

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :

3 058 905

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national :

16 61212

51 Int Cl⁸ : B 01 D 53/34 (2017.01), B 01 D 53/72

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 18.11.16.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 25.05.18 Bulletin 18/21.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : UNIVERSITE DU LITTORAL COTE
D'OPALE Etablissement public — FR et UNIVERSITE
D'ARTOIS — FR.

72 Inventeur(s) : FOURMENTIN SOPHIE, LANDY
DAVID, CUNHA GOMES DE MOURA LEILA MIRIAM,
TILLOY SEBASTIEN, BRICOUT HERVE et FERREIRA
MICHEL.

73 Titulaire(s) : UNIVERSITE DU LITTORAL COTE
D'OPALE Etablissement public, UNIVERSITE
D'ARTOIS.

74 Mandataire(s) : CABINET NONY.

54 PROCEDE D'EPURATION D'UN EFFLUENT GAZEUX.

57 La présente invention concerne un procédé d'épuration d'un effluent gazeux contenant au moins un composé organique volatil (COV), ledit procédé comprenant au moins les étapes consistant à: (a) disposer d'au moins un solvant eutectique profond (DES) comprenant (aa) au moins un composé de formule (I) $R_1R_2R_3R_4Y^+X^-$; et (bb) au moins un composé (II) qui est un donneur de liaison hydrogène capable de former un complexe avec X^- ; et (b) mettre en contact ledit solvant eutectique profond de l'étape (a) avec ledit effluent gazeux à épurer dans des conditions propices à l'absorption dudit COV par ledit DES. La présente invention concerne en outre l'utilisation d'au moins un solvant eutectique profond pour absorber au moins un composé organique volatil contenu dans un effluent gazeux ainsi qu'une composition comprenant au moins un composé organique volatil et au moins un solvant eutectique profond.

FR 3 058 905 - A1



La présente invention concerne un procédé d'épuration d'effluents gazeux contenant des composés organiques volatils (COVs).

Les émissions mondiales de COVs proviennent, pour 90% d'entre elles, de sources naturelles (fermentations biologiques, fuites de gaz naturel) et pour 10% de sources anthropiques (issues des activités humaines).

L'impact des COVs sur l'environnement (eau, sol, et air) et sur certains individus est non négligeable.

Les COVs ont des effets néfastes sur l'Homme en général car ils peuvent provoquer des irritations cutanées, oculaires, respiratoires, des maux de tête, des troubles cardiaques, digestifs, rénaux, hépatiques et du système nerveux central. Certains COVs ont également des propriétés cancérogènes (benzène, formaldéhyde) et d'autres, comme le toluène, sont suspectés d'altérer les fonctions de reproduction.

Les COVs jouent également un rôle important dans la troposphère, conduisant à une augmentation de la quantité d'ozone dans l'air, avec ses conséquences sur l'environnement et la santé.

Les procédés de traitement des COVs proposés actuellement sont soit récupératifs (absorption, adsorption et condensation) soit destructifs (oxydation thermique, oxydation catalytique, photocatalyse, et traitement biologique).

Il est connu que les procédés d'absorption sont particulièrement avantageux, notamment en termes d'efficacité (rendement d'épuration de l'ordre de 90% à 98 %), d'étendue de gamme de concentration des COVs (effluents de concentrations de l'ordre de 2 à 50 g/Nm³ à faible ou moyen débit), et d'adaptabilité à de nombreux secteurs d'activités industriels (industrie agroalimentaire, pétrochimie, pharmacie, traitement de surface, dégraissage, peinture, encres, colles, imprimerie et impression sur emballage, textiles). De plus, l'absorption est une solution adaptée à la récupération de produits pour lesquels l'adsorption sur charbon actif ne peut être mise en œuvre (cas de certaines cétones réagissant avec le charbon actif).

L'absorption correspond au lavage de gaz par une solution liquide au cours duquel les polluants sont transférés de la phase gaz vers la phase liquide. Pour des raisons évidentes, l'affinité du polluant avec la phase liquide absorbante est donc déterminante. L'efficacité et les coûts d'investissement et de fonctionnement sont ainsi régis par le couple polluant/absorbant.

Par ailleurs, les méthodes de lavage actuelles par absorption sont généralement restreintes aux COVs hydrosolubles dans la mesure où elles emploient principalement l'eau ou des solutions aqueuses mettant en œuvre des bases, des acides ou des réactifs oxydants.

5 Pour ce qui est du traitement de composés organiques hydrophobes (hydrocarbures aromatiques et aliphatiques par exemple), des systèmes de lavage utilisant des solvants lourds, tels que des huiles de silicone, du polyéthylène glycol ou des adipates ont été expérimentés (Heymes *et al.*, Chem. Eng. J., 2006, 115(3), 225-231). Toutefois, leur coût d'utilisation reste élevé et certains de ces composés ne sont pas dénués de
10 toxicité.

Plus récemment, des études ont été réalisées en utilisant des liquides ioniques (LI) en tant que solvants de lavage (Quijano *et al.*, Chem. Eng. Sc., 2011, 66(12), 2707-2712, et Gonzalez-Miquel *et al.*, J. Phys. Chem. B, 2013, 117(1), 296-306). Toutefois, bien que les LI fassent preuve d'une très bonne capacité d'absorption vis-à-vis des COVs, ils
15 présentent, outre une certaine toxicité, des inconvénients liés à leur synthèse (étapes de purification nécessaires). En effet, par exemple, les LI possédant des contre-ions BF_4 ou PF_6 ne sont pas stables et peuvent libérer des sous-produits toxiques tels que HF et POF_3 en présence d'humidité, ce qui empêche toute application de ces composés (Freire *et al.*, J. Phys. Chem. A 2010, 114, 3744-3749 et Swatloski *et al.*, Green Chemistry, 2003, 5,
20 361-363).

Cependant, malgré ses nombreux avantages, l'absorption demeure peu utilisée de par l'absence de solvants de lavage versatiles et de faible coût.

Il existe donc un intérêt tout particulier de disposer d'un procédé pour éliminer les COVs des effluents gazeux *via* l'absorption dénué des inconvénients précités.

25 Ainsi, l'un des objectifs de l'invention est de proposer un procédé d'épuration d'effluents gazeux contenant des COVs, permettant d'utiliser des solvants de lavage peu coûteux, non toxiques, disponibles, inertes chimiquement et biodégradables.

Un autre objectif de l'invention est de disposer d'un procédé d'épuration d'effluents gazeux contenant des COVs, mettant en oeuvre des composés efficaces en tant
30 que solvants de lavage vis-à-vis à la fois des COVs hydrophiles et des COVs hydrophobes.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé d'épuration d'effluents gazeux contenant des COVs, employant des solvants de lavage aisément

recyclables et ce, sans altération de leur capacité d'absorption lors d'utilisations ultérieures.

Contre toute attente, les inventeurs ont constaté que l'utilisation de solvants alternatifs et plus précisément de solvants eutectiques profonds (DESs) permet de répondre à ce besoin.

Ainsi, la présente invention concerne, selon un premier aspect, un procédé d'épuration d'un effluent gazeux contenant au moins un composé organique volatil (COV), ledit procédé comprenant au moins les étapes consistant à :

(a) disposer d'au moins un solvant eutectique profond (DES) comprenant :

(aa) au moins un composé de formule (I) $R_1R_2R_3R_4Y^+X^-$

dans laquelle

- Y est un atome d'azote ou un atome de phosphore ;

- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont indépendamment les uns des autres choisis parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1 à C_{18} linéaire ou ramifié, un alcoxy en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié, un cycloalkyle en C_3 à C_{10} , un aryle en C_6 à C_{10} ou un aralkyle en C_7 à C_{12} linéaire ou ramifié, lesdits alkyle, alcoxy, cycloalkyle, aryle et aralkyle pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi un groupe hydroxyle, un atome d'halogène, un groupe acyle en C_2 à C_{10} , un groupe SR_5 , un groupe NH_2 , un groupe CN , un groupe NO_2 , un groupe CO_2R_5 , un groupe CHO , un groupe COR_5 et un groupe OR_5 , où R_5 est choisi parmi un groupe alkyle en C_1 à C_{18} et un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{10} ; et

- X est un atome d'halogène ; et

(bb) au moins un composé (II) qui est un donneur de liaison hydrogène capable de former un complexe avec X^- ; et

(b) mettre en contact ledit solvant eutectique profond de l'étape (a) avec ledit effluent gazeux à épurer dans des conditions propices à l'absorption dudit COV par ledit DES.

Certes les DESs sont déjà bien connus pour leur application dans l'absorption de gaz tels que le dioxyde de carbone et le dioxyde de soufre (Yang *et al.*, Green Chem., 2013, 15(8), 2261-2265, Lin *et al.*, J. Chem. Thermodynamics, 2014, 68, 216-220, Leron *et al.*, J. Taiwan Inst. Chem. E., 2013, 44(6), 879-885, et Zhang *et al.*, Chem. Soc Rev., 2012, 41(21), 7108-7146) toutefois, à la connaissance des inventeurs aucune étude n'a, jusqu'à ce jour, porté sur leur utilisation en tant que solvants de lavage pour les COVs.

Il est également connu que les DESs possèdent des propriétés physico-chimiques proches de celles des LI (densité, viscosité, conductivité, tension de surface, inertie chimique, etc.).

5 Cependant, contrairement aux LI susceptibles d'être toxiques selon la nature du cation ou de l'anion, les DESs sont, de manière avantageuse, constitués de composés «verts» et leur procédé de préparation ne nécessite aucune étape de purification.

Ainsi, les DESs allient à la fois les propriétés physico-chimiques intéressantes des LI avec l'avantage d'être plus respectueux de l'environnement, et plus simples à mettre en œuvre.

10 En conséquence, les DESs sont une alternative avantageuse aux solvants de lavage traditionnels à plusieurs titres, en termes de coûts, de disponibilité, de biodégradabilité, d'innocuité et d'efficacité vis-à-vis des COVs hydrophiles et des COVs hydrophobes.

15 Le procédé selon l'invention peut comporter en outre, consécutivement à l'étape (b), une étape de récupération de l'effluent gazeux épuré comprenant une concentration finale en COVs inférieure à 110 mg.m^{-3} , et voire mieux dénué (exempt) de COVs.

20 Au sens de l'invention, l'expression « concentration initiale en COVs » désigne la concentration en COVs présente dans l'effluent gazeux à épurer avant épuration, c'est-à-dire avant l'absorption des COVs par les DESs.

Au sens de l'invention, on entend par « concentration finale en COVs », la concentration en COVs demeurant dans l'effluent gazeux épuré et qui n'ont donc pas été absorbés par les DESs.

25 Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, le procédé selon l'invention, comprend en outre consécutivement à l'étape (b), la récupération dudit effluent gazeux appauvri en COVs et de préférence dénué (exempt) de COVs.

Au sens de l'invention, l'expression « appauvri en COVs » signifie que la concentration finale en COVs dans l'effluent gazeux épuré est inférieure à la concentration initiale en COVs dans l'effluent gazeux destiné à être épuré.

30 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la concentration finale en COVs dans l'effluent gazeux épuré peut être nulle. Selon ce mode de réalisation, l'effluent gazeux récupéré est ainsi dénué (exempt) de COVs.

L'invention concerne, selon un autre aspect, l'utilisation d'au moins un solvant eutectique profond tel que défini dans la présente invention, pour absorber au moins un composé organique volatil contenu dans un effluent gazeux.

5 L'invention a trait, selon un autre aspect, à une composition comprenant au moins un composé organique volatil et au moins un solvant eutectique profond tel que défini dans la présente invention.

Selon un mode de réalisation particulier, ledit composé organique volatil est présent dans la composition selon l'invention sous une forme absorbée audit solvant eutectique profond tel que défini dans la présente invention.

10 Avantageusement, une composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins une cyclodextrine.

En effet, l'addition de cyclodextrine(s) aux compositions selon l'invention permet d'améliorer la capacité d'absorption des DESs convenant à l'invention, comme montré dans l'exemple 5 ci-après.

15 Parmi les cyclodextrines utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut citer notamment les α -cyclodextrines, les β -cyclodextrines (également nommées β -CD dans la présente description) et les γ -cyclodextrines, substituées ou non.

20 Parmi les cyclodextrines substituées, on peut citer plus particulièrement les α -cyclodextrines, les β -cyclodextrines et les γ -cyclodextrines substituées par un ou plusieurs groupements méthyle(s), hydroxypropyle(s) et/ou sulfobutyléther(s).

Lorsqu'elles sont substituées, les cyclodextrines convenant à l'invention sont de préférence des β -cyclodextrines substituées telles que les HP- β -CD (hydroxypropyl- β -cyclodextrines), les SBE- β -CD (sulfobutyléther- β -cyclodextrines) et les β -cyclodextrines méthylées telles que la DIMEB (heptakis(2,6-di-O-méthyl)- β -cyclodextrine), la RAMEB
25 (β -cyclodextrine statistiquement méthylée ou randomly-methylated- β -cyclodextrin, en anglais), la TRIMEB (heptakis(2,3,6-tri-O-méthyl)- β -cyclodextrine) et la CRYSMEB (β -cyclodextrine faiblement méthylée).

Ainsi, selon un mode de réalisation particulièrement préféré, les compositions selon l'invention peuvent comprendre en outre au moins une cyclodextrine choisie parmi
30 les α -cyclodextrines, les β -cyclodextrines, les γ -cyclodextrines, substituées ou non, et leurs mélanges, de préférence choisie parmi une β -cyclodextrine, la RAMEB, et leurs mélanges, et encore plus préférentiellement choisie parmi une β -cyclodextrine et la RAMEB.

Comme il ressort de la partie expérimentale qui suit, le procédé selon l'invention est particulièrement avantageux et ce à plus d'un titre.

Plus précisément, il permet d'accéder à une capacité d'absorption comprise entre 70% et 100% de la quantité initiale de COVs hydrophiles ou hydrophobes.

5 En outre, les inventeurs ont découvert que la constante de Henry (H_{cc}) des COVs, grandeur thermodynamique déterminante dans les procédés d'absorption, est de manière significative bien inférieure à celle du même composé dans l'eau, ce qui traduit une meilleure capacité absorbante.

10 Les inventeurs ont également montré que par exemple, pour le toluène, les constantes de Henry déterminées pour des DESs à base de bromure de tétrabutylphosphonium (TBP) et de bromure de tétrabutylammonium ($N_{4444}Br$) sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans les liquides ioniques et les huiles de silicone.

15 Les inventeurs ont également constaté que la présence d'humidité dans les effluents gazeux n'engendre pas d'effet(s) néfaste(s) dans le procédé d'absorption selon l'invention.

Enfin, les inventeurs ont démontré que le recyclage de la solution absorbante comprenant des DESs convenant à l'invention n'a aucun impact négatif sur sa capacité d'absorption.

20

PROCEDE SELON L'INVENTION

Définition des solvants eutectiques profonds (DESs)

25 Les solvants eutectiques profonds sont des solvants alternatifs (ou « solvants verts ») qui ont été découverts en 2003 par Abbott *et al.* (Chem. Commun., 2003, 9, 70-71). Ils sont généralement composés de deux ou trois constituants qui sont capables d'auto-association, souvent par des liaisons hydrogène, pour former un mélange eutectique présentant un point de fusion inférieur à celui de chaque constituant pris individuellement.

30 Plus particulièrement, les DESs conformes à l'invention consistent en un mélange d'un composé accepteur de liaison hydrogène (également nommé HBA) figuré par un sel ammonium ou phosphonium et d'un composé donneur de liaison hydrogène (également nommé HBD).

Plus particulièrement, un DES profond convenant à l'invention comprend :

(aa) au moins un composé de formule (I) $R_1R_2R_3R_4Y^+ X^-$

dans laquelle

- Y est un atome d'azote ou un atome de phosphore ;

5 - R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont indépendamment les uns des autres choisis parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1 à C_{18} linéaire ou ramifié, un alcoxy en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié, un cycloalkyle en C_3 à C_{10} , un aryle en C_6 à C_{10} ou un aralkyle en C_7 à C_{12} linéaire ou ramifié, lesdits alkyle, alcoxy, cycloalkyle, aryle et aralkyle pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi un groupe hydroxyle, un atome
10 d'halogène, un groupe acyle en C_2 à C_{10} , un groupe SR_5 , un groupe NH_2 , un groupe CN , un groupe NO_2 , un groupe CO_2R_5 , un groupe CHO , un groupe COR_5 et un groupe OR_5 , où R_5 est choisi parmi un groupe alkyle en C_1 à C_{18} et un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{10} ; et

- X est un atome d'halogène ; et

(bb) au moins un composé (II) qui est un donneur de liaison hydrogène capable
15 de former un complexe avec X^- .

Dans le cadre de la présente invention :

- le composé de formule (I) est un accepteur de liaison hydrogène et le composé (II) est un donneur de liaison hydrogène.

20 - un alkyle en C_1 à C_{18} désigne un groupe alkyle comprenant de 1 à 18 atomes de carbone. Un tel groupe alkyle peut être linéaire ou ramifié et peut être choisi parmi méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tertibutyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle, octadécyle.

25 Par analogie, un alkyle en C_1 à C_4 désigne un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

- un alcoxy en C_1 à C_{10} désigne un groupe alcoxy comprenant de 1 à 10 atomes de carbone. Un tel groupe alcoxy peut être linéaire ou ramifié et peut être choisi parmi méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy, pentoxy, hexoxy, heptoxy, nonoxy, décoxy.

30 - un cycloalkyle en C_3 à C_{10} désigne un groupe cycloalkyle comprenant de 3 à 10 atomes de carbone. Un tel groupe cycloalkyle peut être choisi parmi cyclopropyle,

cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, cyclononyl et cyclodécyle ;

- un aryle en C₆ à C₁₀ désigne un groupe aryle monocyclique ou bicyclique comprenant de 6 à 10 atomes de carbone. Un tel groupe aryle peut être choisi parmi un phényle, un naphthyle.

- un aralkyle en C₇ à C₁₂ désigne un groupe comprenant une partie alkyle et une partie aryle, l'ensemble de ces deux parties comportant de 7 à 12 atomes de carbone et la partie alkyle étant liée au radical Y figuré par l'atome de phosphore ou l'atome d'azote. La partie aryle peut être monocyclique ou bicyclique et la partie alkyle peut être linéaire ou ramifié. Un tel groupe aryle peut être choisi parmi un benzyle, un phénéthyle, un phénylpropyle, un phénylbutyle, un naphthylméthyle, un naphthyléthyle.

- un acyle en C₂ à C₁₀ désigne groupe acyle comprenant 2 à 10 atomes de carbone. Un tel groupe acyle peut être linéaire ou ramifié et peut être choisi parmi un acétyl, un propionyle, un butyryl, un pentanoyle, un hexanoyle (ou caproyle), un heptanoyle, un octanoyle, un nonanoyle.

Comme énoncé ci-avant les groupes alkyle, alcoxy, cycloalkyle, aryle et aralkyle peuvent indépendamment les uns des autres être substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi un groupe hydroxyle, un atome d'halogène, un groupe acyle en C₂ à C₁₀, un groupe SR₅, un groupe NH₂, un groupe CN, un groupe NO₂, un groupe CO₂R₅, un groupe CHO, un groupe COR₅ et un groupe OR₅, où R₅ est choisi parmi un groupe alkyle en C₁ à C₁₈ ou un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₀.

Selon un mode de réalisation particulier, le radical X du composé de formule (I) est un atome de chlore, de brome, de fluor, ou d'iode, de préférence un atome de chlore ou de brome.

Selon un autre mode de réalisation particulier, les groupes R₁, R₂, R₃ et R₄ sont indépendamment les uns des autres choisis parmi un alkyle en C₁ à C₁₈ linéaire ou ramifié éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi un groupe hydroxyle, un atome d'halogène, un groupe acyle en C₂ à C₁₀, un groupe SR₅, un groupe NH₂, un groupe CN, un groupe NO₂, un groupe CO₂R₅, un groupe CHO, un groupe COR₅ et un groupe OR₅, où R₅ est choisi parmi un groupe alkyle en C₁ à C₁₈ et un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₀, de préférence un groupe hydroxyle.

Selon un mode de réalisation préféré, les groupes R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont indépendamment les uns des autres choisis parmi un alkyle en C_1 à C_{18} linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyles, de préférence choisis parmi un alkyle en C_1 à C_4 linéaire éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyles.

Selon un mode de réalisation préféré, les groupes R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont indépendamment les uns des autres choisis parmi un alkyle en C_1 à C_{18} linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un groupe hydroxyle, de préférence parmi un alkyle en C_1 à C_4 linéaire éventuellement substitué par un groupe hydroxyle.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé de formule (I) est choisi parmi le chlorure de choline (abrégé également ChCl dans la présente description), le bromure de tétrabutylphosphonium (abrégé également TBP dans la présente description), le bromure de tétrabutylammonium (abrégé également $N_{4444}Br$ dans la présente description), et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé (II) est choisi parmi l'acide lévulinique (abrégé également Lev dans la présente description), l'urée (abrégé également U dans la présente description), l'éthylène glycol (abrégé également EG dans la présente description), le glycérol (abrégé également G dans la présente description), l'acide décanoïque (abrégé également Dec dans la présente description), un alkylène glycol, l'acide malonique, la thiourée, la N-méthylurée, N,N'-diméthylurée, N,N-diméthylurée, l'acétamide, le benzamide, le 2,2,2-trifluoroacétamide, l'imidazole, l'acide adipique, l'acide benzoïque, l'alcool benzylique, l'acide citrique, le phénol, le *p*-méthylphénol, l'*o*-méthylphénol, le *m*-méthylphénol, le *p*-chlorophénol, le D-fructose, la vanilline, l'acide oxalique, l'acide oxalique dihydraté, l'aniline, l'acide phénylacétique, l'acide 3-phénylpropionique, l'acide succinique, l'acide tricarballoylique, l'acide itaconique, le xylitol, le D-sorbitol, le L-(+)-acide tartrique, le D-isosorbide, l'acide 4-hydroxybenzoïque, l'acide caféique, l'acide *p*-coumarique, l'acide trans-cinnamique, l'acide octanedioïque, l'acide gallique, le résorcinol, et leurs mélanges, de préférence choisi parmi l'acide lévulinique, l'urée, l'éthylène glycol, le glycérol, l'acide décanoïque, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier, un DES profond convenant à l'invention comprend :

(aa) au moins un composé de formule (I) $R_1R_2R_3R_4Y^+X^-$

dans laquelle

- Y est un atome d'azote ou un atome de phosphore ;

- R₁, R₂, R₃ et R₄ sont indépendamment les uns des autres choisis parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁ à C₁₈ linéaire ou ramifié, un alcoxy en C₁ à C₁₀ linéaire ou ramifié, un cycloalkyle en C₃ à C₁₀, un aryle en C₆ à C₁₀ ou un aralkyle en C₇ à C₁₂ linéaire ou ramifié, lesdits alkyle, alcoxy, cycloalkyle, aryle et aralkyle pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi un groupe hydroxyle, un atome d'halogène, un groupe acyle en C₂ à C₁₀, un groupe SR₅, un groupe NH₂, un groupe CN, un groupe NO₂, un groupe CO₂R₅, un groupe CHO, un groupe COR₅ et un groupe OR₅, où R₅ est choisi parmi un groupe alkyle en C₁ à C₁₈ et un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₀; et

- X est un atome d'halogène ; et

(bb) au moins un composé (II) qui est un donneur de liaison hydrogène capable de former un complexe avec X⁻ choisi parmi l'acide lévulinique, l'urée, l'éthylène glycol, le glycérol, l'acide décanoïque, un alkylène glycol, l'acide malonique, la thiourée, la N-méthylurée, N,N'-diméthylurée, N,N-diméthylurée, l'acétamide, le benzamide, le 2,2,2-trifluoroacétamide, l'imidazole, l'acide adipique, l'acide benzoïque, l'alcool benzylique, l'acide citrique, le phénol, le *p*-méthylphénol, l'*o*-méthylphénol, le *m*-méthylphénol, le *p*-chlorophénol, le D-fructose, la vanilline, l'acide oxalique, l'acide oxalique dihydraté, l'aniline, l'acide phénylacétique, l'acide 3-phénylpropionique, l'acide succinique, l'acide tricarballoylique, l'acide itaconique, le xylitol, le D-sorbitol, le L-(+)-acide tartrique, le D-isosorbide, l'acide 4-hydroxybenzoïque, l'acide caféique, l'acide *p*-coumarique, l'acide trans-cinnamique, l'acide octanedioïque, l'acide gallique, le résorcinol, et leurs mélanges, de préférence choisi parmi l'acide lévulinique, l'urée, l'éthylène glycol, le glycérol, l'acide décanoïque, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier, un DES profond convenant à l'invention comprend :

(aa) au moins un composé de formule (I) R₁R₂R₃R₄Y⁺X⁻

dans laquelle

- Y est un atome d'azote ou un atome de phosphore ;

- R₁, R₂, R₃ et R₄ sont indépendamment les uns des autres choisis parmi un alkyle en C₁ à C₁₈ linéaire ou ramifié, lesdits alkyles pouvant être substitués indépendamment les uns des autres par au moins un groupe hydroxyle;

et

(bb) au moins un composé (II) qui est un donneur de liaison hydrogène capable de former un complexe avec X^- choisi parmi l'acide lévulinique, l'urée, l'éthylène glycol, le glycérol, et l'acide décanoïque.

5

Selon un mode de réalisation particulier, un DES convenant à l'invention est choisi parmi le chlorure de choline : urée, le chlorure de choline : glycérol, le chlorure de choline : éthylène glycol, le chlorure de choline : acide lévulinique, le bromure de tétrabutylphosphonium : glycérol, le bromure de tétrabutylphosphonium : acide
10 lévulinique, le bromure de tétrabutylphosphonium : éthylène glycol, le bromure de tétrabutylammonium : acide décanoïque, et leurs mélanges, de préférence choisi parmi le chlorure de choline : urée, le chlorure de choline : glycérol, le chlorure de choline : éthylène glycol, le chlorure de choline : acide lévulinique, le bromure de tétrabutylphosphonium : glycérol, le bromure de tétrabutylphosphonium : acide
15 lévulinique, le bromure de tétrabutylphosphonium : éthylène glycol, et le bromure de tétrabutylammonium : acide décanoïque.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, un solvant eutectique profond convenant à l'invention comprend :

20

(aa) au moins un composé de formule (I) $R_1R_2R_3R_4Y^+ X^-$

dans laquelle

- Y est un atome d'azote ;

- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont indépendamment les uns des autres choisis parmi un alkyle en C_1 à C_{18} linéaire ou ramifié, lesdits alkyles pouvant être substitués
25 indépendamment les uns des autres par au moins un groupe hydroxyle; et

- X est un atome de chlore ou un atome de brome;

et

(bb) au moins un composé (II) qui est un donneur de liaison hydrogène capable de former un complexe avec X^- choisi parmi l'acide lévulinique, l'acide décanoïque,
30 l'urée, le glycérol et l'éthylène glycol.

Selon un autre mode de réalisation particulièrement préféré, un solvant eutectique profond convenant à l'invention comprend :

(aa) au moins un composé de formule (I) $R_1R_2R_3R_4Y^+X^-$

dans laquelle

- 5 - Y est un atome de phosphore ;
- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont indépendamment les uns des autres choisis parmi un alkyle en C_1 à C_{18} linéaire ou ramifié; et
- X est un atome de brome;
- et

- 10 (bb) au moins un composé (II) qui est un donneur de liaison hydrogène capable de former un complexe avec X^- choisi parmi l'acide lévulinique, l'éthylène glycol et le glycérol.

Selon un mode de réalisation encore plus préféré, un solvant eutectique profond convenant à l'invention comprend :

15 (aa) au moins un composé de formule (I) $R_1R_2R_3R_4Y^+X^-$

dans laquelle

- Y est un atome d'azote ;
- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont indépendamment les uns des autres choisis parmi un alkyle en C_1 à C_4 linéaire, lesdits alkyles pouvant être substitués indépendamment les uns
- 20 des autres par au moins un groupe hydroxyle; et
- X est un atome de chlore ou un atome de brome;
- et

- (bb) au moins un composé (II) qui est un donneur de liaison hydrogène capable de former un complexe avec X^- choisi parmi l'acide lévulinique, l'acide décanoïque,
- 25 l'urée, le glycérol et l'éthylène glycol.

Selon un autre mode de réalisation encore plus préféré, un solvant eutectique profond convenant à l'invention comprend :

(aa) au moins un composé de formule (I) $R_1R_2R_3R_4Y^+X^-$

dans laquelle

- 30 - Y est un atome d'azote ;

- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont indépendamment les uns des autres choisis parmi un alkyle en C_1 à C_4 linéaire, lesdits alkyles pouvant être substitués indépendamment les uns des autres par au moins un groupe hydroxyle; et

- X est un atome de chlore;

5 et

(bb) au moins un composé (II) qui est un donneur de liaison hydrogène capable de former un complexe avec X^- choisi parmi l'acide lévulinique, l'urée, le glycérol et l'éthylène glycol.

10 Selon un autre mode de réalisation encore plus préféré, un solvant eutectique profond convenant à l'invention comprend :

(aa) au moins un composé de formule (I) $R_1R_2R_3R_4Y^+ X^-$

dans laquelle

- Y est un atome d'azote ;

15 - R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont indépendamment les uns des autres choisis parmi un alkyle en C_1 à C_4 linéaire; et

- X est un atome de brome;

et

(bb) au moins un composé (II) qui est un donneur de liaison hydrogène capable
20 de former un complexe avec X^- représenté par l'acide décanoïque.

Selon un autre mode de réalisation encore plus préféré, un solvant eutectique profond convenant à l'invention comprend :

(aa) au moins un composé de formule (I) $R_1R_2R_3R_4Y^+ X^-$

25 dans laquelle

- Y est un atome de phosphore ;

- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont indépendamment les uns des autres choisis parmi un alkyle en C_1 à C_4 linéaire; et

- X est un atome de brome;

30 et

(bb) au moins un composé (II) qui est un donneur de liaison hydrogène capable de former un complexe avec X⁻ choisi parmi l'acide lévulinique, l'éthylène glycol et le glycérol.

5 Selon un mode de réalisation particulier, le rapport molaire du composé (I) au composé (II) va de 1 :1 à 1 :12, en particulier est de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9, 1:10, 1:11 ou 1:12, et de préférence de 1 :1 à 1 :6.

10 Un DES convenant à l'invention est un liquide présentant une viscosité inférieure à 5 000 mPa.s, de préférence allant de 10 mPa.s à 1 000 mPa.s mesurée à 30°C.

La viscosité des DESs convenant à l'invention est par exemple mesurée à l'aide d'un Stabinger Viscometer™: SVM 3000 (Anton-Paar) à une température de 30°C.

15 En outre, un DES convenant à l'invention possède une température de fusion (T_f) ou une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 80°C, de préférence comprise entre -66 °C et 25 °C.

Comme exposé précédemment, les DESs convenant à l'invention ne sont pas chimiquement réactifs avec les COVs absorbés. Cette caractéristique est avantageuse pour permettre une mise en œuvre aisée du procédé selon l'invention.

20 Les DESs conformes à l'invention peuvent être préparés de toute manière connue de l'homme du métier. Comme évoqué précédemment, de manière avantageuse, leur procédé de synthèse ne nécessite aucune étape de purification.

Par exemple, les DESs convenant à l'invention peuvent être synthétisés selon le protocole suivant.

25 Les composés (I) et (II) sont mélangés dans un rapport molaire allant de 1 :1 à 1 :12, de préférence de 1 :1 à 1 :6. Le mélange est ensuite soumis à agitation à pression atmosphérique et à une température inférieure à 100°C (de préférence 60°C, à P_{atm} pendant 24h) jusqu'à obtention d'un liquide homogène. Les solvants obtenus sont ensuite caractérisés par la mesure de leur point de fusion.

Définition des composés organiques volatils (COVs)

Par « composé organique volatil », on entend tout composé chimique possédant du carbone et de l'hydrogène, lequel pouvant être remplacé par d'autres atomes tels que les halogènes, l'oxygène, le phosphore ou le soufre et possédant une pression de vapeur saturante supérieure à 10 Pa dans les conditions normales de température et de pression ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulières (pression et température).

Comme évoqué précédemment, de manière avantageuse, les COVs hydrophiles et les COVs hydrophobes peuvent être absorbés par les DESs utilisés selon la présente invention.

Ainsi, parmi les composés organiques volatils convenant à l'invention, on peut notamment citer :

- des alcanes, en particulier l'éthane, le propane, le pentane, le butane, l'isopentane, l'hexane, et le *tert*-butylcyclohexane ;

- des alcènes, en particulier l'éthylène, le propylène, le 1-décène, et le limonène ;

- des arènes, en particulier le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, le styrène, et l'anéthol ;

- les aldéhydes, en particulier le formaldéhyde, et l'acétaldéhyde ;

- des cétones, en particulier la méthyléthylcétone (abrégee également MEK dans la présente description) et la méthylisobutylcétone ;

- des esters, en particulier l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, et l'acétate de butyle ;

- des composés organiques volatils chlorés, en particulier le dichlorométhane, le trichlorométhane, le tétrachlorométhane, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le chlorure de vinyle ;

- des composés organiques volatils soufrés, en particulier les mercaptans et les alkylsulfures, plus particulièrement le diméthylsulfure, le diméthyldisulfure, et le diéthylsulfure ;

- et leurs mélanges.

Plus particulièrement, un COV convenant à l'invention est choisi parmi le toluène, le dichlorométhane, l'acétaldéhyde, la méthyléthylcétone, le *tert*-butylcyclohexane, le 1-décène, le limonène, l'anéthol et leurs mélanges, encore plus préférentiellement parmi le toluène, le dichlorométhane, l'acétaldéhyde, la méthyléthylcétone, le *tert*-butylcyclohexane, le 1-décène, le limonène, et l'anéthol.

La concentration initiale (c'est-à-dire avant épuration de l'effluent gazeux) en COV(s) est comprise entre 1 g.m^{-3} et $10\,000 \text{ g.m}^{-3}$, de préférence entre $2,9 \text{ g.m}^{-3}$ et 1180 g.m^{-3} .

Les valeurs des constantes de Henry (H_{cc}) des COVs dans les DESs convenant à l'invention sont déterminées par le rapport des concentrations dans la phase gazeuse et dans la phase liquide ($H_{cc} = C_{\text{gaz}}/C_{\text{liq}}$). Une adaptation de la méthode VPC (Vapor Phase Calibration method, en anglais, ou méthode de l'étalonnage de la phase vapeur) a été ainsi développée pour pouvoir être appliquée aux DESs. Des flacons contenant le COV en solution aqueuse sont utilisés afin de servir de référence. A partir de la constante de Henry sans dimension déterminée en solution et de la loi de conservation de masse, les inventeurs ont pu calculer la concentration en COV dans l'espace de tête des flacons contenant les solutions aqueuses. Ceci leur a permis d'obtenir un étalonnage reliant l'aire du pic chromatographique avec la concentration du COV dans l'espace de tête (phase gazeuse). La constante de Henry des COV dans les DES est alors obtenue par la loi de conservation de masse à partir de cette droite d'étalonnage en faisant le rapport entre la concentration du COV dans la phase gazeuse et la concentration du COV dans le DES ($C_{\text{gaz}}/C_{\text{liq}}$). Les H_{cc} sont comprises entre 0,0001 et 0,3000, de préférence entre 0,0001 et 0,2300.

Couples COV/DES

De la partie expérimentale, et plus précisément du tableau 3 de l'exemple 2, il ressort que certains polluants COVs ont plus d'affinité que d'autres vis-à-vis d'un absorbant donné.

Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, un couple polluant/absorbant (COV/DES) conforme à l'invention est choisi parmi :

- toluène / TBP : Lev ;
- toluène / N₄₄₄₄Br : Dec ;
- toluène / TBP : G ;

- toluène / ChCl : Lev ;
- dichlorométhane / TBP : Lev ;
- dichlorométhane / N₄₄₄₄Br : Dec;
- dichlorométhane / TBP : G ;
- 5 - acétaldéhyde / TBP : G ;
- acétaldéhyde / ChCl : U ;
- acétaldéhyde / ChCl : G ;
- méthyléthylcétone / TBP : EG ;
- *tert*-butylcyclohexane / TBP : EG ;
- 10 - 1-décène / TBP : EG ;
- Anéthol / ChCl : U ;
- Anéthol / ChCl : EG ;
- Anéthol / ChCl : G ;
- Anéthol / ChCl : Lev ;
- 15 - Limonène / ChCl : Lev ; et
- Limonène / TBP : EG.

Selon un mode de réalisation plus préféré, ce couple polluant/absorbant (COV/DES) est choisi parmi :

- toluène / TBP : Lev ;
- 20 - toluène / N₄₄₄₄Br : Dec;
- dichlorométhane / TBP : Lev ;
- dichlorométhane / N₄₄₄₄Br : Dec ;
- acétaldéhyde / TBP : G ;
- *tert*-butylcyclohexane / TBP : EG,
- 25 - 1-décène / TBP : EG,
- Anéthol / ChCl : U ;
- Anéthol / ChCl : EG ;
- Anéthol / ChCl : G ;
- Anéthol / ChCl : Lev ; et
- 30 - Limonène / TBP : EG.

Le rapport pondéral COVs/DESs est compris entre 0,0003 et 0,08 à 30°C.

Conditions réactionnelles

Comme exposé précédemment, le procédé selon l'invention comprend une étape (a) de mise à disposition d'au moins un solvant eutectique profond et une étape (b) de mise en contact dudit DES avec l'effluent gazeux à épurer dans des conditions propices à l'absorption dudit COV par ledit DES.

Le procédé d'épuration selon l'invention est réalisé à une température comprise entre 20°C et 100°C, de préférence entre 30°C et 60°C.

Selon l'invention, l'absorption du ou des COV(s) est effectuée par mise en contact de l'effluent gazeux à épurer avec le(s) DES(s) convenant à l'invention par tout moyen connu par l'homme de l'art pour réaliser un contact gaz / liquide.

L'effluent gazeux à épurer peut présenter un débit compris entre 100 m³/h et 100 000 m³/h, de préférence entre 100 m³/h et 10 000 m³/h et, comme exposé ci-avant, une concentration en COVs comprise entre 1 g.m⁻³ et 10 000 g.m⁻³, de préférence entre 2,9 g.m⁻³ et 1180 g.m⁻³.

Ainsi, cette mise en contact peut être obtenue dans une unité de transfert par barbotage de gaz dans le DES, par passage à co-courant ou contre-courant de l'effluent gazeux et du DES dans une colonne à garnissage, ou par passage de l'effluent gazeux dans une colonne dans laquelle le DES est pulvérisé par tout moyen tel que moyen mécanique, pneumatique, électrostatique.

Il est également possible de réaliser cette mise en contact par aspiration de l'effluent gazeux à épurer dans un venturi dont le fluide liquide est le solvant d'absorption, ou un dispositif à injecteur.

L'effluent épuré est ensuite recyclé, rejeté dans l'atmosphère ou alimenté dans un autre procédé tel qu'un autre procédé d'épuration.

En effet, outre les COVs, d'autres composés tels que des gaz inorganiques (CO₂, NO_x...) peuvent être contenus dans les effluents gazeux destinés à être épurés à l'aide du procédé selon l'invention.

Bien entendu, la présence de ces autres constituants dans les effluents gazeux ne doit pas être de nature à perturber/altérer l'efficacité de l'absorption des COVs par les DESs via le procédé selon l'invention.

Ainsi, lorsque ces composés, différents des COVs, sont considérés comme toxiques/polluants, l'effluent épuré selon le procédé de l'invention peut par la suite être soumis à au moins un autre procédé d'épuration, différent du procédé selon l'invention, afin d'éliminer ces composés indésirables.

5 Au contraire, si ces composés, distincts des COVs, présentent une certaine innocuité, l'effluent épuré selon le procédé de l'invention peut être rejeté directement dans l'atmosphère.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre par circulation, de préférence en boucle fermée.

10 Ainsi, dans un mode de réalisation préféré, la solution de DES circule globalement en boucle fermée.

Le procédé peut être mis en œuvre en mode continu, semi-continu ou en batch.

Dans un mode de réalisation avantageux, le procédé selon l'invention est mis en œuvre en batch.

15 La solution absorbante de DES convenant à l'invention peut ensuite être recyclée en vue d'une réutilisation ultérieure. Cette solution peut être utilisée et recyclée plusieurs fois.

Avantageusement, comme démontré dans la partie expérimentale, le recyclage après chaque utilisation n'a pas d'impact négatif sur la capacité absorbante du DES concerné.

20 L'élimination du ou des COV(s) absorbé(s) dans la solution de DES est réalisée par chauffage de la composition selon l'invention, par exemple dans une étuve, à une température comprise entre 30°C et 80°C, de préférence entre 40°C et 60°C, en particulier à 60°C pendant une durée comprise entre 24h et 72h, de préférence entre 24h et 48h, en particulier de 2 jours.

Le rendement d'épuration de l'effluent gazeux obtenu avec le procédé selon l'invention est compris entre 45% et 100%, de préférence entre 70% et 100%, plus préférentiellement entre 95% et 100%.

30 D'une manière générale, le procédé selon l'invention peut être appliqué industriellement pour le traitement des émissions de rejets gazeux chargés en COVs en sortie de cheminée par absorption.

Les expressions « *compris entre ... et ...* » et « *allant de ... à ...* » doivent se comprendre bornes incluses, sauf si le contraire est spécifié.

Les exemples et les figures qui suivent permettront de mieux comprendre l'invention, sans toutefois présenter un caractère limitatif.

5

FIGURES

- La figure 1 illustre un schéma de l'étude de l'absorption des COVs par des DESs en mode statique.

10

- La figure 2 illustre trois essais consécutifs d'absorption de toluène par la même solution de DES ChCl:U à une concentration initiale de COV de 59 g.m^{-3} à 30°C , les deuxième et troisième essais étant chacun réalisé après le recyclage de la solution récupérée de l'essai précédent par chauffage à 60°C pendant 2 jours.

15

- La figure 3 représente un montage développé pour l'absorption des COVs par des DESs en mode dynamique.

- La figure 4 illustre la solubilité (mg.g^{-1}) du toluène dans le ChCl : U « pur » (concentration en cyclodextrine de 0% en poids) et dans les solutions de ChCl : U avec les cyclodextrines β -CD ou RAMEB avec une concentration initiale de COV de 59 g.m^{-3} et une concentration en cyclodextrine de 2%, 4%, 8% et 10% en poids à 30°C .

20

- La figure 5 illustre la solubilité (mg.g^{-1}) du toluène dans les DESs purs (ChCl : U ; ChCl : G ; TBP : G et TBP : EG) et les solutions de DESs (ChCl : U ; ChCl : G ; TBP : G et TBP : EG) avec de l'eau avec une concentration initiale de COV de 59 g.m^{-3} et une concentration d'eau de 0,5% et 5% en volume, à 30°C .

25

EXEMPLES

Comme exposé précédemment, les abréviations suivantes sont utilisées :

ChCl pour Chlorure de choline

TBP pour Bromure de tétrabutylphosphonium

30

N₄₄₄₄Br pour Bromure de tétrabutylammonium

U pour Urée

Lev pour Acide lévulinique

G pour Glycérol

EG pour Ethylène glycol

Dec pour Acide décanoïque

MEK pour méthyléthylcétone

5 **RAMEB** pour β -cyclodextrine statistiquement méthylée

β -CD pour β -cyclodextrine

EXEMPLE 1 : Préparation de DESs convenant à l'invention

10 Les composés (I) et (II) sont mélangés dans un rapport molaire compris entre 1:1 et 1:6. La quantité de chacun des partenaires dépend de la quantité finale souhaitée. Le mélange est ensuite soumis à agitation à pression atmosphérique et à une température inférieure à 100°C (de préférence 60°C, à P_{atm} pendant 24h) jusqu'à obtention d'un liquide homogène. Les solvants obtenus sont ensuite caractérisés par la mesure de leur point de
15 fusion (voir le tableau 1 ci-après).

1.1 Chlorure de choline : Urée (rapport molaire 1:2)

60,06 g d'urée sont ajoutés à 69,82 g de chlorure de choline et agités à 60°C jusqu'à obtention d'une solution homogène.

20

1.2 Bromure de tétrabutylphosphonium : Glycérol (rapport molaire 1:1)

169,67 g de bromure de tétrabutylphosphonium sont ajoutés à 46,04 g de glycérol et agités à 60°C jusqu'à obtention d'une solution homogène.

25

1.3 Bromure de tétrabutylammonium : Acide décanoïque (rapport molaire 1:2)

161,184 g de bromure de tétrabutylammonium sont ajoutés à 172,26 g d'acide décanoïque et agités à 60°C jusqu'à obtention d'une solution homogène.

1.4 Bromure de tétrabutylphosphonium : Acide lévulinique (rapport molaire

30 1:6)

169,67 g de bromure de tétrabutylphosphonium sont ajoutés à 348,33 g d'acide lévulinique et agités à 60°C jusqu'à obtention d'une solution homogène.

1.5 Chlorure de choline : Glycérol (rapport molaire 1:2)

69,82 g de chlorure de choline sont ajoutés à 92,09 g de glycérol et agités à 60°C jusqu'à obtention d'une solution homogène.

5

1.6 Chlorure de choline : Éthylène glycol (rapport molaire 1:2)

69,82 g de chlorure de choline sont ajoutés à 62,07 g d'éthylène glycol et agités à 60°C jusqu'à obtention d'une solution homogène.

10

1.7 Chlorure de choline : Acide lévulinique (rapport molaire 1:2)

69,82 g de chlorure de choline sont ajoutés à 116,11 g d'acide lévulinique et agités à 60°C jusqu'à obtention d'une solution homogène.

1.8 Bromure de tétrabutylphosphonium : Éthylène glycol (rapport molaire 1:2)

15

169,67 g de bromure de tétrabutylphosphonium sont ajoutés à 62,07 g d'éthylène glycol et agités à 60°C jusqu'à obtention d'une solution homogène.

Le tableau 1 ci-après récapitule les DESs convenant à l'invention qui sont préparés selon les protocoles de synthèse précédemment décrits, ainsi que leur température de fusion (T_f) ou température de transition vitreuse (T_g) correspondante.

20

Tableau 1

DES (HBA : HBD)	HBA:HBD molaire	T_f/T_g (en °C)
ChCl:U	1:2	12
ChCl:G	1:2	-33
ChCl:EG	1:2	-66
ChCl:Lev	1:2	Liquide à température ambiante (20 °C)
TBP:G	1:1	Liquide à température ambiante (20 °C)
TBP:Lev	1:6	Liquide à température ambiante (20 °C)
TBP:EG	1:2	Liquide à température ambiante (20 °C)
N ₄₄₄₄ Br:Dec	1:2	Liquide à température ambiante (20 °C)

EXEMPLE 2 : Evaluation du potentiel de piégeage des COVs dans les DESs convenant à l'invention

Le potentiel de piégeage des COVs dans les DESs est déterminé par chromatographie en phase gazeuse couplée à l'espace de tête.

Plus particulièrement, l'affinité de trois COVs, à savoir le toluène, le dichlorométhane et l'acétaldéhyde est établie vis-à-vis des DESs illustrés dans le tableau 1 ci-avant.

Matériels et méthodes

Pour la détermination de la solubilité des COVs dans les DES, des solutions de COVs dans l'éthanol à une concentration de 10 000 ppm et 100 000 ppm sont tout d'abord préparées. Des volumes entre 10 µL et 200 µL de ces solutions sont ajoutés à 3 mL de DES dans un flacon qui est ensuite scellé. Le flacon est conservé 24h sous agitation magnétique à température ambiante (ou sous léger chauffage si le DES est trop visqueux à température ambiante 20°C).

Après 24h sous agitation, le flacon contenant le DES et le COV est placé dans l'espace de tête et la phase gazeuse est analysée par chromatographie en phase gazeuse. L'aire du pic du COV résultant est comparée avec l'aire des pics obtenus par étalonnage et la concentration et quantité de COV dans la phase gazeuse de chaque flacon est calculée. Ainsi la quantité de COV dans l'espace de tête du flacon est établie par rapport à l'étalonnage du COV dans l'eau. Connaissant la quantité totale de COV ajoutée dans le flacon et la quantité présente dans la phase gazeuse, la quantité retenue par la phase liquide (DES) est obtenue par différence entre ces deux valeurs.

Les valeurs des constantes de Henry des COVs dans les DESs sont également déterminées par le rapport des concentrations dans la phase gazeuse et dans la phase liquide ($H_{cc} = C_{gaz}/C_{liq}$). La constante de Henry (H_{cc}) est la grandeur thermodynamique déterminante dans les procédés d'absorption. Elle doit être la plus faible possible pour obtenir une meilleure capacité absorbante.

Comme exposé ci-avant, une adaptation de la méthode VPC a été ainsi développée pour pouvoir être appliquée aux DESs. Des flacons contenant le COV en

solution aqueuse sont utilisés afin de servir de référence. A partir de la constante de Henry sans dimension déterminée en solution et de la loi de conservation de masse les inventeurs ont pu calculer la concentration en COV dans l'espace de tête des flacons contenant les solutions aqueuses. Ceci leur a permis d'obtenir un étalonnage reliant l'aire du pic chromatographique avec la concentration du COV dans l'espace de tête (phase gazeuse). La constante de Henry des COVs dans les DESs est alors obtenue par la loi de conservation de masse à partir de cette droite d'étalonnage en faisant le rapport entre la concentration du COV dans la phase gazeuse et la concentration du COV dans le DES ($C_{\text{gaz}}/C_{\text{liq}}$).

Une diminution de la constante de Henry des COV jusqu'à 200 fois comparativement à la constante de Henry du composé dans l'eau est montrée. Le tableau 2 ci-après regroupe les valeurs des constantes de Henry de huit COVs, à savoir le toluène, le dichlorométhane, l'acétaldéhyde, la méthyléthylcétone (MEK), le *tert*-butylcyclohexane, le 1-décène, l'anéthol, et le limonène en solution aqueuse à 30°C.

Tableau 2

COVs	H_{cc}
Toluène	0,277
Dichlorométhane	0,133
Acétaldéhyde	0,006
Méthyléthylcétone	0,007
<i>tert</i> -Butylcyclohexane	1,383
1-Décène	1,130
Anéthol	0,031
Limonène	1,230

Concernant le toluène, les constantes de Henry déterminées pour les DESs à base de TBP et de $N_{444}\text{Br}$ sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans les liquides ioniques et les huiles de silicone.

Les résultats (valeur de constantes de Henry (H_{cc}) et pourcentages de COVs absorbés) pour des gammes de concentration de COVs initiales données, et à des

températures fixées à 30°C et/ou 60°C, et ce pour différents couples DES/COV figurent dans le tableau 3 suivant.

Tableau 3

COV	DES	Température (en °C)	Gamme de concentration de COV initial testée (en g.m ⁻³)	Valeurs de la Hcc	% absorbé
Toluène	ChCl : U	30	59 – 88	0,046 – 0,067	74 – 81
		60	5,9	0,18	54
	ChCl : G	30	59 – 235	0,022 – 0,042	81 – 89
		60	59	0,19	53
	ChCl : EG	30	59 – 235	0,022- 0,028	87 - 90
	ChCl : Lev	30	59 – 590	0,0026 – 0,0046	98 – 99
		60	59	0,026	89
	TBP : G	30	59 – 590	0,0021 – 0,0049	98 – 99
		60	59	0,0049	98
	TBP : Lev	30	59 – 590	0 – 0,0015	99 – 100
		60	59	0,0048	98
	N ₄₄₄₄ Br : Dec	30	59 – 590	0 – 0,0008	100
		60	59	0,001	100
Dichlorométhane	ChCl : U	30	59 – 590	0,044 – 0,077	71 – 83
		60	5,9 – 59	0,12 – 0,23	45 – 62
	ChCl : G	30	59 – 1176	0,030 – 0,051	77 – 87
		60	5,9 – 59	0,13 – 0,16	55 – 62
	ChCl : EG	30	59 – 1176	0,028 – 0,059	76 – 87
	ChCl : Lev	30	59 – 590	0,0073 – 0,0090	96
		60	5,9 – 59	0,021 – 0,028	88 – 90
	TBP : G	30	59	0,0053	99
		60	59	0,0059	99
	TBP : Lev	30	59	0,0049	98
		60	5,9 - 59	0 – 0,0002	100
	N ₄₄₄₄ Br : Dec	30	59 – 590	0,003 – 0,004	99
		60	5,9 – 59	0 – 0,008	97 – 100

COV	DES	Température (en °C)	Gamme de concentration de COV initial testée (en g.m ⁻³)	Valeurs de la Hcc	% absorbé
Acétaldéhyde	ChCl : U	30	59 – 1176	0,0002 – 0,0007	99,8
		60	59 – 590	0,0003 – 0,0049	97,6 – 99,8
	ChCl : G	30	59 – 1176	0,0057 – 0,0064	97
		60	59 – 590	0,0006 – 0,001	99
	ChCl : EG	30	59	0,0047	97,6
	ChCl : Lev	30	59 – 590	0,0077 – 0,0091	96
		60	59	0,059	81
	TBP : G	30	59 – 590	0,0002 – 0,0006	99 – 100
		60	59 – 590	0,0001 – 0,0003	99 – 100
	TBP : Lev	30	59 – 590	0,0097 – 0,011	95
		60	59 – 590	0,035 – 0,044	82 – 85
	N ₄₄₄₄ Br : Dec	30	59 – 590	0,016 – 0,018	93
		60	59	0,058	80
Méthyléthylcéton (MEK)	ChCl : U	30	29 - 235	0,0441 – 0,0556	79 - 82
	ChCl : EG	30	29 - 402	0,0180 – 0,0269	88 - 92
	ChCl : G	30	29 - 470	0,0288 – 0,0425	82 - 88
	ChCl : Lev	30	29 – 1179	0,0072- 0,0083	96
	TBP : EG	30	29 - 1352	0,0035 – 0,0039	98
<i>Tert</i> - Butylcyclohexane	ChCl : Lev	30	29 - 343	0,0431 – 0,0439	83 - 84
	TBP- : EG	30	29 - 470	0 - 0,00052	100
1-Décène	ChCl : EG	30	2,9 – 35	0,1328 - 0,6028	60
	ChCl : G	30	2,9 – 5,8	0,1667 - 0,7032	25 - 55
	ChCl : Lev	30	2,9 - 88	0 - 0,0455	82
	TBP : EG	30	29 – 588	0 - 0,0007	100
Anéthol	ChCl : U	30	29 - 588	0,0007 – 0,0012	100
	ChCl : EG	30	29 - 588	0,0003 – 0,0015	100
	ChCl : G	30	29 - 588	0,0014 – 0,003	100
	ChCl : Lev	30	29 - 588	0,0001 - 0,00021	100
Limonène	ChCl : Lev	30	59 - 588	0 - 0,0205	89 - 100
	TBP : EG	30	59 - 470	0 - 0,0011	100

Sur le plan quantitatif, les inventeurs ont observé que la capacité d'absorption des DESs suivants :

- ChCl : U, ChCl : G, ChCl : EG, ou

5 -TBP : EG ou TBP : G

était d'au moins 0,2 mg pour le toluène, 0,2 mg pour le dichlorométhane et de 0,3 mg pour l'acétaldéhyde par gramme de DESs à 30°C et pour une concentration de COVs initiale de 59 g.m⁻³ à 30°C.

La quantité de COV absorbée par gramme de DES est calculée à partir de la droite d'étalonnage du COV dans l'eau permettant de relier la concentration en phase gazeuse à l'aire du pic chromatographique grâce à la loi de conservation de masse et la constante de Henry. La quantité de COV introduite dans le flacon étant connue, la quantité piégée dans le DES s'obtient par la différence entre la quantité présente en phase gazeuse et la quantité initiale. Cette valeur est ramenée à 1 g de DES.

15

Au vu de l'ensemble de ces résultats, il ressort que le pourcentage d'absorption est compris entre 70 % et 99 % de la quantité initiale de COVs ajoutée aux DESs.

Il est donc démontré que les DESs convenant à l'invention peuvent être utilisés tant pour absorber des COVs hydrophobes que des COVs hydrophiles.

20 Il s'avère, en outre, que les DESs utilisés sont des absorbants efficaces de COVs à 30°C et à 60°C.

De ces résultats, il est également constaté que certains couples polluant/absorbant (COV/DES) sont particulièrement très efficaces dans la mesure où le pourcentage de COV absorbé avoisine voire même est égal à 100%. Il s'agit notamment des couples toluène / TBP : Lev ; toluène / N₄₄₄Br : Dec ; dichlorométhane / TBP : Lev ; dichlorométhane / N₄₄₄Br : Dec ; acétaldéhyde / TBP : G ; *tert*-butylcyclohexane / TBP : EG ; 1-décène / TBP : EG ; anéthol / ChCl : U ; anéthol / ChCl : EG ; anéthol / ChCl : G ; anéthol / ChCl : Lev ; et limonène / TBP : EG.

30 Les capacités de piégeage des DESs ont été comparées à celles de quatre liquides ioniques (LI), à savoir 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium dicyanamide, 1-butyl-3-

méthylimidazolium acétate, 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhyl sulfonyl)imide et 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium (trifluorométhyl sulfonyl)imide.

Le tableau 4 récapitule les valeurs de H_{cc} et de pourcentage de COV (toluène et dichlorométhane) absorbé pour différents couples LI/COV à 30°C.

5

Tableau 4

COV	Liquide Ionique	concentration de COV initial testée en g.m ⁻³	Valeurs de la H_{cc}	% absorbé
Toluène	1-butyl-1-méthylpyrrolidinium dicyanamide	59	0,0027	98
	1-butyl-3-méthylimidazolium acétate	59	0,0017	99
	1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhyl sulfonyl)imide	59	0,0007	99
	1-butyl-1-méthylpyrrolidinium (trifluorométhyl sulfonyl)imide	59	0,0007	99
Dichlorométhane	1-butyl-1-méthylpyrrolidinium dicyanamide	59	0,0047	98
	1-butyl-3-méthylimidazolium acétate	59	0,0069	96
	1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhyl sulfonyl)imide	59	0,015	91
	1-butyl-1-méthylpyrrolidinium (trifluorométhyl sulfonyl)imide	59	0,013	92

De ces résultats, il ressort que les LI 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhyl sulfonyl)imide et 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium (trifluorométhyl sulfonyl)imide présentent de bonnes capacités pour le toluène.

10

Cependant, parmi les LI testés les 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium dicyanamide et 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide sont classés comme toxiques et le 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide comme irritant.

En conséquence, bien que pour certains, les capacités d'absorptions soient du même ordre de grandeur que pour les DESs convenant à l'invention, leur application en tant que solvants de lavage n'est pas envisageable du fait de leur toxicité.

Un avantage principal des DESs est donc de combiner de bonnes capacités d'absorption des COVs avec une non-toxicité (origine bio-sourcée) et une facilité de synthèse.

EXEMPLE 3 : Impact du recyclage de la solution absorbante contenant au moins un DES convenant à l'invention sur la capacité d'absorption

10

Une solution de ChCl : U, préparée selon l'exemple 1.1, est utilisée, une première fois, pour absorber du toluène dont la concentration initiale est de 59 g.m^{-3} à une température de 30°C conformément au protocole exposé en exemple 2.

Après utilisation, cette solution absorbante est recyclée par chauffage à une température de 60°C pendant 2 jours afin d'éliminer les COVs absorbés.

La solution de ChCl : U recyclée une première fois est ensuite employée une deuxième fois pour absorber du toluène dans les mêmes conditions que précédemment.

Puis, cette solution est à nouveau recyclée par chauffage à une température de 60°C pendant 2 jours.

Enfin, la solution de ChCl : U recyclée une seconde fois est ensuite employée une troisième fois pour absorber du toluène dans les mêmes conditions que précédemment.

Après comparaison des valeurs du pourcentage de toluène absorbé par cette même solution, il s'avère que la capacité d'absorption n'est aucunement impactée par le recyclage de la solution. Cela est clairement démontré sur la figure 2.

25

EXEMPLE 4 : Etude en mode dynamique

Le piégeage des COV en mode dynamique est réalisé en utilisant un montage composé d'un pousse seringue qui délivre une quantité connue de COV au cours du temps, un flacon laveur contenant le DES permettant de mettre en contact le COV et le DES (ce flacon peut être rempli de différents volumes de DES de 10 à 100 mL).

Un tel montage est illustré en figure 3.

La mesure de la concentration en COV est réalisée par un analyseur d'hydrocarbures totaux (AHT). La quantité de COV piégée par la solution de DES est obtenue après désorption du COV par stripping (passage d'air dans le DES).

5 **EXEMPLE 5 : Effet de l'ajout de cyclodextrines**

Deux cyclodextrines, à savoir la β -cyclodextrine et la RAMEB sont, indépendamment l'une de l'autre, ajoutées à différentes teneurs à une solution de ChCl : U déjà préparée selon l'exemple 1.1. L'étude de l'absorption dans ces solutions se fait
10 comme décrit précédemment pour les DESs seuls (c'est-à-dire non associés à des cyclodextrines).

L'effet de cet ajout est illustré dans la figure 4 pour le toluène et une concentration en cyclodextrine de 0% (c'est-à-dire que le DES ChCl : U est « pur » dans le sens où il est seul sans présence de cyclodextrine(s)), 2%, 4%, 8% et 10% en poids.

15 Il est constaté que l'ajout de cyclodextrine au ChCl : U permet d'améliorer sa capacité d'absorption. Cet effet peut être relié aux capacités de piégeage des cyclodextrines.

EXEMPLE 6 : Effet de l'ajout d'eau

20

Différentes quantités d'eau sont ajoutées aux DESs déjà synthétisés conformément à l'exemple 1 et plus particulièrement ChCl : U, ChCl : G, TBP : G et TBP : EG.

L'étude de l'absorption dans ces solutions se fait comme décrit précédemment
25 pour les DESs seuls.

L'effet de cet ajout est illustré dans la figure 5 pour le toluène et des teneurs en eau de 0,5% et 5% en volume.

Il ressort de ces résultats, que la présence de faibles quantités d'eau ne semble pas impacter les capacités d'absorption des DESs.

30 Ainsi, la présence d'humidité dans l'effluent gazeux n'a pas de conséquence sur le procédé d'absorption.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'épuration d'un effluent gazeux contenant au moins un composé organique volatil (COV), ledit procédé comprenant au moins les étapes consistant à :

5 (a) disposer d'au moins un solvant eutectique profond (DES) comprenant :

(aa) au moins un composé de formule (I) $R_1R_2R_3R_4Y^+X^-$

dans laquelle

- Y est un atome d'azote ou un atome de phosphore ;

10 - R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont indépendamment les uns des autres choisis parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1 à C_{18} linéaire ou ramifié, un alcoxy en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié, un cycloalkyle en C_3 à C_{10} , un aryle en C_6 à C_{10} ou un aralkyle en C_7 à C_{12} linéaire ou ramifié, lesdits alkyle, alcoxy, cycloalkyle, aryle et aralkyle pouvant être substitués par un ou plusieurs substituents choisis parmi un groupe hydroxyle, un atome d'halogène, un
15 un groupe acyle en C_2 à C_{10} , un groupe SR_5 , un groupe NH_2 , un groupe CN , un groupe NO_2 ,
un groupe CO_2R_5 , un groupe CHO , un groupe COR_5 et un groupe OR_5 , où R_5 est choisi
parmi un groupe alkyle en C_1 à C_{18} et un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{10} ; et

- X est un atome d'halogène ; et

(bb) au moins un composé (II) qui est un donneur de liaison hydrogène capable de former un complexe avec X^- ; et

20 (b) mettre en contact ledit solvant eutectique profond de l'étape (a) avec ledit effluent gazeux à épurer dans des conditions propices à l'absorption dudit COV par ledit DES.

25 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel X est un atome de chlore, de brome, de fluor, ou d'iode, de préférence un atome de chlore ou de brome.

30 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont indépendamment les uns des autres choisis parmi un alkyle en C_1 à C_{18} linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un groupe hydroxyle, de préférence choisis parmi un alkyle en C_1 à C_4 linéaire éventuellement substitué par un groupe hydroxyle.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé de formule (I) est choisi parmi le chlorure de choline, le bromure de tétrabutylphosphonium, le bromure de tétrabutylammonium, et leurs mélanges.

5 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit composé (II) est choisi parmi l'acide lévulinique, l'urée, l'éthylène glycol, le glycérol, l'acide décanoïque, un alkylène glycol, l'acide malonique, la thiourée, la N-méthylurée, N,N'-diméthylurée, N,N-diméthylurée, l'acétamide, le benzamide, le 2,2,2-trifluoroacétamide, l'imidazole, l'acide adipique, l'acide benzoïque, l'alcool benzylique, 10 l'acide citrique, le phénol, le *p*-méthylphénol, l'*o*-méthylphénol, le *m*-méthylphénol, le *p*-chlorophénol, le D-fructose, la vanilline, l'acide oxalique, l'acide oxalique dihydraté, l'aniline, l'acide phénylacétique, l'acide 3-phénylpropionique, l'acide succinique, l'acide tricarballoylique, l'acide itaconique, le xylitol, le D-sorbitol, le L-(+)-acide tartrique, le D-isosorbide, l'acide 4-hydroxybenzoïque, l'acide caféique, l'acide *p*-coumarique, l'acide 15 trans-cinnamique, l'acide octanedioïque, l'acide gallique, le résorcinol, et leurs mélanges, de préférence choisi parmi l'acide lévulinique, l'urée, l'éthylène glycol, le glycérol, l'acide décanoïque, et leurs mélanges.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le solvant eutectique profond est choisi parmi le chlorure de choline : urée, le chlorure de choline : 20 glycérol, le chlorure de choline : éthylène glycol, le chlorure de choline : acide lévulinique, le bromure de tétrabutylphosphonium : glycérol, le bromure de tétrabutylphosphonium : acide lévulinique, le bromure de tétrabutylphosphonium : éthylène glycol, le bromure de tétrabutylammonium : acide décanoïque, et leurs mélanges, de préférence choisi parmi le 25 chlorure de choline : urée, le chlorure de choline : glycérol, le chlorure de choline : éthylène glycol, le chlorure de choline : acide lévulinique, le bromure de tétrabutylphosphonium : glycérol, le bromure de tétrabutylphosphonium : acide lévulinique, le bromure de tétrabutylphosphonium : éthylène glycol, et le bromure de tétrabutylammonium : acide décanoïque.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le solvant eutectique profond présente une viscosité inférieure à 5 000 mPa.s, de préférence allant de 10 mPa.s à 1 000 mPa.s mesurée à 30°C.

- 5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le rapport molaire du composé (I) au composé (II) va de 1 :1 à 1 :12, de préférence de 1 :1 à 1 :6.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé organique volatil est choisi parmi :

- 10 - des alcanes, en particulier l'éthane, le propane, le pentane, le butane, l'isopentane, l'hexane, et le *tert*-butylcyclohexane ;
- des alcènes, en particulier l'éthylène, le propylène, le 1-décène, et le limonène ;
- des arènes, en particulier le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, le
- 15 styrène, et l'anéthol ;
- les aldéhydes, en particulier le formaldéhyde, et l'acétaldéhyde ;
- des cétones, en particulier la méthyléthylcétone et la méthylisobutylcétone ;
- des esters, en particulier l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, et l'acétate de butyle ;
- 20 - des composés organiques volatils chlorés, en particulier le dichlorométhane, le trichlorométhane, le tétrachlorométhane, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le chlorure de vinyle ;
- des composés organiques volatils soufrés, en particulier les mercaptans et les alkylsulfures, plus particulièrement le diméthylsulfure, le diméthyldisulfure, et le
- 25 diéthylsulfure ;
- et leurs mélanges.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé organique volatil est choisi parmi le toluène, le dichlorométhane, l'acétaldéhyde,
- 30 la méthyléthylcétone, le *tert*-butylcyclohexane, le 1-décène, le limonène, l'anéthol et leurs mélanges, encore plus préférentiellement parmi le toluène, le dichlorométhane,

l'acétaldéhyde, la méthyléthylcétone, le *tert*-butylcyclohexane, le 1-décène, le limonène, et l'anéthol.

11. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit composé organique volatil et ledit

5 solvant eutectique profond forment un couple COV / DES choisi parmi:

- toluène / TBP : Lev ;
- toluène / N₄₄₄₄Br : Dec ;
- toluène / TBP : G ;
- toluène / ChCl : Lev ;
- 10 - dichlorométhane / TBP : Lev ;
- dichlorométhane / N₄₄₄₄Br : Dec ;
- dichlorométhane / TBP : G ;
- acétaldéhyde / TBP : G ;
- acétaldéhyde / ChCl : U ;
- 15 - acétaldéhyde / ChCl : G ;
- méthyléthylcétone / TBP : EG ;
- *tert*-butylcyclohexane / TBP : EG ;
- 1-décène / TBP : EG ;
- Anéthol / ChCl : U ;
- 20 - Anéthol / ChCl : EG ;
- Anéthol / ChCl : G ;
- Anéthol / ChCl : Lev ;
- Limonène / ChCl : Lev ; et
- Limonène / TBP : EG.
- 25 de préférence choisi parmi :
 - toluène / TBP : Lev ;
 - toluène / N₄₄₄₄Br : Dec ;
 - dichlorométhane / TBP : Lev ;
 - dichlorométhane / N₄₄₄₄Br : Dec ;
 - 30 - acétaldéhyde / TBP : G ;
 - *tert*-butylcyclohexane / TBP : EG ;
 - 1-décène / TBP : EG ;

- Anéthol / ChCl : U ;
- Anéthol / ChCl : EG ;
- Anéthol / ChCl : G ;
- Anéthol / ChCl : Lev ; et
- 5 - Limonène / TBP : EG.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre consécutivement à l'étape (b), la récupération dudit effluent gazeux appauvri en COVs et de préférence dénué de COVs.

10

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en mode continu, semi-continu ou en batch.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre par circulation, de préférence en boucle fermée.

15

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'effluent gazeux à épurer présente un débit compris entre 100 m³/h et 100 000 m³/h, de préférence entre 100 m³/h et 10 000 m³/h et une concentration initiale en COVs comprise entre 1 g.m⁻³ et 10 000 g.m⁻³, de préférence entre 2,9 g.m⁻³ et 1180 g.m⁻³.

20

16. Utilisation d'au moins un solvant eutectique profond tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour absorber au moins un composé organique volatil tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1, 9 et 10 contenu dans un effluent gazeux.

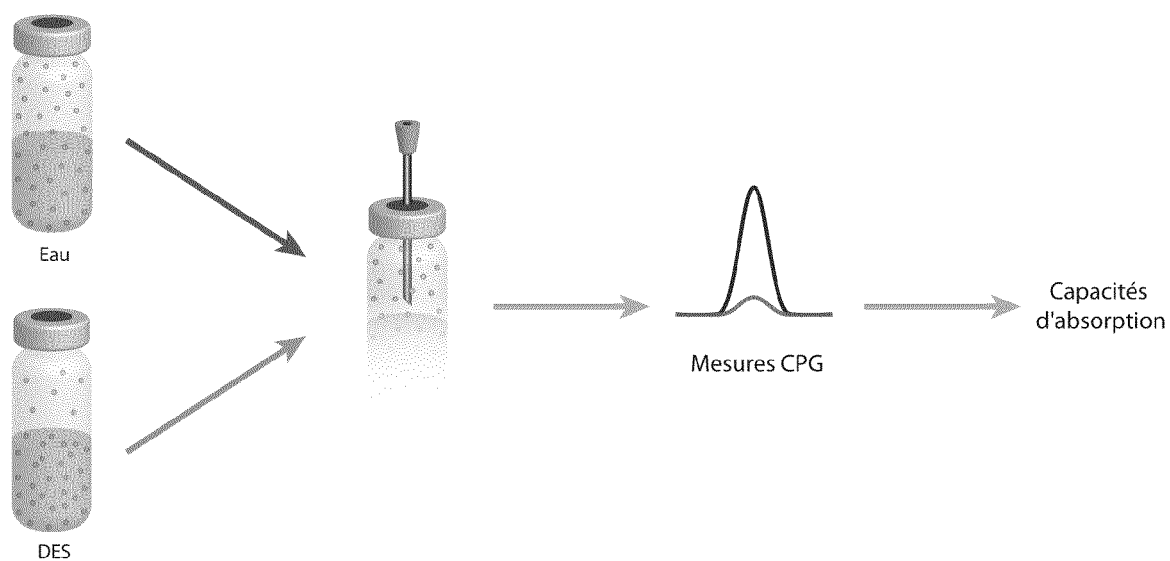
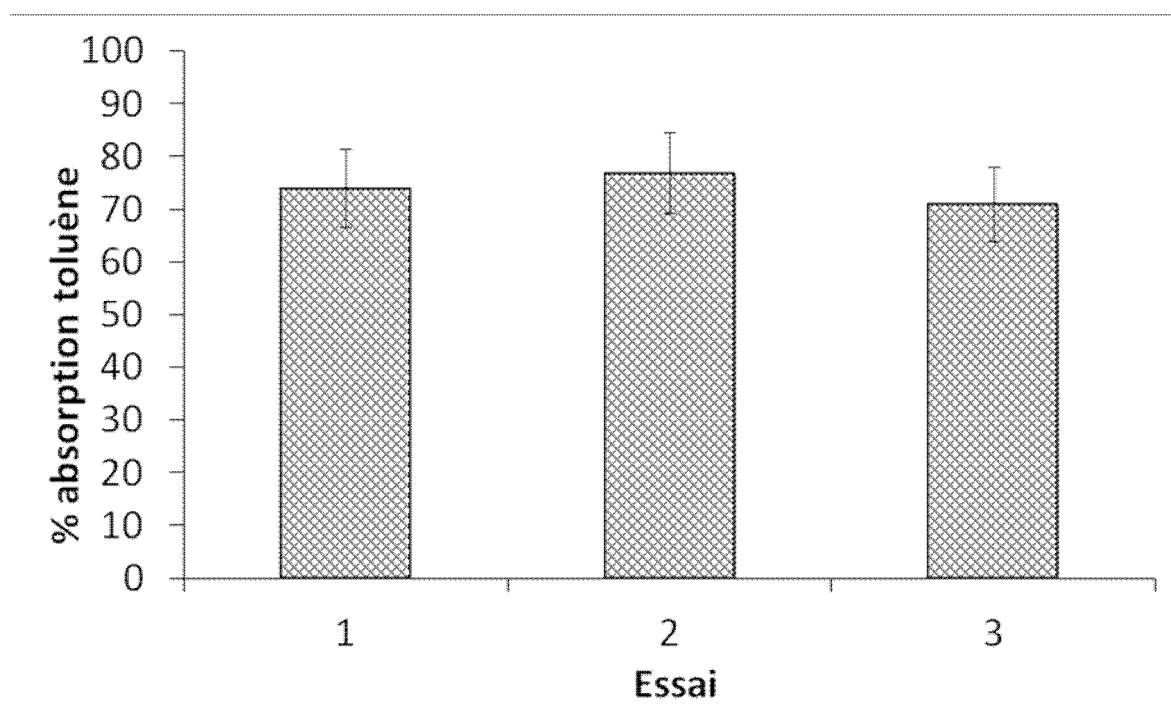
25

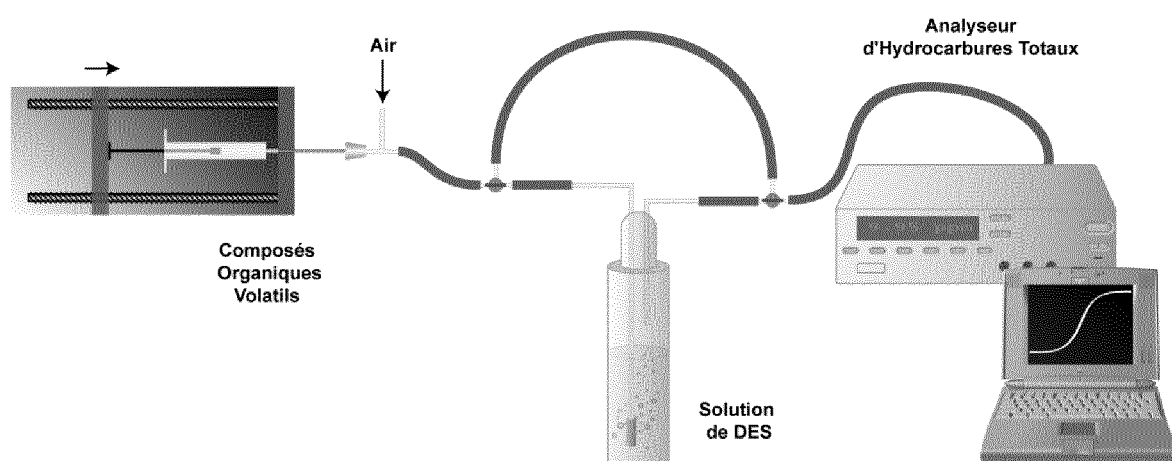
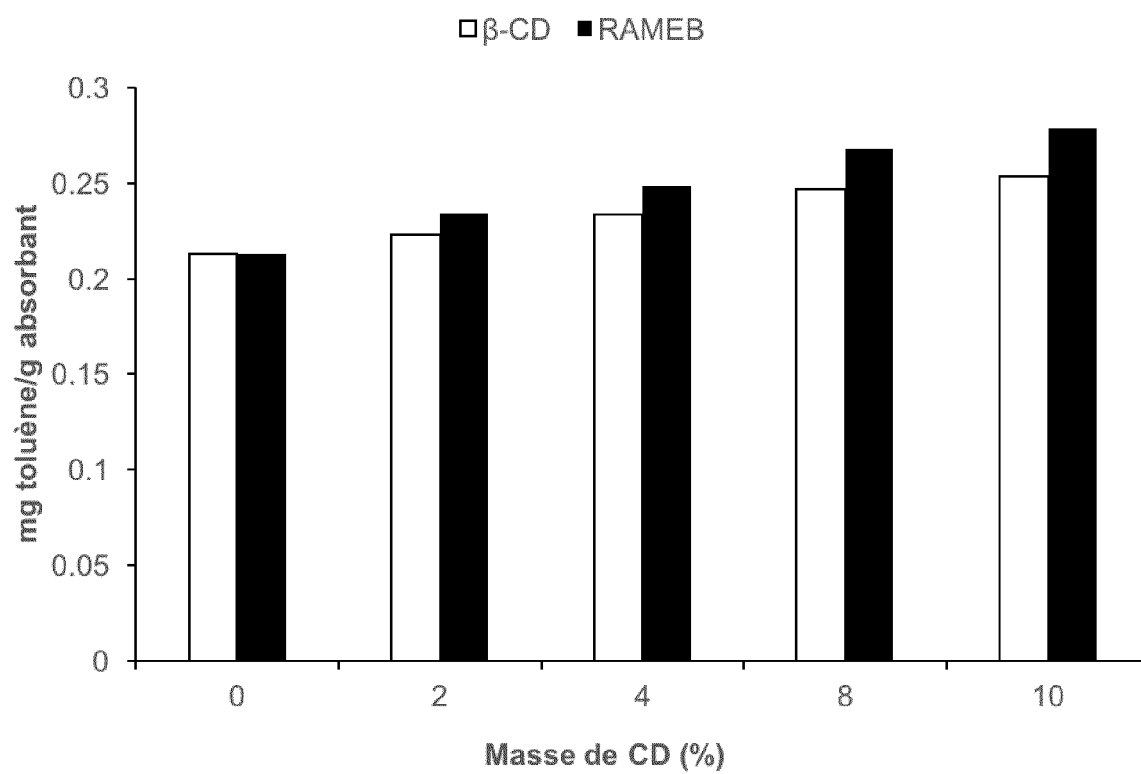
17. Composition comprenant au moins un composé organique volatil tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1, 9 et 10 et au moins un solvant eutectique profond tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 8.

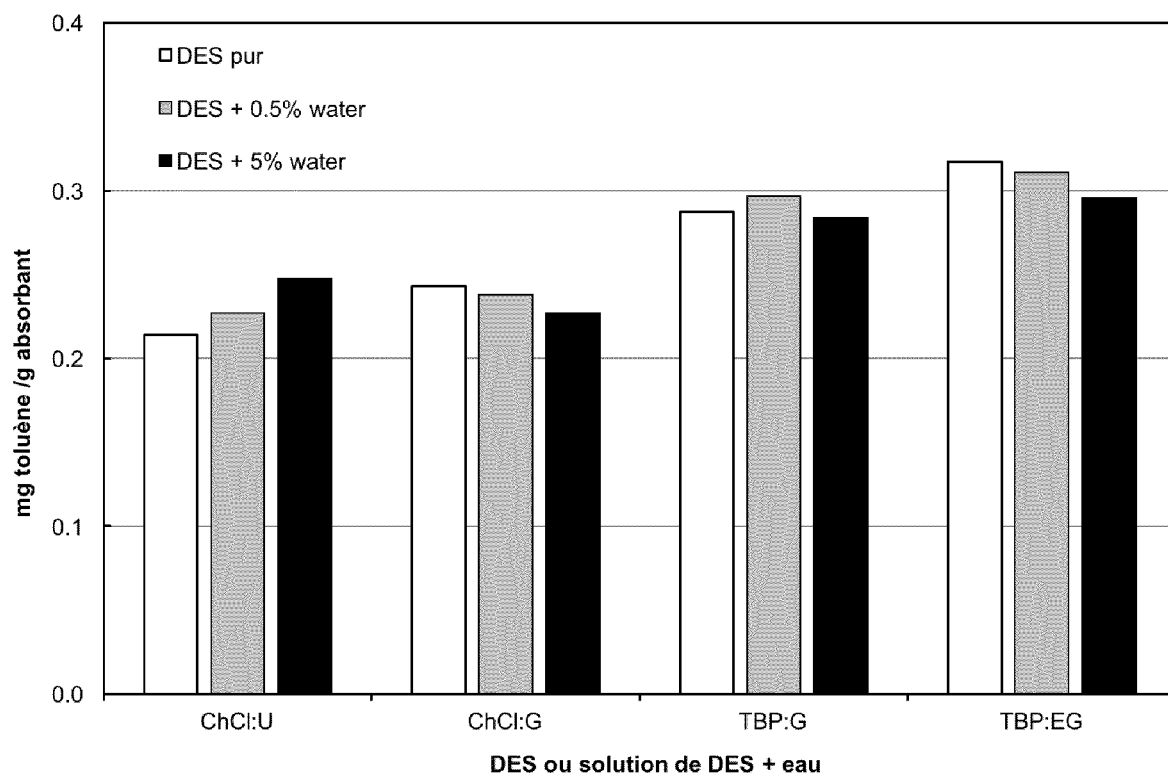
30

18. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle ledit composé organique volatil y est présent sous une forme absorbée audit solvant eutectique profond.

19. Composition selon la revendication 17 ou la revendication 18, comprenant en outre au moins une cyclodextrine choisie parmi les α -cyclodextrines, les β -cyclodextrines, les γ -cyclodextrines, substituées ou non, et leurs mélanges, de préférence choisie parmi une β -cyclodextrine, la RAMEB, et leurs mélanges, et encore plus préférentiellement choisie parmi une β -cyclodextrine et la RAMEB.
- 5

**Figure 1****Figure 2**

**Figure 3****Figure 4**

**Figure 5**



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 831525
FR 1661212

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2016/082269 A1 (UNIV NANJING TECH [CN]) 2 juin 2016 (2016-06-02)	1-15	B01D53/34 B01D53/72
A	* revendication 4; figure 1; exemples 1-6 *	16	

X	WO 2014/131906 A1 (GOLDSBOROUGH ANDREW SIMON [FR]; BATES MALCOLM ROBERT [GB]) 4 septembre 2014 (2014-09-04) * pages 47, 55; tableaux 2, 6 *	17-19	

X	WO 2011/014850 A2 (NUVO RES INC [CA]; BUYUKTIMKIN SERVET [US]; BUYUKTIMKIN NADIR [US]; SI) 3 février 2011 (2011-02-03) * alinéa [0196] *	17-19	

X	GREGORIO GARCÍA ET AL: "Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications", ENERGY & FUELS., vol. 29, no. 4, 16 avril 2015 (2015-04-16) , pages 2616-2644, XP055333759, WASHINGTON, DC, US. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/ef5028873 * page 2632 - page 2636; figure 1; tableaux 1, 4-10 *	16	

A	KAI ZHANG ET AL: "Efficient absorption of SO2 with low-partial pressures by environmentally benign functional deep eutectic solvents", JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, vol. 324, 4 novembre 2016 (2016-11-04), pages 457-463, XP055389258, AMSTERDAM, NL ISSN: 0304-3894, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.11.012 * page 457 - page 461; tableau 2 *	1-19	

	-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 juillet 2017		Focante, Francesca	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 831525
FR 1661212

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	GB 2 067 090 A (CHINOIN GYOGYSZER ES VEGYESZET) 22 juillet 1981 (1981-07-22) * revendications 1-6; exemples 1, 4 *	1-19	
A	EP 1 184 069 A2 (PROCTER & GAMBLE [US]) 6 mars 2002 (2002-03-06) * alinéa [0040]; revendication 2 *	1-19	
A	EP 2 987 525 A1 (GRAÇA NEVES LUÍSA ALEXANDRA [PT]; RÔLA COELHO ISABEL MARIA [PT]; MAT) 24 février 2016 (2016-02-24) * alinéas [0002], [0023], [0033]; revendications 1, 2, 6 *	1-19	
A	SHAORYANG SUN ET AL: "Efficient SO ₂ Absorptions by Four Kinds of Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH., vol. 54, no. 33, 26 août 2015 (2015-08-26) , pages 8019-8024, XP055388280, US ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01789 * page 8019 - page 8020; tableaux 1, 3 *	1-19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 juillet 2017		Focante, Francesca	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1661212 FA 831525**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **10-07-2017**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016082269 A1	02-06-2016	CN 104437008 A WO 2016082269 A1	25-03-2015 02-06-2016

WO 2014131906 A1	04-09-2014	AU 2014222618 A1 CA 2904765 A1 CN 105392363 A EP 2961268 A1 JP 2016510976 A US 2014295404 A1 WO 2014131906 A1	29-10-2015 04-09-2014 09-03-2016 06-01-2016 14-04-2016 02-10-2014 04-09-2014

WO 2011014850 A2	03-02-2011	AUCUN	

GB 2067090 A	22-07-1981	AT 380181 B CH 648214 A5 DE 3049173 A1 FR 2472408 A1 GB 2067090 A HU 181418 B NL 8007044 A	25-04-1986 15-03-1985 24-09-1981 03-07-1981 22-07-1981 28-07-1983 16-07-1981

EP 1184069 A2	06-03-2002	AU 5991501 A CA 2355438 A1 EP 1184069 A2 US 2002168286 A1 ZA 200106789 B	21-02-2002 18-02-2002 06-03-2002 14-11-2002 18-02-2002

EP 2987525 A1	24-02-2016	AUCUN	
