevées d'absorption pour les gaz à effets de serre, ainsi qu'une meilleure résistance à la dégradation, n'impactent pas sur la corrosion de l'acier s'avère importante.

Un intérêt grandissant est actuellement porté aux liquides ioniques (LIs), qui satisfont aux critères et permettent de solubiliser le plus grand nombre possible de composés chimiques. Leur usage reste toutefois limité (absence totale dans l'industrie algérienne) pour des raisons financières, mais aussi par manque d'informations fondamentales liée au nombre important des liquides ioniques.

Le but de ce travail est d'étudier le comportement des liquides ioniques considérés comme « inhibiteurs de corrosion » en présence de la solution aqueuse de MEA et en tant que solvants pour la capture du CO<sub>2</sub>, afin de les appliquer pour la protection des matériaux en présence des agents agressifs ainsi que l'établissement de leur domaine d'application dans la génie des procédés, spécialement dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub> en postcombustion.

Le premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique sur les liquides ioniques, le second chapitre a été consacré pour détailler le procédé de la capture du CO<sub>2</sub> en postcombustion par l'absorption chimique faite par la solution aqueuse d'alcanolamines et par absorption physique à l'aide des liquides ioniques.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude du phénomène de corrosion rencontré dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub>. Enfin, le quatrième ainsi que le cinquième chapitre récapituleront successivement l'ensemble des données expérimentales qui permettant de mettre l'accent sur les rôles que peuvent jouer les liquides ioniques en tant qu'inhibiteurs de corrosion et en tant que solvants de capture des gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>) sous haute et basse pressions.

## Chapitre I: Les liquides ioniques

### Introduction

Les liquides ioniques font partie de la famille des sels fondus, ayant des points de fusions inférieures à 100°C et possédant des tensions de vapeur faibles, voire négligeable. Cette caractéristique de non volatilité offre un grand intérêt dans les procédés de séparation par distillation et évite l'exposition aux vapeurs non contrôlées qui peuvent présenter un danger pour la santé humaine.

Cependant, beaucoup de chimistes ont considéré les LIs comme une gamme de solvants supplémentaire mise à leur disposition alors que ces composés présentent des propriétés spécifiques du fait de leur composition. En effet, les LIs sont des associations de cations et d'anions et sont rapidement apparus comme des solvants non-inertes vis-à-vis des réactifs mis en jeu dans les réactions chimiques. De nombreux résultats catalytiques n'ont pas pris en compte les phénomènes particuliers pouvant avoir lieu dans ces milieux.

Initialement développés pour leurs propriétés électrochimiques, ces milieux ont été utilisés comme solvants de réaction à partir des années 80 et depuis, l'intérêt pour ce type de composés ne cesse de croître. Cet essor s'explique notamment par la nécessité de mettre au point des procédés plus respectueux de l'environnement et ouvre la porte pour le développement de la chimie verte.

Depuis trois décennies, les liquides ioniques LIs sont devenus des solvants incontournables dans des domaines variés tels que : l'électrochimie notamment pour le dépôt électrolytique de métaux et les électrolytes de batteries ; le génie des procédés avec des utilisations en tant que thermo fluides ou comme solvants de séparation ou d'extraction en synthèse et catalyse en tant que solvants de réactions organiques, catalytiques ou biochimiques.

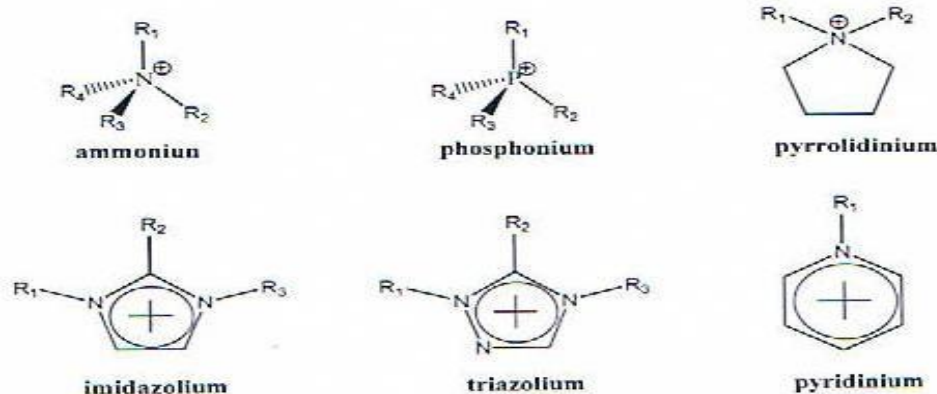
Nous consacrons ce chapitre pour présenter les liquides ionique, leur synthèse et purification ainsi que leurs caractéristiques générales ainsi que leurs propriétés physiques et chimiques et leurs différentes utilisations et applications.

## I.1 Généralités sur les liquides ioniques

### I.1.1 Définition

Les liquides ioniques LIs sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante. Les LIs sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses ( $>10^6$ ) et en constante évolution [1].

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques (voir **Figure I-1**). Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires, tels que les tétraalkylammoniums ou tétraalkylphosphoniums mais de nombreux LIs sont à base de systèmes hétéroaromatiques comme les alkylpyridiniums, les triazoliums ou encore des alkylpyrrolidiniums. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone. Les chaînes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sont plus souvent des chaînes alkyles cependant, il existe également des structures de liquides ioniques sur lesquelles on introduit des fonctions particulières, on les appelle les liquides ioniques à taches spécifiques ou liquides ioniques fonctionnalisés. Nous pouvons rencontrer des groupements amines [2], alcool ou éthers [3,4], acides carboxyliques [5], thiols [6], vinyl et allyl [7,8], alcynes [9] ou encore nitriles [10].



**Figure I-1** Cations des liquides ioniques

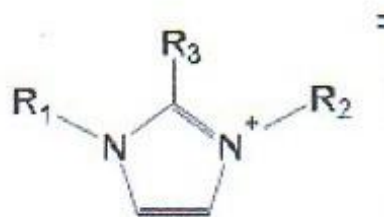
Les anions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques (voir **tableau I-1**). Les anions tétrafluoroborate [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] et hexafluorophosphate [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] très utilisés en chimie organique ou organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques sont à la base de très nombreux sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques : CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> et (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup> sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant. Récemment d'autres anions à propriétés spécifiques ont été développés tels que des anions chiraux [11,12] ou des anions fonctionnalisés par des nitriles [13], des hydroxyborates [14] ou des bases de Lewis [14]. Des systèmes anioniques à base d'hétéropolyanions ou de sels métalliques sont également étudiés [15].

**Tableau I-1** Quelques anions organiques et inorganiques des LIs

Anions inorganiques	Anions organiques
F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (=OTs)
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (=OTf) Al <sub>x</sub> Cl <sub>(3x+1)</sub> <sup>-</sup> , Al <sub>x</sub> Et <sub>x</sub> Cl <sub>(2x+1)</sub> <sup>-</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> (=NTf <sub>2</sub> ) - BR <sub>4</sub> <sup>-</sup> , R <sub>3</sub> BOH <sup>-</sup>
CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> , AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ZnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	

## Nomenclature et acronyme des liquides ioniques LIs

La dénomination des cations imidazolium (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>Imidazolium) (voir figure) utilisés par la suite est présentée dans le tableau suivant :



**Figure I-2** Le cation imidazolium

**Tableau I-2** Nomenclature et acronyme utilisé pour l'identification des LIs

Nom du cation	R1	R2	R3	Acronyme
1,3-diméthylimidazolium	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	DMIM
1-éthyl-3-méthylimidazolium	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	EMIM
1-butyl-3-méthylimidazolium	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	BMIM
1-hexyl-3-méthylimidazolium	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	H	HMIM
1-octyl-3-méthylimidazolium	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	H	OMIM
1-décyl-3-méthylimidazolium	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>3</sub>	H	DMIM
1-butyl-2,3-diméthylimidazolium	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	BMMIM

Les anions (X) bis(trifluorométhanesulfonyl)imides et dicyanamide ((CN)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>) trifluorométhylsulfonate et tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate seront désignés par NTf<sub>2</sub>, DCA, OTf et eFAP respectivement.

### I-1-2 Evolution des liquides ioniques

La description du premier LI date du milieu du 19<sup>ème</sup> siècle. Lors de la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis, AlCl<sub>3</sub>, une seconde phase apparaît sous la forme d'une «huile rouge». La structure de ce composé sera identifiée plus tard par le Pr. Jerry Atwood à l'université du Missouri grâce à l'apparition de la RMN et correspond au complexe intermédiaire, jusqu'alors présumé, de la réaction de Friedel et Craft : le sel d'heptadichloroaluminate 1.

Des sels liquides de nitrate d'alkylammoniums furent ensuite découverts au début du 20<sup>ème</sup> siècle durant la 1<sup>ère</sup> guerre mondiale dans le but de fabriquer de nouveaux explosifs [16] en particulier le nitrate d'éthylammonium créé par Walden en 1914 dont le point de fusion est de 12°C. Dans les années 1960, l'US Air force lança un projet de recherche visant à améliorer les caractéristiques des batteries thermiques qui étaient basées sur des électrolytes constitués de chlorures fondus (eutectique LiCl-KCl), température de fusion 355°C. Mais l'intérêt des liquides ioniques n'est apparu qu'après la découverte des liquides ioniques binaires formés à

partir de mélanges de chlorure d'aluminium (III) et de N-alkylpyridinium en 1975 [17] ou chlorure de 1,3-dialkylimidazolium en 1982 [18].

Depuis, une grande variété de liquides ioniques ont été découverts soit : visqueux, stables vis-à-vis de l'eau [19,20], soit à fluidité élevée, mais instables vis-à-vis de l'eau et s'hydrolysent (hepta- et tétra-chloroaluminate, et chloroferrate) [18,21,22], ou à la fois fluides et stables vis-à-vis de l'eau (généralement avec des anions fluorés). C'est le dernier cas qui a un intérêt particulier pour les applications électrochimiques. Le premier anion fluoré étudié fut en 1984, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> [23,24]. Une étape supplémentaire fut de préparer les liquides ioniques stables à l'oxygène de l'air, qui soient simple à préparer et sans précautions particulières. En 1992, Wilkes et al. ont publié la préparation du 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, liquide ionique à ces conditions [25]. A l'opposé des liquides ioniques choroaluminates, ces liquides ioniques ne sont pas sensibles à l'eau, pourtant, leur exposition à l'humidité sur une longue durée peut provoquer des changements dans leurs propriétés physiques et chimiques [23]. Donc les liquides ioniques basés sur des anions plus hydrophobes tels que PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, trifluorométhanesulfonate (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), bis(trifluorométhanesulfonyl)amide [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] et tris(trifluorométhanesulfonyl)méthide [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>] ont été développés [26-28]. Ces liquides ioniques ont reçu une attention intensive, non seulement en raison de leur faible réactivité avec l'eau, mais aussi pour leurs larges fenêtres de stabilité électrochimique.

C'est à partir de ces derniers travaux que l'intérêt porté aux LIs trouve son essor, tant au point de vue industriel que du point de vue recherche fondamentale. Très rapidement, de nombreux LIs ont été synthétisés en faisant varier la forme et la nature de substituant sur le cation imidazolium et pour lesquels aussi les propriétés physico-chimiques (température de fusion, conductivité, viscosité, densité, miscibilité à l'eau...) sont modulables et peuvent être adaptées en fonction des objectifs recherchés.

La tension de vapeur reste extrêmement faible comparée au reste des composés organiques ce qui fait apparaître leur intérêt qui va bien au-delà de la fabrication des batteries thermiques à ouvrir de nouvelles voies de la synthèse organique et inorganique, de la catalyse, des méthodes de séparation, de l'électrometallurgie et des matériaux [1,29,11,15].

## I-1-3 Synthèse et purification des liquides ioniques

### I-1-3-1 Synthèse

Un liquide ionique est un composé liquide constitué exclusivement d'ions avec des interactions entre ions qui sont ici de nature coulombienne. Les liquides ioniques sont divisés en deux catégories, nommées sels simples (constitués de simples cations et anions) et liquides ioniques binaires (sels où un équilibre est impliqué). Dans la littérature, nous pouvons trouver plusieurs méthodes pour synthétiser les liquides ioniques compte tenu du nombre de combinaison cation-anion possible, il est impossible de les recenser tous ici.

Comme de nombreuses associations de cations et d'anions sont possibles, nous avons restreint cette partie bibliographique à la préparation de LIs dérivés d'imidazoliums.

La synthèse de ces LIs s'effectue en deux étapes :

-La quaternisation du noyau imidazole : c à d quaterniser l'amine d'un alkylimidazolium en présence d'un halogénure d'alcane choisi en fonction de la structure ou des propriétés particulières recherchées pour le liquide ionique final. Les réactions sont facilitées dans le sens classique des substituants nucléophiles : Chloroalcane < Bromoalcane < iodoalcane.

Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux et bon marché mais nécessite souvent la distillation des réactifs et des temps de réaction importants (plusieurs jours avec les chloroalcanes).

La préparation du cation peut être effectuée aussi par protonation en milieu acide. La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés.

- L'échange d'anion : cette étape consiste à échanger l'halogénure avec le contre-anion désiré [1,11] par le traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis.

### I-1-3-2 Purification

La pureté des LIs est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des LIs et la

réactivité des systèmes catalytiques. Comme les LIs sont très peu volatils, la purification par distillation n'est pas envisageable excepté dans des conditions sévères [32]. Les impuretés volatiles peuvent être facilement éliminées du LI par simple évaporation mais ce procédé est considéré comme lent. Les facteurs qui influent sur la durée de la purification du liquide ionique des impuretés présentes sont : leurs qualité, leur point ébullition, leur interactions avec le liquide ionique et la viscosité du liquide ionique.

La purification par chromatographie est également délicate dans la mesure où les LIs ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la synthèse des LIs afin de limiter tant que possible les impuretés présentes dans le produit final notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ [33].

## **I-2 propriétés physico-chimiques les LIs**

Les LIs se sont récemment ajoutés à la gamme des composés potentiellement utilisables en tant que solvants de réaction et présentent un grand intérêt du fait de leurs propriétés physico-chimiques particulières. De plus, la possibilité de varier la nature de l'anion ou du cation est un atout majeur qui facilite l'ajustement de ces propriétés en fonction des objectifs recherchés.

Il est à noter que la présence des impuretés telles que l'eau ou les halogénures peuvent affecter considérablement ces propriétés.

### **I-2-1 Point de fusion**

Les LIs, caractérisés par des températures de fusion relativement basses et des températures de décomposition élevées (350-400C°), possèdent un très large domaine de température dans lequel ils sont à l'état liquide (de l'ordre de 200-300C°) et un domaine de stabilité thermique très grand [34]. La température de fusion est influencée par la distribution de charge sur les ions, les capacités de liaison hydrogène, la symétrie des ions et les

interactions de Van Der Waals. La température de fusion des LIs dépend aussi de la nature du cation mais surtout de celle de l'anion [35]. 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 LI à plus bas point de fusion [23]. Il existe une grande incertitude sur les valeurs expérimentaux des points de fusion des LIs car l'analyse par calorimétrie différentielle (DSC) montre que les LIs peuvent rester à l'état de surfusion, adopter des phases quasi-amorphes voire s'assembler sous forme de cristaux liquides et ainsi présenter un point de fusion ( $T_{fus}$ ) et/ou une transition vitreuse ( $T_g$ ) [36]. En effet, Ngo et al. ont montré que le point de fusion de certains LIs pouvait fortement varier selon qu'ils sont chauffés ou qu'ils sont refroidis [37].

Généralement les LIs constitués de cations à courte chaîne alkyle sont des solides cristallins dans lesquels les interactions sont fortes à l'état solide. Ceux qui portent des chaînes alkyles de longueurs modérées possèdent de grands domaines liquides et ont tendance à se solidifier à l'état vitreux. Enfin les LIs ayant de longues chaînes alkyles se comportent comme des composés amphiphiles et conduisent à la formation de mésophases et la cristallisation en feuillets [38].

L'effet de l'anion sur le point de fusion est plus difficile à expliquer, quelques études ont montré que dans le cas des liquides ioniques dérivés d'imidazolium dont l'anion est  $Tf_2N$ , les faibles valeurs de point de fusion sont dues à une grande délocalisation de la charge sur l'anion et à une faible interaction par liaisons hydrogène [39].

## I-2-2 Viscosité et densité

Les LIs présentent généralement des viscosités importantes, une à dix fois supérieures aux solvants organiques usuels, qui diminuent avec la température. Les LIs comportant l'anion  $NTf_2$  sont moins visqueux que ceux avec  $PF_6$  et la viscosité de  $RMIMNTf_2$  ( $R=C_nH_{2n+1}$ ) augmente linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle R.

La viscosité des LIs est expliquée essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogènes et par la forte interaction de Van Der Waals [40]. La viscosité des liquides ioniques est modulable mais reste toujours élevée.

A l'exception des tétraalkylborates, les LIs sont généralement plus denses que l'eau avec des densités comprises entre 1 et 1.6 g.cm<sup>-3</sup>. La densité des LIs diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium augmente [41]. En général, elle est contrôlée par la nature de l'anion (la masse molaire de l'anion augmente la densité augmente aussi) et augmente linéairement lorsque la température diminue [42]. La présence d'impuretés comme l'eau ou les halogénures entraîne une diminution de la densité [43].

### 1-2-3 Toxicité et dangerosité

La toxicité des LIs est pour l'instant mal connue bien que certaines études aient été entreprises d'en évaluer les propriétés toxicologiques [44,45]. Vu la non volatilité des LIs, ils ne peuvent en aucun cas polluer l'air mais ceux qui sont solubles dans l'eau peuvent contaminer l'hydrosphère à travers les effluents industriels ou à travers la pollution accidentelle.

Il apparaît notamment que les sels d'imidazolium sont d'autant plus (éco-) toxique que la chaîne alkyle est longue [46]. Ainsi les LIs à base de l'anion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> n'ont pu être utilisés dans les batteries d'ordinateurs portables. Il a par contre été montré que les LIs étaient ininflammables [47]. En effet, les études sur la toxicité des liquides ioniques révèlent qu'on ne peut pas confirmer leur considération en tant que solvant verts

### I-2-4 Température de dégradation

La plupart des liquides ioniques présentent des stabilités thermiques élevées ; les températures de décomposition rapportées dans la littérature [48-50] sont généralement > 400C°. Mais ils se décomposent rapidement entre 440 et 480C°. Ceci confirme la formation des sels portiques neutres puisqu'on a une seule étape de perte de masse.

La dépendance de la stabilité à l'égard de l'anion varie selon : [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] > [TFSI]<sup>-</sup> ~ [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] > halogénures [50,51]. Les sels avec trifluoroacétate sont moins stables thermiquement qu'avec triflate et HTFSI, et ils se décomposent à 150C° [48]. La dépendance de la stabilité à l'égard

du cation varie selon : pyrrolidinium >imidazolium > alkylammonium [49,52]. Une augmentation de la taille du cation de 1- butyle à 1-octyle imidazolium ne semble pas avoir un grand effet. La stabilité thermique varie avec la combinaison cation-anion, elle est la plus élevée pour le cation aromatique (méthylimidazolium) et quand l'anion est une base très faible (triflate) [53]. La stabilité thermique des liquides ioniques est limitée par la force des associations hétéroatome-carbone et hétéroatome-liaisons hydrogène [23]. L'exposition des liquides ioniques un long moment à des températures élevées entraîne leur décomposition.

La présence des impuretés peut influencer la fidélité des mesures des températures de décompositions.

### **I-2-5 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 mais également la solubilité des LIs dans ces produits 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/LIs est fortement dépendante de la nature du cation et de l'anion. De plus, elle est ajustable par variation des substituants du cation du LI en particulier en fonction de la longueur de la chaîne alkyle R.

### I-2-5-1 Solubilité des gaz dans les LIs

La solubilité des gaz dans la plupart des LIs est généralement très faible. Elle diminue quand la température augmente et elle augmente avec la pression. La loi de Henry est applicable pour tous les gaz excepté le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) [54]. Le CO<sub>2</sub> et le protoxyde d'azote sont les gaz les plus solubles dans les LIs suivi de l'éthylène et de l'éthane. L'argon, l'oxygène et le méthane ont une solubilité très faible comparativement aux solvants organiques usuels. Les concentrations en hydrogène, azote ou monoxyde de carbone dans les LIs sont inférieures aux limites de détection des techniques gravimétriques

Bien que les LIs forment des systèmes biphasiques avec le scCO<sub>2</sub>, la solubilité du dioxyde de carbone dans les LI est relativement importante du fait de son haut moment quadripolaire et de la probable interaction acide/base de Lewis avec l'anion du LI. La solubilité du CO<sub>2</sub> est contrôlée par la nature de l'anion et ne varie pas linéairement avec la pression. L'utilisation de ce gaz à l'état supercritique est par conséquent envisageable et permet de :

i) diminuer la viscosité du système et ii) augmenter la solubilité des réactifs [55]. D'autre part, il apparaît que la solubilité des gaz nécessaire pour les réactions d'hydrogénation (H<sub>2</sub>), d'oxydation (O<sub>2</sub>) et d'hydroformylation (CO et H<sub>2</sub>) est très faibles ce qui implique l'utilisation de systèmes à hautes pressions et des problèmes liés au transfert de masse aux interfaces

La solubilité de différents gaz dans les LIs décrit dans le tableau II, a été estimée par mesure d'absorption [57].

**Tableau I- 3** Solubilité des gaz dans les LIs

Constante de Henry (Bar)	Ar	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
<b>BMIMPF<sub>6</sub></b>	<b>7310+/-369</b>	<b>53,4+/-0,3</b>	<b>7190+/-4190</b>	<b>144+/-2</b>
<b>BMIMBF<sub>4</sub></b>		<b>59,0+/-2,6</b>		
<b>BMIMNTf<sub>2</sub></b>		<b>33,0+/-0,3</b>	<b>1730+/-560</b>	<b>70+/-4</b>

L'utilisation des LI comme milieux pour la séparation des gaz [58,59] et leur stockage [60] commence à se développer.

### I-2-5-2 Solubilité de l'eau dans les LI et des LI dans l'eau

En général, le caractère hydrophile ou hydrophobe des liquides ioniques est un paramètre important dans l'étude de leurs propriétés de solvation. La majorité des résultats relatifs à la solvation des LI dérivés alkylimidazolium dans l'eau révèle que la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cation gouvernent bien cette propriété en formant des liaisons hydrogène avec l'eau de force croissante dans la série : PF<sub>6</sub><sup>-</sup> < BF<sub>4</sub><sup>-</sup> < NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> < OTf<sup>-</sup>. (Tableau I-3). Les LI comportant l'anion OTf sont hydrophiles alors qu'avec l'anion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>, ils sont hydrophobes [61]. Les LI dérivés d'imidazolium sont généralement hygroscopiques c à d ils peuvent absorber l'eau contenu dans l'atmosphère [31].

**Tableau I-4** : Miscibilité des liquides ioniques dans l'eau et dans autres solvants [62]

Liquide ionique	Solvant				
	Eau	Méthanol	Acétonitrile	Acétone	n-Hexane
<b>EMIMPF<sub>6</sub></b>	M	M		M	I
<b>EMIMCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	M		M	M	I
<b>EMIMCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	I				
<b>BMIMCl<sup>-</sup></b>	M				
<b>BMIMI<sup>-</sup></b>	M				
<b>BMIMPF<sub>6</sub><sup>-</sup></b>	I	M		M	I

(M : miscible ; I : immiscible)

### I-2-5-3 Miscibilité des LI avec les solvants organiques

En règle générale, les solvants organiques sont d'autant plus miscibles avec les LI qu'ils sont polaires [54]. Les LI sont donc miscibles avec les alcools à courtes chaînes et les cétones, le dichlorométhane, l'acétonitrile et le THF. Ces composés seront donc choisis comme solvants

d'analyse pour homogénéiser le milieu réactionnel en fin de réaction catalytique. 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 qui seront utilisés pour favoriser les systèmes biphasiques en catalyse [63,26].

Dans cette première partie, il a été montré que les LIs sont des solvants denses, relativement visqueux et de bons conducteurs (fluides conducteurs « électrolytes »). Il ressort également de l'étude des propriétés physico-chimiques des LIs que :

- La stabilité thermique et chimique des LIs permet une grande souplesse dans le choix des conditions réactionnelles.
- Les LIs sont des solvants polaires, leur pouvoir coordonnant est modulable et ils sont peu dissociant ce qui aura des conséquences importantes sur la solvation et la stabilité des systèmes catalytiques dans les LIs.
- La solubilité des différents substrats peut certes être modulée mais elle est régie soit par les forces électrostatiques (CO<sub>2</sub>), soit par la présence de liaisons hydrogène fortes (eau) ou de liaisons  $\pi$ - $\pi$  ou n- $\pi$  (substrats aromatiques). La compréhension des phénomènes de solvation dans les LI est donc complexe et nécessite de prendre en compte l'ensemble de ces facteurs. Compte tenu de ce qui précède, les LIs sont envisagés pour diverses applications Figure II-3.

### I-3 Applications des liquides ioniques

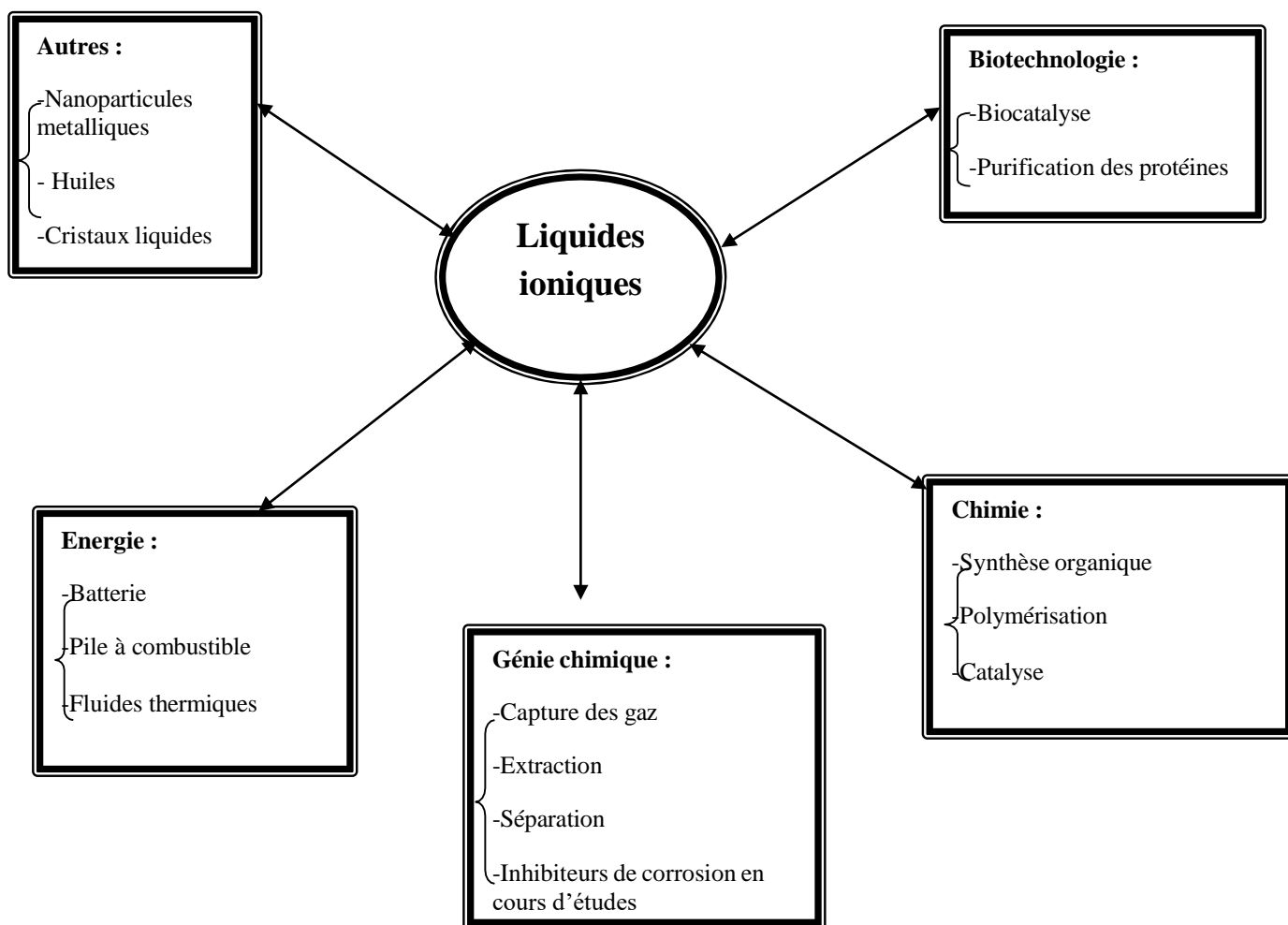
Nous allons exposer brièvement les applications des liquides ioniques dans le domaine de génie chimique (voir **Figure I-3**), l'utilisation des liquides ioniques pour la capture des gaz à effet de serre et notamment le CO<sub>2</sub> a été déjà abordée dans ce chapitre (partie solubilité des gaz dans les LIs) et sera détaillée encore plus dans le chapitre suivant qui entame l'utilisation des liquides ioniques dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub> en postcombustion.

Peu d'études qui abordent l'utilisation des LIs comme inhibiteurs de corrosion dans les installations des procédés de captures du CO<sub>2</sub> ont été trouvées dans la littérature.

L'objectif du présent travail est de faire la lumière sur cet aspect d'inhibition, qui sera détaillée dans le chapitre expérimental. Les résultats préliminaires montrent que les liquides

ioniques peuvent jouer le rôle d'inhibiteurs de corrosion [64]. Notre étude est publiée dans le KJCE Korean Journal of Chemical Engineering.

Une étude a été faite par Q. B.Zhang et Y.X.Hua [65] sur l'efficacité inhibitrice des liquides ioniques dérivés alkylimidazolium pour l'acier doux dans la solution d'acide chlorhydrique, montre que les liquides ioniques s'adsorbent sur la surface de l'acier ce qui bloque les sites d'oxydation du fer.



**Figure I-3** Applications des liquides ioniques

Les procédés de séparation sont au cœur de l'industrie chimique tels que la pétrochimie, l'hydrométallurgie, les industries pharmaceutique, agroalimentaire ou encore nucléaire.

Compte tenu des propriétés des liquides ioniques, ils sont envisagés pour deux techniques de séparation : la distillation extractive qui permet de séparer dans certain cas, les constituants d'un même mélange ayant des points d'ébullition voisins ou formant un azéotrope et l'extraction liquide-liquide. Cette dernière est une alternative de la séparation par distillation qui reste coûteuse. En effet, les liquides ioniques dont leur anion est Tf<sub>2</sub>N ou PF<sub>6</sub> sont utilisés

du fait qu'ils sont hydrophobes. L'étude du système 1-Butanol + eau + [HMIM][eFAP] [66], montre que ce liquide présente une très bonne sélectivité ainsi qu'un important facteur de partage pour le 1-Butanol. De là nous pouvons envisager ce liquide ionique pour ce genre de séparation.

Les liquides ioniques peuvent aussi jouer un rôle important dans le procédé de désulfuration des hydrocarbures. Comme est bien connu que les combustions des carburants est la source principale de dioxyde de soufre, source principale des pluies acides. L'extraction des composés soufrés (thiophène, dibenzothiophène) à l'aide d'un liquide ionique a été proposée pour la 1<sup>ère</sup> fois par Bössman et al. [67]. D'après les résultats obtenus, le choix du cation semble être plus important que le choix de l'anion pour optimiser la sélectivité. Il a été trouvé que les liquides ioniques dont le cation est de type alkylméthylpyridinium présentent des taux d'extraction pour les composés soufrés supérieur à 70%.

Dans ce genre d'études des équilibres liquide-liquide des systèmes binaires ou ternaires, les données expérimentales doivent être modélisées afin d'évaluer thermodynamiquement la capacité du liquide ionique à extraire le soluté désiré.

En conclusion de ce chapitre, nous pouvons dire que les liquides ioniques offrent un avantage certain pour la séparation des produits par distillation vue leur caractère non volatil, ainsi que leur stabilité thermique. Ils offrent aussi une forte solvation car c'est un milieu non coordinant dans lequel un certain nombre de solutés organiques et inorganiques peuvent être dissous. L'ensemble de ces propriétés en font des milieux de choix pour la progression d'une chimie nouvelle amie à l'environnement.

### Références bibliographiques

- [1]- P.Wasserscheid, T.Welton ; Ionic liquids in synthesis, Second edition, Wiley. VCH, Weinheim, Germany.2008.
- [2]- L. Bates, R. Mayton, I. Ntal, J.Davis JR ; CO<sub>2</sub> capture by task specific ionic liquids, J.Am. Chem. Soc. 2002, 124, 6, pp : 926-927.
- [3]- L. Branco, J. Rosa, J. Moura Ramos, C. Afonso ; Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids, Chem. Eur.J. 2002, 8, 16, pp: 3671-3677.
- [4]- A. L. Ravelli ; Etude thermodynamique des liquides ioniques : application à la protection de l'environnement, thèse soutenue publiquement le 17 Septembre 2010, Nancy Université, Institut national polytechnique de Lorraine, France.
- [5]- Z. Fei, W. Ang, T. Geldbach, R. Scopelliti, P. Dyson ; Ionic solid-state dimers and polymers derived from imidazolium dicarboxylic acids, Chem. Eur. J. 2006, 12, 15, pp : 4014-4020.
- [6]- H. Itoh, K. Noka, V. Chujo ; Synthesis of gold nanoparticules modified with ionic liquids based on the imidazolium methyl sulfate, J. Chem. Data. 2004, 126, 10, pp: 3020-3026.
- [7]- N. Fedicheva, L. Ninni, S. Maurer ; Phase equilibrium of aqueous systems containing 3-methyl-1-vinylimidazolium methylsulfate, J. Chem. Eng. Data. 2007, 52, 6, pp: 2228-2232.
- [8]- D. Zhao, Z. Fei, T. Geldabach, R. Scopelliti, G. Laurenczy, P. Dyson ; Allyl functionalised ionic liquids : synthesis, characterization and reactivity, Helv. Chem. Acta. 2005,88, 3, pp : 665-667.
- [9]- Fei, D. Zhao, R. Scopelliti, P. Dyson ; Organometallic complexes derived from alkyne functionalized imidazolium salts, organometallics. 2004, 23, 7, pp: 1622-1628.
- [10]- D. Zhao, Z. Fei, R. Scopelliti, P. Dyson ; Synthesis and characterization of ionic liquids incorporating the nitrile functionality, Inorg. Chem. 2004, 43, 6, pp: 2197-2205.
- [11]- T. Welton ; Room temperature ionic liquids, solvents for synthesis and catalysis, Chem. Rev. 1999, 99, 8, pp : 2071-2083.
- [12]- P. Sun, D. Armstrong; Ionic liquids in analytical chemistry, Anal. Chim. Acta. 2010, 661, 1, pp: 1-16.
- [13]- C. Poole, S. Poole; Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids , J. Chromat. Acta. 2010, 1217, 16, pp: 2268-2286.
- [14]- F. Endres; Ionic liquids: solvents for electrodeposition of metals and semiconductors, Chem. Phys. Chem. 2002, 3, 2, pp : 144-154.
- [15]- A. Alberto, K. Ryder,. König; Electrofinishing of metals using enticetic based ionic liquids, Trans. Inst. Met. Finish. 2008, 86, 4, pp: 196-204.

- [16]- K. Fukumoto, H. Ohno ; Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from aminoacids as precursor for functional ionic liquids, *Chem. Commun.* 2006, 29, pp: 3081-3083.
- [17]- H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, J. Am ; Electrochemical scruting of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in room temperature molten salt, *Chem. Soc.* 1975, 97, pp : 3264-3265.
- [18]- J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey ; Electrodeposition of tin from EMI. BF<sub>4</sub>.Cl room temperature molten salts, *Inorg. Chem.* 1982, 21, pp: 1263-1264.
- [19]- W. T. Ford, R. J. Hauri, D. J. Hart; Syntheses and properties of molten tetraalkylammonium tetraalkylboride, *J. Org. Chem.* 1973, 38, p 3916.
- [20]- F. H. Husely, T. P. Weir, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 98, p: 203.
- [21]- C. A. Angell, L. M. Hodge, P. A. Cheesman; In molten salts, proceeding of the international conference on molten salts, *J. P. Electrochem. Soc.* 1976, p: 138.
- [22]- M. Matsunaga, Y. Inoue, M. Morimitsu, K. Hosokawa ; Defect engineering of p sup+ /sup junctions by multiple- species ion implantation, *Proc. Electrochem. Soc.* 1993, 93, p: 507.
- [23]- F. Endres, S. Zein el abidin; nuclaontion mechanimis of different metallic substrates, *Electrochemical study of cobalt Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, pp: 2101-2116.
- [24]- E. I. Cooper, C. A. Angell; *Solid state ionics.* 1983, 9&10, pp: 617-622.
- [25]- J. Wilkes, M. Zaworotko; Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *Chem. Commun.* 1992, 13, pp: 965-967.
- [26]- P. Bonhöte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel ;Hydrophobic, highly conductive ambient- temperature molten salt, *Inorg. Chem.* 1996, 35, pp: 1168-1178.
- [27]- D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Fkorsyth ; Pyridinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phase, *J. Phys. Chem, B.* 1999, 103, pp : 416-4170.
- [28]- J. Fuller, R. T. Carlin; In molten salts, *Electrochem. Soc.* 1998, p: 227.
- [29]- T. Welton; Ionic liquids in catalysis, *Coord. Chem. Rev.* 2004, 248, 21&24, pp: 2459-2477.
- [30]- A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe ; Pulsed-gradient spin-echo <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity and ionic conductivity of non –chloroaluminate room temperature ionic liquids, *J. Phys. Chem.B.* 2001, 105, pp: 4603-4610.

- [31]- K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres; Ionic liquids (Industrial applications for green chemistry), *Pure. Appli. Chem.* 2002, 12, pp: 2275-2287.
- [32]- M. J. Earle, L. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongialopes, L. P. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widergren ; First volatility study of the 1-alkylpuridinium based ionic liquids by knudsen effusion, *Nature.* 2006, 432, pp: 831-834.
- [33]- H. Olivier Bourbigou, C. Vallee ; In multiphase homogeneous catalysis, Wiley- VCH. 2005, 2, pp: 413-431.
- [34]- J. L. Antony, J. F. Brommecke, J. D. Holbrey, E. J. Maginn, R. A. Mantz, R. D. Rogers, P. C. Trulove, A. E. Visser, T. Welton ; In ionic liquids synthesis, Wiley- VCH. 2003, p: 41-55.
- [35]- P. A. Hunt ; Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium-based ionic liquids, *J. Phys. Chem. B.* 2007, 11, pp : 4844-4853.
- [36]- S. V. Dzyuba, A. Bartsh Richard ; Influence of structural variations in 1-alkyl (aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis (trifluoromethylsulfonyl)imides on physical properties of ionic liquids, *Chem. Phys.Phys.Chem.* 2002, 2, 3, pp: 161-166.
- [37]- H. Ngo, K. Lecompte, L. Margens, A. McEwen; Termal properties of imidazolium ionic liquids, *Thermochem. Acta.* 2000, 357&358, pp: 97-102.
- [38]- J. D. Hlbrey, K. R. Seddon ; Air and water stable ionic liquids in physical chemistry, *Dalton. Trans.* 1999, pp: 2133-2139.
- [39]- J. Pringle, J. Golding, K. Baranyai, C. Forsyth, G. Deacon, J. Scott, D. McFarhan; The effect of anion fluorination in ionic liquids: physical properties of a range of bis(methansulfonyl) amide salts, *New. J. Chem.* 2003, 27, 10, pp: 1504-1510.
- [40]- T. Greaves, C. Drumond ; Protic ionic liquids : properties and applications, *Chem. Rev.* 2008, 108, 1, pp : 206-237.
- [41]- C. M. Crudden, D. P. Allen; Stability and reactivity of N heterocyclic carbene complexes, *Coord. Chem. Rev.* 2004, 248, pp: 2247-2273.
- [42]- S. Gruendemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller Robert, H. Crabtree; Single step synthesis of nanoparticles using dihydroxyl functionized ionic liquids as reductive agent, *Chem. Commun.* 2001, pp: 2274-2275.
- [43]- J. Huddleston, A. Visser, W. Reichert, H. Willauer, G. Broker, R. Rogers; Characterization and comparison of hydrophobic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green. Chem.* 2001, 3, 4, pp: 156-164.
- [44]- T. Perry, K. Pelger, G. Buntkowsky, K. Philipot, H. H. Linbach, B. Caudret, *Eur. J. Chem. Soc.* 2001, 123, pp : 7584-7593.

- [45]- P. Pertici, G. Vitulli, M. Paci, L. Porri; Catalyzed oxidation, of alcohols and adhydes with iodosylbenzene, Dalton. Trans. 1980, pp : 1961-1964.
- [46]- P. Pertici, G. Simonelli, G. Vitulli, G. Deganello, P. Sandrini, A. Mantovani ; n-4-cyclooct-1,5-diene, n-6-cyclooct-1,3,5-triene ruthenium : mechanistic study on carbonylation, Chem. Commun. 1977, pp : 132-133.
- [47]- P. Pertici, G. Vitulli ; Versalite polystyrene-ruthenium hydragenation catalysisk, Inorg. Synt. 1983, 22, pp: 167-181.
- [48]- J. D. Holbrey, K. R. Seddon ; Ionic liquids ; Clean. Process. 1999, 1, p: 223.
- [49]- H. Takuda, K. Ishü, M. A. B. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayanizu, M. Watanab; How ionic are room temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties, J. Phys. Chem. B. 2006, 110, pp: 2833-2839.
- [50]- C. Chiappe, D. Pieraccini ; Ionic liquids : solvent properties and organic reactivity, J. Phys. Chem. 2005, 18, pp : 275-279.
- [51]- R. T. Calin, J. Fuller, Chem. Commun. 1997, pp: 1345-1346.
- [52]- H. L. Ngo, K. Lecompte, L. Hagen, A. B. McEwen. Thermal properties of imidazolium ionic liquids, Thermochem. Acta. 2000, pp: 357-358, 97-102.
- [53]- J. P. Belieres, C. A. Angell; Protic ionic liquids: preparation, characterization, and proton free energy level representation, J. Phys. Chem. B. 2007, 11, pp: 4926-4937.
- [54]- G. Moutiers, I. Billard ; Les liquides ioniques : des solvants pour l'industrie, Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales. 2005, AFP4, n°AF6712.
- [55]- P. B. Webb, M. F. Selin, T. E. Williamson, A. M. Z. Sslawin, phasic systems, D. I. Hamilton; Continuous flow hydroformylation of alkanes in supercritical fluid- ionic liquid bi J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, pp: 15577-15588.
- [56]- B. Cornils, W. A. Hermann, L. T. Horvath, W. Leitner, S. Meckiney, H. Olivier Bourbigou, Wiley VCH, Mult. Phase. Catalysis. 2005, p: 2.
- [57]- J. L. Antony, J. L. Anderson, J. F. Brennecke, L. L. Maginn; Anion effect on gaz solubility in ionic liquids, J. Phys. Chem. B. 2005, 199, pp: 6366-6374.
- [58]- Y-Y. Jiang, Z. Zhou, Z. Jiao, Y. T. Wu, Z-B. Zhang ; SO<sub>2</sub> gaz separation using supported ionic liquid membranes, J. Phys. Chem. B. 2007, 111, pp: 5058-5061.
- [59]- R. E. Baltus, R. M. Counce, B. H. Gulberton, H. Luo, D. W. Depaoli, D. C. Duckworth, S. Dai; Examination of the potential of ionic liquids for gaz separation, Separation . Science. Technologie. 2005, 40, pp: 521-541.
- [60]- D. J. Tempel, P. B. Henderson, J. R. Brzozowski, R. M. Pearlstein, D. Garg, In U.S.A Pat. 2006, 948, p: 15.

- [61]- L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Welton; Molecular states of water in room temperature ionic liquids, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001,3, pp : 5192-5200.
- [62]- C. F. Poole; Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids, *J. Chromat. A.* 2004, 1037, 1-6, pp: 49-82.
- [63]-T. Welton; Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.* 1999, 99, pp: 2071-2083.
- [64]- A. Acidi, M. H. ur-rahman, A. Abbaci, F. Larachi ; Ionic liquids [EMIM][BF<sub>4</sub>],[EMIM][Otf] and [ BMIM][OTf] as corrosion application, *Korean. J of Chem Eng.* 2014, 31, 6, pp: 1043-1048.
- [65]- Q. B. Zhang, Y. X. Hua ; Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid, *Electrochim. Acta.* 2009, 54, pp: 1881-1887.
- [66]- L. Simoni, A. Chapeau, J. Brennecke, M. Stadtherr, *Comput. Chem. Energ.* 2010.
- [67]- A. Bösmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, P. Wasserscheid, *Chem. Commun.* 2001, 23, pp : 2494-2495.

## Chapitre II: Les différents procédés de captage du CO<sub>2</sub>

### Introduction

Le réchauffement climatique trouve son origine dans l'augmentation de l'effet de serre, les principaux gaz à effet de serre sont la vapeur d'eau H<sub>2</sub>O et le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, tant dis que les autres gaz à effet de serre tels que le méthane CH<sub>4</sub> et le protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O et l'ozone O<sub>3</sub>, leur présence est bénéfique car sans leur présence la température sur terre ne dépasse pas les -18C°.

Les émissions de CO<sub>2</sub> proviennent schématiquement de deux niveaux : sources de pollution diffuse (transports, chauffage domestique ...) et sources de pollution concentrée (industries). La demande en énergie va continuer de croître dans les prochaines décennies avec l'émergence des pays en voie de développement.

La lutte contre les émissions des gaz à effet de serre GES a motivé plusieurs recherches sur le procédé de captage du CO<sub>2</sub> qui constitue la partie la plus pénalisante en terme énergétique dans la chaîne capture- transport et stockage.

Trois concepts importants liés à la récupération du CO<sub>2</sub> se distinguent comme suit (voir **Figure II-1**) :

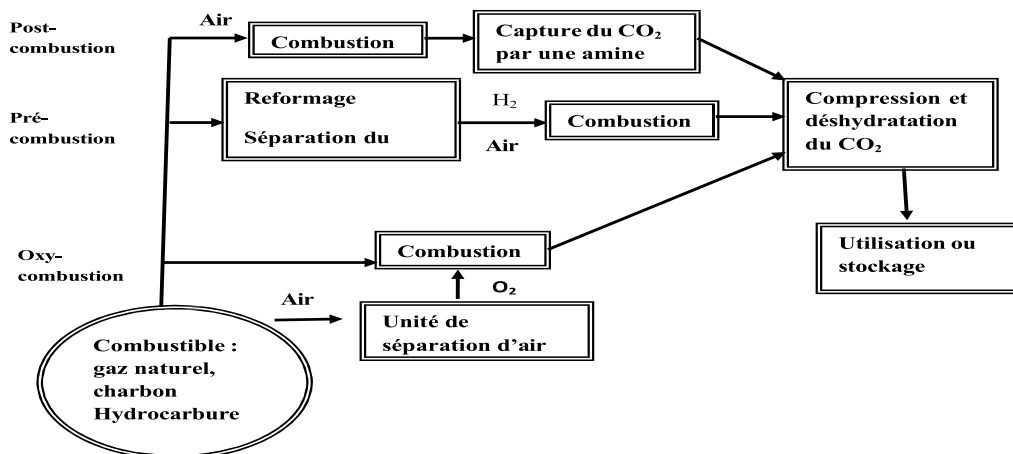
**1-La capture du CO<sub>2</sub> en post-combustion:** à partir des fumées grâce à un solvant chimique.

**2-La capture du CO<sub>2</sub> en pré-combustion:** vise à extraire le CO<sub>2</sub> à la source. Elle peut passer par la voie hydrogène qui peut être fabriqué par reformage (idem fabrication gaz de synthèse). La gazéification est réalisée à des températures élevées (1000 à 1500C°) en pression et en présence d'un réactif gazeux : air, vapeur d'eau (vaporemformage et oxydation partielle). Les techniques sont essentiellement celles retenues pour la gazéification du charbon (par exemple réacteurs à flux entraîné) Parmi les autres procédés, on notera celui breveté par l'IFP et le CEA, du lit mixte, avec catalyseur entraîné. Les réactions en jeu sont très endothermiques mais, les énergies nécessaires sont en général fournies par une combustion partielle des masses carbonées avec injection d'air (ou d'oxygène). Ceci donnera en plus des gaz

recherchés : CO et H<sub>2</sub>, du CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O qu'il faudra séparer. Le CO permet de fournir de l'hydrogène complémentaire et du CO<sub>2</sub> par réaction avec de la vapeur d'eau.  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . C'est à ce niveau, dit de pré-combustion, que le CO<sub>2</sub> peut être récupéré. L'hydrogène et le dioxyde de carbone se séparent aisément et l'hydrogène peut alors alimenter une centrale électrique, être distribué en réseau comme le gaz naturel, pour divers usages dont la chaleur, la production d'électricité dans des piles à combustible.

**3- L'oxy-combustion** : Dans la voie oxygène, ce dernier sert directement de comburant et il n'y aura plus d'azote à la «cheminée». La combustion se fait en une seule étape, dans une atmosphère contenant uniquement de l'oxygène et non de l'air (oxygène + azote) comme dans les procédés classiques. La fumée produite est alors très concentrée en CO<sub>2</sub>, ce qui facilite sa récupération. De nombreuses techniques pour la séparation préalable de l'azote et de l'oxygène de l'air existent, dont la cryogénie.

La cryogénie étant consommatrice d'énergie, l'ensemble ne sera globalement bénéfique vis-à-vis des rejets de CO<sub>2</sub> que si cette énergie est elle-même produite sans rejet de CO<sub>2</sub>, éventuellement avec séquestration. **La figure II-1** résume les trois voies de capture du CO<sub>2</sub>. Le procédé le plus utilisé est celui du captage du CO<sub>2</sub> en post-combustion.

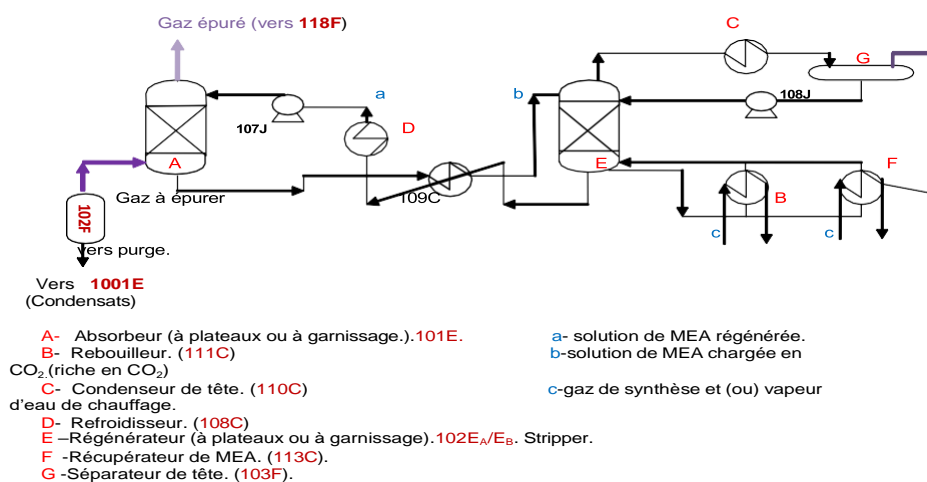


**Figure II-1** Les trois voies de capture du CO<sub>2</sub>

## II-1 Principe

Le principe général de ce procédé se base sur le lavage des fumées ou des gaz par un solvant chimique ou physique depuis de longues années pour la production de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) et de la purification du gaz naturel (voir **Figure II-2**).

Les solvants chimiques les plus utilisés sont les solutions aqueuses d'amines telles que la MEA Monoéthanolamine, la DGA Diglycolamine et la DEA la Diéthanolamine.

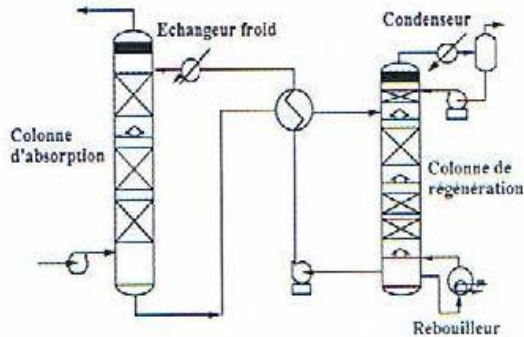


**Figure II-2** Schéma type d'une installation de décarbonatation de gaz de synthèse d'ammoniac par une solution de MEA (formule chimique : NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH)

L'objectif de la capture du CO<sub>2</sub> en post-combustion est de récupérer le CO<sub>2</sub> présent dans les fumées en sortie des chaudières autrement dit : isoler le CO<sub>2</sub> des autres gaz présents dans les fumées issues de la combustion. Sur le plan industriel le captage en post-combustion joue un rôle clé dans la mise à niveau des installations déjà existantes et dont la durée de vie est de plusieurs décennies.

Le principe repose sur l'utilisation de deux colonnes : une colonne d'absorption permettant d'absorber le CO<sub>2</sub> des autres constituants gazeux à l'aide d'un solvant et d'une

colonne de régénération permettant de récupérer le CO<sub>2</sub> sous forme gazeuse et de régénérer le solvant. (voir **Figure II-3**).



**Figure II-3** Procédé d'absorption chimique (Aroonvilas et Veawab, 2007)

Les solvants physiques séparent le CO<sub>2</sub> des autres constituants gazeux par différence de solubilisation. Le CO<sub>2</sub> plus soluble se trouve sous forme moléculaires dans le solvant.

Pour une concentration en CO<sub>2</sub> donnée dans le solvant, la thermodynamique associe une pression partielle à l'équilibre via la loi d'Henry :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot C_{CO_2} \quad (1)$$

Où  $P_{CO_2}$  est la pression partielle du CO<sub>2</sub> et  $H_{CO_2}$  est la constante de la loi d'Henry et enfin  $C_{CO_2}$  présente la concentration en CO<sub>2</sub> dans le solvant.

L'absorption physique ne met pas en jeu une réaction chimique, ainsi que il y'a absorption tant que la pression partielle en CO<sub>2</sub> à l'interface est supérieure à cette pression à l'équilibre.

Par contre les solvants chimiques permettent une bonne séparation même à des faibles pressions partielles. Le CO<sub>2</sub> sous forme gazeuse se solubilise dans les solvants puis réagit avec une autre molécule (amine, carbonate ...). La réaction chimique limite la présence du CO<sub>2</sub> sous forme moléculaire dans le solvant et donc de diminuer la pression partielle en CO<sub>2</sub>.

## II-2 l'absorption chimique

### II-2-1-Les solvants chimique

L'absorption consiste à mettre en contact un mélange de gaz et un liquide, afin de solubiliser préférentiellement un composé. La connaissance de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solvants est nécessaire pour le dimensionnement des colonnes ainsi que pour déterminer la chaleur de régénération du solvant.

L'enthalpie de solution  $H\Delta_s$  représente la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur lors de la réaction chimique. Elle est caractéristique de l'énergie à fournir pour inverser la réaction chimique entre le CO<sub>2</sub> et l'amine. Elle dépend du taux de charge en CO<sub>2</sub>, de la concentration en amine et dans une moindre mesure de la température. Elle est généralement évaluée grâce à la relation de Gibbs-Helmoltz :

$$\frac{d \ln(PCO_2)}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = \frac{\Delta H_{s, CO_2}}{R} \quad (2)$$

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.

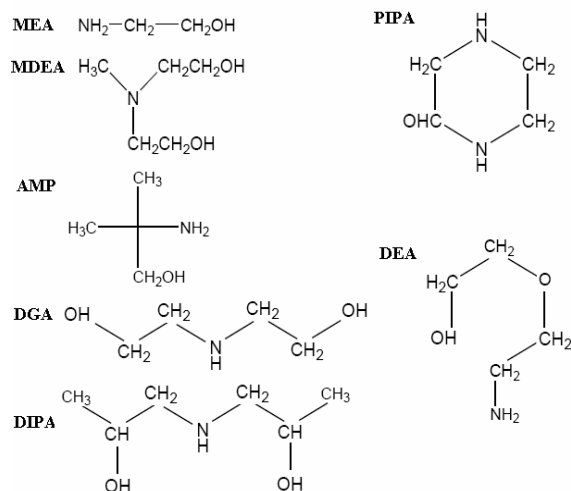
Parmi les solvants chimiques, les solutions d'alcanolamines sont les plus couramment utilisées dans le procédé d'absorption des gaz acides. Le gaz réagit chimiquement avec l'absorbant liquide pour former des complexes plus au moins facilement liés.

La structure moléculaire des alcanolamines contient au moins un groupement hydroxyle

(-OH) et un groupement amine (-N), le groupement hydroxyle sert à augmenter la solubilité dans l'eau, et diminue la pression de vapeur de la solution aqueuse, et le groupement amine assure la basicité ou l'alcalinité en solution aqueuse pour assurer l'absorption des gaz acides tels que le CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S.

La monoethanolamine MEA, amine primaire, est la plus réactive avec un groupe éthanol lié à l'atome d'Azote, elle réagit rapidement avec les acides et permet des séparations de

grande qualité en terme de pureté de produits séparés. La **figure II-4** présente les différentes formules chimiques des alcanolamines utilisées pour la capture du CO<sub>2</sub>.



**Figure II-4** Alcanolamines utilisées dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub>

## II-2-2 Mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel du CO<sub>2</sub> avec les alcanolamines primaires (R1-NH<sub>2</sub> avec R1 = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH pour MEA) ou secondaires (R1R2-NH) est basé sur la formation d'un zwitterion intermédiaire conduisant à la formation de carbamate. Malgré une réaction connue pour être assez rapide, la chaleur de formation est élevée, ce qui engendre des frais de régénération du solvant élevés [1]. En ce qui concerne les alcanolamines tertiaires (R1R2R3-N avec R1 = CH<sub>3</sub> et R2, R3 = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH pour MDEA), celles-ci ne possèdent pas d'atome d'hydrogène relié à l'atome d'azote, la réaction est assez lente et conduit à la formation d'un bicarbonate [2]. La formation du carbamate ne pouvant avoir lieu, la réactivité du CO<sub>2</sub> avec cette amine est très faible. La chaleur de formation du bicarbonate étant plus faible que celle du carbamate, les frais de régénération des alcanolamines tertiaires sont avantageusement plus faibles. Par ailleurs, plusieurs études récentes [3] ont mis en évidence que les performances d'absorption de CO<sub>2</sub> des alcanolamines tertiaires peuvent être améliorées par l'addition de

petites quantités d'amines primaires ou secondaires, ou d'activateurs de l'absorption comme la pipérazine. Pour ce qui est de la réaction du CO<sub>2</sub> avec les amines à encombrement stérique (AES), ces dernières correspondant dans la plupart des cas à des formes ramifiées d'alcanolamines linéaires, la particularité essentielle est l'instabilité des carbamates formés, contrairement aux amines non-ramifiées [4]. Le zwitterion réagit alors plus facilement avec l'eau plutôt que l'amine, et la réaction de formation de bicarbonate a alors lieu.

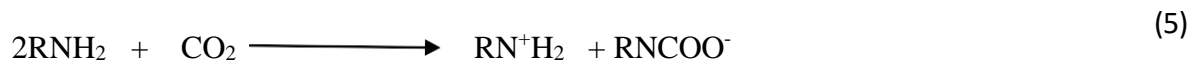
Le mécanisme réactionnel d'absorption du CO<sub>2</sub> dans les amines primaire en présence de H<sub>2</sub>O correspond à la formation d'un zwitterion selon la réaction :



Suivi d'une déprotonation par une base ou une molécule d'eau pour produire un ion Carbamate stable selon la réaction :



La réaction globale alors est:



Pour absorber 1 mole de CO<sub>2</sub> on a besoin de 2 moles d'amine.

### II-2-3 Mise en œuvre industrielle

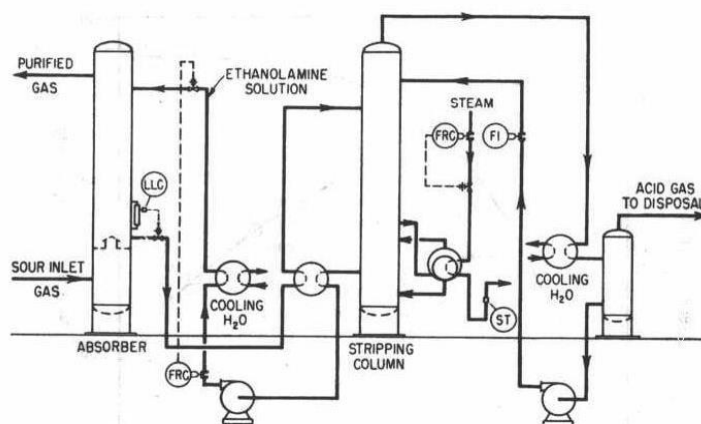
L'absorption chimique nécessite une colonne de séparation dans laquelle le transfert de matière est favorisé par une importance surface de contact entre le liquide et le gaz. Les colonnes d'absorption sont généralement des colonnes de plateaux à garnissage.

Les plateaux permettent de diviser le gaz en petites surfaces de bulles dans le flux ascendant vertical. Celles-ci sont introduites dans la phase liquide laquelle circule horizontalement, le gaz et le liquide donc à courant croisé. Les colonnes à garnissage permettent de diviser le flux de liquides en fins films à travers le gaz circulant à contre-courant.

Le gaz à purifier est introduit en pied de la colonne, tan disque la solution riche en soluté s'écoulant en pied de la colonne est réchauffée, dans un échangeur croisé avec la solution

pauvre, c'est-à-dire avec la solution régénérée. Cette solution riche est alors introduite dans la colonne de régénération. Dans les unités traitant les gaz acides à pression élevée un ballon de détente maintenu à pression intermédiaire est parfois utilisé avant la colonne de régénération.

Le solvant pauvre provenant de la colonne de régénération, après un premier refroidissement dans l'échangeur avec la solution riche, puis refroidissement plus poussé avec de l'air ou de l'eau, est introduit dans la colonne d'absorption. Le gaz séparé sortant de la tête de la colonne de régénération contient de la vapeur d'eau, laquelle est condensée dans la colonne régénération. Le gaz acide sortant est renvoyé vers le stockage. La **figure II-5** montre le procédé de capture du CO<sub>2</sub> dans une centrale thermique par absorption chimique.



**Figure II-5** Schéma d'une absorption chimique, Kohl et Nielsen (1997)

Bien que ces solutions aqueuses d'alcanolamines présentent une grande efficacité pour l'absorption du CO<sub>2</sub>, cependant elles présentent aussi plusieurs inconvénients : leur coût énergétique assez important pour la régénération du solvant. L'application de ce procédé à la récupération du CO<sub>2</sub> conduit à un coût prohibitif, 60\$/Tonne de CO<sub>2</sub> [4], considéré comme très élevé ainsi que en terme énergétique le lavage aux amines demande 4 milliards de Joules/Tonne de CO<sub>2</sub> récupéré dépensée principalement lors de la régénération du solvant [5].

L'injection d'un produit *antimousse* est nécessaire; en effet, certaines impuretés contenues dans le gaz ou dans l'installation (graisses) peuvent conduire à des formations importantes de mousses et par conséquent l'altération de la qualité de la MEA utilisée ajouté au problème d'évaporation de la solution amine vue que sa tension de vapeur est relativement élevée.

Toutes les parties en contact avec le gaz acide sont soumises aux températures élevées (rebouilleurs, sommet du régénérateur, condenseurs sur gaz acide) sont confrontées au phénomène de corrosion ; les plateaux sont généralement en acier inoxydable, ce qui nécessite l'injection des inhibiteurs de corrosion dans la colonne d'absorption donc des dépenses supplémentaires. En général les amines primaires sont les plus corrosives lors de la réaction avec le CO<sub>2</sub>, la formation d'ion carbamate MEACOO<sup>-</sup> aggrave les problèmes de corrosion car cet ion agit comme un sel thermiquement stable d'acide et sa concentration dans la solution est directement reliée à la chute du pH du mélange. Ce carbamate n'est donc que peu hydrolysé sous forme de bicarbonate. Ces ions se complexent avec l'ion ferreux ou ferrique donc ils empêchent la formation d'un film d'oxyde ferreux qui atténue l'attaque de l'acier au carbone par les gaz acides. La vitesse de corrosion augmente avec le taux de charge en CO<sub>2</sub>.

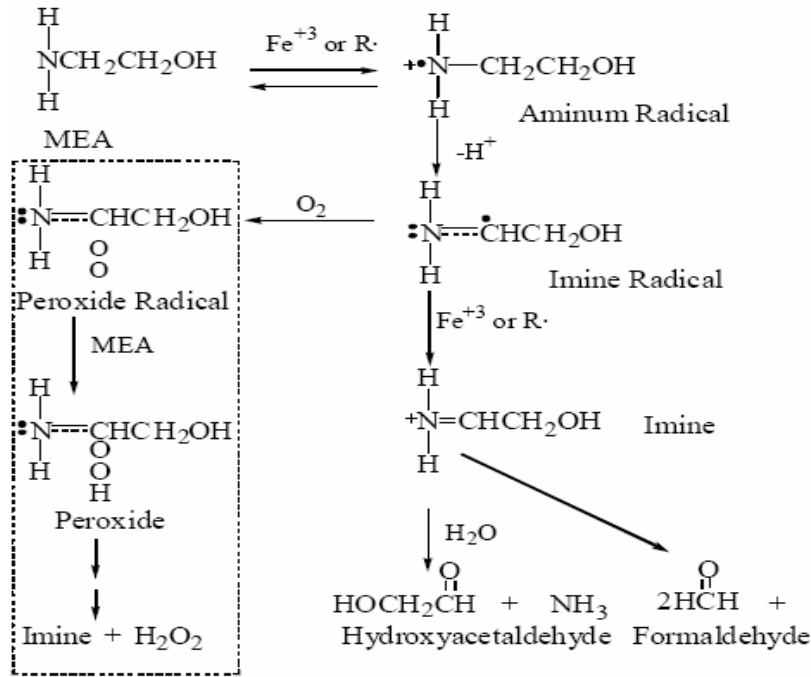
La présence des impuretés dans les gaz à traiter, telles que le SO<sub>2</sub>, peuvent entraîner la formation irréversible de produits de dégradation. La plupart des alcanolamines réagissent avec le CO<sub>2</sub> pour former des produits de dégradation, il s'agit d'un processus parfois irréversible. Cette dégradation provoque une baisse de capacité du solvant, un accroissement de sa viscosité, et la tendance au moussage. La stabilité chimique des amines augmente avec le degré de substitution de l'Azote. Les amines primaires sont les plus exposées à la dégradation d'amines par oxydation directe en acide organique (voir **Figure II-6**).

Maintenant ils utilisent diverses techniques commercialement développées pour la régénération complète des amines telle que la distillation sous pression atmosphérique est utilisée pour dans le cas des amines primaires. Kohl et Nielson [6] préconisent la régénération totale quand la concentration en sels dépasse 10% de la concentration en amines activée.

Parmi les amines secondaire utilisées nous trouvons: la diéthanolamine (DEA) et la diisopropanolamine (DIPA). Elles sont moins réactives que des amines primaires et ne sont donc à utiliser que pour des objectifs moins exigeants en termes de pureté. La tension de vapeur de la DEA est assez faible, limitant les pertes par évaporation. Par contre, il existe plusieurs réactions irréversibles avec le CO<sub>2</sub>, formant des produits de dégradation corrosifs.

Concernant les amines tertiaires nous citons: la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) et la Triéthanolamine (TEA). Ces amines sont encore moins réactives que les amines 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 CO<sub>2</sub>. La MDEA n'agit pas directement avec le CO<sub>2</sub> mais comme un catalyseur pour l'hydratation du CO<sub>2</sub>. La solution

aqueuse peut contenir 60 mass.% de MDEA sans que les pertes par évaporation soient trop importantes. De plus elle est très résistante aux dégradations thermiques et chimiques. Puisque la vitesse de réaction des amines tertiaires avec le CO<sub>2</sub> est très lente, ces amines sont parfois activées avec des amines primaires ou secondaires afin d'augmenter leur réactivité vis-à-vis du CO<sub>2</sub>.



**Figure II-6** les produits résultants de la dégradation oxydative des amines primaires

(Source: Amines Used in CO<sub>2</sub> Capture- Health and Environmental Impacts Renjie Shao and Aage Stangland The Bellona Foundation Bellona Report, September 2009).

Ces dernières années, des nouvelles amines ont été développées pour diminuer le surcoût énergétique lié au captage du CO<sub>2</sub>. Il s'agit d'amines à encombrement stérique. La réaction du CO<sub>2</sub> avec ces amines forme un carbamate instable à cause de la configuration géométrique de la molécule. L'amine à encombrement stérique la plus connue est la 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP). Des solvants utilisant de telles amines, connus sous le nom de KS-1, KS-2 et KS-3, sont aussi développés par Mitsubishi Heavy Industry. En comparaison avec la MEA qui est l'amine de référence, ces derniers solvants permettent de diminuer d'environ 20% l'énergie nécessaire à la régénération [4]. Le débit de solvant est aussi réduit

car leur capacité d'absorption est plus élevée. En effet, avec ces solvants, il ne faut qu'une mole d'amine par mole de CO<sub>2</sub>.

Pour augmenter l'absorption des amines tertiaires des mélanges d'amines ont été proposés. Ces mélanges sont souvent des mélanges de solutions aqueuses d'amines tertiaires, dans lesquelles quelques pour cents d'amines sont remplacés par des amines primaires. Par exemple la MDEA avec la MEA, ou la DEA. On rencontre également de la MDEA activée par l'ajout de faibles concentrations de Pipérazine, PZ.S. Alberto & al. ont étudié la cinétique d'absorption de CO<sub>2</sub> par des mélanges de pipérazine (PZ) et de méthyldiéthanolamine (MDEA) a été étudiée. Ils ont développé un modèle de connaissances prenant en compte les phénomènes de transfert de matière, l'équilibre gaz-liquide et la cinétique chimique a été développé sous COMSOL Multiphysics. Ce modèle a été validé par comparaison avec les résultats expérimentaux de Bishnoi et Rochelle (2002) obtenus sur un film tombant en utilisant une solution 4M MDEA/0,6 PZ à 40C° et à faible taux de charge (0,0039-0,0056 mol CO<sub>2</sub>/mol of amine). Les limitations du modèle ont été identifiées à plus fort taux de charge (0 185-0,311 mol CO<sub>2</sub>/mol d'amine). En effet, un mécanisme réactionnel plus complexe doit être considéré, intégrant notamment la réaction de formation du bicarbamate de pipérazine. De plus, la non idéalité prononcée de la solution requiert l'introduction des coefficients d'activité dans le terme source des équations de bilan matière. Enfin, ils ont déduit que le flux de CO<sub>2</sub> dépendant de l'hydrodynamique, les propriétés physico- chimiques de la phase liquide doivent être connues [7].

Il a été trouvé que l'ajout d'amine primaire dans une solution aqueuse d'amine tertiaire entraîne une augmentation de l'enthalpie de réaction du CO<sub>2</sub> dans le solvant. Elle vaut, dans une solution aqueuse à 30 % mass de MEA, environ 85 kJ mol<sup>-1</sup>, et 74 kJ mol<sup>-1</sup> dans le mélange 3 % masse de MEA et 27 % masse de MDEA pour un taux de charge  $\alpha$  de CO<sub>2</sub> qui tend vers zéro. Cette enthalpie de réaction n'est en revanche que de 62 kJ mol<sup>-1</sup> dans une solution aqueuse à 30 % mass de MDEA [8].

De ce qui se précède 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 CO<sub>2</sub>: les amines primaires sont plus réactives que les amines secondaires, elles-mêmes plus réactives que les amines tertiaires. La vitesse d'absorption du CO<sub>2</sub> influera sur le

dimensionnement de la colonne d'absorption et donc sur le coût d'investissement du procédé de captage.

- ✓ La solubilité du CO<sub>2</sub> dans le solvant : une amine réactive avec le CO<sub>2</sub> permettra d'avoir une très bonne solubilité du CO<sub>2</sub> mais sera plus difficilement régénérable. Choisir une amine plus facilement régénérable est tentant mais cela se fait au détriment de la vitesse de réaction et de la solubilité du CO<sub>2</sub>.

Il est à noter que les solutions aqueuses d'ammoniaques sont des solvants de séparation des gaz acides, elles permettent également la séparation du SO<sub>2</sub>[9].

Yeh et Bai [9] comparent cependant les performances de solution aqueuses d'ammoniaque pour la capture du CO<sub>2</sub>, avec celles de la MEA. Dans les conditions opératoires étudiées, entre 283 et 313 K, les produits de la réaction entre le CO<sub>2</sub> et l'ammoniaque sont des espèces ioniques en solution mais surtout des cristaux de bicarbonate d'ammonium NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> selon la réaction suivante:



Nous pouvons aussi citer les procédés de séparation par des solutions de carbonates telles que le carbonate de potassium K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Le processus réactionnel se passe dans un milieu fortement alcalin.

## II-3 Les solvants physiques

### II-3-1 Principe de l'absorption physique

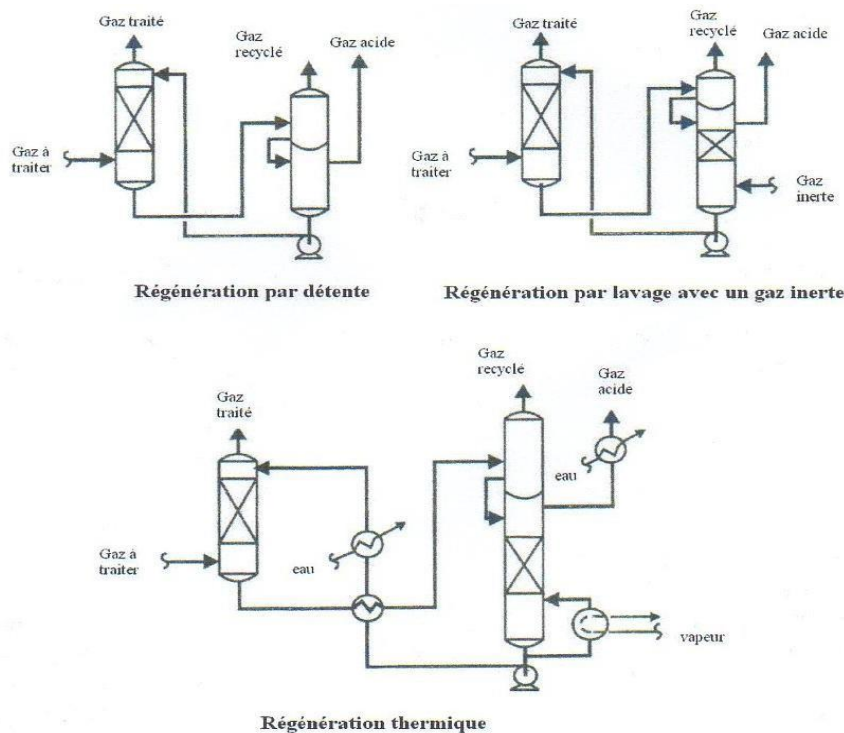
Le gaz acide est absorbé dans un solvant physique du fait de la différence de solubilité par rapport aux autres constituants de la phase gazeuse. L'équilibre liquide vapeur dépend de la pression partielle du composé dans la phase gazeuse. La désorption consiste en l'opération inverse, c'est à dire la séparation du composé volatil absorbé du solvant. Elle s'effectue simplement par abaissement de la pression, ou par un lavage avec un gaz inerte, sans qu'il soit absolument nécessaire d'apporter de la chaleur. La concentration du composant absorbé en phase liquide, à proximité de la surface, est élevée, et elle limite la

vitesse d'absorption, d'où l'importance du choix des internes (garnissage ou plateaux) de la colonne d'absorption dont dépend le renouvellement de la surface de transfert.

### II-3-2 Mise en œuvre industrielle

L'absorption s'effectue dans une colonne à plateaux ou une colonne à garnissage laquelle permet un contact gaz liquide efficace entre le gaz de synthèse introduit en pied de colonne et le solvant introduit en tête de colonne. Dans le cas de l'absorption physique, la régénération du solvant s'effectue simplement par détente dans des ballons dits « de flash », le niveau de pression de détente est déterminant. La pression du dernier ballon de détente par exemple peut être de 17 Psia (soit 0,117 MPa abs) pour le procédé méthanol [10], et la quantité de dioxyde de carbone résiduelle dans le solvant régénéré est alors la valeur en solution correspondant à l'équilibre liquide vapeur à cette pression. La pureté du gaz traité obtenue en tête de colonne d'absorption est alors légèrement supérieure à cette valeur, par exemple 25 ou 30 Psia, (soit 0,17 ou 0,21 MPa abs) soit une pureté de 2,5 à 3 % volume pour une pression totale de 1000 Psia. Des procédés complémentaires permettent de réduire la teneur résiduelle de dioxyde de carbone dans le solvant, et donc d'atteindre des taux de séparation plus importants, ce sont (voir **Figure II-7**) :

- La détente de solvant sous vide.
- La régénération thermique, dans une colonne disposant d'un rebouilleur.
- Le lavage à l'azote. Cette dernière technique n'est pas souhaitée dans le cas de la capture du CO<sub>2</sub>, en effet l'importante concentration en azote dans le CO<sub>2</sub> séparé entraînerait des volumes de gaz trop important à transporter. Les conditions opératoires de la colonne d'absorption sont choisies de manière à maximiser la solubilité du composé volatil dans le solvant, ce qui permet d'en diminuer les débits. La solubilité dans le solvant est d'autant plus importante que la température est basse. Cependant le solvant ne doit pas être trop visqueux à la température choisie, une viscosité élevée augmenterait les temps de transfert, les pertes de charge, les consommations de pompes... En ce qui concerne les pressions, une pression partielle de gaz importante favorise la solubilité de celui-ci [11,12].



**Figure II-7** Schéma des procédés d'absorption physique

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 les plus anciens solvants commercialisés. Le Selexol est fréquemment utilisé dans les unités de production d'hydrogène par gazéification du charbon.

Le Carbonate de Propylène, de formule chimique  $C_4H_6O_3$ , a été introduit sur le marché en 1960 par une licence Fluor Daniel. Ce fut un des premiers solvants permettant, grâce à un procédé simple, la séparation du CO<sub>2</sub> en grande concentration.

### II-3-3 Sélectivité des solvants

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 dans le solvant à température et pression partielle de CO<sub>2</sub> données. Les solvants physiques sont choisis en fonction de la nature du gaz (gaz naturel, ou gaz de synthèse), la capacité d'absorption des gaz acides doit être élevée, et leur sélectivité également. La solubilité de l'eau est très importante voire même infinie dans certains solvants physiques comme le Selexol, la présence d'eau dans la phase gazeuse entraîne son accumulation dans le solvant, ce qui peut finir par réduire les capacités d'absorption du solvant. L'H<sub>2</sub>S est souvent plus soluble dans les solvants physiques que le CO<sub>2</sub>, de même que les composés soufrés tels que le COS et les mercaptans.

### **II-3-4 Perte de produit par volatilité**

Le solvant le plus volatil des solvants étudiés est le méthanol. Les conditions opératoires d'absorption à température ambiante, ou plus élevées, entraînent une importante perte de solvant, ce qui nécessite un appoint non négligeable. Il est possible d'utiliser une colonne de lavage pour récupérer le solvant qui s'évapore avec le gaz désorbé, ou avec le gaz de synthèse en sortie l'absorbeur. Cependant les températures basses sont favorables à la solubilisation des gaz acides. Le DMEPG, mélange de DiMéthyl Ethers de Polyéthylène Glycol, a des pertes par évaporation minimales du fait de la pression de vapeur très peu élevée même à température ambiante. Par contre il devient visqueux à des températures basses, et ne pourra donc pas être utilisé [13,14].

### **II-3-5 Stabilité chimique et corrosion**

Les solvants physiques ne réagissent pas avec les composants usuels des gaz de synthèse. Ils sont stables chimiquement, et non corrosifs [10]. Cependant, le Carbonate de Propylène réagit en présence d'ammoniac et d'amines, en présence d'eau et de CO<sub>2</sub> à température élevée, quelles que soient les conditions opératoires [15]. Les solvants physiques sont généralement non corrosifs, et la construction des équipements peut être faite en acier au carbone.

## II-4 Les solvants hybrides

Les solvants dits « hybrides » utilisés pour l'absorption des gaz acides sont constitués de mélanges de solvant chimique et de solvant physique. L'utilisation de ces mélanges permet de combiner leurs avantages. Ces mélanges peuvent être des solutions aqueuses d'alcanolamines dans lesquels l'eau est remplacée en partie ou complètement par un solvant physique [16,17]. En général la double fonctionnalité des solvants hybrides rend le procédé d'absorption plus efficace et consomme moins d'énergie et améliore remarquablement la solubilité des gaz acides. Cependant, Comparée à la régénération des solvants physiques, la régénération des solvants hybrides est moins facile, elle nécessite une quantité de chaleur plus élevée du fait de la présence du solvant chimique. Pour un même temps de désorption par lavage avec un gaz inerte la quantité de CO<sub>2</sub> résiduelle dans le solvant hybride est supérieure à ce qu'elle est dans le solvant physique seul [18].

## II-5 Solubilité du CO<sub>2</sub> dans les liquides ioniques

Les liquides ioniques sont considérés comme une bonne alternative pour la capture du CO<sub>2</sub> et des gaz à effet de serre GES en général vue leurs propriétés très intéressantes. Dans ce contexte, plusieurs études ont été réalisées pour étudier la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les liquides ioniques LIs.

Ces études ont montré que les liquides ioniques sont sélectifs vis-à-vis de certain gaz. Certain d'eux présentent par exemple une grande affinité par rapport au CO<sub>2</sub> que par rapport au Méthane CH<sub>4</sub>.

Dans la plupart des cas, l'absorption du CO<sub>2</sub> dans les liquides ioniques est un phénomène physique qui fait appeler des interactions de faibles énergies type électrostatique ou de Van Der Waals, sans réaction chimique. L'absorption du CO<sub>2</sub> dans [HMIM][Tf<sub>2</sub>N] dégage une enthalpie de 30KJ/Kg de CO<sub>2</sub> à 313K soit 85% moins que la %MEA (1840 KJ/Kg) [19].

De ce fait l'énergie de régénération d'un liquide ionique est considérablement réduite par rapport à celle consommée dans le cas de la MEA.

Le caractère non volatile des liquides ioniques (tension de vapeur négligeable) limite les pertes de solvant par évaporation et leur stabilité chimique permet la récupération du CO<sub>2</sub> sans refroidissement préalable des fumées.

Un nombre important de liquides ioniques a été étudié-basés notamment sur le cation imidazolium ou l'anion bis(trifluorosulfonyl)imide (Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>) ou les solubilité du CO<sub>2</sub> les plus importantes sont obtenus avec ce dernier.

Pour des fortes concentrations en CO<sub>2</sub> les liquides ioniques forment des systèmes biphasiques, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les LIs est relativement importante du fait de son moment quadripolaire élevé et la probable interaction acide /base de Lewis avec l'anion du LI [20].

Il a été montré que la solubilité d'un gaz dans un liquide ionique dépend des effets intermoléculaires impliquant l'anion et le cation du liquide ionique et le gaz. Ainsi, comparer la solubilité d'un gaz dans différents liquides ioniques possédant le même anion de base ou le même cation de base, permet de comprendre le rôle de la structure chimique dans les capacités de séparation d'un liquide ionique. Une meilleure solubilité dans des liquides ioniques dont le cation de base est substituée par des atomes de fluor que lorsque le cation n'en contient pas. L'atome de fluor est environ deux fois plus électro-négatif que l'hydrogène. La substitution par des atomes de fluor amène donc à une grande électro-négativité qui intensifie les interactions entre les molécules de gaz et le cation, à l'origine d'une meilleure solubilité, malgré la gêne stérique supplémentaire engendrée [21].

Nous observons le même phénomène pour la substitution des anions de base par des atomes de fluor. Ce dernier peut également s'expliquer par les contraintes stériques : un anion plus large tel que Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> mène à des interactions cation-anion plus faible de telle manière que les interactions entre le liquide ionique et le gaz soient augmentées. La solubilité est alors plus grande [22].

Il a été trouvé que l'influence du changement de cation d'un liquide ionique sur la solubilité est moins signifiante que l'effet entraîné par le changement d'anion[6]. L'effet le changement de cation est même plutôt négligeable sur la solubilité d'un gaz [23].

Un autre phénomène relevé est que, pour tout anion de base, la solubilité d'un gaz dans un liquide ionique augmente avec la longueur de la chaîne alkyle substituant le cation. Cela peut provenir de l'arrangement des molécules de gaz dans le volume libre du liquide ionique [14]. En effet, plus la chaîne alkyle est longue, plus la gêne stérique va diminuer la force

d'interaction ionique entre le cation et l'anion. De ce fait, l'interaction entre le cation et le gaz est renforcée, entraînant une solubilité supérieure [24]. Dans un autre côté plus la longueur de la chaîne alkyle augmente plus la viscosité du liquide devient importante [20].

Il a été aussi trouvé que si la solubilité du CO<sub>2</sub> est importante dans les liquides ioniques, elle est bien limitée pour de fortes pressions partielles et de fortes concentrations de CO<sub>2</sub>.

De nouveaux liquides ioniques appelés les liquides ioniques à taches spécifique ont été proposés [25,26]. Le principe général de cette nouvelle génération des liquides ioniques est de greffer une fonction amine primaire sur un cation imidazolium afin de coupler l'absorption chimique et physique. Néanmoins, cette nouvelle génération des liquides présentent des viscosités élevées dues aux fortes interactions par liaison hydrogène entre la fonction amine – NH<sub>2</sub> et l'anion [27,28].

Le caractère sélectif des liquides ioniques a fait l'objet de construire des membranes liquides pour la séparation des gaz tels que le CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> [29,30], ces membranes sont construites à partir d'un polymère sur lequel un liquide est immobilisé. L'inconvénient majeur de ces membranes est l'évaporation de la phase liquide qui entraîne la dégradation de la membrane.

Pour fermer le cycle du CO<sub>2</sub>, il est important d'exposer brièvement l'étape du transport du CO<sub>2</sub> capté et les différentes façons de stockages proposées pour assurer son stockage au moins à 1000 ans.

## **II-6 Conditionnement et Transport du CO<sub>2</sub>**

Le transport du gaz carbonique vers le site de stockage peut se faire soit sous forme liquide dans des wagons, des camions, ou des bateaux citernes (par exemple les mêmes qui amènent le méthane liquéfié) soit par pipeline. L'objectif est d'amener le gaz carbonique sous pression en moyenne vers 110 bars en tête de puits d'injection. (Min 80, max 200). A cette valeur il faudra ajouter les pertes de charge en ligne.

## II-7 Le stockage géologique

Durée de ce stockage Après sa capture, le CO<sub>2</sub> doit être stocké pour des durées importantes, couvrant au minimum la période pendant laquelle le problème des émissions de CO<sub>2</sub> risque de demeurer critique [31].

Il faut se baser sur les rythmes naturels. Le cycle du carbone est régi par les échanges entre l'atmosphère et l'océan d'une part, la biosphère et l'atmosphère d'autre part. Les échanges avec la biosphère se font sur des échelles décennales, le cycle de l'océan s'étend sur plusieurs siècles.

Une stabilisation des teneurs en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère impose donc de le conserver, dans le sous-sol sur des durées compatibles avec le cycle océanique, c'est-à-dire au moins quelques siècles. Trois types de stockage géologique sont regardés [32] :

### 1-Stockage dans les gisements de gaz naturel et de pétrole

Sont les candidats les plus cités pour y séquestrer du CO<sub>2</sub>. L'injection de CO<sub>2</sub> dans des gisements pétroliers est déjà pratiquée, depuis des décennies (surtout au Texas) à des fins de récupération assistée. C'est une option attrayante pour les pétroliers qui espèrent pouvoir compenser les coûts économiques et énergétiques du stockage par la vente de pétrole supplémentaire [33].

### 2-Stockage dans des veines de charbon

Le méthane des veines de charbon non exploitées pourrait être extrait et remplacé par du CO<sub>2</sub>, la vente du méthane finançant le stockage du CO<sub>2</sub>. Réinjecter du gaz dans les pores du charbon est théoriquement possible si les couches ne se sont pas tassées après extraction. Des

pilotes expérimentaux testent cette solution, qui pourrait éventuellement être associée à la gazéification du charbon, si des méthodes probantes et sécurisées étaient développées.

### 3- Les aquifères salins

Ils sont géologiquement pour partie comparables aux gisements d'hydrocarbures, mais avec une capacité bien plus grande. Plusieurs mécanismes de piégeage semblent pouvoir y immobiliser le CO<sub>2</sub>, avec moins de risques de fuites que dans les bassins houillers ou certains champs pétrolifères criblés de puits et parfois victimes d'affaissements. Leur répartition homogène dans le monde diminuerait les besoins de transport du CO<sub>2</sub>, mais ils sont mal connus.

Le gaz carbonique doit être injecté à une profondeur suffisante dans le sous-sol afin d'atteindre les conditions de pression et de température qui déterminent son passage à l'état supercritique (plus de 31°C à 74 bars de pression). Dans cet état, le CO<sub>2</sub> est plus dense et occupe moins de volume. La profondeur nécessaire pour atteindre l'état supercritique dépend du gradient géothermique local, elle se situe entre 700 et 900 mètres

Les mines de charbon auraient une capacité de stockage de 40 Gt de CO<sub>2</sub>, c'est très peu. Les puits de pétrole et de gaz épuisés auraient une capacité de 920 Gt de CO<sub>2</sub>. La capacité des nappes aquifères fait l'objet de grandes incertitudes, entre 400 et 10.000 Gt de CO<sub>2</sub>, elles pourraient occuper la première place. Si on rappelle que les rejets annuels sont proches de 30 Milliards de tonnes et que ce chiffre va augmenter dans les dizaines d'années à venir [34].

La question majeure qui se pose est le comportement du gaz dans les roches, sa migration et surtout sa remontée potentielle. Il faut garantir que ce piégeage durera au moins 1 000 ans. Outre les études des sols, le cumul des connaissances acquises par l'exploration et extraction pétrolière et gazière de dizaines d'années, des suivis spécifiques sont en cours, sur les premières installations. Parmi celles-ci l'installation de Sleipner fait l'objet d'un suivi spécifique. Un million de tonnes de CO<sub>2</sub> par an sont injectés depuis 1996 dans un aquifère salin. Par analyse sismique, il est possible de suivre l'étalement du gaz dans les roches, qui répond exactement aux prévisions. Les géophysiciens n'ont pas observé de remontée du gaz.

Il s'agit là d'un point crucial qui devra être vérifié dans des expériences menées à beaucoup plus grande échelle.

Pour conclure ce chapitre, nous pouvons dire que la lutte contre les gaz à effet de serre passera par le captage du CO<sub>2</sub> dans les grandes unités émettrices de CO<sub>2</sub>. Dans cette optique, l'absorption chimique du CO<sub>2</sub> avec les différentes amines ont été amenée à proposer les liquides ioniques comme solvants alternatifs qui permettent d'augmenter la capacité d'absorption du CO<sub>2</sub> et de réduire la consommation énergétique au moment de la régénération du solvant. Le cycle du CO<sub>2</sub> n'est pas limité à la phase de capture, il devrait être suivi par l'étape du stockage qui nécessite des conditions de transport bien déterminées.

**Références bibliographiques:**

- [1]- A. Aroonwilas, A. Veawab ; Integration of CO<sub>2</sub> capture unit using single and blended- amines into supercritical coal-fired power plant : implication for emission and energy management, *Inter. J. Grenhouse gas . Control.* 2007, 1, pp: 143-150.
- [2]- P. M. M. Blauwhoff, G. F. Versteeg, P. M. Van Swaay; A study of the reaction between CO<sub>2</sub> and alkanolamine and economics, *Inter. J. Green gas. Contr,* 2007, 1, pp: 113-120.
- [3]- F. M. Guevana, M. E. Rebolledo-Libereros; Solu bility of CO<sub>2</sub> in aqueous mixture of DEA with MDEA and AMP, *Fluid.Phase.Equili.* 2000, 150, pp: 721-729.
- [4]- M. Jensen, M. Musich, J. Ruby, E. Steadman, J. Harju; Carbon separation and capture, Plains CO<sub>2</sub> reduction partnership, EERC-UND. 2005.
- [5]- O. Bolland, P. Mathieu; Comparison of two CO<sub>2</sub> removal option in combined cycle power plants, *Energ.Conver.Manag.* 1998, 39, 16-18, pp: 1653-1663.
- [6]- A. Kohl, R. Nielson; Gas purification, Gulf publishing company. 1997. Houston.
- [7]- G. Leonard, G. Heyen; Optimization of CO<sub>2</sub> capture process in amine solvents, *Recent progress in genie des procédés.* 2011, 101, pp: 123-189.
- [8]- F. Y. Jou, F. Otto, A. Mather; Vapor-liquid equilibria of carbone dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine and methyldiethanolamine, *Indus. Engin. Chem. Res.* 1994, 27, pp: 2693-2702.
- [9]- A. C. Yeh, H. Bai; Comparison of ammoniac and methanolamine to reduce CO<sub>2</sub> grenhouse gas emissions, *The Sience of total Environnment.* 1992, -62, p: 7.
- [10]- G. Hochgesand; Rectisol and purisol, *Ind. Eng. Chem.* 1970, 62, p: 7.
- [11]- J. M. Amann, C. Bouallou; Etude de procédé de capture du CO<sub>2</sub> dans les centrales thermiques, Thèse de Doctorat, Ecole des mines de Paris. Soutenue 12/ 2007, p : 24.
- [12]- C. Decapms, Cbouallou ; Etude de capture du CO<sub>2</sub> par absorption physique dans les systèmes de productions d'électricité basés sur la gazéification du charbon intégrée à un cycle combiné, Thèse de Doctorat, Ecole des mines de Paris. Soutenue 06/2004, p :27.
- [13]- B. Kolbe, J. Menzel ; Modelling phase equilibria and related physical properties of the morphysorb process, Presented at the 79th Annual GPA convention . 03/2000, Atlanta, Georgia.
- [14]- M. Gross, J. Menezl, O. Tondorf; Acid gas removal from natural and synthesis gas, PartII, *Inter. J. Hudroc. Engen.* 1988, 31, pp: 964-966.

- [15]- R. W. Bucklin, R. L. Schendel; Comparison of fluor solvent and Selexol processes, *Energ. Proc.* 1998, 31, pp: 30-34.
- [16]- D. Lal, F. Otto, A. Mather; Solubility of acid gases in mixed solvent, *Can. J. Chem. Energ.* 1998, 76, 5, pp: 964-966.
- [17]- C. Z. Kao, M. H. Li; Diffusion coefficients of aqueous N,N-diethylethanolamine, N,N-dimehylethanolamine, monoisopropanolamine, piperazine and sulfonate solutions, *J. Chim. Inst. Ener.* 2006, 37, 4, pp: 341-353.
- [18]- L. Q. Hua, Y. Shuo, T. J. Lin; A new complex absorbent for imposing propylene carbonate absorbent for carbon dioxide, *Indus. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, pp: 1779-17790.
- [19]- C. Mathonat, V. Mager, A. Mather, J. P. Grolier; Use of calorimetry for determining enthalpies and the solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous MEA solution, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 10, pp: 4136-4141.
- [20]- M. H. Ur-rahman, M. Siaj, F. Larachi; Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture-Development and progress, *Chem. Eng. Proc.* 2010, 49, pp: 313-322.
- [21]- J. Jacquemin, M. F. Costa Gomes, P. Husson, V. Mager ; Low pressure solubility of carbon dioxide in room temperature ionic liquids measured with quartz crystal microbalance, *Am. Chem. Soc.* 2004.
- [22]- J. Palgunadi, J. E. Kang, D. Q. Nguyen, J. H. Kim, B. K. Min, S. D. Lee, H. Skim ; Solubility of CO<sub>2</sub> in dialkylimidazolium dialkylphosphate ionic liquids, *Thermochim. Acta.* 2009.
- [23]- J. Jacquemin, P. Husson, V. Majer, M. F. CostaGomes; Influence of the cation on the solubility of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in ionic liquids based on the bis( trifluoromethylsulfonyl)imide anion, *Sc. Direc.* 2000.
- [24]- P. K. Kilaru, R. A. Condemari, P. Scovazzo; Correlation of low pressure carbon dioxide and hydrocarbon solubilities in imidazolium, phosphonium and ammonium- based room temperature ionic liquids, *Am. Chem. Soc.* 2004.
- [25]- E. Bates, R. Mayton, I. Ntai, J. Davis JR; CO<sub>2</sub> capture by a task specific ionic liquid, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 6, pp: 926-927.
- [26]-K. Gutowski, E. Maginn; Amine functionalized task specific ionic liquids: A mechanistic explanation for the dramatic increase in viscosity upon complexation with CO<sub>2</sub> from molecular simulation, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 130, 44, pp: 14690-14704.
- [27]- M. Soutullo, C. O. Dom, B. Wicker, C. Henderson, A. Stenson, J. Davis JR; Reversible CO<sub>2</sub> capture by inextpted plastic – resin, and gel- like ionic soft materials discoursed during the comb- click generation of TSIL library, *Chem. Mater.* 2007, 19, 15, pp: 3581- 3583.

[28]- G. Yu, S. Zhang, G. Zhou, X. Liu, X. Chen ; Structure, interaction and property of amino-functionalized imidazolium IIs by molecular dynamics simulation and ab initio calculation, *AICHE. J.* 2007, 53, 12, pp: 3210-3221.

[29]-R. Baker; Future directions of membranes gas separation technology, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 6, pp: 1339-1411.

[30]- R. Baker, K. Lokhandwala; Natural gas processing with membrane: an overview, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 7, pp: 2109- 2121.

[31]- H.Hogstol; L'njection of CO<sub>2</sub> into an aquifer for storage, *GAS CYCLING, Les Entretiens IFP.* 05/ 1998 .

[32]- L.Dubois, D. Thomas; Application du procédé de capture du CO<sub>2</sub> par absorption dans des solvants aminés au cas des fumées à plus hautes teneurs en CO<sub>2</sub>, *Récents. Progrès en Génie des Procédés.* 2011, 101, ISSN 1775-335X - ISBN 2-910239-75-6, Ed. SFGP, Paris, France.

[33]- P. M. M. Blauwhoff, G. F. Versteeg, W. P. M. Van Swaij; A study on the reaction between CO and alkanolamines in aqueous solutions, *Chem. Eng. Sci.* 1984, 2, 39, p: 207.

[34]- L. Dubois, D. Thomas; *Récents. Progrès .en Génie des Procédés.* 2009, 98, Comm. 314. Ecra (European Cement Research Academy GmbH), Technical Report TR-ECRA-106/2009 044/2007.

## Chapitre III : La corrosion dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub>

### III-1 Introduction

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer. Lorsque la détérioration irréversible d'un matériau a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de la corrosion.

La corrosion d'un matériau est donc la dégradation de celui-ci ou de ses propriétés mécaniques sous l'effet de l'environnement immédiat qui peut être le sol, l'atmosphère, l'eau ou d'autres fluides [1]. Le phénomène de la corrosion est généralement très complexe, vu le nombre important des facteurs intervenant dans ce processus électrochimique.

De manière générale, la corrosion est considérée comme une réaction spontanée d'échange d'électrons entre le métal et l'environnement. Dans les unités de séparations des gaz acides tels que le CO<sub>2</sub> par absorption chimiques à l'aide des solutions aqueuses des amines, la plus utilisée est la MEA Monoéthanolamine, les sections où la concentration en gaz acides est la plus forte et celles où la température est la plus élevée, sont les plus exposées à la corrosion.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adaptée, contraintes en fonction des applications...), sur la surface de matériau (revêtement, peinture...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion).

Dans ce chapitre, nous allons exposer le phénomène de corrosion, les facteurs de corrosion, la corrosion par le CO<sub>2</sub>, les inhibiteurs de corrosion la corrosion dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub> en post combustion, la corrosion due à la dégradation de la MEA dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub> en post combustion, et les liquides ioniques en tant qu'inhibiteurs de corrosion.

### III-2 Définitions de la corrosion

La corrosion est un phénomène naturel qui tend à faire retrouver les matériaux dans leur état oxydé par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif [2].

Ceci dit que la corrosion peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal / environnement. Il existe trois types de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion bactérienne.

Nous décrivons uniquement la corrosion électrochimique qui intervient de façon très majoritaire dans le domaine de capture du CO<sub>2</sub>.

Appelée aussi corrosion humide, elle se produit lorsqu'il y a hétérogénéité soit dans le métal ou l'alliage métallique soit dans le milieu. Il y a formation d'une pile avec passage d'un courant.

Par définition, un Anode est l'électrode où se produit la réaction d'oxydation (dissolution du métal), où le courant passe du métal vers la solution.

Cathode est l'électrode où se produit la réaction de réduction (déposition à la surface du métal), où le courant passe de la solution vers le métal.

Elles peuvent :

- prendre naissance simultanément en différents points dans un même métal ou d'un alliage
- être deux métaux ou alliages différents (corrosion galvanique).

Les réactions électrochimiques sont des réactions d'oxydoréduction avec transfert d'électrons.

Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions :

- Une réaction d'oxydation

$M \rightarrow M^{z+} + ze^-$  représente la réaction anodique, pôle (-), avec perte d'électrons(1)

- Une réaction de réduction

$Ox + ze^- \rightarrow Red$  représente la réaction cathodique, pôle (+), avec gain d'électrons (2)

Les deux réactions se produisent simultanément de sorte que le courant électrique total est en apparence nul : il existe néanmoins réellement. Il est nommé courant de corrosion.

Lorsqu'un métal de valence n est plongé dans un milieu conducteur des ions  $M^{n+}$  passent dans la solution tandis que dans le métal apparaissent des charges négatives. Le passage des ions  $M^{n+}$  est limité dans le temps car pour quitter le métal ces ions doivent vaincre la répulsion des ions qui sont déjà dans la solution et l'attraction des électrons en excès qui chargent

négativement le métal. Le potentiel pris par le métal par rapport à la solution tend donc vers une valeur stationnaire appelée potentiel d'électrode.

Le potentiel d'équilibre est un potentiel à courant nul. C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels. Il est caractéristique du métal et peut être calculé en utilisant la relation de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{(Ox)}{(Red)} \quad (3)$$

avec  $E_0$  est le potentiel standard

Le potentiel de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel à l'abandon est le potentiel que prend un métal ou un alliage métallique donné par rapport un électrolyte donné. Il est dépendant des conditions expérimentales et peut être mesurée par rapport à une électrode de référence.

Les électrodes de références sont des électrodes impolarisables. L'électrode de référence dont la tension est choisie égale à zéro à toute température est l'électrode à hydrogène mais cette électrode est longue à préparer et d'un emploi délicat. Celle qui est le plus utilisée est l'électrode au calomel saturé (E.C.S ou S.C.E en version anglo-saxonne).

De très nombreux paramètres tels que la composition, la structure cristallographique, la mise en œuvre des matériaux métalliques ont une influence sur les processus de corrosion.

### III-2-1 les facteurs de la corrosion

Plusieurs facteurs peuvent jouer un rôle dans le développement du phénomène de la corrosion, ils peuvent être classés en quatre groupes [3]: (voir **Tableau III- 1**)

**Tableau III-1** : Les principaux facteurs de la corrosion

<b>Facteurs du milieu corrosif</b>	<b>Facteurs métallurgiques</b>	<b>Conditions d'emploi</b>	<b>Facteurs dépendants du temps</b>
Concentration du réactif	Composition d'alliage	Etat de la surface	la vieillesse
Teneur en O <sub>2</sub>	Procédé d'élaboration	Forme des pièces	Tension mécanique
pH du milieu	Impuretés	Emploi d'inhibiteurs	Modification des revêtements protecteurs
Température	Traitement thermique	Procédé d'assemblage	
Pression	Traitement mécanique		

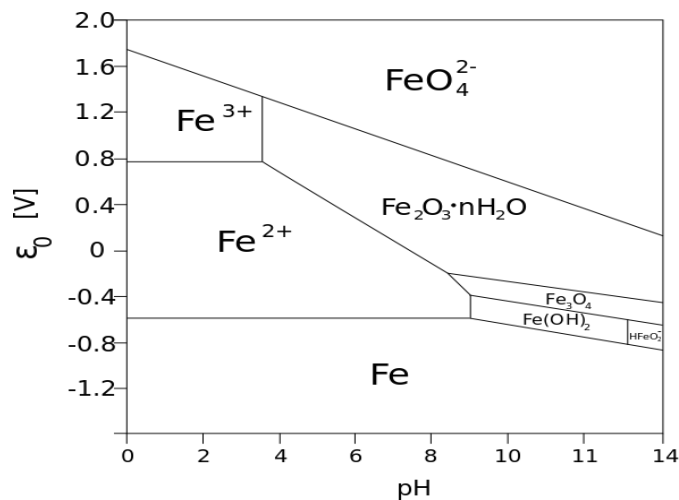
En général, la vitesse de la corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces paramètres. Il est connu que le pH et la température influents directement sur la corrosion.

### III-2-2 Effet de la température

Généralement une augmentation de la température conduit à une augmentation de la vitesse de la corrosion, car elle diminue le domaine de stabilité du matériau et accélère la cinétique de la réaction et le transport.

### III-2-3 Effet du pH

Il est à noter qu'une forte teneur en ion H<sup>+</sup> (milieu acide) dans le milieu augmente l'agressivité de ce dernier ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. En général la corrosion augmente avec la chute du pH (voir **Figure III-1**)



**Figure III-1** : Diagramme de Pourbaix pour le Fer

### III-2-4 Effet hydrodynamique

Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses des réactions en contrôlant le transport de la matière par l'établissement des couches limites de diffusion des espèces, appelés couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais aux laboratoires [4].

### III-3 la corrosion et protection

En général, la corrosion se manifeste sous plusieurs formes; uniforme, localisée, etc...les propriétés des matériaux sont alors altérées. La lutte contre la corrosion est généralement par l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.

#### III-3-1 Les inhibiteurs de corrosion

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante: un inhibiteur est " une substance qui en diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration "[5].

L'inhibition retarde des réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Il consiste dans l'utilisation des substances chimiques dite inhibiteurs de corrosion, qui, en les ajoutant en petites quantités à l'environnement corrosif, réduisent la vitesse de corrosion du métal par action sur le milieu ou sur la surface du métal [6].

Les inhibiteurs de corrosion assurent plusieurs fonctions essentielles que nous pouvons les citer comme suit :

-Un inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion du métal tout en conservant ses caractéristiques physico-chimiques. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.

-Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration [7].

- Un inhibiteur de corrosion doit être stable vis-à-vis des oxydants et compatible avec les normes de non toxicité.

-Avec les exigences environnementales, il est recommandé des produits verts qui ne sont pas nocif pour l'environnement, ces produits biodégradables.

-En fin un inhibiteur de corrosion doit être peu onéreux [1,6].

### III-3-2 Nature des molécules inhibitrices

#### III-3-2-1 Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganique pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'Azote, l'Oxygène, le Phosphore ou le Soufre. Les groupes fonctionnels usuels permettant leur fixation sur le métal sont :

- Le radical amine  $-NH_2$
- Le radical mercapto  $-SH$
- Le radical hydroxyl  $-OH$
- Le radical carboxyl  $-COOH$

#### III-3-2-2 Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité voire alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent le phénomène d'inhibition (anion ou cation). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anion de type  $XO_4^{-n}$  tels que les Chromates, Molybdates, Phosphate, Silicate... Les cations sont essentiellement  $Ca^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certain anions tels que l'hydroxyde OH. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va se restreignant, car la plus part des produits efficaces présentent un coté néfaste pour l'environnement.

#### III-3-3 Utilisations

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application:

-Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).

-L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.

-Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [8].

### **III-3-4 Mode d'action des inhibiteurs de corrosion**

Il n'existe pas de mode d'action unique pour les inhibiteurs de corrosion. Un même composé, peut avoir différents mécanismes d'action. Ces derniers sont imposés par le milieu corrosif et de la nature du métal à protéger.

Quel que soit le mécanisme par lequel l'inhibiteur de corrosion agit, il existe néanmoins un certain nombre de considérations qui sont valables pour tous les inhibiteurs de corrosion:

La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides et transfert de charges électroniques).

L'intervention de l'inhibiteur de corrosion dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réactions) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface du métal (au contact du métal) [8].

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur de corrosion comme :

L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif; c'est le cas des milieux acides.

Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxydes formés naturellement en milieu neutre ou alcalin.

La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur de corrosion avec une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme est également spécifique aux milieux alcalins ou neutres [9].

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :

Un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion); et un aspect morphologique (intervention de la molécule de l'inhibiteur de corrosion dans la structure inter faciale).

Il est clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction du pH des milieux. [7,10].

### **III-3-4 Les classes d'inhibiteurs**

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- Par domaines d'application (la formulation des produits : inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Par mécanisme réactionnel (les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et / ou formation d'un film).
- Par réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique : inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) [11, 6, 12].

#### **A- Domaine d'application**

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application, en milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieux acides sont employés, entre autre, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides d'acidification et de stimulation.

Dans ces milieux, la surface des métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde), elle peut être recouverte plus au moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé [13,14] selon la réaction :



## B- Mécanismes réactionnels (adsorption ou formation de film)

### B-1- Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées.

L'adsorption est le mode d'action des inhibiteurs organiques, elle résulte de l'existence des forces de Van Der Waals entre l'inhibiteur et le métal [15,9,12,4].

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de faibles liaisons) et la chimisorption. La 1<sup>ère</sup> appelée encore adsorption physique conserve l'identité des molécules adsorbées. Trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion de Van Der Waals et London.
- Les forces polaires, résultent de la présence d'un champ électrique.
- Les liaisons hydrogènes dues au groupement amines ou hydroxyle.

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre des liaisons importantes. Les électrons proviennent généralement des doublets non appariés des molécules inhibitrices tels que : O, N, P, S,...(tous ces atomes se distinguent par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est généralement un phénomène irréversible.

## B-2- Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

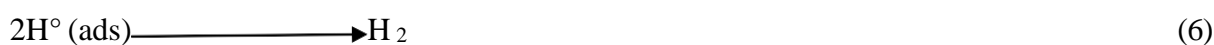
Cette forme d'inhibition, appelée inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interface ne sont pas uniquement adsorbés aux interfaces (Métal / oxyde) et (oxyde / électrolyte), mais sont également incorporés dans les couches barrières (formation de complexes). Les molécules inhibitrices d'interphase forment des réseaux homogènes, denses, de bonne stabilité et elles se caractérisent par une faible porosité [11, 9, 16, 17].

## C-Inhibiteurs anodiques

L'effet inhibiteur est déterminé par le tracé de courbes de polarisation de l'acier dans un milieu approprié. L'ajout dans le milieu d'un inhibiteur de corrosion anodique modifie la courbe de polarisation. Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour rassurer le film, la partie exposée sera corrodée en pique profonde. En matière de la corrosion localisée, la corrosion en piqûre est une forme particulière : l'attaque se limite à tous, très localisée et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

## D- Inhibiteur cathodique

En milieu acide, les ions H<sup>+</sup> sont réduits selon les réactions 5 et 6 ci-dessous :



Les électrons sont fournis par l'anode suite à la dissolution du métal (Réaction 7)



Les inhibiteurs cathodiques interfèrent avec les réactions (4) et (5), le cation de l'inhibiteur forme sur les cathodes locales un hydroxyde insoluble qui empêche l'accès de l'électrolyte aux sites cathodiques, les inhibiteurs cathodiques déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. Les inhibiteurs cathodiques, bloquent la corrosion en agissant sur la cathode.

La courbe de polarisation cathodique s'infléchit vers le bas, et le courant de corrosion est réduit [4, 18,19].

### **E- Inhibiteurs mixtes**

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique).

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante.

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [18,20].

Il est à noter que parmi les inhibiteurs les plus utilisés pour la protection de l'acier au carbone dans un milieu acide, matériau principal des colonnes d'absorption et de la séparation, nous pouvons citer : 1,2-bis (1, 2, 4-triazolyl)dodecane [21], CuCO<sub>3</sub> et NaVO<sub>3</sub>, ces deux derniers inhibiteurs, ont tendance à être abandonnés vue leur grande toxicité.

### **D- Inhibiteur de corrosion « verts » (Green corrosion inhibitor)**

Dans le but de développer des inhibiteurs de corrosion verts c à d qui ne causent pas de problèmes sévères pour la santé humaine ni pour l'environnement, S. Ghareba &al. [22] ont étudié l'effet inhibiteur de l'acide 12-aminododecanoïque (AA) sur la corrosion d'acier au

carbone dans une solution d'acide chlorhydrique saturée en CO<sub>2</sub>. Les résultats de cette étude montrent que (AA) est un inhibiteur mixte qui mène à un pouvoir inhibiteur au voisinage de  $98 \pm 0,1\%$ . Le mécanisme de l'inhibition se base sur la formation d'un assemblage de monocouches imposées par la chaîne hydrocarbonée (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>hydrophobe. Cet assemblage présente la particularité d'être spontané et réversible. L'énergie standard de Gibbs de l'absorption de l'(AA) sur la surface de l'acier au carbone a été calculée. La valeur trouvée est de l'ordre de 28Kj/mole.

Une étude a été menée par H. Baccour Akrouit [23] dans sa thèse qui vise la recherche d'inhibiteurs de corrosion non toxiques en milieu hydrique et alimentaire. Elle propose le sodium d'acide ascorbique comme inhibiteur de corrosion pour un acier ordinaire émergé dans une solution de HCl à pH 8

L'utilisation d'extrait de plantes comme inhibiteurs de corrosion est une thématique de recherche en développement comme en témoigne le nombre croissant des publications. Ces extraits naturels contiennent, en effet, de nombreuses familles de composés organiques naturels (Flavonoïdes, alcaloïdes, Tannus...) aisément disponibles, renouvelables et pouvant offrir des propriétés inhibitrices de la corrosion pour de nombreux alliages métalliques [24].

Des études aussi visent à intégrer les liquides ioniques en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone, vue le nombre important des qualités physiques et chimiques (voir chapitre I). Dans la littérature, plusieurs ressources considèrent que les LIs sont des liquides « verts », mais en réalité peu d'études qui ont été faites sur la toxicité des liquides ionique, ce qui nous permet de confirmer ou d'infirmer la non toxicité des liquides ioniques.

### **III-4 Corrosion particulière rencontrée dans les procédés de capture du CO<sub>2</sub>**

#### **III-4-1 Corrosion de l'acier au carbone par la solution aqueuse de monoéthanolamine MEA.**

Le procédé d'absorption chimique des gaz acides tels que le CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S des fumées utilisées dans l'industrie pétrolière [25,26] depuis des décennies [27-29]. Cependant plusieurs

recherches ont été explorées pour optimiser les amines afin d'obtenir une meilleure performance [30]. La corrosion touche principalement le stripper et le rebouilleur ce qui endommage les équipements utilisés pour la capture des gaz acides après plusieurs années et présente des pertes économiques pour l'industrie.

Une très grande variété de solvants chimiques sont utilisés outre que les solutions aqueuses d'alcanolamine, nous trouvons les carbonates de potassium  $K_2CO_3$ , MEA, mélange de la piperazine et la MEA. Un solvant à base de MEA est aussi très corrosif, notamment lorsque la concentration en amine est supérieure à 20 masse% et que le taux de charge en gaz acides est élevé. Le taux de charge représente le rapport entre la quantité de gaz acides dissous dans le solvant et le nombre de mole d'amine.

F. Gui et al. [31] ont étudié la corrosion de l'acier au carbone dans la MEA. Ils ont déduit que la chute du pH de la solution aqueuse de MEA en présence du CO<sub>2</sub> au voisinage de la neutralité et dans des cas à un pH acide selon le taux de charge en CO<sub>2</sub>, cause une activation de l'oxydation de l'acier et que dans la plupart des cas si la concentration en MEA augmente la vitesse de corrosion augmente aussi et que l'augmentation de la température fait changer la courbe de polarisation de l'acier au carbone de la région passive à la région active.

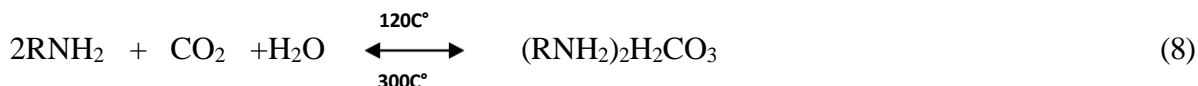
S. Alberto & al. ont étudié la cinétique d'absorption de CO<sub>2</sub> par des solutions de PZ/MDEA, La cinétique d'absorption de CO<sub>2</sub> par des mélanges de pipérazine (PZ) et de méthyl-diéthanolamine (MDEA) a été étudiée. Un modèle de connaissances prenant en compte les phénomènes de transfert de matière, l'équilibre gaz-liquide et la cinétique chimique a été développée sous COMSOL Multiphysics. Ce modèle a été validé par comparaison avec les résultats expérimentaux de Bishnoi et Rochelle [32] obtenus sur un film tombant en utilisant une solution 4M MDEA/0.6 PZ à 40°C et à faible taux de charge (0,0039-0,0056 mol CO<sub>2</sub>/mol of amine). Les limitations du modèle ont été identifiées à plus fort taux de charge (0,185-0,311 mol CO<sub>2</sub>/mol of amine). En effet, un mécanisme réactionnel plus complexe doit être considéré, intégrant notamment la réaction de formation du bicarbonate de pipérazine. De plus, la forte non idéalité de la solution requiert l'introduction des coefficients d'activité dans le terme source des équations de bilan matière. Enfin, le flux de CO<sub>2</sub> dépendant de l'hydrodynamique, les propriétés physico-chimiques de la phase liquide doivent être connues.

### III-4-2 La corrosion par les sels thermiquement stables des amines (HASS)

C'est la corrosion qui causé par la présence des sels thermiquement stables issus de la solution amine fréquemment utilisée dans le procédé de capture su CO<sub>2</sub>. La particularité de ses sels qu'ils sont très stables même à des températures élevées, ce sont les produits de réaction entre les solutions d'alcanolamines et les acides plus fort que le dioxyde de carbone. Ces acides sont usuellement ajoutés dans les unités d'absorption en présence des amines et qui réagissent avec les impuretés qui peuvent existé tels qu'O<sub>2</sub> ou le monoxyde de carbone CO ou le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>.

De leur nature, ses sels ne peuvent pas être régénérer sous les mêmes conditions de régénération utilisé lors de la récupération de la solution amine utilisée dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub> ce qui engendre une accumulation de ces sels sur la colonne d'absorption.

L'oxydation des amines par l'oxygène produit des sels d'amines thermiquement stables. Si la concentration de ces sels devient supérieure à 2%, la corrosion devient importante. En premier lieu, l'oxydation de l'amine produit l'acide formique, parce qu'il réagit avec l'amine pour donner un amide qui attaque l'acier au carbone et induit la vitesse de corrosion. A des fortes concentrations en CO<sub>2</sub> :

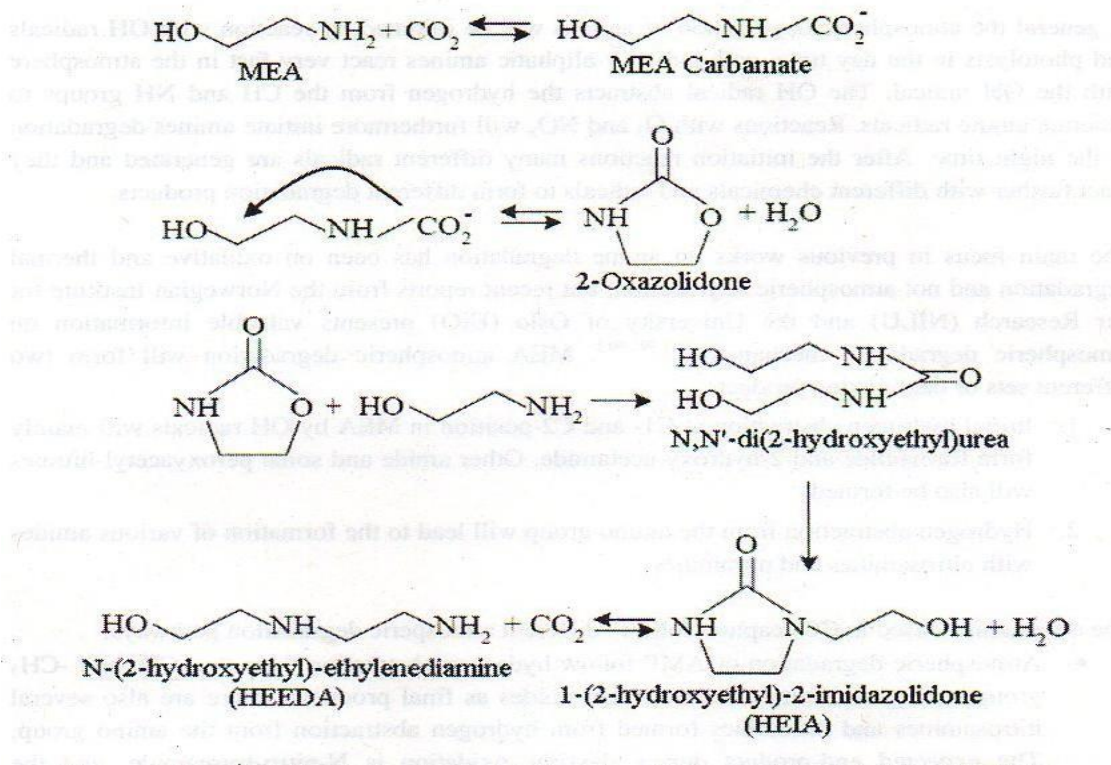


L'accumulation de ces sels ne réduit pas seulement la capacité d'absorption du CO<sub>2</sub> mais cause une augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone utilisé dans la conception de la colonne d'absorption [1,3]. L'augmentation de la corrosion peut conduire à l'augmentation de la présence des carbonates ferreux dans la solution ce qui provoque d'autres problèmes opérationnels dans la globalité du procédé tels que le problème de moussage et la formation des émulsions.

Il est à noter qu'on peut contribuer quatre facteurs principaux qui peuvent affecter considérablement la vitesse de la corrosion : la concentration des gaz acides, la température, la vitesse du fluide et les sels thermiquement stables.

L'efficacité inhibitrice de plusieurs inhibiteurs de corrosion dans le procédé de captures de CO<sub>2</sub> a été étudiée [33,34] montrant que la vitesse de corrosion diminue [35,36].

Parmi les autres problèmes liés à l'utilisation de la MEA, il est à noter la dégradation thermique de la MEA. La désorption de gaz se fait sous des températures élevées environ entre 105 et 130C° (unité de fabrication d'ammoniac), ces températures mènent à la rupture des liaisons chimiques des amines et accélère la vitesse de réaction entre le CO<sub>2</sub> et les produits de dégradation de la MEA. La dégradation de la MEA mène à la formation de HEIA et HEEDA et d'autres produits polymérisés. Les produits de dégradation thermiques de la MEA présente 30% des pertes enregistrés en solvant [37-39] (voir **Figure III- 2**).



**Figure III-2** Les réactions qui peuvent être mises en place dans la dégradation thermique de la MEA dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub>.

Les produits de dégradation thermiques de la MEA sont caractérisés comme substances qui n'ont aucun impact pas sur la corrosion.

En conclusion de ce chapitre, la corrosion est bien présente dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub> basé sur l'absorption chimique par les solutions aqueuses d'amine. La corrosion touche principalement les sections des colonnes qui sont exposées à des fortes températures et/ ou le taux de charges en CO<sub>2</sub> est élevé. La MEA l'amine de base doit être donc remplacée par d'autres solvants physiques qui offrent la même capacité d'absorption des gaz acides

surtout le CO<sub>2</sub> mais qui ne présentent pas des problèmes ni de corrosion, ni perte d'énergies, ni cout supplémentaire, ni perte par évaporation ou dégradation thermique.

## Références bibliographiques

- [1]-W. F. Wayarie, G. H. Sonald ; Green inhibitors- development and application for aqueous system, Schlumb. Nace. Inter. 2004.
- [2]- P. L. Veronique Nobel ; Etude du mécanisme d'action de monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de corrosion des armatures métalliques dans le béton, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI. Soutenue 02/2004, pp : 21-23.
- [3]- F. Khoukhi, M. Bounoughaz ; Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau- huile et gaz), Mémoire de Magister, Université Mohammed Bouguerra de Boumerdes. Soutenue 06/2008, p :22.
- [4]- P. Gartland ; Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines, Corr. Ocean. USA. 1998, 83, p : 83 .
- [5]- Nace glossary of corrosion terms, Material protection. 1965, 4, 1, pp : 79-80.
- [6]- J. M. Godinez Alvarez, J. L. Mora Mendoza, E. Rodriguez; Inhibition of ferrous metal corrosion by carboxylates, Institut de pétrole, Nace. Inter. Corr. 2004, p : 4412.
- [7]-Y. Wang, D. O. Northwood ; An investigation into polypyrrole coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells, J. Pow. Soc. 2004, 136, pp : 500-508.
- [8]- C. Fiaud ; Inhibiteur de corrosion, Université Pierre et Marie Curie, ENC, Technique de l'ingénieur, traité de corrosion- vieillissement. 2006, 1005, pp : 1-14.
- [9]- P. Bommersbach ; Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, INSA. 2005, 12, p : 15-24.
- [10]- W. P. Gomes, P. Vanmaekelbergh ; Impedance spectroscopy at semiconductor electrode, Rev and Devl, Electroch. Acta. 1996, 41, pp: 967-973.
- [11]- F. Mansfeld, N. W. Kendy, W. J. Lorenz; Corrosion inhibition in neutral aerated media, J. Electrochem. Soc. 1985, 132, 2, pp : 280-296.
- [12]- CEFRACOR ; Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, cinquième partie : protection et lutte contre la corrosion. 2011, 89-104.

- [13]- R. H. Hausler ; Corrosion inhibition in the presence of corrosion product layer, 6<sup>ème</sup> Symposium sur les inhibiteurs de corrosion. 1985, p : 41.
- [14]- I. Dabosi, C. Deslouis, M. Dupart, . Keddam ; Corrosion inhibition study of carbon steel in neutral chloride solution by impedance technic. J. Electrochem. Soc. 1983, 4, 130, p : 761.
- [15]- J. Buchweishaja, G. Hagen ; Adsorption isotherms for an amine based fatty acid corrosion inhibitor for carbon steel in CO<sub>2</sub> saturated solution, IOM. Commun. 1999, pp : 401-409.
- [16]- J. Lorbeer, W. L. Lorenz ; The finetic of iron dissolution and passivation in solution containing oxygen, Electrochim. Acta. 1980, 25, pp : 375-381.
- [17]- F. H. Kerman, I. Fehosi. E. Kalaman, I. Cserny, I. Kover ; The role of oxide layer formation during the corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media, Electrochim. Acta. 1988, 43, pp : 69-75.
- [18]- M. Bounoughaz ; Les inhibiteurs de corrosion, CRD/ SH/ Calcor. 05/1995, pp : 34-38.
- [19]- D. John, A. Sunderman, K. Sunderman ; Controlling corrosion current, INC in world pipelines. 08/ 2006, 6, 48, pp : 53-54.
- [20]- D. Landolt ; Traité des materiaux, Corrosion et chimie des surfaces des matériaux, Ed. Press. Polythec.Univ. 1993, pp : 188-200.
- [21]- Z. Ait chikh, D. Chebabe, A. Dermaj, N. Hajjiji, A. Srhiri, M.F. Montemor, M. G. S. Ferreira, A. C. Bastos ; Electrochemical and analytical study of corrosion inhibition on carbon steel in HCl medium by (1,2,4- triazolyl)dodecane ; Corrosion science.2005, 47, pp :447-459.
- [22]- S. Ghareba, S. Onanric; Interaction of 12-aminododecane and acid with a carbon steel surface ; Towards the devloppment of « green » corrosion inhibitors ; Corrosion science.2010, pp : 2104-2114.
- [23]- H. Baccour Akrouit ; Recherche d'inhibiteurs de corrosion non toxiques pour l'acier en milieu hydrique et alimentaire : Electrochimique et analytique, thèse de Docorat soutenue 2005, encadrée par F. Dalard et E. Triki, Cotutelle francotunisienne.
- [24]- M. Faustin ; Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu chlorydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissosperum laeve* (Apocynacées),

Thèse de Doctorat, encadrée par M. Traisnel. Soutenue le 18/ 01/ 2013, Université des Antilles et de la Guyane.

[25] M. S. Dupart, T. R. Bacon, D. J. Edwar ; Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants, Part 2, Histories show actual plant problems and their solutions, Hdro. Process. 1993, pp : 75-80.

[26]- G. Koch ; Corrosion cost preventive strategies in the united states, CC Technologies & NACE international. 2001.

[27]- A. L. Kohl, R. Nielson ; Gas purification, 5th ed, Gulf. Pub. 1997.

[28]- P. Pampin ; Amine units : results of survy on structural reliability, International Proceeding of international conference : corrosion and rafenery. 05/2000, pp : 18-19.

[29]- I. R. Soosaiprakasam, A. Veawab ; Corrosion and polarization behaviour of carbon steel in MEA based CO<sub>2</sub> capture process, Inter. J. Greenhouse gas and control. 2008, 2, pp : 553-562.

[30]- I. R. Soosaiprakasam, A. Veawab ; Corrosion inhibition performance of copper carbonate in MEA CO<sub>2</sub> capture unit, Energ. Process. 2009, 1, pp : 225-229.

[31]- F. Gui, N. Sridhar, R. Thodla, C. S. Brossia ; Corrosion of carbon steel in ethanolamine, CCT Technologue- AADNV Company, 5777 Frantz road. Dublin OH43013.

[32]- G. T. Rochelle, T. Gary; Amine scrubbing for CO<sub>2</sub> capture, Science. 2009, 325, 5948, pp: 1652-1654.

[33]- A. Veawab, P. Tontiwachwuthikul, C. Amit ; Investigation of low toxic corrosion inhibitors for CO<sub>2</sub> separation process using aqueous MEA solvent, Indus. Energ. Chem. Res. 2001, 40, 22, p: 4771-4777.

[34]- H. A. Braham, Y. Brahim, Y. Rozita, K. A. Mohamed ; Carbon steel corrosion behaviour of gas sweetening plants using DEA and MDEA, International proceeding gas conditioning Conference. 1982, conf n= 8203176, USA.

[35]- Y. Wang, D. Han, D. Li, Z. Kao ; Acomplx imidazoline corrosion inhibitor in hydrochloric acid solutions for refenery and petrochemical plant equipment, Petroleum. Science& Technology. 2009, 27, 16, pp: 1836-1844.

[36]- H. M. A. El-Sukkary, I. Aid, A. Deeb, M. Y. El-Awady, H. M. Ahmed, S. M. Shaban ; The preparation of characterization of some novel quaternary iminium salts based in Schiff-base as a corrosion inhibitor, *Petroleum. Science & Technology*, 2010, 28, 11, pp : 1158-1169.

[37]- A. Stephen ; Oxidative degradation mechanisms for amines in flue gas capture, *Energy. Procedia*. 2009, 1, pp: 771-778.

[38]- R. Bian, R. Richard, M. Curt; Degradation pathways for monoethanolamine in a CO<sub>2</sub> capture facility, *Energy & Fuels*. 2003, 17, pp: 1034-1039.

[39]- J. Davisa, G.Rochelle; Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions, *Energy Procedia*. 2009, 1, pp: 327-333.

[40]- C. Blanc, M. Rochelle, G. Demarais ; The part played by degradation product in the corrosion of gas sweetening plants using DEA and MDEA, presented at gas conditioning conference.1992.

## **Chapitre IV : les liquides ioniques en tant que inhibiteurs de corrosion dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub>**

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans cette thèse. Une description du matériau, d'électrolytes et des montages effectués ainsi que l'appareillage utilisés sont également donnés. Nous nous intéressons à l'étude de l'efficacité inhibitrice des trois liquides ioniques choisis dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub> utilisant la Monoethanolamine (MEA) afin d'explorer un nouveau domaine d'application de ces liquides ioniques. Les mesures électrochimiques ont été réalisées au laboratoire de génie des procédés de l'université LAVAL (Canada).

La structure moléculaire des liquides ioniques est capable de former des micelles et atténuer la tension interfaciale des milieux agressifs, ce qui conduit à protéger la surface du métal par phénomène d'adsorption. L'une des propriétés importante aussi qui caractérise les LI est que leur tension de vapeur est négligeable. Ces propriétés ont un effet bénéfique sur les surfaces exposées, ce qui laisse penser qu'ils peuvent alors jouer le rôle d'inhibiteurs de corrosion.

### **IV-1 : Electrodes et électrolytes**

#### **IV-1-1 : Electrodes**

##### **IV-1-1-1 : Caractérisation de l'électrode de travail**

L'électrode utilisée dans ce travail est fabriquée à partir d'un échantillon d'acier au carbone qui est 1020. Ce matériau largement utilisé dans l'industrie et spécialement dans la fabrication des colonnes d'absorptions et de séparation dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub> en postcombustion. Ces aciers peuvent être acquis facilement, car ils sont disponibles sur le marché, mais ils présentent habituellement des propriétés de faibles résistance à la corrosion surtout dans les sections ou le taux de charge en gaz acide et ou les températures sont élevées [1].

## Composition chimiques

L'acier retenu dans ce travail est un acier au carbone 1020 dont la composition chimique est représentée comme suit dans le tableau IV-1 correspondant à la norme AFNOR [2].

Pour notre échantillon d'acier le Fer n'est pas inclus dans cette composition car il constitue le reste (voir **Tableau IV-1**).

**Tableau IV-1** : Composition chimique de l'échantillon d'acier (en % massique).

Elément %	C	Si	Mn	P	S
<b>AC 1020</b>	0,16-0,22	0,15-0,35	0,40-0,70	0,035	0,035

A partir de la composition chimique de l'acier au carbone 1020 on distingue un taux non négligeable du carbone d'où le nom acier au carbone.

Les teneurs en éléments normaux d'élaboration Si, P et S sont relativement faibles.

L'acier au carbone 1020 est considéré comme un acier faiblement allié, conformément à la norme NFA02-005, une limite conventionnelle a été établie pour fixer la limite entre les aciers alliés et non alliés pour les éléments d'addition Si, Mn, Ni, Cr, V, Cu fixe les limites minimales pour lesquelles ces éléments sont considérés comme élément d'alliages

**Tableau IV-2** : Teneurs conventionnelles des éléments d'addition dans l'acier.

Elément	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Cu
<b>Teneur conventionnelle 3%</b>	0,5	1,6	0,3	0,4	0,08	0,5	0,4

### **IV-1-1-2 : Elaboration de l'électrode de travail**

L'échantillon d'acier au carbone utilisé est une électrode à disque tournant de surface 0.0786cm<sup>2</sup> et d'une densité de 7.863.

Un prétraitement qui consiste à un polissage de la surface de l'électrode de travail au papier abrasif en Carbure de Silicium de finesse en grains croissante (Grit 600-800-900-1200) sous jet d'eaux, un polissage suivi d'un dégraissage à l'acétone, puis un rinçage à l'eau distillée et en fin un séchage sous un flux d'air chaud.

### **IV-1-2 : Electrolyte**

#### **IV-1-2-1 : Essai sans inhibiteurs**

Le milieu corrosif utilisé est constitué par une solution aqueuse de la Monoethanolamine MEA achetée chez Sigma-Aldrich Canada, Ltd, de pureté 99.0% et de concentration de 10 % en masse et de l'eau dé ionisée (ultra purifiée). Tous les essais ont été effectués à température ambiante. Le pH de la solution a été mesuré par un pH mètre dont le pH de la solution au départ étant de 11,70.

Le N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> utilisés dans les essais n'ont pas subi de tests de purification préalables et ont été obtenus par Praxair Canada.Inc.

#### **IV-1-2-2 : Essais avec inhibiteurs**

Le but de ce présent travail est l'étude de l'efficacité inhibitrice de trois liquides ioniques type Dialkylimidazolium en présence de la solution aqueuse de MEA saturées en CO<sub>2</sub> afin d'établir leur domaine d'application dans le génie des procédés.

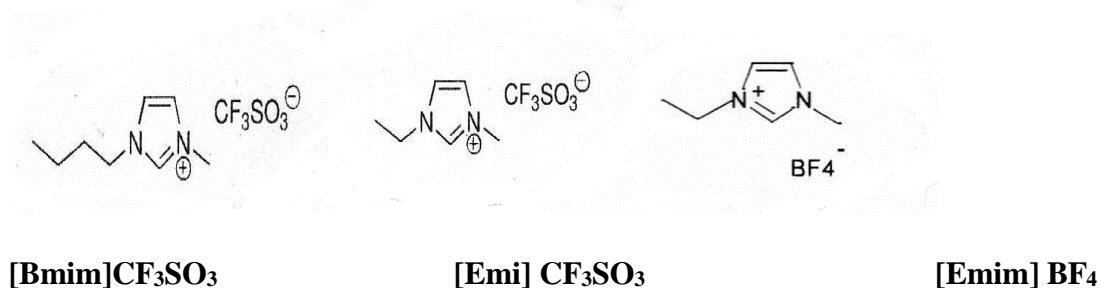
Nous avons utilisé comme liquides ioniques le 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumtrifluoromethanesulfonate, 1-Butyl-3-Methylimidazoliumtrifluoromethanesulfonate et 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumtetrafluoroborate (voir **Figure IV-1**) ceux-ci ont été choisis relativement pour leur faible coût et leur disponibilité dans le laboratoire ainsi que leur faible viscosité qui leur permet de se dissoudre dans la solution aqueuse de monoéthanolamine. Leur pureté est de 99% achetés chez Lolitech Inc. Le **tableau IV-3** présente quelques propriétés physiques et chimiques des LIs utilisés dans les essais comme inhibiteurs de corrosion.

Il est à noter que deux liquides ioniques possèdent le même cation, et deux autres possèdent le même anion. Le but est d'évaluer l'influence de l'anion et de la chaîne hydrocarbonée sur le pouvoir inhibiteur. Ces liquides ioniques présentent comme centres actifs l'Azote, le Fluor et l'Oxygène.

**Tableau IV-3** : Propriétés physiques et chimiques des liquides ioniques (LIs) utilisés comme inhibiteurs :

LIs	Acronyme	Formule	Masse molaire	Masse volumique (25°C <sup>0</sup> ) Kg/m <sup>3</sup> <sup>o</sup>
<b>1-Ethyl-3-Methylimidazoliumtetrafluoroborate</b>	[Emim]BF <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub>		1200
<b>1-Ethyl-3-Methylimidazoliumtrifluoromethanesulfonate</b>	[Emim]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>		/
<b>1-Butyl-3-Methylimidazoliumtrifluoromethanesulfonate</b>	[Bmim]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	288.29	1300

Dans le cadre de notre étude les trois liquides ioniques ont été utilisés à une concentration de 3% en masse.



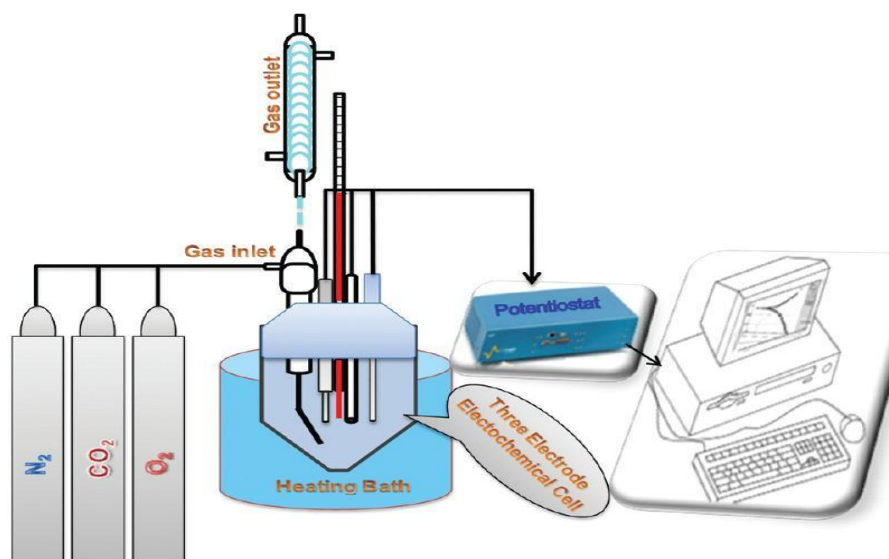
**Figure IV-1** Présentation des trois liquides ioniques utilisés.

## IV-2: Appareillage et procédure

### IV-2-1: Appareillage

Les tests sont réalisés à l'aide d'un montage électrochimique classique à trois électrodes, une cellule électrochimique de corrosion modèle K47. Les potentiels sont donnés par rapport à une électrode Ag/AgCl et au Calomel saturée comme électrodes de références, une contre électrode en platine et une électrode de travail, reliées à un ensemble potentiostat/galvanostat

modèle Bio-Logic VSP permettant l'affichage complet des caractéristiques mesurées, d'un électromètre différentiel jouant le rôle d'une interface entre le modèle 273 et l'électrode de référence. L'ensemble est piloté par un ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données et le traçage des courbes de polarisation (voir **Figure IV-2**).



**Figure IV- 2 :** Appareillage utilisé pour le traçage des courbes de polarisation.

#### IV-2-2 : Procédure

L'électrode de travail rotatif est plongée dans la solution aqueuse de MEA et tourne d'une vitesse de 500 tour/min, nous faisons passer du CO<sub>2</sub> dans la solution avant le lancement de la polarisation à environ 30 minutes afin de saturer la solution avec un taux de charge en CO<sub>2</sub>  $\alpha = 0,4$  mole de CO<sub>2</sub> par mole de MEA, suivi d'une réduction à un potentiel cathodique à -1,00 V pour éliminer au préalable toute couche d'oxyde qui se forme immédiatement après le contact Métal/ Electrolyte. Le passage du gaz dure jusqu' à la fin de l'expérience.

Pour vérifier l'absorption du CO<sub>2</sub> dans la solution aqueuse de MEA, un simple titrage a été fait à l'aide d'une solution d'acide Chloridrique (1M) en utilisant le méthylorange comme indicateur coloré.

Avant de lancer la polarisation, nous suivons tout d'abord le potentiel au circuit ouvert (abandon) jusqu' à la stabilisation avec le temps.

La surface de l'acier est constituée d'une multitude de micro piles, elles même constituées de zones anodiques où les électrons sont libérés et des zones cathodiques où les électrons sont consommés.

Le suivi temporel du potentiel de l'abandon a un double objectif, il permet d'avoir une première idée sur le comportement de la surface du métal en contact avec le milieu corrosif et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire indispensable pour le tracé potentiodynamique.

Le balayage a été effectué de  $\pm 0,250$  V, et la durée de la polarisation est une heure de temps avec une vitesse de balayage  $= 0,166$  m V/S.

La répartition des charges électriques sur la surface du métal plongée dans un électrolyte, crée une différence de potentiel (DDP) entre la surface du métal et la solution. Le potentiel de corrosion du métal est mesuré par rapport à une électrode de référence qui a un potentiel stable et invariable ; elle représente le potentiel résultant de l'interaction d'un ou de plusieurs systèmes électrochimiques.  $E=f(t)$

#### **IV-2-2-1 : Résistance de polarisation linéaire**

La technique de résistance de polarisation linéaire a été utilisée pour tracer les courbes courant- tension qui permettent d'estimer par la suite la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation d'un film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de tension appliquée [3].

#### **IV-2-2-2 : Paramètres des essais électrochimiques**

Les paramètres fixés pour les essais électrochimiques sont représentés dans le **Tableau IV 4**.

**Tableau IV-4** Les paramètres des essais électrochimiques

Méthodes utilisées	Paramètres fixés	Valeurs
<b>Mesure du potentiel à l'abondant E<sub>corr</sub></b>	Courant imposé	I=0 Circuit ouvert
	Poids équivalent de l'acier	28 g
	Densité de l'acier	7,8 g/cm <sup>3</sup>
	Temps d'immersion	4500 secondes
	T <sup>0</sup> de la solution	25 C <sup>0</sup>
<b>Technique de la résistance de polarisation</b>	Vitesse de balayage	0.166 mV/S
	Potentiel initial	-0,250 V
	Potentiel final	+0,250 V
	Vitesse de balayage	0,166 m V/S

L'extrapolation de Tafel a été utilisée pour estimer la densité de courant qui sera ensuite converti en vitesse de corrosion (*CR*) en utilisant l'expression suivante :

$$CR = \frac{k I_{corr} E_w}{\rho \cdot A} \quad (1)$$

Où la vitesse est mesurée en milli pouce (inch per year) par an (mp/y),  $E_w$  est le poids équivalent de l'échantillon utilisé,  $A$  est la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte en cm<sup>2</sup> et  $\rho$  la masse volumique de l'échantillon en g/cm<sup>3</sup> et  $k = 1,288 \cdot 10^5$ .

Les valeurs des vitesses de corrosion présentées dans ce travail, présentent des valeurs moyennes de trois essais pour chaque composition avec une marge d'erreur qui ne dépasse pas les 5 %

## IV-3 : Résultats et discussion

### IV-3-1 : Etude en absence d'inhibiteurs

Les mesures du pH ont été effectuées tout au long des expériences pour pouvoir déterminer l'influence de l'inhibiteur sur la vitesse de la corrosion de l'acier au carbone à différents pH et à différentes conditions. (voir **Tableau IV-5**)

**Tableau IV-5** : Les valeurs de vitesses de corrosion de l'acier au carbone et des pH de la solution à différentes conditions.

Type de gaz utilisé	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>
CRmp/y	0.67	0.62	82.59	113.237
pH	11.65	11.62	8.11	7.89

Les résultats présentés dans le tableau ci-dessus montrent que les vitesses de corrosion de l'acier au carbone changent avec la variation des paramètres du milieu [4].

Le pouvoir corrosif de la solution aqueuse de la MEA s'accroît en présence du CO<sub>2</sub> et augmente de plus en plus en présence d'O<sub>2</sub>, accompagnée d'une baisse de pH, ce qui est normale vu que le CO<sub>2</sub> est un gaz acide selon la réaction (3).

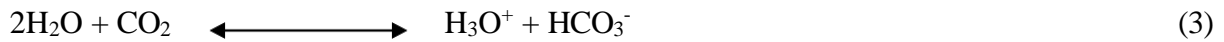
Amonvadee Weavab et al [5] ont pu expliquer les différentes réactions mises en jeu à l'interface entre l'acier au carbone et la solution aqueuse de MEA saturée en CO<sub>2</sub> en se basant sur des résultats donnés dans la littérature.

Ils considèrent que les réactions chimiques mises en jeu dans la solution dues à l'absorption du CO<sub>2</sub> (réaction (2)-(6)), et que les éventuelles réactions électrochimiques dues à la corrosion sont expliquées par les réactions (7)-(10), et que les réactions chimiques possibles dues à la formation des produits de corrosion sont les réactions (11) et (12) [6].

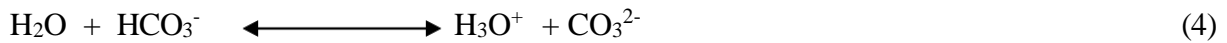
-La dissociation d'eau :



-Hydrolyse du CO<sub>2</sub>:



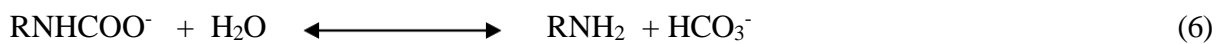
-Dissociation de l'ion Bicarbonate:



-Dissociation de l'amine protonée :



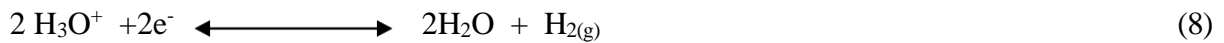
-Réversibilité des carbonates :



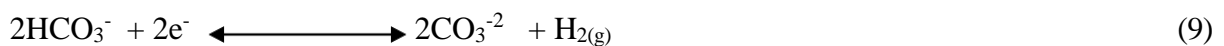
-Oxydation du Fer :



-Réduction de l'ion hydronium :



-Réduction de l'ion Bicarbonate :



-Réduction de l'eau non dissociée :



-Formation de l'hydroxyde Ferreux :



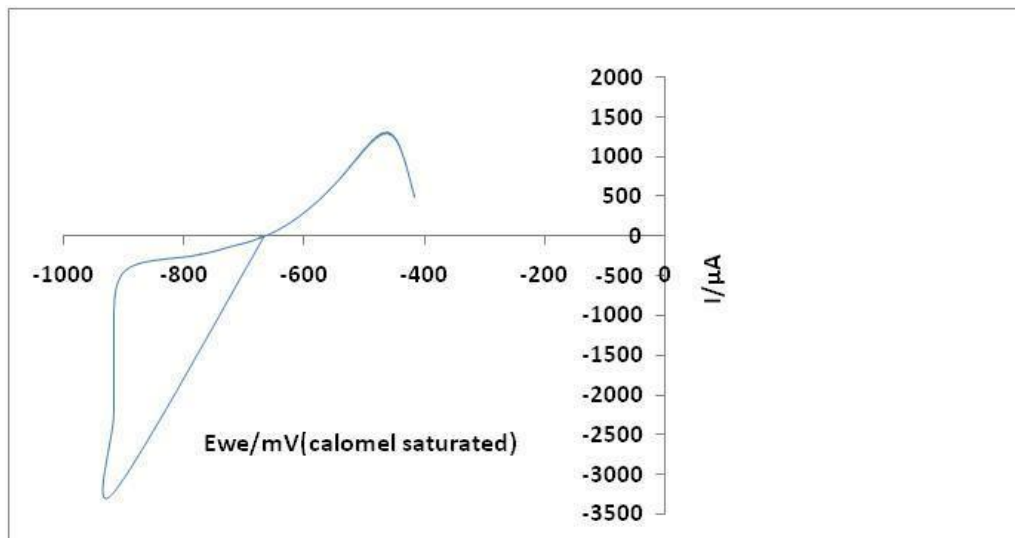
-Formation des Carbonates de Fer :



Avec : H<sub>2</sub>O : molécule d'eau, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> : ion Bicarbonate, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> : ion Carbonate, RNH<sub>2</sub> : Alcanolamine primaire, RNH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> : Zwitterion, RNHCOO<sup>-</sup> : ion Carbamate, Fe : Fer, Fe<sup>+2</sup> : ion Ferreux, H<sub>2</sub> : Hydrogène, Fe(OH)<sub>2</sub> : Hydroxyde Ferreux et FeCO<sub>3</sub> Carbonate de Fer.

Essentiellement, la corrosion est due aux différentes réactions électrochimiques qui englobent les réactions anodiques et cathodiques.

Les premières réactions de corrosion possibles sont les réactions (7), (9) et (10).

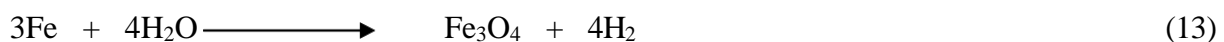


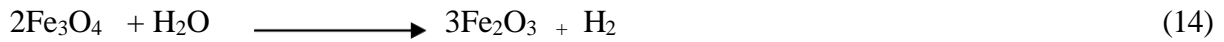
**Figure IV-3** : Courbe de polarisation de l'acier au carbone 1020 dans la solution aqueuse de MEA/CO<sub>2</sub>.

Le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}} = -0.686\text{V}$  avec un  $\text{pH} = 8.11$ , d'après le diagramme de Pourbaix du Fer cela correspond à la formation du FeCO<sub>3</sub> qui est thermiquement stable sous ces conditions. De ce fait les produits primaires de la corrosion sont dus à la réaction (12) et non à la réaction (11).

Nous constatons aussi d'après la **figure IV-3** que le potentiel atteint la région passive. Nous pouvons expliquer ce phénomène par la formation de deux possibles films protecteurs sur la surface du métal. Au-delà de  $E_{\text{corr}} = -0.533\text{V}$  et d'après le diagramme de Pourbaix, le film protecteur n'est que la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui se forme sur la surface corrodée du métal, et qui peut se dégrader petit à petit en Hématite  $\sigma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dans la région où le potentiel augmente à  $-0,400\text{V}$ .

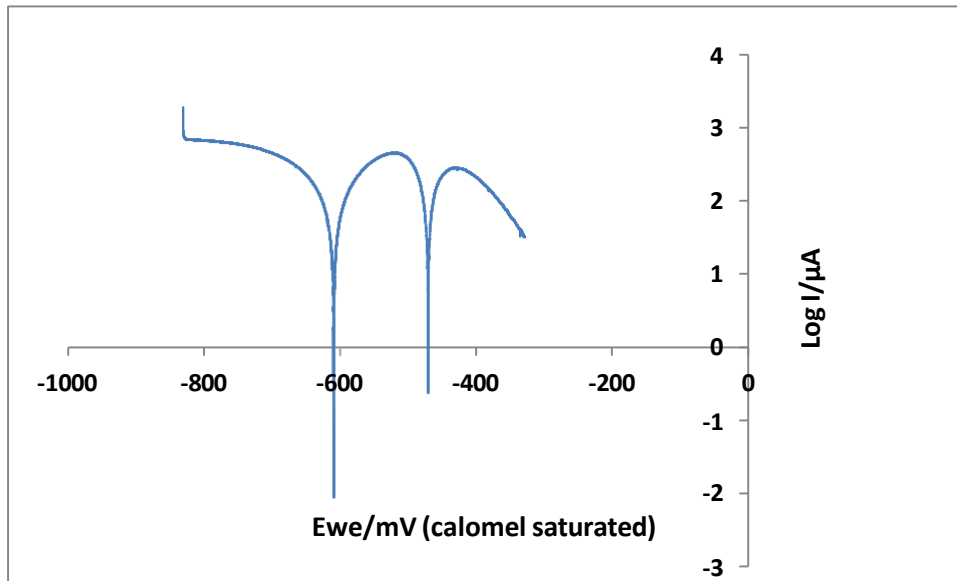
Les réactions de formation des films protecteurs peuvent être écrites comme suit [7] :





- **En présence d'oxygène**

De plus, la présence d'O<sub>2</sub> dans la solution influe sur la corrosion de l'acier au carbone. **La figure IV-4** montre que le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}} = -0,661\text{V}$  augmente et par conséquent la vitesse de corrosion augmente aussi (voir **Tableau IV-5**).



**Figure IV- 4** Courbe de polarisation de l'acier au carbone 1020 dans la solution aqueuse de MEA/CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>.

L'augmentation de la vitesse de corrosion peut être expliquée par la dissolution d'O<sub>2</sub> dans la solution et par conséquent induire la réaction en donnant des électrons (réaction 15) ce qui accélère l'oxydation du Fer.



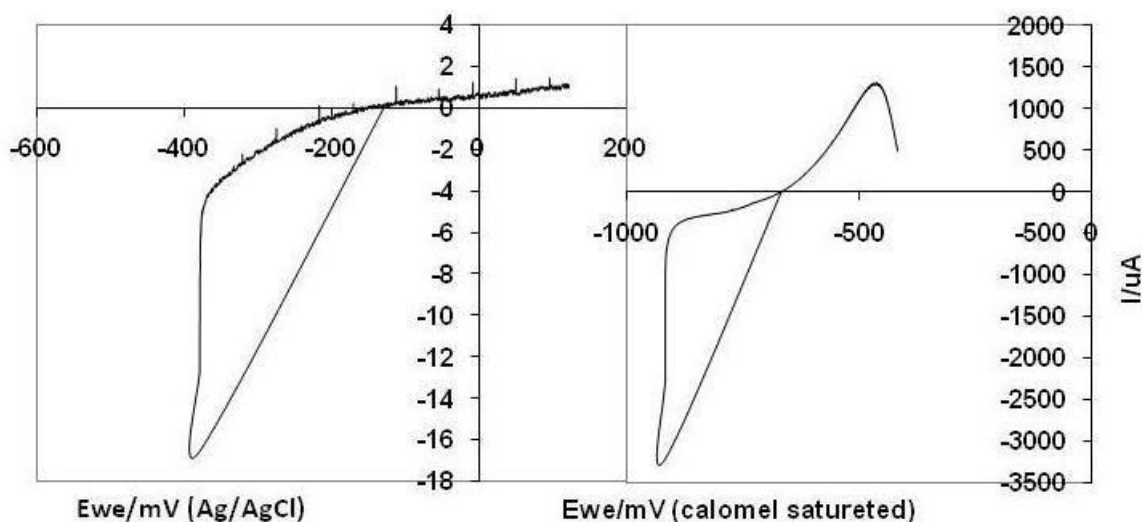
### I-3-2 : Etude en présence d'inhibiteurs

Les résultats obtenus pour les trois liquides ioniques considérés comme inhibiteurs de corrosion sont regroupés dans le **Tableau IV-6**.

**Tableau IV-6** les vitesses de corrosion mesurées pour l'acier au carbone 1020 dans la solution aqueuse de MEA/ CO<sub>2</sub> en présence des trois inhibiteurs à 3% par masse.

LIs	[Emim]BF <sub>4</sub>	[Bmim]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	[Emim]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>
CR mpy	0,2959	104,93	92,536

D'après le **tableau IV-6**, nous constatons que [Emim]BF<sub>4</sub> donne le meilleur résultat avec une vitesse de corrosion CR=0,2959 mpy, et à partir de **la figure IV-5**, nous présentons l'effet de l'[Emim]BF<sub>4</sub> en tant qu'inhibiteur de corrosion pour notre acier au carbone. Il est clair que l'[Emim]BF<sub>4</sub> a un effet considérable sur la vitesse de corrosion.



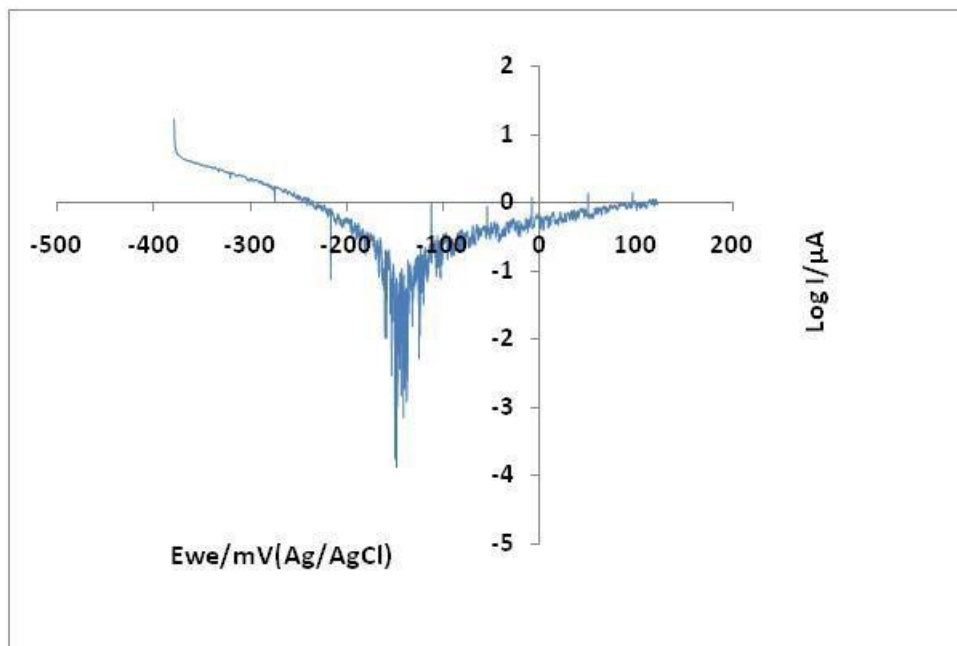
**Figure IV- 5** Courbes de polarisation de l'acier au carbone 1020 dans la solution aqueuse de MEA/CO<sub>2</sub> avec (à gauche) et sans [Emim]BF<sub>4</sub> en tant qu'inhibiteur (à droite).

La présence de cet inhibiteur dans la solution aqueuse de MEA saturée en CO<sub>2</sub> décroît la densité de courant jusqu'à une valeur de  $I_{corr} = 0.429 \mu A$  montrant une bonne efficacité inhibitrice. Muhammad Hasib-ur-Rahman a constaté le même effet pour un acier au carbone 1020 immergé dans une solution de MEA + [Emim]BF<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> avec CR=0,61 mpy [7].

Les carbonate de cuivre, CuCO<sub>3</sub> a une capacité de réduire la vitesse de corrosion de l'acier au carbone au dessous de 0,22mpy [8] et avec un pouvoir inhibiteur qui dépasse les 80%, cependant le CuCO<sub>3</sub> est réduit par dégradation [9]

Nous pouvons déduire que cette baisse de vitesse de corrosion est due essentiellement à la formation d'une couche protectrice par le liquide ionique sur la surface du métal qui bloque les sites actifs contre toute oxydation.

D après la **figure IV- 6**, nous pouvons dire que l'[Emim]BF<sub>4</sub> a un comportement anodique, c à d que le potentiel tend vers des valeurs plus positif donc il s anoblit.



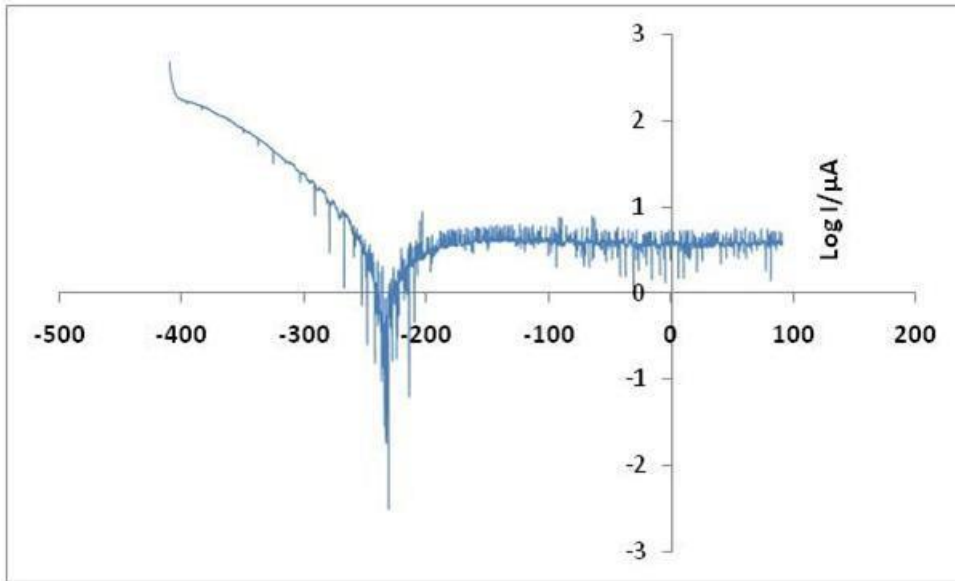
**Figure IV-6** Courbe de polarisation pour l'acier au carbone 1020 immergé dans la solution aqueuse de MEA/CO<sub>2</sub> + [Emim]BF<sub>4</sub> comme inhibiteur de corrosion :  $\text{Log } I = f(E_{we})$ .

L'[Emim]BF<sub>4</sub> a un effet inhibiteur sur la MEACOO<sup>-</sup> (sel thermiquement stable et cause principale de la corrosion) qui peut être attribuée à l'adsorption de l'anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> sur la surface du métal par des interactions complexes avec les sites chargés positivement sur la surface du métal ce qui bloque l'accès de la MEACOO<sup>-</sup> de se déposer sur la surface et par conséquent résister à la corrosion locale.

$$\text{Le pouvoir inhibiteur } (EI) = \frac{CR_{corr} - CR_{inh}}{CR_{corr}} \times 100 \quad (16)$$

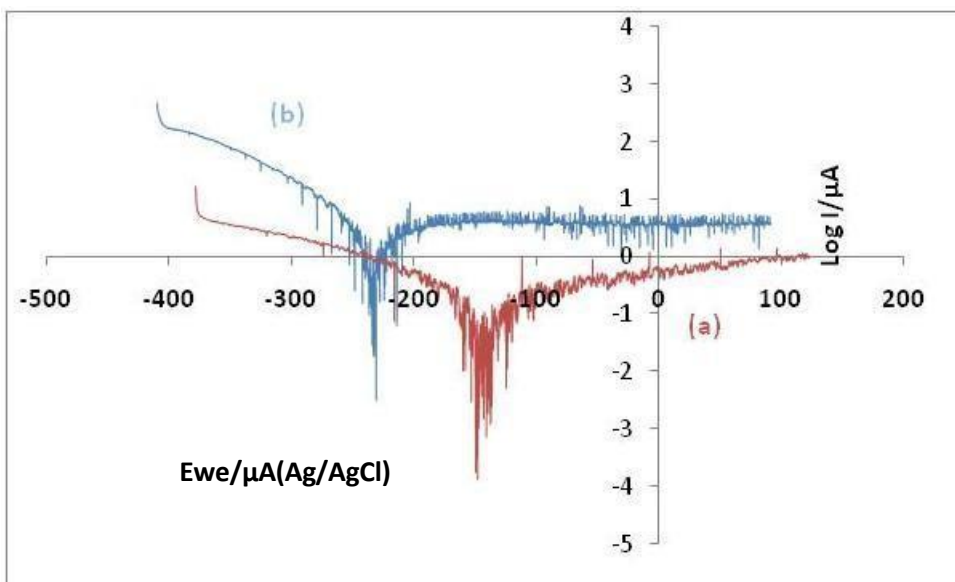
- **En présence d oxygène**

La présence d'oxygène dans la solution entraîne une légère augmentation de la vitesse de corrosion comme c'est mentionné dans la **Figure IV-7**. La valeur de la densité du courant  $I = 0.976 \mu\text{A}$  et avec une vitesse de corrosion  $CR = 2,6451 \text{ mpy}$ .



**Figure IV-7** Courbe de polarisation pour l'acier au carbone 1020 immergé dans la solution aqueuse de MEA/CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + [Emim]BF<sub>4</sub> comme inhibiteur de corrosion :  $\text{Log} I = f(E_{we})$ .

La figure IV-8, montre le déplacement du potentiel de corrosion l'électrode de travail dans le cas de MEA/CO<sub>2</sub> avec inhibiteur et MEA/CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> avec inhibiteur.



**Figure IV-8** Courbes de polarisation pour l'acier au carbone dans la solution aqueuse de MEA/CO<sub>2</sub> + [Emim]BF<sub>4</sub> (a) et MEA/CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> + [Emim]BF<sub>4</sub> (b)

### **IV-3-3 : Observation morphologique de la surface de l'acier au carbone et analyse**

Afin de comprendre les différentes interactions possibles entre l'inhibiteur [Emim]BF<sub>4</sub> et la surface de l'acier pour justifier son pouvoir inhibiteur, nous avons fait deux analyses successives de la surface de l'acier au carbone au niveau du laboratoire de Chimie de surface de l'université Laval (Canada), qui consiste en la AFM (Atomic Force Microscopy) et XPX : Xray Photoelectron Spectroscopy).

#### **IV-3-3-1 : Observations par l'AFM**

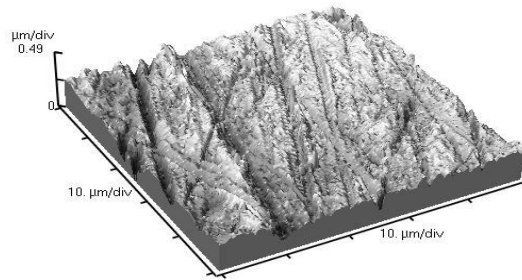
L'AFM est une méthode permettant l'observation et l'analyse des atomes et des structures atomiques superficielles. Il s'agit d'une analyse détaillée de la morphologie de la surface de l'échantillon. Le principe de cette technique consiste à balayer une surface à une distance de quelques Å (Angstrom), à l'aide d'une pointe très fine et sensible aux propriétés de la surface (magnétisme, force électrostatique, de Van Der Waals...).

Cette technique permet en outre d'estimer la rugosité des surfaces, qui interviennent dans les valeurs de résistances de contact plaque bipolaires/GDL. Celle-ci peut être considérée par la hauteur moyenne des irrégularités sur une surface plane. Un critère de rugosité couramment utilisée est un critère statistique appelé ms représentant l'écart quadratique moyen du profil.

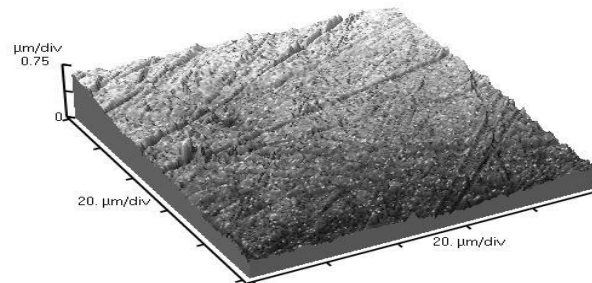
Dans le but d'observer les changements morphologiques sur la surface du métal avant et après la polarisation, Atomic Force Microscopy (AFM, Pico 2500) a été utilisée pour observer la surface de notre échantillon en mode Tapping, où la pointe vibre au-dessus de l'échantillon venant au contact de celui-ci de manière intermédiaire. La surface scannée est de 20µm .20µm.

Les figures IV-9 et IV-10 montrent l'image par AFM de l'acier au carbone avant et après la polarisation, immergé dans une solution aqueuse de MEA saturée en CO<sub>2</sub> et en présence de 3% par masse de l'inhibiteur de corrosion [Emim] BF<sub>4</sub>. Nous constatons qu'il y a une augmentation de la surface rugueuse du métal de 0.49µm/div à 0.75 µm/div, cette

augmentation peut être expliquée par la formation d'une couche protectrice sur la surface du métal.



**Figure IV-9** Analyse par AFM Avant polarisation



**Figure IV-10** Analyse par AFM après polarisation.

### IV-3-3-2:X-ray photoelectron Spectroscopy

Le principe est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un échantillon sous l'impact d'un faisceau de photons X d'énergie  $h\nu$ . Tout électron de cœur ou

de valence ayant une énergie de liaison  $< h\nu$  peut être éjecté. Cette énergie est alors accessible par la simple relation de conservation de l'énergie:

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}} \quad (17)$$

Un spectre d'énergie de liaison des niveaux de coeur est caractéristique d'un atome dans un composé donné, ce qui permet son identification.

Tous les électrons peuvent être détectés à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. La limite de la détection est de l'ordre de 0,2% atomique pour un échantillon homogène. La profondeur d'analyse est limitée par le libre parcours moyen des électrons dans la matière. Le signal enregistré est donc représentative de la composition des premières couches atomiques (2-10nm).

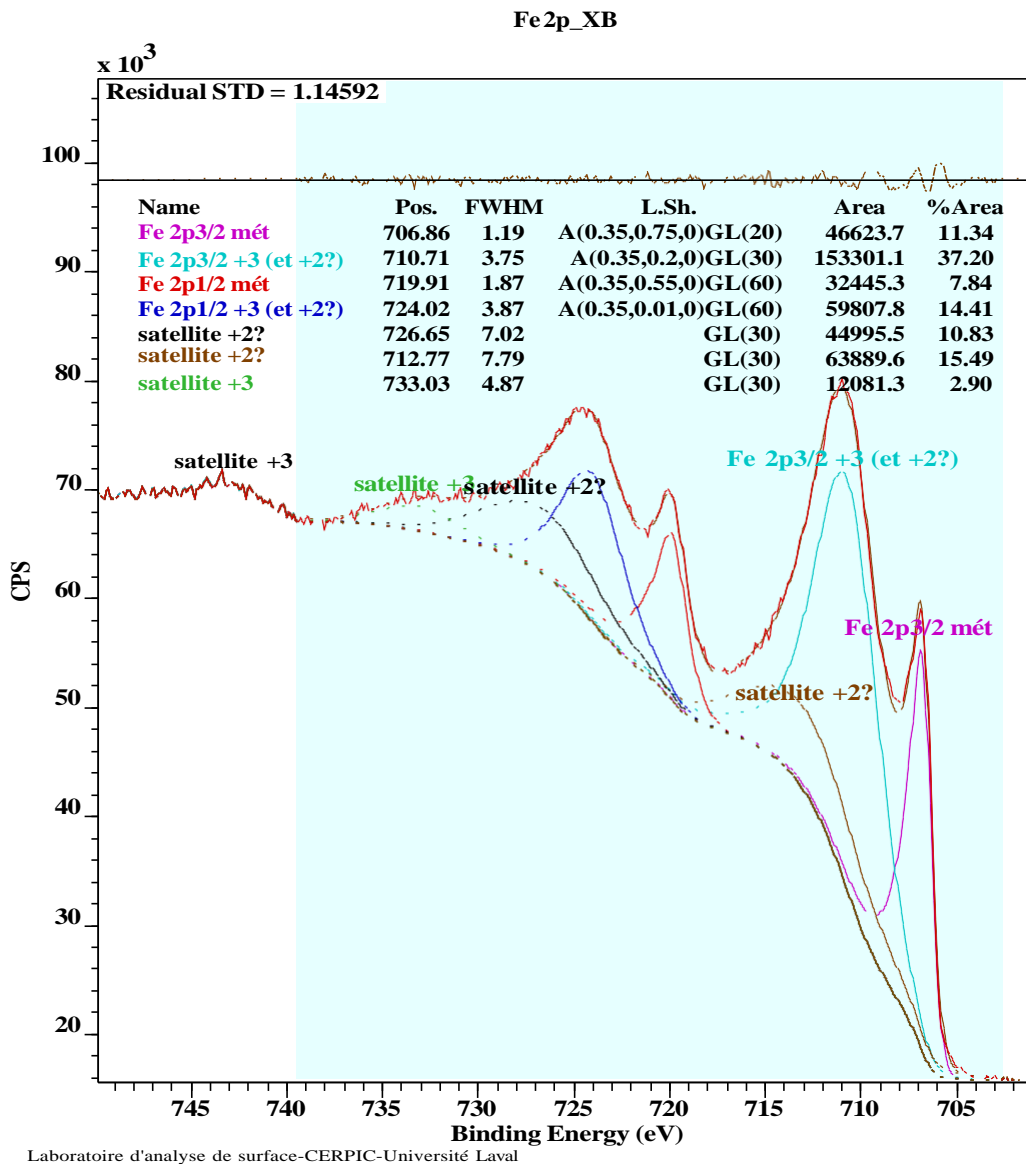
Les énergies de liaisons des niveaux de cœur sont sensibles à l'environnement électronique de l'atome. Ce phénomène appelé déplacement chimique, se traduit par des variations d'énergie de liaison. Les informations accessibles à partir de ce déplacement chimique concernent les états électroniques, la nature des liaisons chimiques, la variation des énergies d'oxydation.

En fonction de l'élément et de l'état chimique, le déplacement chimique peut aller de quelques dixièmes d'eV à quelque eV. La mise en évidence de ces différents états chimiques nécessite une décomposition du spectre observé.

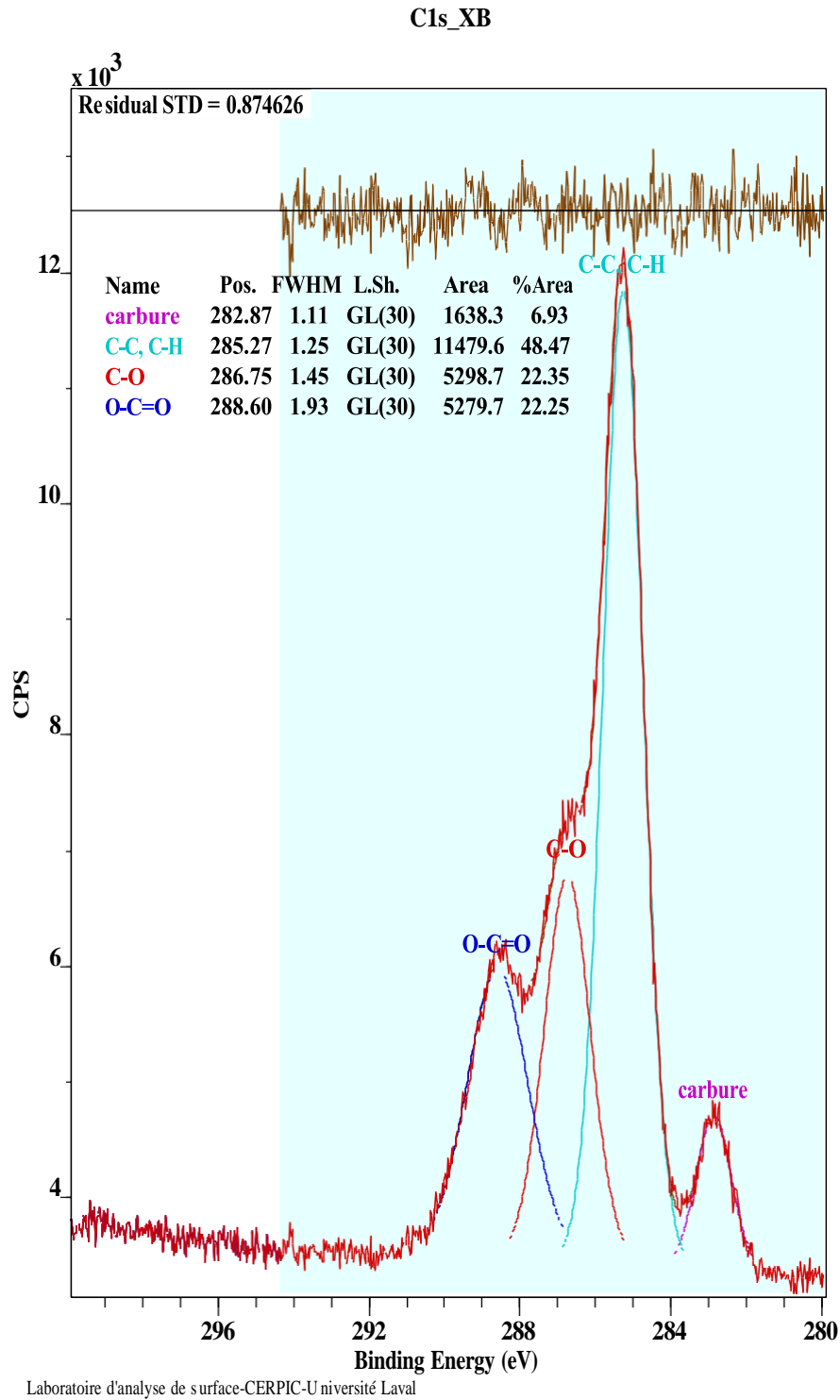
La spectroscopie de photoélectrons X a été utilisée pour analyser notre échantillon dont les conditions sont les suivantes:

- Tous les spectres ont été enregistrés avec la source Al monochromatique à une puissance de 300 watts.
- La surface n'est pas électriquement isolante donc il n'est pas nécessaire d'utiliser le canon de neutralisation ; En conséquence, les énergies de liaison lues sont les énergies de liaison vraies.
- Un spectre de survol est enregistré à haute sensibilité pour la détection des éléments et le calcul de leur concentration apparente ; les concentrations sont qualifiées d'apparentes car elles sont calculées sous l'hypothèse que le volume analysé (approximativement 800 microns x 400 microns x 5 nanomètres) est homogène en composition, que ce soit latéralement ou en profondeur.

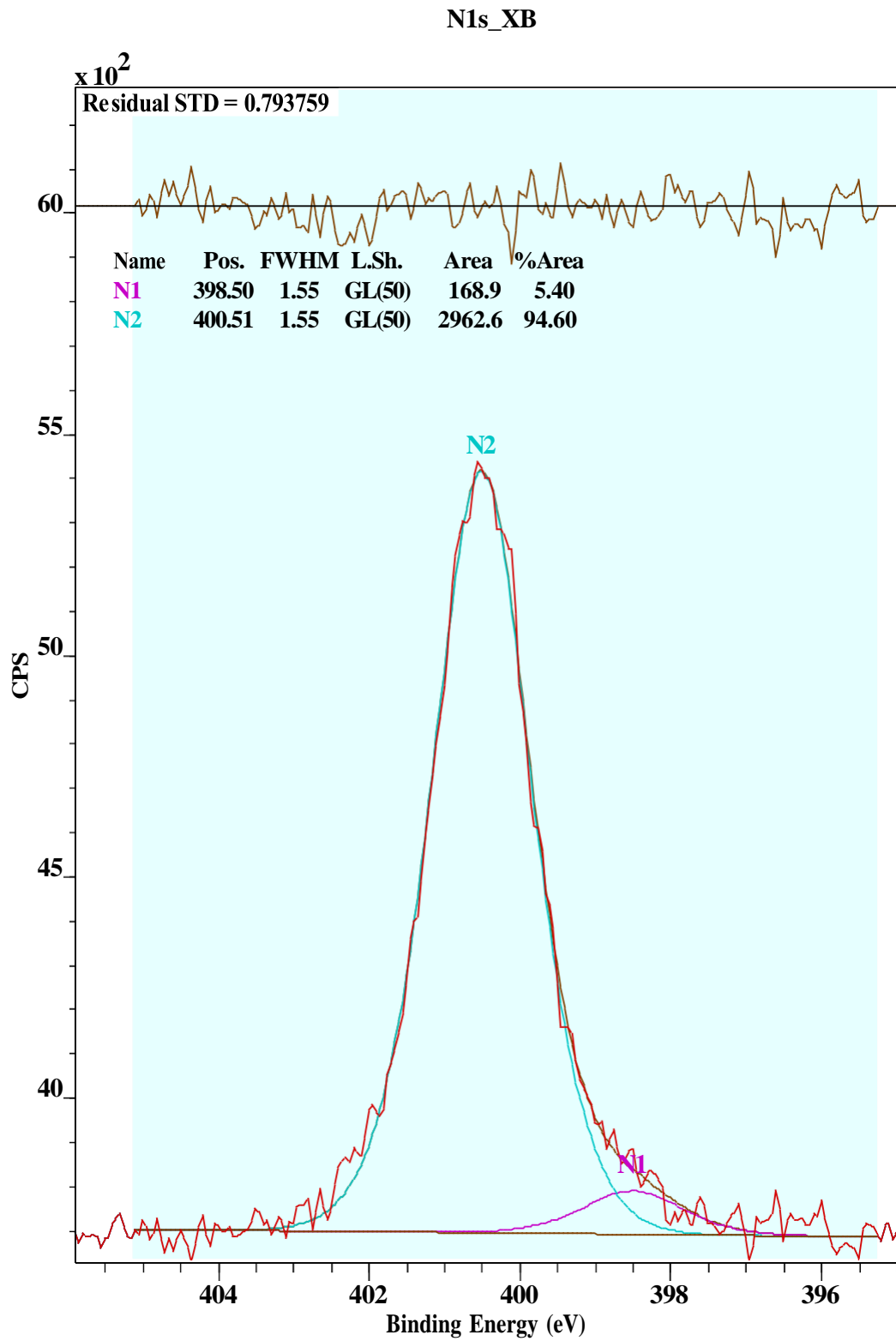
- Des spectres à haute résolution ont été enregistrés pour C1s, O1s, Fe2p, N1s et F1s, qui servent pour l'analyse chimique; un certain nombre d'attributions sont proposées en ce qui concerne l'identification des différentes espèces.
- L'échantillon avant corrosion est identifié par \_B, pour Blanc, et après Corrosion il est identifié par \_C.
- La décomposition proposée pour le Fe\_B est purement phénoménologique; une décomposition selon les principes physiques de la structure atomique du Fe2p est complexe.



**Figure IV-11** Profile XPS pour le fer

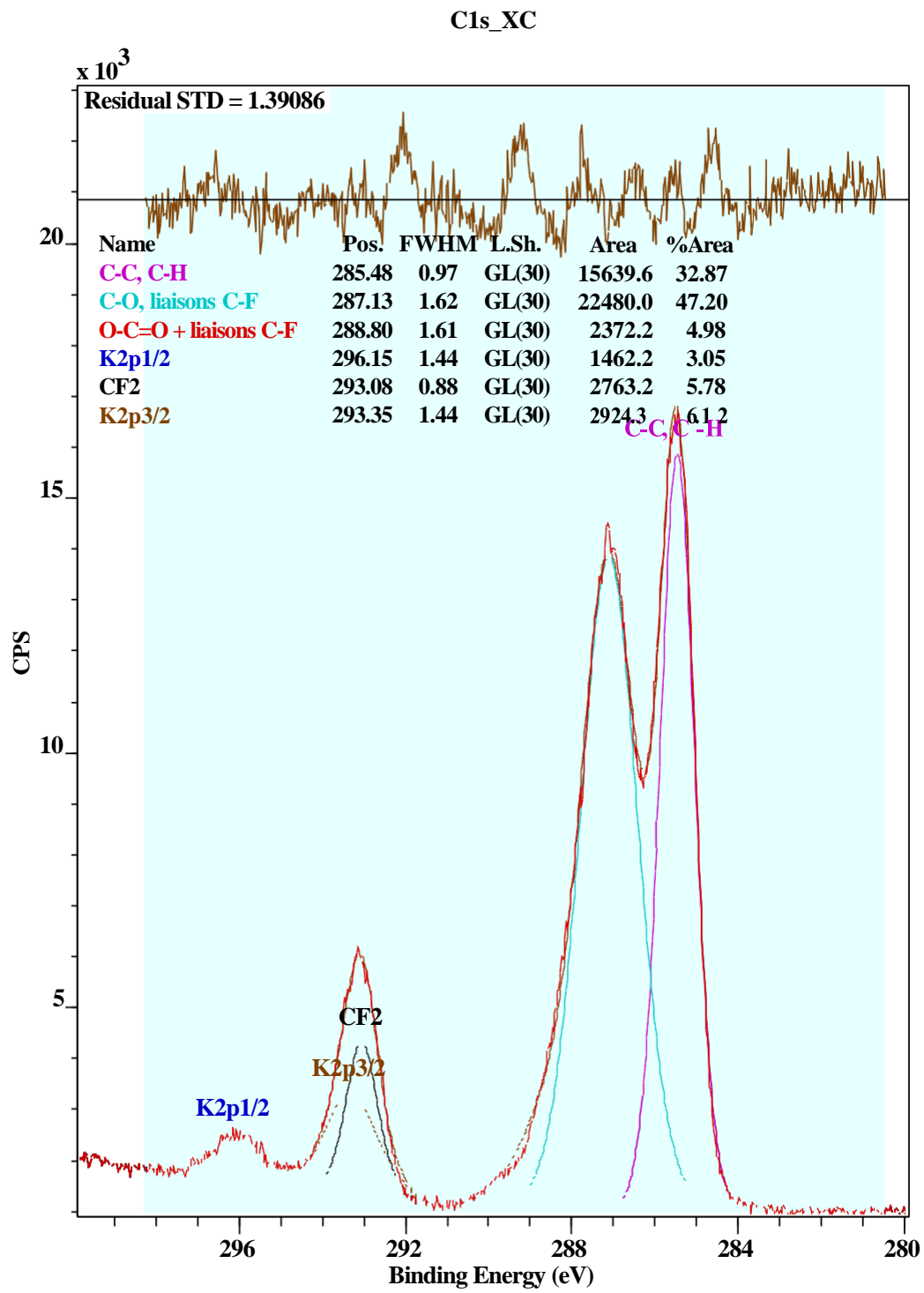


**Figure IV-12** Profile XPS pour le Carbone (B)

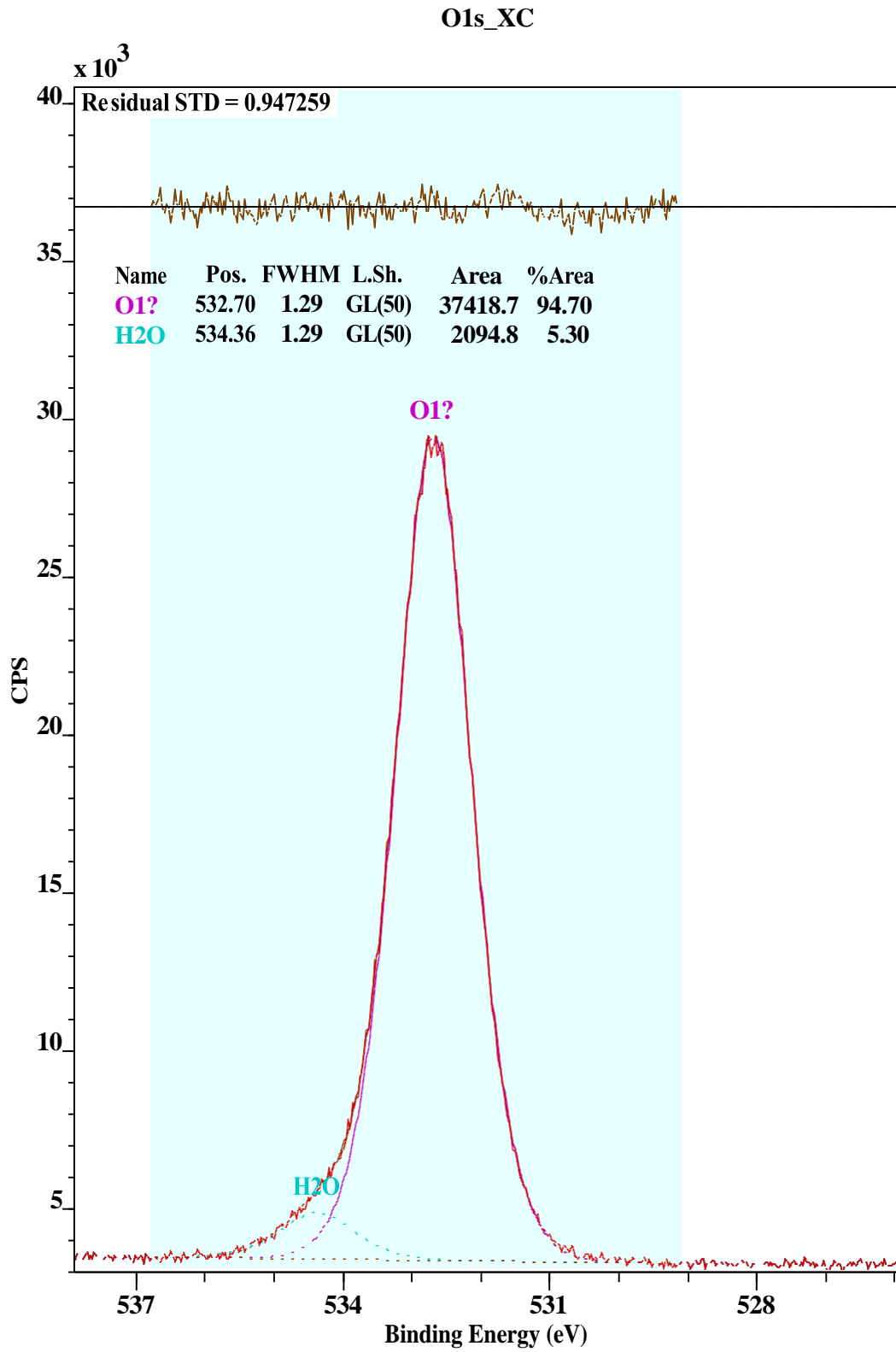


Laboratoire d'analyse de surface-CERPIC-Université Laval

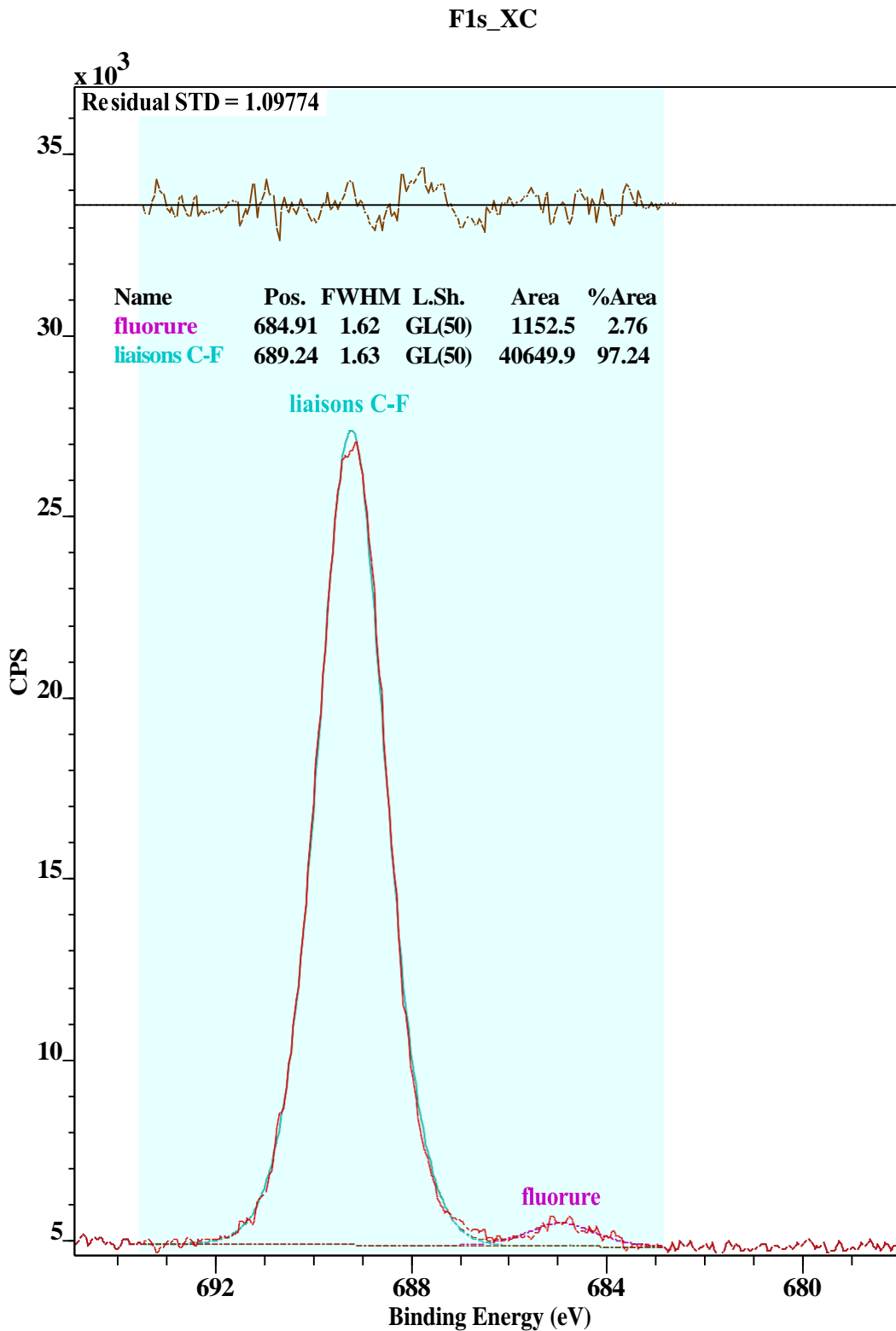
**Figure IV- 13** Profile XPS pour Azote (B)



**Figure IV- 14** Profile XPS pour le Carbone (C)



**Figure IV- 15** Profile XPS pour Oxygène (C)



Laboratoire d'analyse de surface-CERPIC-Université Laval

**Figure VI-16** Profile XPS pour le Fluor (C)

Les **figures de IV-11 - IV-16** montrent les profils spectraux pour C, O, Fe, N et F après l'immersion de l'électrode de travail dans la solution aqueuse de MEA saturée en CO<sub>2</sub> et en présence d'inhibiteur de corrosion [Emim]BF<sub>4</sub>.

D'après la figure IV-11, la décomposition est purement phénoménologique principalement pour mesurer les énergies de liaisons des pics du Fe métallique et Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> et confirmée ainsi par la présence du satellite vers 743 eV, la présence de Fe<sup>+</sup> est suspectée, mais ne peut pas être mise en évidence facilement. Les satellites +2 incluses se retrouvent à des énergies de liaisons trop faibles. Il est probable que d'autres décompositions soient possibles, en imposant des contraintes. Cela peut conduire à dire que les produits de corrosion qui se déposent sur la surface du métal sont composés essentiellement des oxydes de Fer et ceci peut être justifié aussi dans les figures IV-11 et IV-12 où le pic d'O<sup>-2</sup> apparaît à 533,5e V [10,11].

D'après la figure IV-13 le pic Fe2p apparaît dans la région 286- 292e V et le pic CF<sub>2</sub> apparaît à 293 eV ce qui peut être expliqué par une mauvaise qualité de décomposition au point de vue mathématique, il est possible que cela soit dû aux nombreuses possibilités de liaison Carbone-Fluor [12], ce qui confirme que la surface du métal est totalement adsorbée par l'anion de l'inhibiteur pour protéger la surface de l'acier au carbone contre le dépôt de la MEACOO<sup>-</sup>.

D'après la figure IV-14, le pic de N1s apparaît à peu près à 398eV qui peut nous renseigner sur la présence du groupement amine (NR<sub>3</sub>) sur la surface du métal [13].

La figure IV-13 montre aussi la présence de trois pics de C indiquant trois formes chimiques présentes sur la surface du métal. Le pic le plus large est observé pour la liaison C-C pour une valeur d'énergie caractéristique de 285,48 eV et les deux autres pics C-F et C-F<sub>2</sub> à 28,13 et 288,80 eV respectivement. Ceci peut confirmer que l'[Emim] BF<sub>4</sub> est réellement présent sur la surface de l'acier au carbone 1020.

D'ici, à partir des résultats de la XPS, il est possible de conclure que l'inhibiteur adsorbé sur la surface du métal n'empêche pas seulement le dépôt de la MEACOO<sup>-</sup> sur le métal, mais aussi il inhibe toute oxydation anodique de Fer par la formation d'un film protecteur.

En conclusion nous pouvons dire qu'au cours de cette partie nous avons suivi l'action inhibitrice de trois liquides ioniques type dialkylimidazolium sur la corrosion de l'acier au carbone de nuance 1020.

L'étude a été réalisée dans un milieu diphasique (MEA aqueuse/CO<sub>2</sub>). Les mesures ont été réalisées par des techniques électrochimiques et d'analyses telles que l'AFM, et la XPS.

Dans un premier temps, les propriétés électrochimiques du matériau ont été caractérisées. Il a été vérifié que le premier facteur qui augmente le taux de corrosion dans un milieu diphasique (MEA aqueuse/ CO<sub>2</sub>) est la présence du CO<sub>2</sub> qui son ajout engendre une chute du pH dans la solution.

Pour la protection du métal, trois liquides ioniques supposés comme inhibiteurs de corrosion de groupement imidazolium ont été testés, l'[Emim]BF<sub>4</sub> présente un pouvoir protecteur très satisfaisant, son cout relativement cher fait que son usage reste à l'échelle laboratoire, reste à vérifier sa toxicité vue qu'il contient des atomes de Fluor.

Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes et confèrent des performances d'inhibition en fonction du milieu. En effet, l'[Emim]BF<sub>4</sub> renferme dans sa structure des insaturations donnant accès a une adsorption physique qui se manifeste par des interactions électrostatiques entre le métal et l' inhibiteur. Aussi la présence des hétéroatomes tels que le Fluor dans sa structure peut conduire à l'établissement de liaisons par chimisorption qui est favorisée par la densité des groupements fonctionnels fluorés.

D'autre part ; le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs électropositives indique le comportement anodique de l'inhibiteur.

En fin, l'objectif de cette étude était de remédier le problème de corrosion lié a l' utilisation de la MEA lors de la capture du CO<sub>2</sub> en postcombustion en utilisant des liquides ioniques à faible cout comme inhibiteurs de corrosion et de comprendre ensuite le phénomène d' adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier au carbone, matériau largement utilisé dans la fabrication des colonnes d'absorption et de séparation des gaz tel que le CO<sub>2</sub>. L'[Emim]BF<sub>4</sub> peut être considéré comme un bon candidat parmi plusieurs inhibiteurs utilisés dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub>. La toxicité du [Emim]BF<sub>4</sub> reste à étudier pour permettre son classement comme inhibiteur de corrosion vert.

Ces résultats restent des résultats préliminaires, ils nous en permirent d'explorer un nouveau domaine d'application que peuvent jouer les liquides ioniques. Vue leur nombre important, poursuivre la recherche sur les performances des liquides ioniques en tant qu'inhibiteurs de corrosion est donc une nécessité.

### References bibliographiques

- [1]-M.S.Dupart, T.R. Bacon, D. J. Edward; Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants, Part 2. Case histories show actual plant problems and their solutions, Hydrocarbon Process. 1983, pp: 75-80.
- [2]- Fonderie Hegi SA; Fiche technique, CH 3414, Oberburg.
- [3]-J.L. Crolet, G. Beranger; Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, Technique de l'ingénieur, Traité des matériaux métallurgiques. 2006, 153, pp: 6-12.
- [4]-H. Ali, B.S. Ali, B. Yussff, K. Aroua; Corrosion of carbon steel in aqueous solution of MEA/[Bmim] DCA, Int. J. Electrochem. Sci. 2011, 6, pp: 181-198.
- [5]-I.R. Soosaiprakasam, A. Veawab; Corrosion and polarization behaviour of carbon steel in MEA- based CO<sub>2</sub> capture process, International journal of greenhouse gas control. 2008, 2, pp: 553-562
- [6]-A. Veawab, A.Aroonwilas; Identification of oxidizing agent in aqueous amine-CO<sub>2</sub> system using a mechanistic corrosion model, Corrosion Sci. 2002, 44, pp: 967-987.
- [7]-Z.Ahmed; Principle of corrosion engineering and corrosion control, 1<sup>st</sup> edition. 2006
- [8]-J. Kittela, R. Idemb, D. Gelwitzb, P. Tontiwachthikulb, G. Parrania, A. Bounneaua; Corrosion in MEA units for CO<sub>2</sub> capture: pilot plant studies, Energy.Proc, Chem. Res. 2009, 1,719.
- [9]- I. R. Soosaiprakasam, A. Veawab; CO<sub>2</sub> capture in a curkanolamine/ room temperaturebionic liquid emulsions: Aviable approach with carbamate crystallisation and curbed corrosion behaviour, Energy.Proc, Chem. Res. 2012, 5, 19, 6714.
- [10]-N.H. ur-Rahmn, H.Boutelja, P.Fongarland, H.Siaj, F. Larachi; Corrosion behaviour of carbon steel in alkanolamine/ room temperature ionic liquid based CO<sub>2</sub> capture system, I& Ec research. 2012
- [11]-O.Olivares-Xometl, N.V Likhanova, M.A..Domineguez-Aguilar, J.M.Hallen, L.S.Zamudio; Surface analysis of inhibitor films formed by imidazolines and amides on mild steel in an acidic environment, Appl, Surf, Sci. 2006, 252, p: 2139

[12]-A.Tressaud, E. Durand, C. Labrugère; Modification of surface properties of carbon – based and polymeric materials through fluorination routes: from fundamental research to industrial application, *J.Fluorine Chem.* 2007,128, pp: 378-391.

[13]-X.Zhore, H.Yang; [Bmim]BF<sub>4</sub> ionic liquid as effective inhibitor for carbon steel in alkaline chloride solution, *Electrochemical. Acta.* 2011, 56, pp: 4268-4275.

## **Chapitre V: Solubilité des gaz à effet de serre dans les liquides ioniques:**

### **Cas du CO<sub>2</sub>**

Les fumées industrielles rejetées dans l'atmosphère (centrales électriques au charbon, raffineries, hauts fourneaux, cimenteries) représentent près de 50% des émissions mondiales de dioxyde de carbone [1].

Actuellement, le captage du CO<sub>2</sub> en post-combustion est la technologie la plus utilisée pour limiter les émissions en CO<sub>2</sub>. Les liquides ioniques sont envisagés comme une alternative aux solvants chimiques tels que les solutions aqueuses d'amines la plus fréquente la MEA.

L'étude bibliographique; nous fait constater que les liquides ioniques LIs portent un très grand intérêt pour la capture du CO<sub>2</sub>. Pour cette raison, nous avons consacré cette partie pour étudier la solubilité du CO<sub>2</sub> dans un liquide ionique particulier, il s'agit en l'occurrence du 1-Butyl-3-méthylimidazolium Acétate [Bmim]Ac. Cette étude a été réalisée à l'aide d'une cellule à haute pression et à volume variable. Par ailleurs, nous avons étudié la solubilité du CO<sub>2</sub> dans plusieurs liquides ioniques type dialkylimidazolium dans une cellule à basse pression et à volume constant. Les mesures ont été faites au sein du laboratoire LRGP de l'École National de l'Industrie Chimique de Nancy (France).

#### **V-1 : Solubilité du CO<sub>2</sub> dans [Bmim]Ac à haute pression**

##### **V-1-1 : Dispositif expérimental**

##### **V-1-1-1 : Technique de mesure**

Il existe plusieurs façons et différentes techniques de mesures qui nous permettent de collecter des informations concernant les équilibres de phases sous haute pression-[2].

Les méthodes expérimentales se différencient par la manière dont on peut déterminer la composition des deux phases : liquide et vapeur [3]. On peut distinguer deux types de techniques : L'une Synthétique et l'autre analytique-[4].

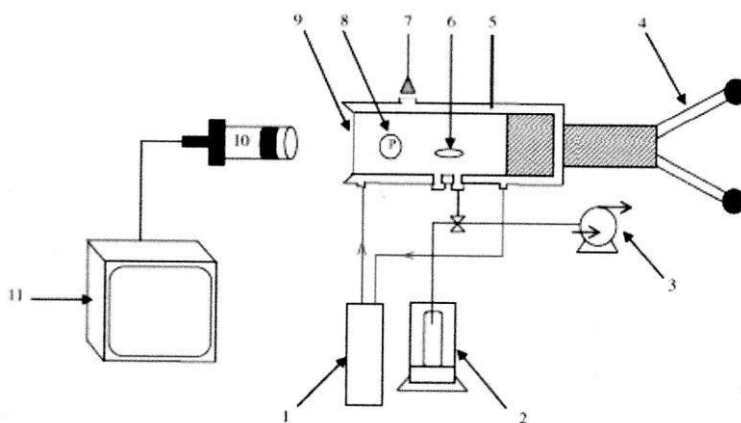
Les méthodes synthétiques consistent à préparer un mélange de composition connue puis observer le mélange dans une cellule à l'équilibre à haute pression [4]. Il s'agit de faire varier la température ou la pression jusqu'à l'apparition d'une nouvelle phase. Chaque : A chaque température, on détermine alors, un point sur l'enveloppe du diagramme de phase.

Dans la majorité des cas, ces cellules sont équipées d'une ou de plusieurs fenêtres en Saphir qui permettent une bonne visualisation de l'apparition du point de bulle ou de sa disparition grâce à une caméra et d'un moniteur.

Les techniques analytiques consistent à déterminer les compositions à l'équilibre. Cela peut être réalisé en faisant des prélèvements des échantillons de chaque phase qui sont analysées par une technique d'analyse (Spectroscopie, Chromatographie...Etc.), on effectuant cette analyse directement dans la cellule.

### V-1-1-2 : Description du dispositif expérimental : Cellule à haute pression à volume variable

Pour réaliser notre étude de solubilité du CO<sub>2</sub> dans le [Bmim] Acétate, nous avons adopté la méthode synthétique. La figure V-1-1, présente le dispositif expérimental utilisé.



**Figure V-1-1** Schéma du dispositif expérimental utilisé :1- Bain thermostaté ( $253 \text{ K} \leq T \leq 423 \text{ K}$ ), 2- Balance analytique ( $\pm 0.0001$ ), 3- Pompe à vide, 4- Piston, 5- Sonde de température en Pt-100 ( $\pm 0.1 \text{ K}$ ), 6-Barreau magnétique, 7-Faisceau lumineux, 8- Capteur de pression étalonné KULITE ( $0 < P < 340 \text{ Bar}$ ,  $\pm 0.1 \text{ Bar}$ ), 9- Fenêtre en Saphir, 10- Caméra, 11- Moniteur.

A l'une des extrémités de la cellule se trouve un piston, à l'autre une fenêtre en Saphir permettant une observation visuelle de l'intérieur de la cellule. Une seconde fenêtre est placée perpendiculairement de manière à illuminer le fluide à l'aide d'une fibre optique. Ce mode d'éclairage permet de minimiser les réflexions parasites et offre une meilleure qualité d'observations qu'un éclairage axial. Le système d'acquisitions d'images est constitué d'un endoscope, d'une caméra et d'un écran. Un agitateur magnétique externe permet grâce à un barreau aimanté d'assurer l'homogénéisation du mélange. Le volume minimum de la cellule est de 3 mL tandis que le volume maximum ne dépasse pas 12 mL de manière à limiter la taille de la cellule et donc l'inertie thermique ainsi que la consommation des solvants.

La température de la cellule est maintenue constante par un fluide caloporteur qui circule dans le corps métallique de la cellule. La température est mesurée par une sonde en platine avec haute précision. La pression est mesurée par un capteur piézoresistif de marque KULITE (Modèle HEM375) et dont la gamme de fonctionnement est comprise entre 1 et 340 Bar. Ce capteur est placé à l'intérieur de la cellule de manière à minimiser les volumes morts.

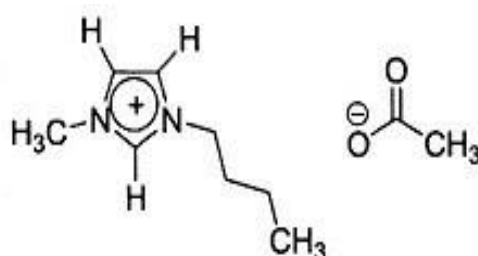
### **V-1-1-3 : Procédure utilisée pour la préparation du mélange binaire CO<sub>2</sub>/ [Bmim]Ac**

Le remplissage de la cellule est relativement simple, le mélange binaire [gaz + liquide ionique] est préparé directement dans la cellule de mesure. Dans un premier temps nous plaçons la cellule sous vide à l'aide d'une pompe à vide, ensuite nous introduisons le liquide ionique grâce au vide régnant dans la cellule. Nous mesurons la masse exacte du liquide ionique introduit avec une balance de grande précision de marque SARTORIUS. Le gaz CO<sub>2</sub>, stocké dans un réservoir en aluminium, est introduit sous pression à l'intérieur de la cellule. La masse exacte du gaz introduite correspond à la différence de masse du réservoir en aluminium avant et après injection. Étant connue la masse de chaque constituant nous pouvons aisément calculer la composition exacte du mélange. Nous tenons à signaler que l'agitateur magnétique est maintenu en fonctionnement permanent.

Les propriétés physico- chimiques du liquide ionique étudié sont représentées sur dans le tableau V-1-1.

**Tableau V-1-1** Le liquide ionique étudié.

LI	Acronyme	Masse molaire	Tc K	Pc K	Masse volumique	Fenêtre électrochimique	provenance	pureté%
1-Butyl-3-methylimidazolium Acétate	[Bmim]Ac	198.27	867.68	198.27	1.055g/cm <sup>3</sup>	-2.3/ +0.8 V	Sigma Aldrich	99.99



**Figure V-1-2** Structure de la molécule de [Bmim] Acétate.

#### V-1-1-1-4 : Mise au point du protocole expérimental pour la mesure du point de bulle

Lorsque la température de la cellule atteint la valeur désirée, la pression est augmentée à l'aide du piston jusqu' à ce que le système devienne monophasique. Ensuite, il s'agit de faire varier lentement la pression de manière à cerner précisément l'apparition de la seconde phase. La mesure exacte de la pression de bulle s'effectue en déterminant, lorsque le système est diphasique, la pression à laquelle disparaît l'une des deux phases. La pression d'équilibre est donc relevée, lorsque le retour du mélange à l'état monophasique est observé. En effet, si la pression relevée est celle pour laquelle il y a apparition de la deuxième phase, la mesure peut être erronée à cause du phénomène de saturation ou super saturation qui entraînent un

effet retard de l'apparition de la phase. Ce phénomène peut être significatif pour la mesure du point de bulle [5].

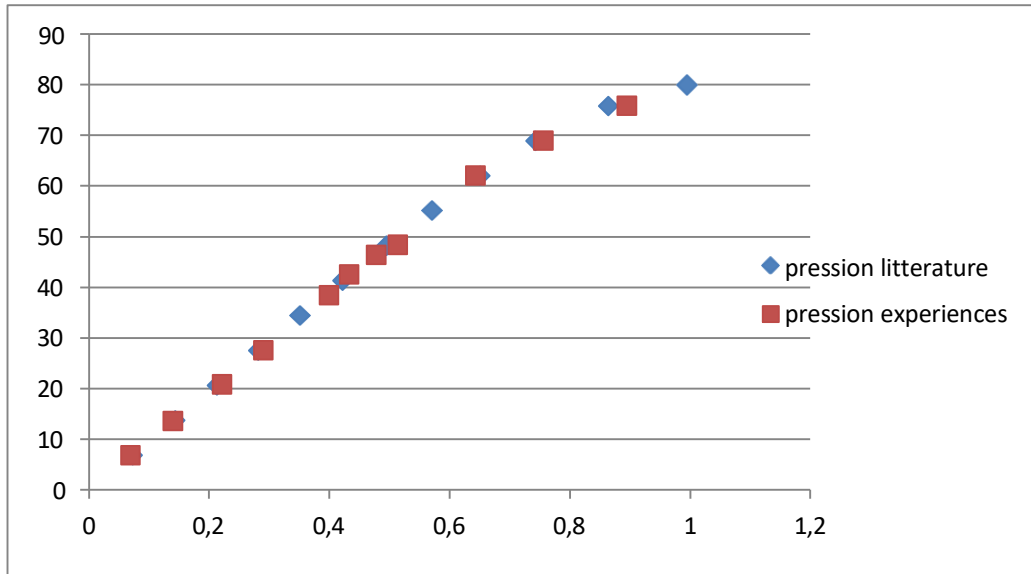
L'apparition de l'équilibre vapeur-liquide (VLE) pour les mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> été réalisées en utilisant une microbalance gravimétrique [HiderIsochema Ltd, IGA003, Warrington, United Kingdom] avec une certitude de 10<sup>-4</sup> g. Après séchage sous vide pendant 5 h et à une température T= 384,15K pour éliminer toute trace d'eaux et d'autres impuretés volatils, la masse exacte du liquide ionique [Bmim] Ac utilisée égale à 5,966 g.

Six isotherme (T=303,85 K, T=313,75 K, T=323 K, T=333,20 K, T=343,65K et T=353,25 K) ont été mesurées pour trois compositions en CO<sub>2</sub> (X=0,252359, X=0,383101 et X=0,490560) et de pression allant de 10 à 330 bar.

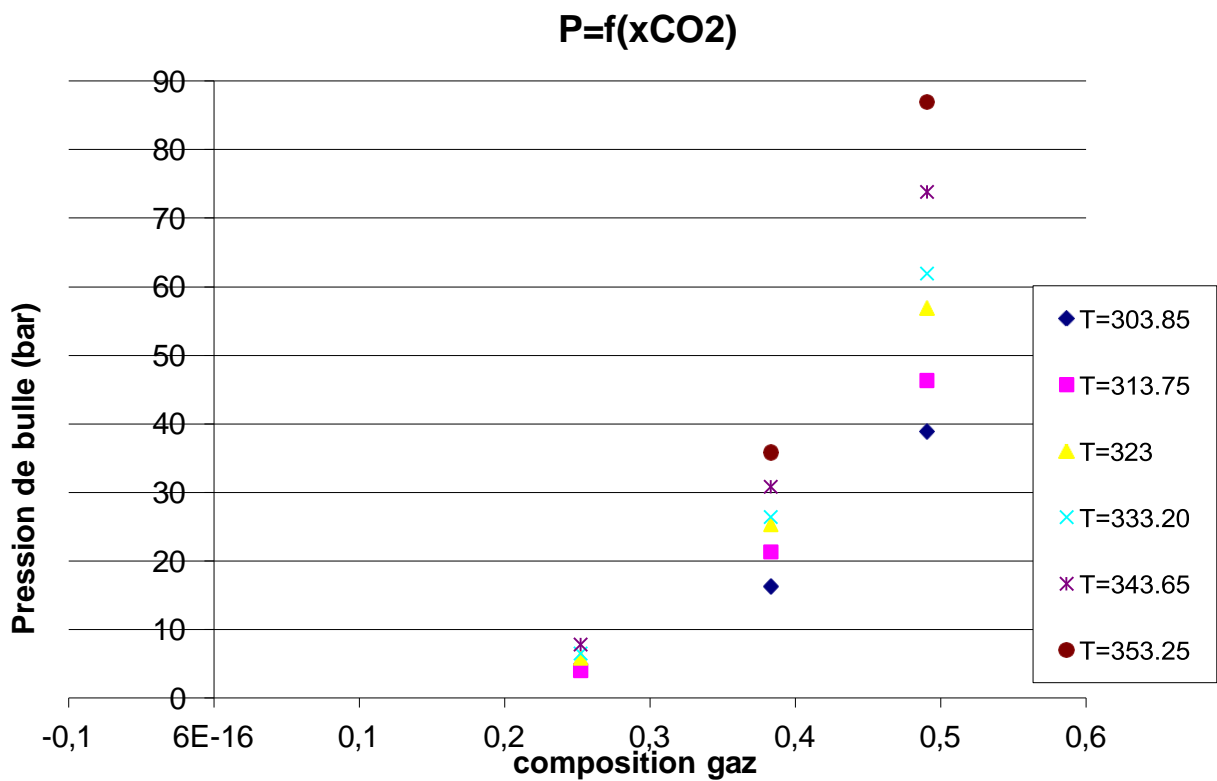
Pour atteindre l'état d'équilibre thermodynamique pour chaque température, il faut au moins attendre entre 3 à 8 heures au maximum. Nous avons constaté que même 8 heures de temps ne suffit pas pour atteindre l'équilibre particulièrement pour les températures T=323 K et 343,65K.

Les données d'équilibres sont obtenues par ajout successif de CO<sub>2</sub>, permettant d'augmenter graduellement le taux de charge en CO<sub>2</sub>. Cependant les données de solubilité présentent une certaine incertitude qui vient essentiellement d'une part de la précision du capteur de pression et d'autres parts aux conditions d'équilibre.

Afin de vérifier et de valider le dispositif expérimental utilisé pour les mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans le [Bmim]Ac, le système binaire CO<sub>2</sub>/n- Décane a été étudiée et les mesures de solubilités ont été comparées avec celle déjà publiées dans la littérature [6]. Nous tenons à signaler que nos mesures sont en bon accord avec celles publiées dans la littérature [6] ce qui nous assure sur la fiabilité du dispositif expérimental.



**Figure V-1-3 :** Évolution de la pression de bulle en fonction de la composition en CO<sub>2</sub> dans le n- Décane a 310,93K.



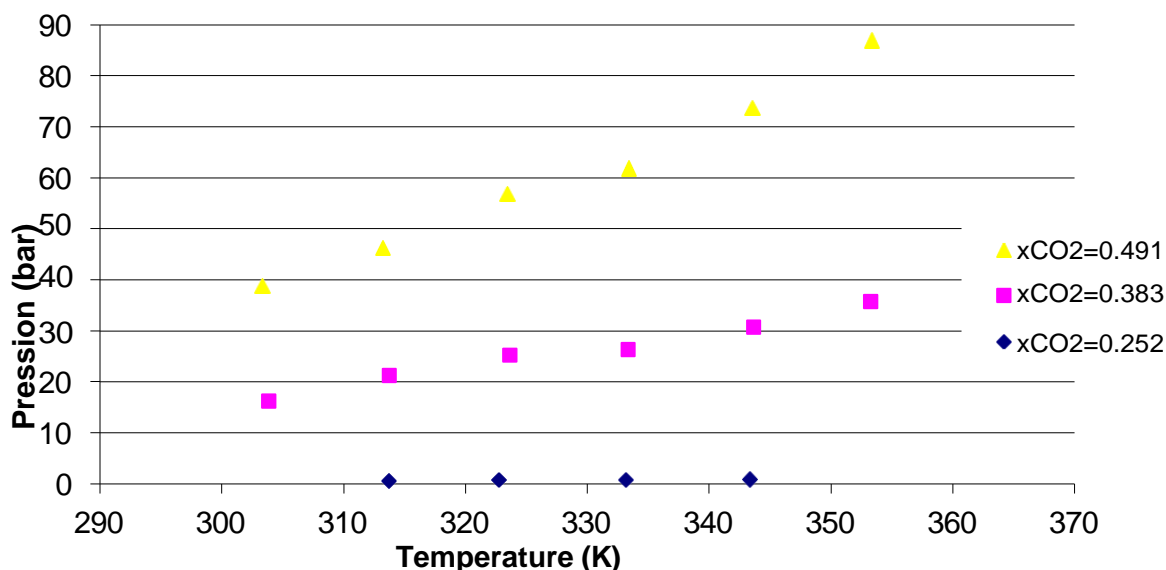
**Figure V-1-4 :** Évolution de la pression des points de bulles en fonction de la composition du CO<sub>2</sub> à différentes températures.

D'après la figure V-1- 4, les points expérimentaux des équilibres liquides-vapeur du dioxyde de carbone ont été mesurés pour des fractions molaires de CO<sub>2</sub> comprises entre 0,2523 et 0,4905 dans un domaine de température de 303,85 K à 335,25 K et de pression de 10 à 330 bars. L'ensemble des mesures est donné en **Annexe V-1**.

Les pressions de points de bulles augmentent avec la température. Ainsi, la solubilité du CO<sub>2</sub> diminue lorsque la température augmente.

Les valeurs de pressions mesurées sont relativement faibles pour les faibles valeurs des fractions molaires de CO<sub>2</sub>. Néanmoins, lorsque la concentration en CO<sub>2</sub> augmente, on constate une augmentation très forte de pression. Pour des températures inférieures à la température critique du CO<sub>2</sub> ( $T_c \text{ CO}_2 = 304,127 \text{ K}$ ), une région d'équilibre liquide-liquide-vapeur est visualisée.

D'après la **figure V-1-5**, nous constatons que les pressions des points de bulles augmentent avec l'augmentation de la température, ainsi que la solubilité du CO<sub>2</sub> diminue lorsque la température augmente.

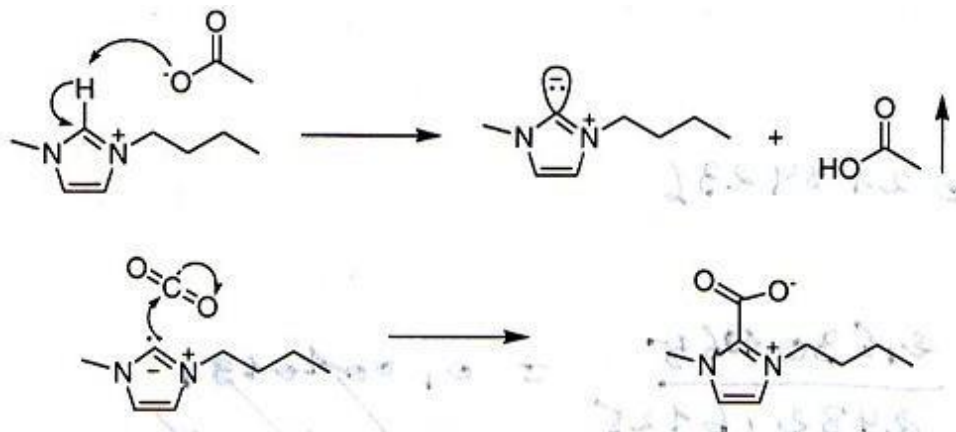


**Figure V-1-5 :** Évolution des pression de points de bulles pour le système CO<sub>2</sub>/[Bmim]Ac en fonction de la température à différentes composition en CO<sub>2</sub>.

D'après Maginn [7], ce système binaire présente de très fortes interactions attractives intermoléculaires et les fonctions d'excès de Gibbs pour le mélange sont largement négatives

(procédé exothermique) pour de faibles concentrations en CO<sub>2</sub>, ce qui indique la possibilité de formation de réaction chimique.

Maginn a proposé une réaction chimique qui se passe dans ce système binaire comme c'est mentionné dans **la figure V-1-6**. Le produit de cette réaction est l'acide acétique et de Carboxylate d'imidazolium. Cependant les quantités sont relativement faibles pour la raison que la formation du complexe est réversibles (réaction d'absorptions et désorption du CO<sub>2</sub>).



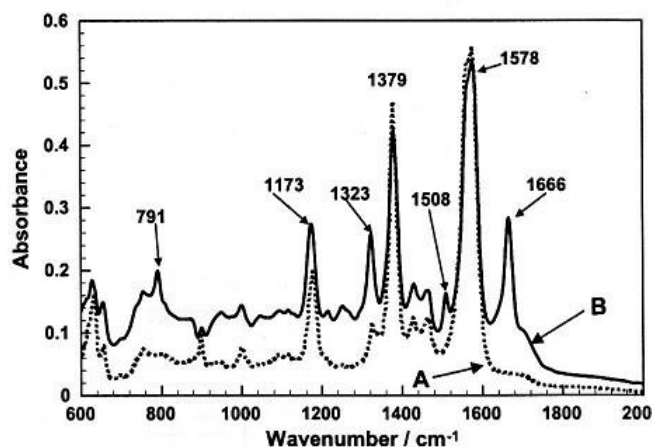
**Figure V-1-6** : Réaction chimique proposée par Maginn [7].

De plus, l'analyse par Infrarouge [8] de **la figure II.7** a révélé les résultats suivant :

- Entre 1578 et 1739 cm<sup>-1</sup>, il y a un pic de carboxylate d'acétate (C=O et C-O combiné).
- Un parallélisme intéressant existant avec identification des pics à 1666, 1323 et 791 cm<sup>-1</sup> en [Bmim] Ac avec CO<sub>2</sub> solubilisé et avec des sels d'oxalates [(O<sub>2</sub>CCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> qui ont des pics au voisinage de 1620, 1320 et 770 cm<sup>-1</sup>[9].
- Il est possible qu'il y ait plusieurs CO<sub>2</sub> doublement chargés, c'est-à-dire la formation des « dimers » avec les cations [Bmim].
- Nous observons aussi un pic plus intensifié de [Bmim] Ac contenant du CO<sub>2</sub> solubilisé que dans le [Bmim]Ac pur ce qui indique la décroissance en population du [Bmim]Ac sous l'effet de la présence des molécules du CO<sub>2</sub>.
- Après élévation de température jusqu'à 323K, des nouveaux pics apparaissent à 2337, 1666, 1505, 1323 et 791 cm<sup>-1</sup> disparaissent et le spectre redevient semblable à celui de [Bmim] Ac pur.

D'après ce qui se précède, les nouveaux pics sont dues à la présence du CO<sub>2</sub> dans la solution et que le CO<sub>2</sub> est réversiblement régénéré du [Bmim] Ac à des températures élevées.

Nous pouvons encore déduire que l'intervalle de température commence par des températures plus basses (T= 325-352 K) que pour celles observées pour les solutions aqueuses d'alcanolamines (T= 383-403 K) [10] ce qui prouve que les liquides ioniques sont énergétiquement plus efficaces dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub>.



**Figure V-1-7** : Spectre infrarouge de (bmim) AcA et CO<sub>2</sub>+(bmim) AcB\_\_\_\_\_

## V-1-2 : Étude de la solubilité du CO<sub>2</sub> en fonction de la structure du LI

### V-1 2-1 : Influence de la nature du cation sur la solubilité du CO<sub>2</sub>

Il est difficile d'examiner l'influence du cation sur la solubilité du CO<sub>2</sub>. Cependant. De nombreuses études ont montrés qu'une augmentation de la chaîne hydrocarbonée greffée sur le cation imidazolium améliore la solubilité du CO<sub>2</sub> [10-12,3].

Plusieurs études réalisées par de nombreuses équipes de recherche ont montré que le cation joue un rôle secondaire.

### II.1.2.2 : Influence de la nature de l'anion sur la solubilité du CO<sub>2</sub>

La solubilité du CO<sub>2</sub> a été mesurée dans plusieurs liquides ioniques dérivés du cation Bmim<sup>+</sup>, le remplacement de l'anion SCN<sup>-</sup> par l'anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> par exemple, entraîne une augmentation importante de la solubilité [4], l'augmentation du nombre d'atome de Fluor sur l'anion améliore la solubilité du CO<sub>2</sub>, et que les valeurs relativement importante de solubilité du CO<sub>2</sub> sont probablement dues au large moment quadripolaire du CO<sub>2</sub> et ses interactions spécifique avec les atomes de Fluor [13].

D'après le mécanisme réactionnel proposé par Maginn, l'anion acétate CH<sub>3</sub>-COO<sup>-</sup> stimule la formation de carboxylate d'imidazolium.

Jusqu'à présent, le liquide ionique le plus performant dans la capture du CO<sub>2</sub> est le 1-Octyl-3-méthylimidazolium bis (trifluorométhylsulfonyl)imide [14].

En conclusion de cette partie, nous pouvons dire que les mesures de solubilité du dioxyde de carbone dans le [Bmim] Acétate ont été obtenus à l'aide d'une cellule à haute pression à volume variable. Le choix du liquide [Bmim] Ac est fait sur la base que l'absorption du CO<sub>2</sub> est à la fois physique et chimique dépendamment de la température.

De très fortes interactions attractives moléculaires existent, fournissant la formation du complexe.

L'étude de la viscosité du [Bmim] Ac doit être envisagée afin de pouvoir appliquer ce liquide dans le procédé de capture des gaz à effet de serre.

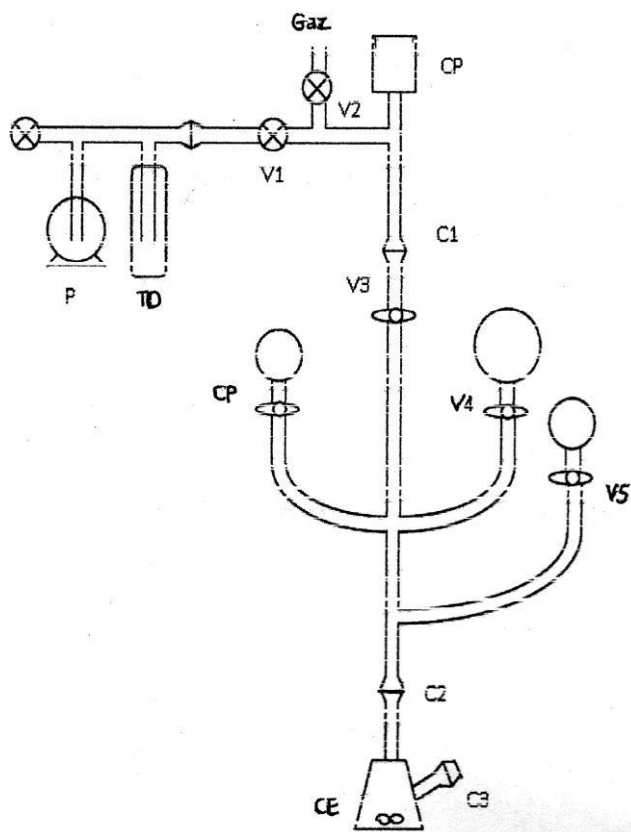
Vue le nombre important des liquides ioniques, il est difficile de connaître la structure du composé le plus performant pour la capture du CO<sub>2</sub>, il est donc nécessaire de posséder un modèle thermodynamique permettant de prédire la solubilité des gaz à effet de serre connaissant la structure du liquide ionique et prédire les diagrammes de phases de tels système.

## V-2 : Solubilité du CO<sub>2</sub> dans les liquides ioniques à basse pression

L'objectif de cette partie est la détermination de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans plusieurs liquides ioniques dans le domaine de température 293K-313K pour la pression atmosphérique. Les résultats obtenus sont la suite d'un travail qui a été initié par M. Andrew McElroy, étudiant à l'ENSIC (voir **Annexe V-2**).

Afin de réaliser ce travail, un appareillage particulier a été utilisé à basse pression. Ce dernier repose sur la technique de solubilisation isochore. Les mesures de solubilité nous permettront de calculer les constantes d'Henry correspondantes.

### V-2-1 : Dispositif expérimental



**Figure V-2-1** Cellule à basse pression utilisée pour les mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les LI

### V-2-1-1 : Technique de mesure

La cellule d'équilibre CE, où se déroule la solubilisation du gaz dans le liquide ionique, le capteur de pression est de grande précision ainsi que les ballons de verre délimités par les vannes 4 et 5, constituent la section dite « d'équilibre » ou partie basse de l'appareil. Le design simple de la cellule d'équilibre est très approprié de liquides ionique relativement visqueux. Cette cellule peut contenir des volumes de liquides ioniques variant de 3 à 6ml et permet de garantir un contact approprié entre le gaz et le liquide ionique au moyen d'une agitation permanente. Le volume de la partie basse sans compter les deux ballons de verre a pour volume total :  $V_{CE} = 61,29 \text{ cm}^3$ .

La première étape consiste à faire le vide dans l'ensemble de l'appareil, par ouverture successive des vannes sauf celle de l'arrivée du gaz, et grâce à une pompe à palette Azote liquide (modèle 2010 C1, Leroy Somer-ALCATEL).

Les mesures de solubilités commencent avec l'introduction des quantités connues de gaz dans l'un des deux ballons en verre calibrés (Vanne 4 et 5). Lors de nos expériences, seuls le ballon relié à la vanne 4 sera utilisé pour contenir le soluté gazeux. La quantité de gaz exacte est déterminée par mesure de la pression régnant dans le ballon à l'introduction du gaz. La mesure réalisée, à température constante par un capteur de pression de grande précision 0,0001Bar (Modèle DPI 282, développé par Druck) mais saturant au-dessus de 1,25 Bar.

Un second manomètre (Modèle AC 2000, ALCATEL), moins précis 0,1, permet de contrôler la pression dans la partie haute de l'appareil, partie délimitée par les vannes 1,2 et 3 et de volume :

$$V_{PH} = 17,04 \text{ cm}^3$$

Les volumes exactes des deux ballons ont été précédemment calibrés à 303K par de l'argon et l'application de la loi des gaz parfaits, et sont respectivement égaux à :

$$V_{\text{ballon}, v4} = 58,15 \text{ cm}^3 \pm 0,02 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{ballon}, v5} = 31,95 \text{ cm}^3 \pm 0,02 \text{ cm}^3$$

Le gaz est isolé du reste de l'installation par fermeture de la vanne 4.

Le liquide ionique est ensuite introduit dans la cellule d'équilibre à l'aide d'une pipette pasteur et par la connexion C2. La masse de liquide ionique, qui varie de 4 à 6g est déterminée par pesée (Balance SatoriusAnalytic, modèle A200S-\*F1) avec une précision de  $1.10^{-4}$ g. Le liquide est séché et dégraissé, avant son utilisation, sous vide (étuve a vide Jeoitech, modèle OV12), à environ 10 Pa, pendant 8h au minimum et à une température au alentour de 80°C.

Le liquide et le gaz sont mis en contact par ouverture de la vanne 4, la partie basse de l'appareil étant isolée du reste. Le volume total de contact est alors de :

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{ballon},V4} + V_{\text{CE}} = 119,44 \text{ cm}^3 \pm 0,04 \text{ cm}^3$$

L'ensemble de la partie basse ou « d'équilibre » de l'appareil est maintenue dans un four à température constante et à affichage numérique (JUMOLAN M) de cette température. Il a été conçu par un ancien chercheur dans les laboratoires de l'ENSIC à une précision de 0,1°C.

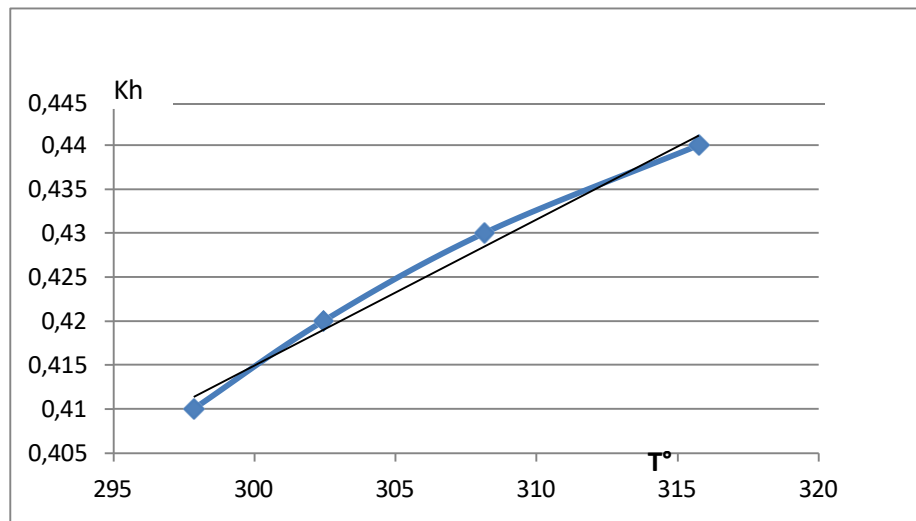
La détermination de la solubilité différentes températures est simplement effectuée par changement de température du four et attente d'un nouvel équilibre thermodynamique. Chaque température et pression correspondante à un état d'équilibre sont alors notées. De ce fait, une seule manipulation de l'appareillage suffit pour obtenir la solubilité du gaz sur une large étendue de températures.

L'échantillon de liquide ionique peut être utilisé de nouveau, après chaque mesure, en le laissant sous vide pendant 24h.

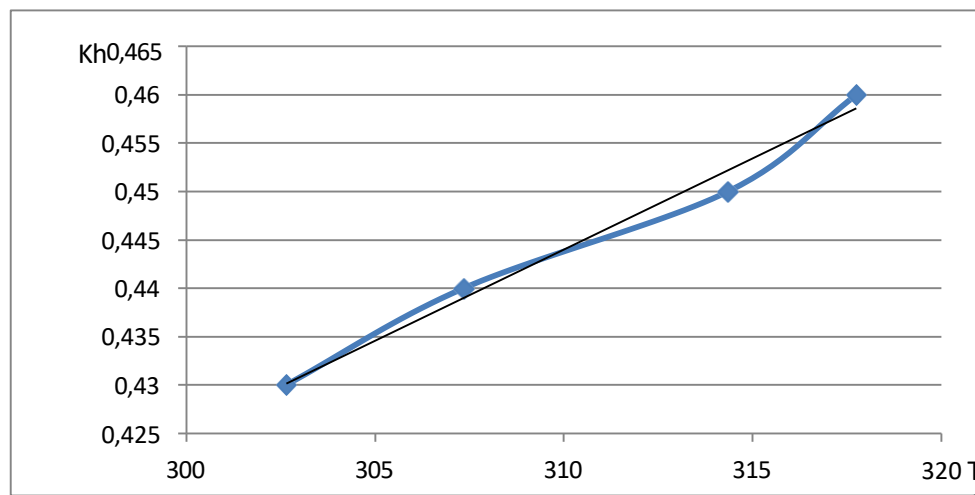
### V-2-1-2 Résultats et discussion

Nous avons étudié la solubilité du CO<sub>2</sub> dans deux liquides ioniques étudiés sont : 1,3-Dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulphonyl)imide et 1-Butyl-3-methylimidazolium octylsulfate. Nous tenons à signaler que notre étude est limitée à deux liquides ioniques seulement par faute de temps d'une part et d'autre part à cause de la panne du four. (Voir **Annexe V-3**)

Les **figures (V-2-2,V-2-3)** exposent les valeurs de la constante d'Henry du CO<sub>2</sub> en bar pour différentes températures pour les deux liquides ioniques.



**Figure V-2-2** Constante d'Henry vs la température pour 1,3-Dimethoxyim bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.



**Figure V-2-3** Constante d'Henry vs la température pour 1-Butyl-3-methylimidazoliumoctylsulfate

Nous observons que la constante d'Henry du CO<sub>2</sub> dans un liquide ionique varie linéairement avec la température et qu'elle augmente avec cette dernière. Ceci confirme que la solubilité du gaz est meilleure à basse température.

La meilleure solubilité est obtenue dans le 1,3-Dimethoxybis(trifluoromethylsulfonyl)imide. Ceci peut être expliqué par la contenance d'un nombre conséquent de groupement fluoroalkyl (ou atomes de Fluor), connu pour être CO<sub>2</sub>- phyle. Il avait été établi dans la bibliographie que la solubilité du CO<sub>2</sub> augmente avec le nombre de groupements fluoroalkyl contenus dans l'anion. Cela peut provenir de l'interaction favorable dans le groupement CO<sub>2</sub>. Cette conclusion est donc vérifiée par ce résultat puisque la moins bonne solubilité du CO<sub>2</sub> est obtenue par le liquide ionique qui ne présente aucun groupement fluoroalkyl : 1-Butylimidazolium octylsulfate.

En effet, vu le nombre limité des liquides ioniques étudiés dans cette partie, l'étude de l'efficacité de l'anion ou du cation sur la solubilité du CO<sub>2</sub> s'avère non significative. Nous envisagerons de continuer l'étude dans le futur..

Au cours de cette partie, nous avons essayé d'étudier la solubilité du CO<sub>2</sub> dans deux liquides ioniques à l'aide d'un appareil et d'un mode expérimental à basse pression basé sur une meilleure solubilisation isochore. Le peu de résultats que nous avons pu réaliser montre que la meilleure solubilité est donnée par le liquide ionique dont son anion contient des atomes de Fluor ce qui est en concordance avec les résultats déjà trouvées dans la littérature.

**Référence bibliographiques**

- [1]- H. Lepaumier ; Etude des mécanismes de dégradation des amines utilisées pour le captage du CO<sub>2</sub> dans les fumées, document de recherche CNRS .2009
- [2]- M. Christov, R. Dohrn ;High pressure fluid phase equilibria, Experimental methods and system investigated, fluid phase equilibria. 2002, 1, pp: 153-218
- [3]- S. Aki, B. Mellein, E. Saurer, J. Brennecke ; High pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium based ionic liquids, J. Phys. Chem. B. 2004, 108, 52, pp : 20355-20365.
- [4]- A. L. Ravelli, M. J. Daridon, M. J. José ; Etude thermodynamique des liquides ioniques : application à la protection de l'environnement, thèse de Doctorat, Nancy université, Institut polytechnique de Lorraine. 2010, pp: 162-165
- [5]- K. G. Bogolistyn, T. E. Skrebets, T. A. Makhova; Physicochemical properties of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Acetate, Russian Journal of general chemistry. 2009, 79, 1, pp : 125-128.
- [6]- H. H. Reamer, B. H. Sage; Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the n-Decane – CO<sub>2</sub> system, J. Chem. Data. 1963, 8, p: 508.
- [7]- M. B. Shiflett, D. W. Drew, R. A. Cantini, A. Yokozaki ; Carbon dioxide capture using ionic liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Acetate, Energy fuels. 2010, 24, pp: 5781-5789.
- [8]- M. B. Schiflett, D. J. Kasprzak, C.P. Junk, A. Yokozaki ; Phase behavior of carbon dioxide + [Bmim] [Ac] mixture, J. Chem. Thermo. 2008, 40, pp: 25-31.
- [9]- N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley ; Introduction to infrared and raman spectroscopy, Third edition, Academic Press, New York. 1990.
- [10]- E. J. Maginn; Design and evaluation of ionic liquids as novel CO<sub>2</sub> absorbents, Quaternaly technical report to DOE. 12/2004, 05/2005, 08/2005, 01/2006
- [11]-M. Muldoon, S. Aki, J. Anderson, J. Dixon, J. Brennecke ; Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids, J. Phys. Chem. B. 2007, 11, 30, pp : 9001-9009.
- [12]- J. Antony, J. Anderson, E. Maginn, J. Brennecke ; Anion effect on gaz solubility in ionic liquids, J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 13, pp : 6366-6374.

[13]- A. Shariati, C. Peters ; High pressure phase equilibria of systems with ionic liquids, J. Supercritical . Fluids. 2005, 34, pp: 171-176.

[14]- J. Valderrama, W. Sanga, J. Lazzus ; Critical properties, normal boiling temperature and acentric factor of another 200 ionic liquids, Ind, Eng. Chem. Res. 2008, 47,4, pp : 1313-1330.

## Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse présente une contribution à l'étude expérimentale des liquides ioniques en présence du dioxyde de carbone considéré comme un gaz à effet de serre.

Dans une première partie, la performance de trois liquides ioniques dérivés d'alkylimidazolium en tant qu'inhibiteurs de corrosion a été testée. Les courbes de polarisations montrent que le [Emim][BF<sub>4</sub>] peut jouer le rôle d'inhibiteur de corrosion anodique et qu'il peut être un bon candidat parmi plusieurs d'autres inhibiteurs utilisés dans le procédé de capture du CO<sub>2</sub> utilisant la solution aqueuse de MEA.

L'analyse de la surface par l'AFM et la XPS montrent que l'anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> est bien présent sur la surface de l'électrode de travail ce qui confirme que l'[Emim][BF<sub>4</sub>] forme un film protecteur par adsorption.

Ces résultats servent à mieux comprendre le domaine d'application des liquides ioniques dans le domaine de génie des procédés.

L'étude de la toxicité ou non du [Emim][BF<sub>4</sub>] est importante pour infirmer ou confirmer que c'est un inhibiteur vert ce qui est l'objectif de la chimie verte qui cherche des alternatives protectrices de l'environnement.

Dans une seconde partie, les performances des liquides ioniques pour la capture du CO<sub>2</sub> ont été examinées. Les mesures de solubilités du dioxyde de carbone dans [Bmim]Ac ont été obtenues à l'aide d'une cellule à haute pression à volume variable. Les résultats montrent que l'[Bmim]Ac présente de très fortes interactions intermoléculaires et que la solubilité du dioxyde de carbone est à la fois physique et chimique et qu'il est énergétiquement meilleur par rapport à la capture du CO<sub>2</sub> par la MEA qui nécessite un apport énergétique assez élevé.

La solubilité du dioxyde de carbone dans deux liquides ioniques dérivés d'imidazolium a été aussi mesurée à l'aide d'une cellule à basse pression et à volume constant. Les résultats ont permis de mettre en évidence l'influence de la structure des liquides ioniques sur l'efficacité d'absorption. Il a été trouvé que la présence des groupements fluorés sur l'anion améliore la solubilité du CO<sub>2</sub> ce qui a été déjà trouvé dans la littérature et les meilleures solubilités sont à basse température.

Elargir l'étude de la solubilité des gaz à effet de serre en général dans les liquides ioniques est préconisé. L'utilisation des liquides ioniques à taches spécifique ou à encombrement stériques est actuellement étudiés afin d'améliorer la solubilité des gaz.

Afin de pouvoir mettre un modèle thermodynamiques qui peut prédire les données expérimentales des équilibres gaz-liquide, il est impératif de compléter les banques des données expérimentales.

Annexe V-1 les mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans le [Bmin]Ac dans une cellule à haute pression

Expériences										
	Masse gaz après	Masse liquide avant	Masse liquide après	masse gaz totale	CO2 perdu	composition gaz	Pression_desc	Temperature (K)	log(P)	1/T
690,859	690,204	70,632	64,466	0,462	0,193	<b>0,252359623</b>		303,85	#NOMBRE!	0,0032911
							4	313,75	0,602059991	0,00318725
							5,8	322,75	0,763427994	0,00309837
							6,5	333,15	0,812913357	0,00300165
		Masse gaz avant					7,8	343,35	0,892094603	0,00291248
689,523	688,955	70,632	64,466	0,388	0,18	<b>0,383103641</b>	16,3	303,85	1,212187604	0,0032911
							21,3	313,75	1,328379603	0,00318725
							25,3	323,65	1,403120521	0,00308976
							26,4	333,35	1,421603927	0,00299985
							30,8	343,65	1,488550717	0,00290994
							35,8	353,25	1,553883027	0,00283086
691,542	690,875	70,632	64,466	0,468	0,199	<b>0,490560843</b>	38,9	303,35	1,589949601	0,00329652
							46,3	313,25	1,665580991	0,00319234
							56,9	323,45	1,755112266	0,00309167
							61,9	333,45	1,791690649	0,00299895
							73,8	343,55	1,868056362	0,00291078
							87	353,35	1,939519253	0,00283006
691,542	690,875	70,632	64,466	0,468	0,199	<b>0,254801934</b>			#NOMBRE!	#DIV/0!
									#NOMBRE!	#DIV/0!
									#NOMBRE!	#DIV/0!
									#NOMBRE!	#DIV/0!
									#NOMBRE!	#DIV/0!
									#NOMBRE!	#DIV/0!
691,542	690,875	70,632	64,466	0,468	0,199	<b>0,406122953</b>			#NOMBRE!	#DIV/0!
									#NOMBRE!	#DIV/0!
									#NOMBRE!	#DIV/0!
									#NOMBRE!	#DIV/0!
									#NOMBRE!	#DIV/0!
									#NOMBRE!	#DIV/0!

## Annexe V-2

Mesures expérimentales du CO<sub>2</sub> dans les différents liquides ioniques déjà mesuré par Andrew McElroy

**Solubility Data For CO<sub>2</sub> In 1,3-Dimethylimidazolium Methyl-Phosphonate**

Initial Pressure (Pa)	102260
Volume Glass Bulb	0,00005815
Initial Temperature (K)	293,81
Universal Gas Constant	8,314472
Compressability Factor	0,9936
Mass of RTIL (kg)	0,0046671
Molecular Weight RTIL	0,19215
Number of Moles RTIL	0,024288837

Pressure equil (Pa)	48400	49200	50480	51650
Temperature (K)	299,55	303,03	308,91	314,21
Volume Total (m <sup>3</sup> )	0,00012035	0,00012035	0,00012035	0,00012035
$\rho$ bmim BF <sub>4</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	1183	1180	1177	1172
Compressability Factor	0,9974	0,9974	0,9974	0,9974
Volume bmim BF <sub>4</sub> (m <sup>3</sup> )	3,99514E-06	4,00517E-06	4,01525E-06	4,03217E-06
n <sub>2</sub> Solute present (moles)	0,000182842	0,000172032	0,000157455	0,000144222
Mole Fraction (x <sub>2</sub> )	0,007471568	0,007032929	0,006440866	0,005902747
Henry's Constant Kh (bar)	64,77890742	69,9566292	78,3745546	87,50162705
Mole Fraction Corrected	0,015437124	0,014294571	0,012759243	0,011428359

**Solubility Data For CO<sub>2</sub> In 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate**

Initial Pressure (Pa)	99790
Volume Glass Bulb	0,00005815
Initial Temperature (K)	289,36
Universal Gas Constant	8,314472
Compressability Factor	0,9936
Mass of RTIL (kg)	0,0056675
Molecular Weight RTIL	0,22602
Number of Moles RTIL	0,025075215

Pressure equil (Pa)	47510	48500	49650	50720
Temperature (K)	299,35	303,65	308,85	313,85
Volume Total (m <sup>3</sup> )	0,00012042	0,00012042	0,00012042	0,00012042
$\rho$ bmim BF <sub>4</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	1201	1198	1194	1191
Compressability Factor	0,9974	0,9974	0,9974	0,9974
Volume bmim BF <sub>4</sub> (m <sup>3</sup> )	4,76825E-06	4,78026E-06	4,79487E-06	4,809E-06
n <sub>2</sub> Solute present (moles)	0,00021409	0,000200196	0,000186057	0,000174506
Mole Fraction (x <sub>2</sub> )	0,008465632	0,007920601	0,007365306	0,006911202
Henry's Constant Kh (bar)	56,12	61,23	67,41	73,39
Mole Fraction Corrected	0,017818633	0,016331136	0,014834454	0,013626187

**Solubility Data For CO<sub>2</sub> In 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate**

Initial Pressure (Pa)	102970
Volume Glass Bulb	0,00005815
Initial Temperature (K)	289,68
Universal Gas Constant	8,314472
Compressability Factor	0,9936
Mass of RTIL (kg)	0,0051803
Molecular Weight RTIL	0,28829
Number of Moles RTIL	0,017969059

Pressure equil (Pa)	45960	48350	49900	50740	51330	52230
Temperature (K)	284,85	294,85	301,55	305,25	307,65	312,05
Volume Total (m <sup>3</sup> )	0,00012002	0,00012002	0,00012002	0,00012002	0,00012002	0,00012002
$\rho$ bmim triflate (kg/m <sup>3</sup> )	1310	1308	1304	1300	1298	1293
Compressability Factor	0,9974	0,9974	0,9974	0,9974	0,9974	0,9974
Volume bmim triflate (m <sup>3</sup> )	4,05443E-06	4,06047E-06	4,07262E-06	4,08485E-06	4,091E-06	4,106E-06
n <sub>2</sub> Solute present (moles)	0,000245887	0,00020918	0,000188496	0,00017831	0,00016975	0,0001626
Mole Fraction (x <sub>2</sub> )	0,013499191	0,011507185	0,010381109	0,009825674	0,00935849	0,0089695
Henry's Constant Kh (bar)	34,05	42,02	48,07	51,64	54,85	58,23
Mole Fraction Corrected	0,029371608	0,023799762	0,020803827	0,019364749	0,01823201	0,0171731

**Solubility Data For CO<sub>2</sub> In [bmim][beti]**

Initial Pressure (Pa)	99230
Volume Glass Bulb	0,00005712
Initial Temperature (K)	292,65
Universal Gas Constant	8,314411
Compressability Factor	0,9936
Mass of RTIL (kg)	0,0084151
Molecular Weight RTIL	0,5892
Number of Moles RTIL	0,014282247

Pressure equil (Pa)	44810	46240	47810	49500	47240
Temperature (K)	292,65	298,25	305,15	313,65	303,15
Volume Total (m <sup>3</sup> )	0,00011995	0,00011995	0,00011995	0,00011995	0,00011995
$\rho$ [bmim][beti] (kg/m <sup>3</sup> )	1519	1514	1508	1498	1510
Compressability Factor	0,9974	0,9974	0,9974	0,9974	0,9974
Volume bmim [bmim][beti] (m <sup>3</sup> )	5,63989E-06	5,65819E-06	5,68031E-06	5,71756E-06	5,6729E-06
n <sub>2</sub> Solute present (moles)	0,000233822	0,000207703	0,000185527	0,000170498	0,00019705
Mole Fraction (x <sub>2</sub> )	0,016107794	0,014334264	0,012823487	0,011796907	0,01360936
Henry's Constant Kh (bar)	27,81883087	32,25837013	37,28315032	41,96015141	34,711403
Mole Fraction Corrected	0,035946874	0,030999706	0,026821768	0,023832135	0,02880898

**Solubility Data For CO2 In N6111 Tf2N**

Initial Pressure (Pa)	101680
Volume Glass Bulb	0,00005815
Initial Temperature (K)	293,55
Universal Gas Constant	8,324472
Compressibility Factor	0,9936
Mass of RTIL (kg)	0,0042263
Molecular Weight RTIL	0,42442
Number of Moles RTIL	0,009957825

Pressure equil (Pa)	48000	49330	50300	51420
Temperature (K)	296,45	303,3	308,15	313,65
Volume Total (m <sup>3</sup> )	0,00011995	0,00011995	0,00011995	0,00011995
$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	1310	1308	1306	1303
Compressibility Factor	0,9974	0,9974	0,9974	0,9974
Volume bmim [bmim][beti] (m <sup>3</sup> )	3,32618E-06	3,33112E-06	3,33606E-06	3,34351E-06
n2 Solute present (moles)	0,000160885	0,000150752	0,000142591	0,000132787
Mole Fraction (x2)	0,015899713	0,01491329	0,014117371	0,0131595
Henry's Constant Kh (bar)	30,18922457	33,07787918	35,62986336	39,07443424
Mole Fraction Corrected	0,033124402	0,030231684	0,028066344	0,025592181

**solubility of CO2 in 1-ethyl-3-méthylimidazoliumPF6**

Initial Pressure (Pa)	92940
Volume Glass Bulb	0,00005815
Initial Temperature (K)	293,55
Universal Gas Constant	8,314472
Compressibility Factor	0,9935
Mass of RTIL (kg)	0,004004
Molecular Weight RTIL	0,34854908
Number of Moles RTIL	0,01041346

	0,00334728	0,003305239	0,00324728	0,003192338
Pressure equil (Pa)	42760	43240	44090	45350
Temperature (K)	299,35	302,65	307,35	314,75
Volume Total (m <sup>3</sup> )	0,00012619	0,00011944	0,00011944	0,00011944
$\rho$ bmim BF4 (kg/m <sup>3</sup> )	1200	1198	1194	1190
Compressibility Factor	0,9971	0,9972	0,9972	0,9972
Volume bmim BF4 (m <sup>3</sup> )	4,21729E-06	4,2267E-06	4,24014E-06	4,25342E-06
n2 Solute present (moles)	0,000203859	0,000207141	0,000199495	0,000182601
Mole Fraction (x2)	0,011450289	0,01163247	0,011207945	0,010268526
Henry's Constant Kh (bar)	38,00	37,83	40,11	44,91
Mole Fraction Corrected	0,026316453	0,026437431	0,024928704	0,022264801
ln(K <sub>H</sub> )	3,638	3,633	3,692	3,805

## Annexe V-3 Nos mesures

### Solubility data of CO<sub>2</sub> in 1,3-Diméthylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Initial Pressure (Pa)	92860
Volume Glass Bulb	0,00005815
Initial Temperature (K)	293,75
Universal Gas Constant	8,314472
Compressibility Factor	0,9936
Mass of RTIL (kg)	0,0050016
Molecular Weight RTIL	914,28902
Number of Moles RTIL	5,47048E-06

Pressure equil (Pa)	41370	41970	42860	44170
Temperature (K)	297,85	302,45	308,15	315,75
Volume Total (m <sup>3</sup> )	0,00012717	0,00012717	0,00012717	0,00012717
$\rho$ bmim BF4 (kg/m <sup>3</sup> )	1202	1199	1195	1190
Compressibility Factor	0,9974	0,9974	0,9974	0,9974
Volume bmim BF4 (m <sup>3</sup> )	0,760481735	0,762551072	0,765130928	0,768598012
n <sub>2</sub> Solute present (moles)	106,9804962	107,1715259	107,7808456	108,888608
Mole Fraction (x <sub>2</sub> )	1	1	1	1
Henry's Constant Kh (bar)	0,41	0,42	0,43	0,44
Mole Fraction Corrected	2,417210539	2,382654277	2,333177788	2,263980077

### Solubility data of CO<sub>2</sub> in 1-Butyl-3-méthyl imidazolium octylsulfate

Initial Pressure (Pa)	92720
Volume Glass Bulb	0,00005815
Initial Temperature (K)	293,55
Universal Gas Constant	8,314472
Compressibility Factor	0,9936
Mass of RTIL (kg)	0,004004
Molecular Weight RTIL	384,50236
Number of Moles RTIL	1,04135E-05

Pressure equil (Pa)		43240	44090	45335	45840
Temperature (K)		302,65	307,35	314,75	317,55
Volume Total (m <sup>3</sup> )		0,00012717	0,00012717	0,00012717	0,00012717
$\rho$ bmim triflate (kg/m <sup>3</sup> )		1308	1304	1300	1298
Compressibility Factor		0,9974	0,9974	0,9974	0,9974
Volume bmim triflate (m <sup>3</sup> )		0,293962149	0,294863873	0,295771146	0,29622688
n <sub>2</sub> Solute present (moles)		42,87718138	43,17991064	43,48512112	43,6470496
Mole Fraction (x <sub>2</sub> )		1	1	1	1
Henry's Constant Kh (bar)		0,43	0,44	0,45	0,46
Mole Fraction Corrected		2,312673451	2,268088002	2,205801257	2,18150087