

Captage sélectif de gaz par des liquides ioniques poreux

Directeurs de thèse :

Margarida Costa Gomes, DR CNRS, Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon

Agilio Padua, PR ENSL, Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon

Co-encadrant :

Martin Tiano, Agrégé Préparateur à l'ENS Lyon

Laboratoire d'accueil : Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon, UMR CNRS 5182

Le captage de gaz polluants comme le CO₂ et le SO₂ reste un enjeu majeur dans les efforts de limitation de l'impact des activités humaines sur l'environnement. Dans ce cadre, nous proposons le développement de nouvelles technologies basées sur des absorbants chimiques liquides ioniques, à faible impact environnemental, et faible coût.^{1,2} L'action de l'absorbant liquide peut être amplifiée par des solides poreux, réseaux métallo-organiques ou zéolites, en suspension colloïdale.³ De telles technologies ont vocation à pouvoir être utilisées notamment dans des petites ou très petites installations industrielles associées pour centraliser les gaz capturés dans des *hubs* permettant l'acheminement par pipeline vers des lieux de stockage géologique ou vers des installations industrielles pouvant valoriser les gaz.

La plupart des études utilisant des liquides ioniques pour le captage de gaz concerne leur absorption physique qui ne conduit qu'à des capacités trop faibles pour des applications à large échelle. La fonctionnalisation des liquides ioniques peut conduire à des capacités plus importantes, permettant aux gaz de réagir chimiquement avec des groupements fonctionnels présents dans le cation ou l'anion du liquide ionique. Des liquides ioniques basés sur des anions basiques, en particulier sur des ions carboxylate, comme des sels d'acétate d'alkyl méthyl imidazolium se sont montrés prometteurs pour le captage chimique du dioxyde de carbone et du dioxyde de soufre avec des capacités de de l'ordre de 100 g de gaz par kg d'absorbant.^{4,5} En plus, ces liquides ioniques présentent de faibles cytotoxicités⁶ et peuvent être formulés pour augmenter leur biodégradabilité ouvrant ainsi le chemin pour la préparation de systèmes de captage de gaz avec de faibles impacts environnementaux.

Cette thèse concerne l'étude de liquides ioniques carboxylate capables de capturer chimiquement le CO₂ et/ou du SO₂ et pouvant former des liquides ioniques poreux.³ Le programme de thèse se déroulera en deux grandes étapes :

L'étude *in-silico* des liquides ioniques réactifs

La réactivité des liquides ioniques, avec identification de leurs sites réactifs en présence du CO₂ et/ou du SO₂, sera étudiée à l'aide de calculs DFT corrigés en dispersion en phase condensée (code quantique CP2K) pour évaluer les grandeurs énergétiques de réaction et ainsi la stabilité des intermédiaires de la réaction. Des liquides ioniques avec un volume molaire important seront préférés car ils forment plus facilement des liquides poreux.

La mesure expérimentale de l'absorption du CO₂ et du SO₂

Les liquides ioniques identifiés *in silico* seront synthétisés au laboratoire.⁷ Leur capacité d'absorption du CO₂ et du SO₂ sera mesurée expérimentalement utilisant une méthode de saturation à volume constante⁸ et une microbalance de précision.⁹ Les produits de réaction seront identifiés par différentes méthodes spectroscopiques.¹⁰

Les liquides ioniques les plus performants seront utilisés pour préparer des liquides poreux qui seront à son tour testés pour la capture des gaz. Des intensifications de la capacité de l'absorbant liquide de l'ordre de 100% sont espérées, tout en gardant la sélectivité liée à la réactivité du liquide ionique pur.¹¹

Bibliographie

-
- ¹ Bui, M. *et al.* Carbon capture and storage (CCS): The way forward. *Energy Environ. Sci.* **11**, 1062–1176 (2018).
- ² Cadena, C. *et al.* Why Is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids? *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5300–5308 (2004).
- ³ Costa Gomes, M., Pison, L., Červinka, C. & Padua, A. A. H. Porous Ionic Liquids or Liquid Metal–Organic Frameworks? *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 11909–11912 (2018).
- ⁴ Shiflett, M. B., Drew, D. W., Cantini, R. A. & Yokozeki, A. Carbon Dioxide Capture Using Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate. *Energy & Fuels* **24**, 5781–5789 (2010).
- ⁵ MacDowell, N. *et al.* An overview of CO₂ capture technologies. *Energy Environ. Sci.* **3**, 1645–1669 (2010).
- ⁶ Muhammad, N. *et al.* Synthesis and Physical Properties of Choline Carboxylate Ionic Liquids. **57**, 2191-2196 (2012).
- ⁷ Muhammad, N. *et al.* Synthesis and Physical Properties of Choline Carboxylate Ionic Liquids. **57**, 2191-2196 (2012).
- ⁸ Jacquemin, J., Husson, P., Majer, V. & Gomes, M. C. Low-pressure solubilities and thermodynamics of solvation of eight gases in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Fluid Phase Equilib.* **240**, 87–95 (2006).
- ⁹ Lepre, L. F. *et al.* Can the tricyanomethanide anion improve CO₂ absorption by acetate-based ionic liquids? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 12431–12440 (2017).
- ¹⁰ Gurau, G. *et al.* Demonstration of Chemisorption of Carbon Dioxide in 1,3-Dialkylimidazolium Acetate Ionic Liquids. *Angew. Chemie Int. Ed.* **50**, 12024–12026 (2011).
- ¹¹ Huang, J. & Rüther, T. Why are Ionic Liquids Attractive for CO₂ Absorption? An Overview. *Aust. J. Chem.* **62**, 298 (2009).