



**HAL**  
open science

# Etude thermodynamique de solutions aqueuses d'amines démixantes pour le captage du dioxyde de carbone

Yohann Coulier

► **To cite this version:**

Yohann Coulier. Etude thermodynamique de solutions aqueuses d'amines démixantes pour le captage du dioxyde de carbone. Autre [cond-mat.other]. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2011. Français. NNT : 2011CLF22206 . tel-00708552

**HAL Id: tel-00708552**

**<https://theses.hal.science/tel-00708552>**

Submitted on 15 Jun 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre: D.U.

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL**  
(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)  
**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**  
**N° 486**

**THESE**

présentée pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

**Spécialité: Chimie-Physique**

PAR

**Yohann COULIER**

MASTER RECHERCHE

**ETUDE THERMODYNAMIQUE DE SOLUTIONS AQUEUSES**  
**D'AMINES DEMIXANTES POUR LE CAPTAGE DU**  
**DIOXYDE DE CARBONE**

*Soutenue publiquement le 16 décembre 2011*

Devant la commission d'examen, composée de :

Président : J. Jose, Université Claude Bernard, Lyon  
Examineurs : C. Coquelet, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris,  
Fontainebleau (rapporteur)  
J.-M. Herri, Ecole Nationale Supérieure des Mines de S<sup>t</sup> Etienne  
(rapporteur)  
P.-L. Carrette, IFP Energies Nouvelles, Solaize (examineur)  
M. Costa Gomes, UMR 6272-CNRS, Clermont-Ferrand (examinatrice)  
J.-Y. Coxam, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (directeur)  
M. Gimenez, Lafarge, Lyon (invité)  
K. Ballerat-Busserolles, UMR 6272-CNRS, Clermont-Ferrand (invitée)



# Calorimetry and phase equilibria: a marriage made in heaven

J. Bevan Ott



*À Aurore*

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Thermodynamique et Interactions Moléculaires (LTIM) qui est une unité mixte de recherche (UMR 6272) de l'Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand et du CNRS.

Je remercie en premier lieu mon directeur de thèse, Jean-Yves Coxam, pour la confiance qu'il m'a témoigné et pour l'opportunité qu'il m'a donnée d'intégrer l'équipe captage du CO<sub>2</sub>. Ces trois années passées à ses côtés ont été enrichissantes autant du point de vue scientifique que du point de vue personnel.

Je remercie également Karine Ballerat-Busseroles, qui a co-encadré cette thèse, tout d'abord pour m'avoir formé aux différentes techniques calorimétriques du laboratoire. Puis, pour son soutien, sa disponibilité, pour nos fréquentes discussions et pour les nombreux conseils prodigués au cours de ces trois années. Sa contribution au bon déroulement de cette thèse ne fait aucun doute et je l'en remercie.

Je tiens à remercier M. Jacques Jose pour avoir accepté de présider le jury de thèse ainsi que Christophe Coquelet et Jean Michel Herri pour la qualité scientifique de leurs rapports sur le manuscrit de thèse. Christophe et moi nous sommes rencontrés à diverses reprises au cours de ces trois ans et il a toujours manifesté un grand intérêt pour les travaux développés au cours de cette thèse. Ses conseils sur la modélisation des équilibres liquide-liquide m'ont été d'une grande utilité.

Mes remerciements s'adressent également à M. Michel Gimenez, M. Pierre-Louis Carette et Margarida Costa Gomez pour leur participation à ce jury de thèse et les discussions très intéressantes et constructives que nous avons eues au cours de la soutenance.

Je tiens à remercier certains collaborateurs du projet ACACIA : Paul Broutin, Pascal Mougin, Dominique Picq, Gérard Mignani, Ilham Mokbel, Fatiha Dergal et Nadia Baskali Bouregaa.

Pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et permis de réaliser ce projet de thèse dans les meilleures conditions, je tiens à remercier Agilio Padua, directeur du LTIM.

Je tiens aussi à remercier à présents les différents membres du laboratoire, que j'ai n'ai pas encore cités, pour leur gentillesse et pour m'avoir intégré : Pascale, Laurence, Laure, Sabine, Patrice, Christine, Florent, Alain, Fatima, Isabelle et Marielle.

Je remercie pour la bonne ambiance du laboratoire les différents thésards et post-doc rencontrés au cours de ces trois années : Dimitris, Yun, Stéphane, Moises, Jean Claude, Gaëtan, Leila, Alphonso, Ajda, Olivia et Yuriy.

Merci aussi à Mickaël tout d'abord pour notre collaboration sur la thématique captage du CO<sub>2</sub> et pour tous les services rendus pendant ma thèse.

Je remercie également les différents étudiants qui sont venu travailler dans l'équipe captage du CO<sub>2</sub> : Mathieu, Benjamin, Julien, Emilie et Chérine.

Merci aussi à Franck pour son aide lors de la réalisation des cellules de mélanges pour les calorimètres et pour les différents services qu'il m'a rendu au cours de ces trois ans.

Je voudrais à présent témoigner toute ma gratitude à l'égard de mes parents. Je remercie ma mère Catherine et mon père Christian, pour m'avoir toujours soutenu et avoir toujours cru en moi. Je remercie également mon frère, Jérémy et toute ma famille.

Je remercie tout particulièrement Cyrille, pour la bonne ambiance qu'il a apporté au laboratoire et pour m'avoir permis d'enseigner à l'IUT. Je lui suis aussi très reconnaissant de m'avoir fait rencontrer nombre de ses amis à Clermont-Ferrand avec qui nous avons passé de très bons moments. Parmi eux, je remercie les principaux : Grandiose, Didoutabu, Jeune et Michou. Par la même occasion je tiens à remercier tous mes amis d'enfance qui ont fait le déplacement en Auvergne : Benja, Touch, Will, Ju, Yann et Pierro.

Merci à Fred avec qui j'ai passé de nombreuses heures à refaire le match.

Un grand merci aussi à Johan pour tous les bons moments que nous avons passé ensemble, pour son aide au démarrage de la rédaction et enfin pour ses précieux conseils.

Un grand merci à Gaëlle et Catarina pour tous les bons moments que nous avons partagé ensemble. Merci d'avoir toujours été là quand j'avais besoin de parler et dans les moments difficiles. Je suis heureux de pouvoir compter sur votre amitié et je vous souhaite bonne chance à toutes les deux pour la suite.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à Aurore, pour avoir toujours été à mes côtés durant ces trois années de thèse. Elle a su répondre présente que ce soit dans les bons ou les mauvais moments et je lui en suis infiniment reconnaissant. Elle a en effet toujours su au quotidien m'encourager, me soutenir et me pousser vers l'avant. Je ne la remercierai jamais assez pour l'amour inconditionnel qu'elle me porte.

# Sommaire

<b>Remerciements</b> .....	6
<b>Introduction</b> .....	19
<b>Chapitre I. Etat de l'art du captage du CO<sub>2</sub> en postcombustion</b> .....	23
I.1. Introduction .....	23
I.2. Caractéristiques des fumées de postcombustion.....	24
I.3. Procédés par absorption dans des solvants chimiques.....	24
I.4. Procédé en rupture : solvants démixants .....	28
I.5. Enjeux de la thèse.....	29
<b>Chapitre II. Grandeurs thermodynamiques</b> .....	31
II.1. Energie libre de Gibbs et propriétés dérivées.....	31
II.1.a. Potentiel chimique : définition et relations avec les propriétés dérivées .....	31
II.1.b. Potentiel chimique et propriétés dérivées en fonction de la concentration .....	33
II.2. Mélanges et solutions : caractérisation thermodynamique.....	33
II.2.a. Caractérisation d'un mélange.....	34
II.2.b. Caractérisation d'une solution.....	35
II.3. Grandeurs de mélange et de dissolution des systèmes étudiés.....	36
II.3.a. Grandeurs de mélange et grandeurs d'excès .....	37
II.3.b. Grandeurs de dissolution .....	37
II.4. Equilibres entre phases [21] .....	38
II.4.a. Equilibres liquide-liquide .....	38
II.4.b. Equilibres liquide-vapeur .....	42
<b>Chapitre III. Modèles thermodynamiques</b> .....	45
III.1. Modélisation des systèmes {amine – eau} .....	45
III.1.a. Introduction .....	45
III.1.b. Description des modèles NRTL et UNIQUAC.....	46

III.1.c.	Corrélation des données expérimentales .....	49
III.1.d.	Estimation des paramètres et choix des fonctions d'optimisation .....	51
III.2.	Modélisation des systèmes {amine - eau - CO <sub>2</sub> } .....	53
III.2.a.	Introduction .....	53
III.2.b.	Description du modèle .....	54
III.2.c.	Optimisation des paramètres d'interaction.....	59
III.2.d.	Enthalpie de dissolution du CO <sub>2</sub> dans la solution d'amine .....	61
<b>Chapitre IV.</b>	<b>Techniques expérimentales .....</b>	<b>63</b>
IV.1.	Equilibre liquide-liquide.....	63
IV.1.a.	Principales techniques existantes .....	63
IV.1.b.	Dispositifs expérimentaux utilisés .....	65
IV.2.	Masses volumiques et volumes d'excès .....	69
IV.2.a.	Introduction .....	69
IV.2.b.	Dispositifs à élément vibrant.....	70
IV.2.c.	Descriptif expérimental .....	72
IV.3.	Enthalpies molaires d'excès et enthalpies molaires de solution.....	73
IV.3.a.	Introduction .....	73
IV.3.b.	Principales techniques existantes .....	74
IV.3.c.	Descriptif expérimental .....	77
<b>Chapitre V.</b>	<b>Résultats .....</b>	<b>84</b>
V.1.	Dérivés de la pipéridine.....	84
V.1.a.	Equilibres liquide-liquide.....	84
V.1.b.	Masses volumiques et volumes molaires d'excès .....	88
V.1.c.	Etude calorimétrique .....	97
V.1.d.	Extrapolation de grandeurs thermodynamiques.....	106
V.1.e.	Enthalpies de dissolution du CO <sub>2</sub> dans les solutions aqueuses d'amines et limites de solubilité.....	108

V.2.	Amines synthétisées dans le projet ACACIA.....	117
V.2.a.	Limites de solubilité à 298.15 K .....	117
V.2.b.	Equilibres liquide-liquide.....	118
V.2.c.	Masses volumiques des amines pures et de leurs solutions aqueuses.....	119
V.2.d.	Capacités calorifiques à pression constante .....	121
V.2.e.	Enthalpies molaires d'excès .....	122
V.2.f.	Enthalpies de dissolution du CO <sub>2</sub> dans les solutions aqueuses d'amines et limites de solubilité.....	123
V.3.	Comparaison avec la monoéthanolamine (MEA).....	125
	<b>Conclusion</b> .....	127
	<b>Références</b> .....	130
	<b>Liste des symboles</b> .....	136
	<b>APPENDICES</b> .....	141
	Appendice A : Détermination des paramètres de structure du modèle UNIQUAC.....	142
	Appendice B : Description du programme de calcul des compositions.....	144
	Appendice C : Calcul des données d'équilibre de phases nécessaires au modèle .....	146
	Appendice D : Calcul des enthalpies de vaporisation .....	147
	<b>ANNEXES</b> .....	148
	Annexe 1 : Equilibres de phases .....	149
	Annexe 2 : Masses volumiques et volumes molaires d'excès : .....	150
	Annexe 3 : Enthalpies molaires d'excès .....	154
	Annexe 4 : Capacités calorifiques spécifiques .....	155
	Annexe 5 : Enthalpies de dissolution .....	157

## Liste des tableaux

Tableau III.1 :Paramètres pour le calcul de la masse volumique de l'eau selon l'équation de Saul et Wagner (IV-13). .....	55
Tableau III.2 :Paramètres de l'équation de Saul et Wagner (III.46). .....	58
Tableau III.3 :Paramètres pour le calcul des seconds coefficients du viriel des composés purs. ....	59
Tableau III.4 :Paramètres de l'équation de Plyasunov et Shock du coefficient croisé du second coefficient du viriel [42]. .....	59
Tableau V.1 : Formules chimiques et puretés des composés étudiés. ....	84
Tableau V.2 : Comparaison des <i>PCTI</i> de dérivés de la pipéridine dans l'eau. ....	86
Tableau V.3 : Paramètres des modèles NRTL et UNIQUAC pour la corrélation des ELL des systèmes {N-méthylpipéridine – eau} et {2-méthylpipéridine – eau } .....	88
Tableau V.4 : Densités des méthylpipéridines pures et comparaison avec la littérature. ....	89
Tableau V.5 : Paramètres $a_i$ et déviations standards $\sigma$ (équation V.3) de l'équation de Redlich-Kister (équation V.2). .....	91
Tableau V.6 : Volumes molaires partiels et volumes molaires partiels d'excès à dilution infinie de l'amine dans l'eau en fonction de la température pour les systèmes {N-méthylpipéridine – eau} et {2-méthylpipéridine – eau} et comparaison avec les données de la littérature. ....	96
Tableau V.7 : Paramètres $a_i$ de l'équation de Redlich-Kister, pour les systèmes {N-méthylpipéridine – eau} et {2-méthylpipéridine – eau} et déviations standards $\sigma$ . ....	98
Tableau V.8: Enthalpies molaires partielles d'excès à dilution infinie dans l'eau, enthalpies molaires de vaporisation et de solvation de la pipéridine, N-méthylpipéridine et 2-méthylpipéridine en fonction de la température. ....	101
Tableau V.9 : Paramètres des modèles NRTL et UNIQUAC pour les systèmes {N-méthylpipéridine – eau} et {2-méthylpipéridine – eau}. ....	103
Tableau V.10 : Comparaison des enthalpies molaires partielles à dilution infinie dans l'eau de la N-méthylpipéridine et de la 2-méthylpipéridine. ....	106
Tableau V.11 : Comparaison des capacités calorifiques molaires partielles de la N-méthylpipéridine et de la 2-méthylpipéridine à dilution infinie dans l'eau, calculées et expérimentales à 298.15 K et 313.15 K. ....	108

Tableau V.12 : Valeurs expérimentales des solubilités $s$ , du CO <sub>2</sub> dans les solutions aqueuses de 2-méthylpipéridine ( $w_a = 0.22, 0.3$ et $0.4$ ) à 308.15 K et 333.15 K. ....	110
Tableau V.13 : Enthalpies de dissolution aux faibles taux de charge du CO <sub>2</sub> dans les solutions aqueuses de 2-méthylpipéridine ( $w_a = 0.22, 0.3$ et $0.4$ ) à 308.15 K et 333.15 K. ....	112
Tableau V.14 : Paramètres de corrélation des constantes d'équilibre $K_N$ en fonction de la température. ....	113
Tableau V.15 : Paramètres d'interaction de l'équation de Pitzer pour le système {2-méthylpipéridine – eau – CO <sub>2</sub> }. ....	113
Tableau V.16 : Caractéristiques des amines synthétisées. ....	117
Tableau V.17 : Domaines de miscibilité en solution aqueuse des amines étudiées. ....	117
Tableau V.18 : Paramètres du modèle NRTL pour la corrélation des ELL des systèmes {amine A (1) – eau (2)}. ....	118
Tableau V.19 : $PCTI$ estimées des systèmes {amine – eau} avec amine = D, E et F. ....	119
Tableau V.20 : Paramètres $a_i$ et déviations standards $\sigma$ de l'équation de Redlich-Kister, pour le système {amine A – eau}. ....	121
Tableau V.21 : Volumes molaires partiels et d'excès à dilution infinie de l'amine A dans l'eau. ....	121

## Liste des figures

Figure I.1 : Schéma de principe du captage du CO <sub>2</sub> en postcombustion. ....	23
Figure I.2 : Schéma simplifié du procédé de captage du CO <sub>2</sub> en postcombustion. ....	25
Figure I.3 : Principe des solvants démixants. ....	28
Figure I.4 : Procédé DMX <sup>TM</sup> . ....	29
Figure II.1 : Système biphasique à l'équilibre. ....	38
Figure II.2 : Diagramme de phases du système {aniline – eau}. ....	40
Figure II.3 : Diagramme de phases du système {N,N-dipropylamine – eau}. ....	41
Figure II.4 : Diagramme de phases du système {nicotine – eau}. ....	42
Figure II.5 : Schéma simplifié des équilibres physiques et chimique impliqués lors du processus d'absorption du CO <sub>2</sub> dans une solution aqueuse d'amine. ....	42
Figure III.1 : Enthalpie libre molaire de Gibbs en fonction de la composition en amine pour un système démixé. $x_a^e$ , la composition en amine en phase aqueuse et $x_a^a$ , la composition en amine en phase amine à $T > PCTI$ . – – tangente commune. ....	50
Figure III.2 : Dépendance en température des paramètres d'interaction : (■) $a_{12}$ et (▲) $a_{21}$ pour le système {N-méthylpipéridine – eau} avec le modèle NRTL. ....	52
Figure III.3 : Procédure de régression des paramètres d'interaction. ....	60
Figure IV.1 : Cellule thermostatée pour mesurer les équilibres liquide-liquide. Position (a) : mise en équilibre du système et position (b) : séparation de phases. ....	63
Figure IV.2 : Méthode du point de trouble. ....	64
Figure IV.3 : Schéma de la cellule d'équilibre de phase SPM20 : a, cellule haute pression ; b, caméra ; c, lumière ; d, seringue ; e, agitateur magnétique ; f, pompe hydraulique ; g, flacon de récupération. ....	66
Figure IV.4 : Images de la cellule d'équilibre de phases pour le système {2-méthylpipéridine – eau} pour $x_a = 0.2$ : (a), 351.3 K ; (b), 351.5 K et (c), 351.7 K. ....	66
Figure IV.5 : Schéma du microDSC III : a, seringues ; b, thermopiles ; c et d, cellules de référence et de mesure ; e, bloc calorimétrique thermostaté. ....	67
Figure IV.6 : Flux thermique ( $F$ ) du système {N-méthylpipéridine - eau} avec $x_a=0.2$ (trait plein) et flux thermique de l'eau (tirets) en fonction du temps ; profil de température (pointillés) en fonction du temps. ....	67
Figure IV.7 : Schéma de principe d'un viscosimètre à fil vibrant. ....	71

Figure IV.8 : Densimètre Sodev-Picker ; 1: enveloppe thermorégulée où circule le liquide thermostatique, 2 : couvercle en laiton, 3 : tube vibrant en acier inoxydable, 4 : Vase en laiton, 5 : tête magnétique. ....	72
Figure IV.9 : Calorimètre de mélange élaboré par Christensen et Izatt [58]. ....	76
Figure IV.10 : Bloc calorimétrique et système de détection. ....	78
Figure IV.11 : Dispositif calorimétrique de mesure d'enthalpie de dissolution du CO <sub>2</sub> . ....	79
Figure IV.12 : Préchauffeurs intérieurs. ....	80
Figure IV.13 : Cellule de mélange et point de mélange (M). ....	81
Figure IV.14 : Enthalpies de mélange pour le système {eau – éthanol} à 308.15 K et 0.4 MPa : ▲, Ott <i>et al.</i> ; —, corrélation de Ott <i>et al.</i> et { : ce travail. ....	83
Figure IV.15 : Enthalpies de mélange pour le système {eau – éthanol} à 333.15 K et 0.4 MPa : ▲, Ott <i>et al.</i> ; —, corrélation de Ott <i>et al.</i> et { : ce travail. ....	83
Figure V.1 : Diagramme de phases du système {N-méthylpipéridine – eau} : ○, détermination calorimétrique ; □, détermination visuelle ; ▲, Flaschner [71] ; ●, Stephenson [72] et (– –) courbe de tendance. ....	85
Figure V.2 : Diagramme de phases du système {2-méthylpipéridine – eau} : ○, détermination calorimétrique ; □, détermination visuelle ; ▲, Flaschner et MacEwen [73] ; ●, Stephenson [72] et – –, courbe de tendance. ....	85
Figure V.3 : Corrélation des données d'ELL expérimentales avec le modèle NRTL : (a), {N-méthylpipéridine – eau} et (b), {2-méthylpipéridine – eau} : ○, ce travail et □ Stephenson [72]. ....	87
Figure V.4 : Densités de la N-méthylpipéridine en fonction de la température : ▲ et — Dohnal et Reháček [74] et ○ et – – ce travail [48]. ....	89
Figure V.5 : Masses volumiques (a) et volumes molaires (b) des composés purs en fonction de la température : ◇, pipéridine [76] ; ●, N-méthylpipéridine et ■, 2-méthylpipéridine. ....	90
Figure V.6 : Volumes molaires d'excès : (a), N-méthylpipéridine et (b), 2-méthylpipéridine : ■, 288.15 K ; □, 298.15 K ; ▲, 308.15 K ; △, 318.15 K et ●, 328.15 K. ....	92
Figure V.7 : Comparaison avec la littérature des densités (a) et volumes molaires d'excès (b) de la 2-méthylpipéridine à 298.15 K : ○ et – – ce travail [48] et ● et — Nakanishi <i>et al.</i> [75]. ....	93
Figure V.8 : Densités (a) et volumes molaires d'excès (b) à 298.15 K des solutions aqueuses de : ◇, pipéridine ; ●, N-méthylpipéridine et ■, 2-méthylpipéridine. ....	93

Figure V.9 : Comparaison des volumes molaires d'excès 298.15 K des solutions aqueuses de : ●, pipéridine [76]; ○, N-méthylpipéridine [77]; ■, morpholine [77] et □, N-méthylmorpholine. ....	94
Figure V.10 : Volumes molaires d'excès à 298.15 K des solutions aqueuses de : ■, monoéthanolamine [80]; □, diéthanolamine [80]; ▲, triéthanolamine [80]; Δ, méthyl-diéthanolamine [78]; ●, N-méthylpipéridine et ○, 2-méthylpipéridine. ....	95
Figure V.11 : Enthalpies molaires d'excès du système {N-méthylpipéridine – eau} à 318.15 K (a) et 333.15 K (b) : ○, $H^E$ dans le domaine démixé et ●, $H^E$ dans le domaine totalement miscible. ....	98
Figure V.12 : Capacités calorifiques massiques (a) et capacités calorifiques molaires d'excès (b) à pression constante et à 308.15 K pour le système {N-méthylpipéridine – eau}. ....	99
Figure V.13 : Enthalpies molaires d'excès du système {2-méthylpipéridine – eau} : ●, 303.15 K ; ○, 318.15 K et ■, 333.15 K. ....	100
Figure V.14 : Comparaison des enthalpies molaires d'excès : ●, N-méthylpipéridine et ■, 2-méthylpipéridine à 303.15 K. ....	100
Figure V.15 : (a) corrélation des $H^E$ du mélange {NMP – eau} à 303.15 K : ●, données expérimentales et — UNIQUAC ; — · — et — — extrapolation des $H^E$ à 298.15 K et 313.15 K ; (b) corrélation des $C_p^E$ à 308.15 K : ●, données expérimentales et — UNIQUAC. ....	104
Figure V.16 : Corrélation des données expérimentales d'enthalpies molaires d'excès à 303.15 K et 333.15 K et interpolation à 318.15 K : — et ○ 303.15 K ; — et □ 333.15 K ; — — et ◇ 318.15 K. ....	104
Figure V.17 : Comparaison des enthalpies molaires d'excès des solutions aqueuses de : (a) : ●, pipéridine [86] et N-méthylpipéridine. - - extrapolation avec le modèle UNIQUAC à 297.15 K ; (b) : ■, diéthanolamine et □, N-méthyl-diéthanolamine à 298.15 K [63]. ....	105
Figure V.18 : Comparaison des coefficients d'activité à dilution infinie : ▲, pipéridine (expérimental) [85; 89] ; ■, 2-méthylpipéridine (calculé NRTL) ; [ , N-méthylpipéridine expérimental [85] et ●, N-méthylpipéridine calculé (NRTL). ....	107
Figure V.19 : Prédiction par UNIQUAC des capacités calorifiques molaires d'excès du système {2-méthylpipéridine – eau} : —, 298.15 K ; — —, 308.15 K ; -- --318.15 K et — · —, 328.15 K. ....	107
Figure V.20 : Diagrammes de phases des solutions aqueuses d'amine : ○, en absence et ●, en présence de CO <sub>2</sub> : (a), N-méthylpipéridine et (b), 2-méthylpipéridine. ....	109

Figure V.21 : Enthalpies de dissolution du CO <sub>2</sub> dans une solution aqueuse de 2-méthylpipéridine ( $w_a = 0.22$ ) à 308.15 K et 1,0 MPa : (a), par mole d'amine et (b), par mole de CO <sub>2</sub> . .....	110
Figure V.22 : Spéciation pour le système {2MP – eau – CO <sub>2</sub> } $w_a = 0.3$ et $T = 308.15$ K ; —, pH. ....	114
Figure V.23 : Equilibres liquide-vapeur du système {2MP – eau – CO <sub>2</sub> } avec $w_a = 0.3$ ; (a), 308.15 K et (b), 333.15 K ; ■, données expérimentales ; □, données calculées. ....	115
Figure V.24 : Enthalpie de dissolution du CO <sub>2</sub> dans une solution aqueuse de 2-méthylpipéridine, $w_a = 0.3$ et $T = 308.15$ K : (a), calculée par mole d'amine et (b), calculée par mole de CO <sub>2</sub> ; ■, données expérimentales et □, données prédites par le modèle. ....	115
Figure V.25 : Enthalpie de dissolution du CO <sub>2</sub> dans une solution aqueuse de 2-méthylpipéridine, $w_a = 0.3$ et $T = 333.15$ K : (a), calculée par mole d'amines et (b), calculée par mole de CO <sub>2</sub> ; ■, données expérimentales et □, données prédites par le modèle. ....	115
Figure V.26 : Contribution des différents équilibres chimiques (A à D) et physiques (G) à l'enthalpie de dissolution du CO <sub>2</sub> ( $\Delta_s H$ ) pour $w_a = 0.3$ et $T = 308.15$ K : □, $\Delta_s H$ ; ○, $\Delta H_A$ ; Δ, $\Delta H_B$ ; ×, $\Delta H_C$ ; †, $\Delta H_D$ et ‡, $\Delta H_G$ . ....	116
Figure V.27 : Diagramme de phases du système {amine A – eau} : ○, données expérimentales et —, corrélation NRTL. ....	118
Figure V.28 : Diagramme de phases du système {amine B – eau} : ○, données expérimentales ; - - -, courbe de tendance ; —, délimitation du domaine de miscibilité. ....	119
Figure V.29 : Masses volumiques (a) et volumes molaires (b) des amines pures en fonction de la température : ●, A ; ■, D ; ▲, E et ◆, F. ....	120
Figure V.30 : Masses volumiques (a) et volumes molaires d'excès (b) du système {amine A – eau} : ○, 288.15 K ; ●, 298.15 K et □, 308.15 K. ....	120
Figure V.31 : (a), capacités calorifiques massiques spécifiques : ○, 298.15 K et Δ, 308.15 K ; — et - - -, courbes de tendance ; (b) capacités calorifiques molaires d'excès à pression constante : ○, 298.15 K et Δ, 308.15 K — et - - -, corrélations UNIQUAC du système {amine A – eau}.....	122
Figure V.32 : (a), capacités calorifiques massiques ; —, courbes de tendance et (b), capacités calorifiques molaires d'excès à pression constante et à 298.15 K du système amine {B – eau}. ....	122
Figure V.33 : Prédiction des enthalpies molaires d'excès du système {amine A – eau} avec le modèle UNIQUAC : —, 298.15 K et - - -, 308.15 K. ....	123

Figure V.34 : Enthalpies de dissolution du CO <sub>2</sub> dans une solution aqueuse d'amine D ( $w_a=0.29$ ) à 308.15 K et à 1.02 MPa : (a), par moles d'amine et (b), par moles de CO <sub>2</sub> . .....	124
Figure V.35 : Enthalpies de dissolution du CO <sub>2</sub> dans une solution aqueuse d'amine F ( $w_a=0.19$ ) à 308.15 K et à 0.58 MPa : (a), par mole d'amine et (b), par mole de CO <sub>2</sub> .....	124
Figure V.36 : Comparaison des enthalpies de dissolution par mole de CO <sub>2</sub> des systèmes étudiés avec la MEA à 308.15 K et 333.15K. ....	125
Figure V.37 : Comparaison des limites de solubilités de la MEA avec les systèmes étudiés à 308.15 K. ....	126

## Introduction

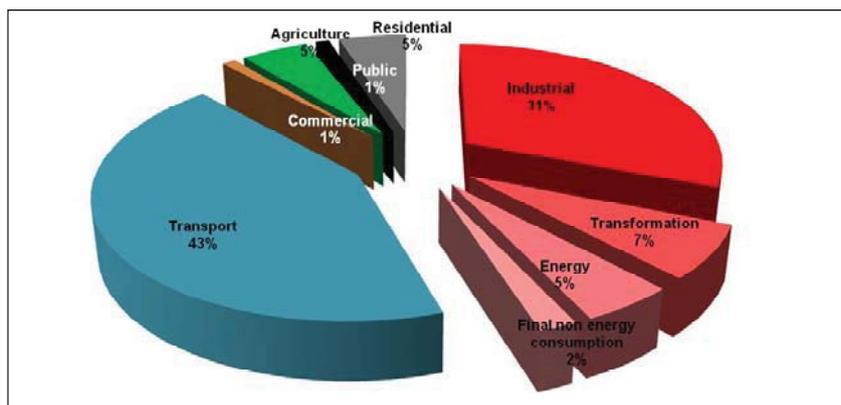
L'entrée en vigueur en 2005 du protocole de Kyoto, signé presque dix ans auparavant, est un acte fondateur dans la prise en compte des émissions de gaz à effet de serre (GES). Ces gaz absorbent le rayonnement infrarouge émis par la surface terrestre et sont jugés responsables des perturbations climatiques. Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est en quantité le principal gaz à effet de serre anthropique.

Le quatrième rapport d'évaluation du changement climatique du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), publié en 2007, considère le réchauffement climatique comme non équivoque. Les principaux phénomènes observés liés au changement climatique sont indiscutables. Cela se traduit par :

- l'élévation de la température moyenne de la surface de la Terre, particulièrement depuis 1910 (+1°C),
- la montée du niveau moyen des océans (16 cm en 100 ans),
- la diminution de la couverture neigeuse dans l'hémisphère Nord (-9 %, soit -3 millions de km<sup>2</sup> entre 1950 et 2000).

En raison de l'utilisation massive de combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon), les concentrations en GES ne cessent d'augmenter depuis le XIX<sup>e</sup> siècle, en particulier celles du CO<sub>2</sub>, dont les émissions ont progressé d'environ 80 % entre 1970 et 2004. La concentration atmosphérique en CO<sub>2</sub> est estimée à 379 parties par million (ppm). Sa croissance annuelle est proche de 2 ppm et ne s'atténuera que progressivement même si nous supprimons toute émission anthropique car les GES ont des durées de séjour relativement longue dans l'atmosphère (pour le CO<sub>2</sub>, environ 100 ans).

Le GIEC considère qu'il faut, d'ici à 2050, diminuer les émissions de CO<sub>2</sub> de 50 à 85 %, par rapport aux niveaux de 2000. Le but est de limiter l'augmentation des températures moyennes mondiales à long terme à un niveau compris entre 2 °C et 2.4 °C par rapport à l'ère préindustrielle. Cela suppose de ne pas dépasser une concentration atmosphérique de 450 ppm de CO<sub>2</sub>, seuil considéré comme critique. La division par 2 à l'échelle du monde des émissions de GES nécessitera de prendre, au cours des 20 à 30 prochaines années, des mesures cohérentes dans l'ensemble des secteurs émetteurs de GES (représentés sur la Figure 1.).



**Figure 1 : Contributions des différents secteurs aux émissions de GES.**

Or, la demande en énergie ne cesse de croître avec la croissance de la population. Sans mesures ambitieuses, ce besoin énergétique pourrait passer de 11 à 25 milliards de tonnes équivalent pétrole d'ici 2050.

La conférence sur le climat de Copenhague (2009) a abouti à un accord visant à réduire de moitié les émissions de GES en 2050 par rapport à celles de 1990, pour ne pas dépasser une augmentation moyenne de 2°C en 2100 par rapport à l'ère préindustrielle.

Afin de limiter les conséquences sur le climat, il est nécessaire de mettre en œuvre des solutions pour à la fois diversifier les ressources énergétiques et limiter les émissions anthropiques de GES :

- réduire la consommation énergétique dans les bâtiments, les transports, l'industrie,
- utiliser des énergies non émettrices de GES (solaire, éolien, énergie hydraulique, géothermie, nucléaire),
- améliorer le rendement énergétique des moyens de production d'électricité à partir de l'énergie fossile,
- développer des puits naturels de carbone (forêts,...),
- capter et stocker dans des sites sécurisés (aquifères salins, anciennes mines de charbon, ...) le CO<sub>2</sub>.

Parmi ces solutions, l'une consiste à capter le CO<sub>2</sub> émis en grande quantité au niveau de sources fixes, pour le stocker dans le sous-sol afin de l'isoler de l'atmosphère. La mise en œuvre à grande échelle de la technologie du captage, transport et stockage géologique du CO<sub>2</sub> (CSC), apparaît indispensable pour réduire rapidement les émissions concentrées de CO<sub>2</sub> et permettre une stabilisation du climat.

Le captage du dioxyde de carbone est déjà maîtrisé dans le cas de la désacidification du gaz naturel et il est possible de l'adapter de manière à séparer le CO<sub>2</sub> issu des sources fixes concentrées en gaz.

Le procédé de traitement du dioxyde de carbone consiste à séparer le gaz de ses effluents (étape de captage), à le comprimer puis à le transporter vers un site approprié pour finalement le stocker. L'étape de captage représente environ 70 % du coût total du traitement. C'est donc sur ce point que les efforts doivent porter pour rendre le procédé plus économique et ainsi faciliter son industrialisation. Le captage du CO<sub>2</sub> est généralement réalisé par absorption chimique et/ou physique. Le solvant utilisé doit être régénérable afin de pouvoir mettre au point des processus d'absorption et désorption fonctionnant en cycles.

Les fumées à traiter sont injectées dans une colonne d'absorption où le CO<sub>2</sub> réagit avec l'absorbant au niveau de l'interface gaz/liquide. Le CO<sub>2</sub> est ensuite séparé de l'absorbant par chauffage dans une colonne de régénération. L'énergie nécessaire pour effectuer la séparation est directement liée à l'enthalpie de dissolution du gaz dans l'absorbant. Les études sur le captage sont axées sur la recherche de nouveaux solvants nécessitant une énergie de régénération faible et une grande capacité d'absorption.

Actuellement, les alcanolamines en solution aqueuse sont les solvants chimiques les plus utilisés pour capter le CO<sub>2</sub>. Le captage du gaz par une amine combine dans ce cas des réactions chimiques réversibles et une dissolution physique du CO<sub>2</sub>. La séparation du CO<sub>2</sub> de la solution absorbante est ensuite possible grâce au caractère réversible des réactions chimiques. Des démonstrateurs ont été développés afin d'évaluer les capacités de ce procédé. La monoéthanolamine (MEA) en raison de sa grande réactivité avec le CO<sub>2</sub> a été le solvant chimique utilisé dans ces premiers essais sur pilotes industriels. Le coût de la régénération de ce solvant limite son utilisation à grande échelle. Dès lors, de nouvelles voies de captage dites en rupture ont été envisagées dans le but de réduire le coût de traitement du CO<sub>2</sub>. C'est dans cette optique que le projet ACACIA (Amélioration du Captage du CO<sub>2</sub> Industriel et Anthropique), financé par le Fond Unique Interministériel (FUI) et le Grand Lyon, a été mis en place en 2008. Le procédé en rupture étudié au cours de ce travail consiste à utiliser des solvants démixants. Il s'agit de solutions aqueuses d'amines pouvant former deux phases liquides immiscibles à une température et une concentration en CO<sub>2</sub> données.

Le premier chapitre de ce mémoire présente un état de l'art du captage du CO<sub>2</sub> en postcombustion par absorption chimique. Il détaille le procédé de captage de référence à la monoéthanolamine (MEA) et introduit le procédé en rupture avec des solvants démixants.

Dans le second chapitre sont décrites les différentes grandeurs thermodynamiques liées à cette étude ainsi que les différents équilibres étudiés : liquide-liquide et liquide-vapeur.

Dans le troisième chapitre, deux modèles thermodynamiques, appliqués à l'étude des systèmes binaires {amine – eau} sont exposés. Un troisième modèle thermodynamique, précédemment développé au laboratoire pour l'étude des systèmes {amine – eau – CO<sub>2</sub>} est également présenté.

Le quatrième chapitre décrit les techniques expérimentales appliquées à l'étude des solvants démixants.

Enfin, le dernier chapitre présente l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus lors de la caractérisation thermodynamique des systèmes {amine – eau} et {amine – eau – CO<sub>2</sub>} ainsi que les résultats obtenus lors de la modélisation de ces systèmes.

# Chapitre I. Etat de l'art du captage du CO<sub>2</sub> en postcombustion

## I.1. Introduction

Le captage en postcombustion représente l'ensemble des opérations d'extraction du CO<sub>2</sub> contenu dans les fumées produites par la combustion à l'air d'un combustible fossile (charbon, gaz naturel ou pétrole) ou de biomasse (Figure I.1).

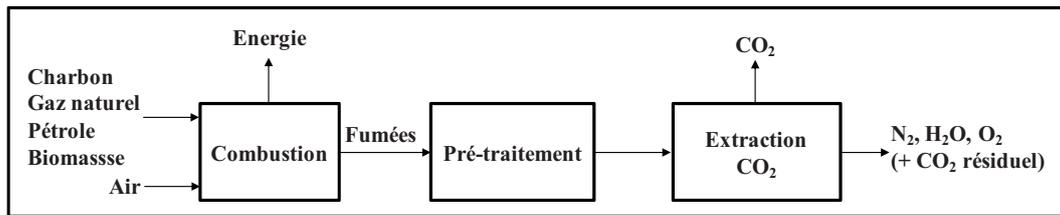


Figure I.1 : Schéma de principe du captage du CO<sub>2</sub> en postcombustion.

Cette opération permet d'obtenir un flux de CO<sub>2</sub> concentré (supérieur à 99% molaire), destiné à être transporté et injecté dans un réservoir de stockage (aquifère salin, veines de pétrole, dans de anciennes mines de charbon, etc.). Les fumées rejetées dans l'atmosphère sont alors appauvries en CO<sub>2</sub>, et contiennent essentiellement de l'azote, de l'eau et de l'oxygène.

De part son positionnement en aval du procédé, le captage en postcombustion peut s'appliquer au traitement des fumées issues d'industries diverses telles que les cimenteries ou les usines sidérurgiques. Un atout notable du captage en postcombustion est qu'il peut s'intégrer sur des installations déjà en opération, et ne nécessite pas de restructuration importante du procédé industriel [1].

L'extraction du CO<sub>2</sub> présent dans les gaz naturels est d'ores et déjà pratiquée depuis plusieurs décennies dans diverses activités, telles que le traitement du gaz naturel ou la production d'ammoniac. Différentes technologies permettant de séparer le CO<sub>2</sub> des effluents peuvent être mises en œuvre : l'absorption par solvants chimiques ou physiques, l'adsorption sur solides, la séparation membranaire ou la cryogénie. Parmi toutes ces technologies, la plus largement utilisée est l'absorption chimique par des solutions aqueuses d'amines. Elle est particulièrement développée dans les industries chimiques et gazières depuis plus de 60 ans [2]. Cette technologie est très aboutie et pourrait être applicable dès aujourd'hui au traitement des fumées au niveau des centrales sans modification majeure du procédé. Cependant, les contraintes de la postcombustion (volume et nature des fumées à traiter) génèrent des problèmes techniques importants tels que ceux liés à la dégradation du solvant ou à la

corrosion des équipements et entraînent des coûts de captage beaucoup trop élevés (de l'ordre de 40 à 60 € / t de CO<sub>2</sub> évité). Cette technique nécessite donc d'être adaptée afin d'envisager son utilisation massive à l'échelle industrielle.

## I.2. Caractéristiques des fumées de postcombustion

Les propriétés des fumées à traiter sont multiples :

- faible pression (proche de la pression atmosphérique),
- faible concentration en CO<sub>2</sub> par rapport aux autres gaz dans l'air de combustion : la pression partielle de CO<sub>2</sub> est toujours inférieure à 0.1 MPa,
- importants volumes à traiter (800 t / h),
- température relativement élevée (40-60°C),
- présence d'oxygène et autres espèces, en quantités plus faibles, telles que les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et oxydes de soufre (SO<sub>x</sub>).

Ces caractéristiques constituent de réelles contraintes techniques à prendre en compte à la fois dans la conception du procédé de captage et dans la recherche de nouveaux absorbants chimiques potentiels.

## I.3. Procédés par absorption dans des solvants chimiques

L'absorption consiste à absorber sélectivement le CO<sub>2</sub> des fumées dans un solvant aqueux chimique. La Figure I.2 schématise le fonctionnement du procédé de captage généralement utilisé.

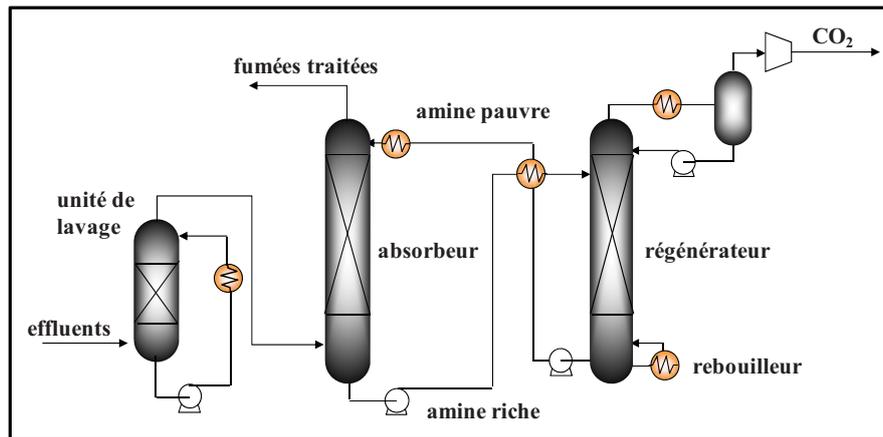


Figure I.2 : Schéma simplifié du procédé de captage du CO<sub>2</sub> en postcombustion.

Les procédés d'absorption comportent deux étapes essentielles :

- une phase d'absorption au cours de laquelle le gaz est mis en contact avec un solvant, le plus souvent à contre-courant, à l'intérieur d'un absorbeur, aussi appelé colonne d'absorption. Le CO<sub>2</sub> présent dans le gaz est sélectivement absorbé par le solvant. Le solvant chargé (solvant riche) est récupéré en fond d'absorbeur, le gaz épuré en CO<sub>2</sub> sortant en tête.
- une phase de régénération du solvant, au cours de laquelle le CO<sub>2</sub> est extrait du solvant riche (désorption) en modifiant les conditions de pression et de température (pressions élevées, températures élevées) dans une colonne de régénération (régénérateur). Le solvant régénéré (solvant pauvre) est recyclé vers l'absorbeur.

La réaction du CO<sub>2</sub> avec les solvants chimiques est basée sur une réaction réversible. La régénération du solvant est réalisée par un apport de chaleur pour séparer le CO<sub>2</sub> de cette solution absorbante formant ainsi un processus cyclique d'absorption-désorption.

Les qualités requises pour les solvants chimiques sont :

- par définition, une importante sélectivité vis-à-vis du CO<sub>2</sub>,
- un faible coup de régénération,
- une grande capacité d'absorption,
- une stabilité chimique élevée,
- un faible impact sur l'environnement,
- un faible coût de production
- une cinétique rapide

Les solvants les plus connus et les plus utilisés sont les solutions aqueuses d'alcanolamines [2]. Ces composés possèdent une fonction amine qui leur confère d'une part un caractère

basique et d'autre part la possibilité dans le cas des amines primaires et secondaires, de réagir avec le CO<sub>2</sub>. Ils possèdent aussi une fonction hydroxyle (-OH) permettant d'une part de réduire considérablement la pression de vapeur et d'autre part de faciliter leur solubilisation dans l'eau. Le procédé de référence actuellement utilisé pour séparer le CO<sub>2</sub> dans les fumées emploie la monoéthanolamine (MEA). La concentration en MEA est fixée à 30% massique afin de permettre une bonne capacité d'absorption tout en limitant la corrosivité et la dégradation du solvant. La réaction entre le CO<sub>2</sub> et cette amine est exothermique et dégage une énergie de l'ordre de 1919 kJ/kgCO<sub>2</sub> [3]. La régénération de la MEA nécessite donc un apport de chaleur du même ordre de grandeur. La chaleur fournie par le rebouilleur, afin de régénérer la solution d'amine chargée en CO<sub>2</sub>, représente ici la principale pénalité énergétique et rend ce procédé économiquement non viable (coût de traitement : 40-60 € / tCO<sub>2</sub>) [4].

Le coût important de la régénération de l'amine mais également sa forte réactivité avec les impuretés présentes dans les fumées (O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>) [5] imposent de développer d'autres technologies de captage par absorption chimique.

Les amines tertiaires, telles que la triéthanolamine (TEA) et la méthyl-diéthanolamine (MDEA), sont moins sensibles à la dégradation et nécessitent moins d'énergie pour leur régénération. Elles pourraient être une alternative simple à la MEA. Cependant, pour les fumées de combustion, qui ont une faible pression partielle en CO<sub>2</sub>, leur réactivité est trop faible. En effet, les amines tertiaires ont une vitesse d'absorption du CO<sub>2</sub> trop faible rendant difficile leur utilisation dans le procédé de captage [4]

Les amines primaires ou secondaires encombrées telles que la 2-amino-2-méthylpropanol (AMP) [6] ou la 2-piperidineéthanol [7], constituent une autre alternative intéressante. Des études visant à associer une amine primaire (MEA) avec une amine tertiaire (MDEA) ou une amine primaire encombrée (AMP) ont été également envisagées [8]. Dans ce cas, le rôle de l'amine primaire est d'améliorer la réactivité et celui de l'amine à laquelle elle est associée est de diminuer l'énergie nécessaire à la régénération.

Des recherches ont été réalisées par Singh *et al.* [9; 10; 11; 12] dans le but de déterminer les relations structure-propriété de différentes amines pouvant être utilisées dans ce procédé. Ils ont mis en évidence l'influence de certaines propriétés structurales sur la capacité des amines à absorber et désorber le CO<sub>2</sub>. Ainsi la position du groupement hydroxyle sur l'alcanolamine et la longueur de la chaîne alkyl ainsi que la position d'un groupement alkyl en position  $\alpha$  ou  $\beta$  de l'atome d'azote, modifient les qualités d'absorption de l'amine. Le nombre de fonctions

amines, leur position et la longueur de la chaîne alkyl dans des molécules aliphatiques (éthylènediamine, 1,6-hexanediamine) semblent être également des éléments clefs. Les amines et diamines cycliques telles que la pipéridine et la pipérazine peuvent présenter des propriétés intéressantes pour le captage du CO<sub>2</sub>.

Dans le même esprit, le projet ANR CAPCO<sub>2</sub> (Traitement du CO<sub>2</sub> postcombustion, 2005-2008), a eu pour objectif d'étudier un grand nombre d'amines susceptibles de pouvoir être utilisées pour le captage du CO<sub>2</sub>, afin de mettre en évidence des relations structures-propriétés. Une étude de dégradabilité [13], ainsi que des études cinétiques et thermodynamiques [6] ont été menées en parallèle pour essayer de répondre à cette question.

L'ammoniaque [14; 15; 16], est aussi un absorbant chimique envisageable. Ce dernier est en effet peu sensible à la dégradation lié à l'oxygène des fumées. Les produits de réaction de l'ammoniaque avec le CO<sub>2</sub> peuvent également être valorisés sous forme d'engrais par exemple. De plus la capacité d'absorption du CO<sub>2</sub> est très importante et la chaleur de d'absorption est peu élevée, rendant la régénération du solvant très économique. Le principal inconvénient de ce composé est sa volatilité qui implique de grande perte de solvant. Le procédé *Chilled Ammonia Process*, proposé par Alstom réalise l'absorption du CO<sub>2</sub> à basse température (0-20°C) afin de limiter les pertes en ammoniac par vaporisation dans les fumées (I.3). L'avantage majeur de ce procédé se trouve dans l'étape de régénération du solvant. En effet, la chaleur d'absorption est de l'ordre de 607 kJ/kgCO<sub>2</sub>, soit environ 30% de celle de la MEA.

Le carbonate de potassium en solution aqueuse associé à des amines est aussi une voie de recherche prometteuse pour le captage du CO<sub>2</sub>. Des études réalisées avec la pipérazine comme additif ont montré que la cinétique d'absorption est relativement rapide et que les chaleurs d'absorption sont moins élevées que dans le cas des amines en solutions aqueuses [17].

Tous ces absorbants chimiques reposent sur le développement de la même technologie. Dans le cadre du projet ACACIA, l'objectif est de trouver des solutions technologiques innovantes afin de réduire de moitié le coût actuel du traitement des fumées. Différents procédés en rupture sont envisagés que ce soit des liquides ioniques, des hydrates de gaz, des enzymes, ou des solvants démixants. Ces derniers solvants appartiennent à la famille des solvants

chimiques. L'innovation réside, comme nous allons le décrire dans le paragraphe suivant dans les propriétés de séparation de phases liquide-liquide du mélange aqueux.

#### I.4. Procédé en rupture : solvants démixants

Un procédé en rupture DMX<sup>TM</sup> développé par IFP Energies Nouvelles consiste à utiliser des solutions aqueuses d'amines pouvant former deux phases liquides immiscibles à une température et une concentration en CO<sub>2</sub> données [18]. Le principe de ces solvants démixants [4] est illustré sur la Figure I.3.

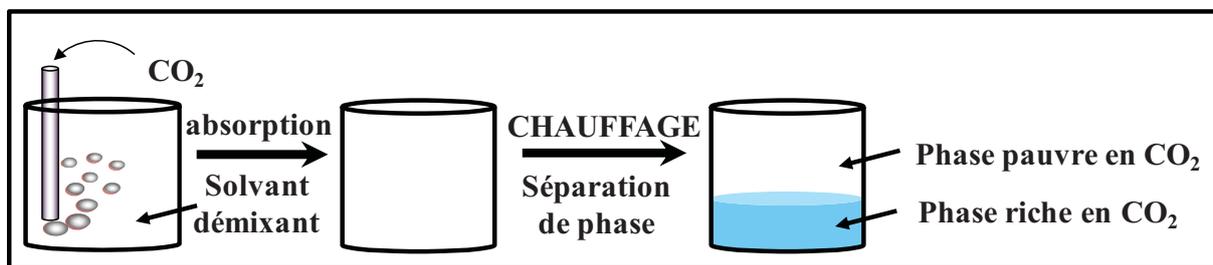


Figure I.3 : Principe des solvants démixants.

Il consiste à absorber le dioxyde de carbone dans la solution aqueuse d'amine démixante. Une solution monophasique chargée en CO<sub>2</sub> est alors obtenue. Après chauffage, la formation de deux phases distinctes est observée, l'une pauvre en CO<sub>2</sub> et riche en amine, l'autre riche en CO<sub>2</sub> et pauvre en amine.

L'intérêt potentiel d'un tel système est double :

- seule la phase riche en CO<sub>2</sub> et composée majoritairement d'eau est acheminée dans le régénérateur, diminuant ainsi considérablement le volume de solution à traiter. La phase pauvre en CO<sub>2</sub> et riche en amine est renvoyée dans l'absorbeur,
- la teneur en CO<sub>2</sub> de la fraction de solvant envoyée au régénérateur est élevée, ce qui facilite la libération du CO<sub>2</sub>

La Figure I.4 représente un schéma de principe du procédé avec mise en œuvre d'un solvant démixant [18].

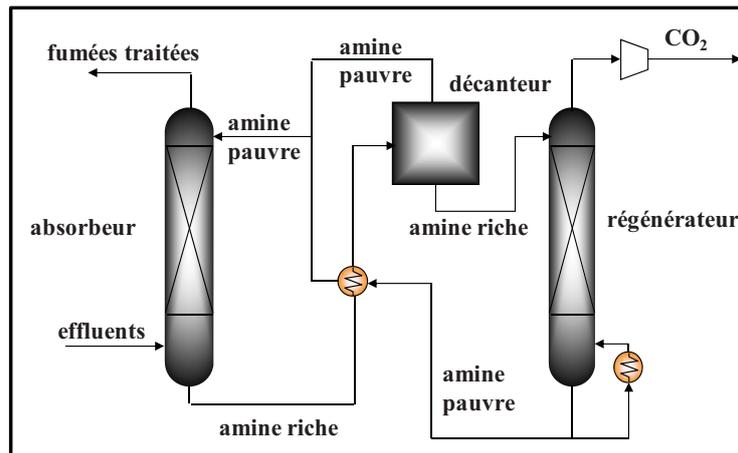


Figure I.4 : Procédé DMX™.

Ce procédé diffère du procédé de référence par l'ajout d'une unité de décantation, placé entre l'échangeur thermique et l'unité de régénération. Le décanteur permettra de séparer les deux phases formées par chauffage. En sortie du décanteur, la phase riche en CO<sub>2</sub> est envoyée au régénérateur dans lequel le solvant est chauffé à haute température afin de libérer le CO<sub>2</sub> en tête de colonne. La phase pauvre en CO<sub>2</sub> est retournée, après mélange avec la phase aqueuse provenant du régénérateur, vers l'absorbeur.

D'autres propriétés physicochimiques, telles que la volatilité et la dégradabilité de ces solvants, sont à prendre en compte. Cependant, avec cette technique, les coûts opératoires pourraient être réduits d'environ 30% [19].

Une première étude des propriétés physico-chimiques de solvants démixants [20] a été réalisée à l'IFP démontrant l'intérêt de cette voie de captage.

### I.5. Enjeux de la thèse

Ce travail consiste à réaliser la caractérisation physico-chimique et thermodynamique des systèmes {amine démixante – eau} et {amine démixante – eau – CO<sub>2</sub>}. Les diagrammes de phases des systèmes {amine – eau} ont tout d'abord été réalisés, afin de pouvoir interpréter correctement les données expérimentales de ces systèmes. En fonction des limites de solubilité de l'amine pure en phase aqueuse et de la viscosité de la solution, les masses volumiques, les volumes molaires d'excès, les capacités calorifiques spécifiques et les enthalpies molaires d'excès des systèmes binaires ont pu être déterminés. Dans un second temps, l'influence du CO<sub>2</sub> sur les propriétés d'équilibre de phases a été mise en évidence. Cette étape importante permet de sélectionner les amines démixantes susceptibles d'avoir un

intérêt pour le procédé. En fonction du comportement de ces solutions par rapport au CO<sub>2</sub>, les enthalpies de dissolution du CO<sub>2</sub> et les limites de solubilités sont déterminées.

La première partie de cette thèse a été consacrée à l'étude de deux dérivés de la pipéridine : la N-méthylpipéridine et la 2-méthylpipéridine. Les différentes techniques mises en œuvre pour caractériser ces deux composés ont pu être testées. Des données d'équilibre de phases ont été trouvées dans la littérature pour la comparaison de nos premiers résultats. Par ailleurs, les données acquises ont permis de mettre en place les modèles thermodynamiques représentatifs des équilibres de phases des systèmes {amine – eau} et {CO<sub>2</sub> – amine – eau}.

Les outils expérimentaux et théoriques mis au point dans la première partie de l'étude sont utilisés pour l'étude des amines synthétisées dans le projet ACACIA. Seules les amines potentiellement intéressantes pour les procédés de captage du CO<sub>2</sub> en post combustion par absorption dans des solutions aqueuses démixantes ont fait l'objet d'études plus complètes.

## Chapitre II. Grandeurs thermodynamiques

### II.1. Energie libre de Gibbs et propriétés dérivées

Les grandeurs thermodynamiques utilisées pour décrire les systèmes composés d'eau, d'amine et de CO<sub>2</sub> dans ce travail, sont les enthalpies  $\Delta H$ , les capacités calorifiques  $C_p$  et les volumes  $V$ . Elles sont fonction de la température, de la pression et de la composition. Ces grandeurs, notées  $X$  sont appelées propriétés dérivées car elles sont obtenues par différentiation de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$  d'un système de  $n$  moles, par rapport aux variables intensives  $T$  et  $p$ , selon les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_{p,n} = -\frac{\Delta H}{T^2} \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial T^2}\right)_{p,n} = -\frac{C_p}{T} \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_{T,n} = V \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

Il est possible de combiner ces équations pour exprimer les variations de l'enthalpie avec la température et la pression en fonction des autres grandeurs dérivées :

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_{p,n} = C_p \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_{T,n} = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

#### II.1.a. Potentiel chimique : définition et relations avec les propriétés dérivées

Dans le cas où les systèmes considérés sont composés de  $k$  espèces chimiques, il est possible d'introduire la notion de potentiel chimique  $\mu_i$ , ou de fonction de Gibbs molaire partielle,  $\Delta \bar{G}_i$ , définis de la façon suivante :

$$\mu_i = \Delta \bar{G}_i = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

Ce qui conduit à :

$$\Delta G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

Le potentiel chimique  $\mu_i$  est une grandeur intensive qui caractérise chacun des composés d'un système. Il dépend de la température, de la pression et de la composition chimique d'une même phase. En utilisant les deux relations ci-dessus, il est possible de définir les propriétés dérivées molaires partielles  $\bar{X}_i$  du constituant  $i$  :

$$\bar{X}_i = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

ou encore :

$$X = \sum_{i=1}^k n_i \bar{X}_i(T, p) \dots\dots\dots(\text{II.9})$$

Ainsi, par différentiation du potentiel chimique avec  $T$  et  $p$ , les enthalpies, les capacités calorifiques et les volumes molaires partiels peuvent être exprimés à partir des relations (II.10), (II.11) et (II.12) :

$$\left( \frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T} \right)_{p,n} = -\frac{\Delta \bar{H}_i}{T^2} \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

$$\left( \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial T^2} \right)_{p,n} = -\frac{\bar{C}_{p,i}}{T} \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n} = \bar{V}_i \dots\dots\dots(\text{II.12})$$

### II.1.b. Potentiel chimique et propriétés dérivées en fonction de la concentration

Le potentiel chimique  $\mu_i$  d'un constituant  $i$  peut s'exprimer en utilisant le potentiel chimique de ce constituant dans son état standard  $\mu_i^\circ$ , sa fugacité  $f_i$  et sa fugacité dans un état standard  $f_i^\circ$  :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left( \frac{f_i}{f_i^\circ} \right) \dots\dots\dots (II.13)$$

L'activité  $a_i$  du constituant  $i$  est définie à partir de la fugacité  $f_i$  et de cette fugacité dans un état standard  $f_i^\circ$  :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \dots\dots\dots (II.14)$$

L'équation II.13 devient :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \dots\dots\dots (II.15)$$

Suivant le système étudié et la gamme de concentration considérée, il sera utile de choisir un état standard ( $\mu_i^\circ, f_i^\circ$ ) et des variables de composition adaptés, pour exprimer l'activité  $a_i$  du constituant  $i$ . L'écart à l'idéalité est pris en compte par le coefficient d'activité  $\gamma_i$  :

$$a_i = \gamma_i \cdot \left( \frac{\text{variable de concentration}}{\text{variable de concentration unitaire}} \right) \dots\dots\dots (II.16)$$

## II.2. Mélanges et solutions : caractérisation thermodynamique

Un système peut être défini comme un mélange ou une solution en fonction des proportions des constituants  $i$  qui le composent. Un mélange correspond à une phase, liquide ou gazeuse, contenant plusieurs substances  $i$  en quantités comparables et considérées de façon équivalente. Cette définition est appliquée à l'étude des systèmes binaires {amine – eau}. Une solution décrit une phase, liquide ou gazeuse, contenant plusieurs substances  $i$ , dans laquelle l'un des composés, désigné comme solvant, est présent en plus grande quantité. Cette définition est appliquée à l'étude des systèmes {amine – eau – CO<sub>2</sub>}.

II.2.a. *Caractérisation d'un mélange*

L'unité de concentration caractérisant un mélange est la fraction molaire  $x$ . Dans le cas des systèmes binaires, les fractions molaires de l'amine  $x_a$  et de l'eau  $x_e$  s'expriment ainsi :

$$x_a = \frac{n_a}{n_a + n_e} \quad \text{et} \quad x_e = \frac{n_e}{n_a + n_e} \dots\dots\dots(\text{II.17})$$

avec  $n_a$  et  $n_e$  le nombre de moles d'amine et d'eau.

Il est possible d'exprimer les propriétés dérivées  $X$  caractérisant un mélange binaire à l'aide des grandeurs molaires partielles  $\bar{X}_i$  :

$$\bar{X}_a = \left( \frac{\partial X}{\partial n_a} \right)_{T,p,n_e} \quad \text{et} \quad \bar{X}_e = \left( \frac{\partial X}{\partial n_e} \right)_{T,p,n_a} \dots\dots\dots(\text{II.18})$$

La somme des propriétés molaires partielles est égale à la propriété totale  $X$  selon :

$$X = n_a \bar{X}_a + n_e \bar{X}_e \dots\dots\dots(\text{II.19})$$

En utilisant comme échelle de concentration les fractions molaires, la grandeur molaire  $X_m$  s'écrit :

$$X_m = x_a \bar{X}_a + (1 - x_a) \bar{X}_e \dots\dots\dots(\text{II.20})$$

De façon à alléger l'écriture des équations, la grandeur molaire  $X_m$  sera exprimée comme la grandeur  $X$ .

Inversement, il est possible d'exprimer les grandeurs molaires partielles  $\bar{X}_a$  et  $\bar{X}_e$  à partir de la grandeur  $X$  caractérisant le mélange en dérivant la relation précédente par rapport à la fraction molaire d'amine  $x_a$ . En la combinant avec l'équation de Gibbs-Duhem :

$$dX = \bar{X}_a dx_a + \bar{X}_e dx_e \dots\dots\dots(\text{II.21})$$

L'expression de la grandeur molaire partielle  $\bar{X}_a$  s'écrit :

$$\bar{X}_a = X + (1 - x_a) \left( \frac{\partial X}{\partial x_a} \right)_{T,p} \dots\dots\dots(\text{II.22})$$

L'état standard correspondra aux corps purs de l'amine et de l'eau à la température et à la pression du mélange. Les propriétés molaires des corps purs sont exprimées par  $\mu_i^*$  et  $X_i^*$ . La relation II.17, avec ce choix de l'état standard et l'échelle de concentration adaptée, s'exprime de manière identique pour les deux composés ( $i = a, e$ ) du système binaire :

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i \dots\dots\dots (II.23)$$

où  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité du constituant  $i$  défini sur la base des fractions molaires et  $\mu_i^*$  est le potentiel chimique dans l'état standard. En considérant la limite du corps pur :

$$x_i \rightarrow 1 \Rightarrow \mu_i \rightarrow \mu_i^* \text{ et } \gamma_i \rightarrow 1 \dots\dots\dots (II.24)$$

Cette définition est en accord avec la loi de Raoult selon laquelle la fugacité d'un mélange idéal  $f_i$  est directement proportionnelle à la fugacité du corps pur  $f_i^*$ . En combinant l'équation (II.15) avec la relation (II.17) :

$$x_i \rightarrow 1 \Rightarrow f_i = f_i^* x_i \dots\dots\dots (II.25)$$

### II.2.b. Caractérisation d'une solution

L'unité de concentration la plus judicieuse pour caractériser les solutions est la molalité,  $m$ , qui est définie comme le nombre de moles de soluté contenu dans 1 kg de solvant qui dans cette étude est l'eau :

$$m = \frac{n_s}{n_e M_e} \cdot 1000 \dots\dots\dots (II.26)$$

où  $M_e$  est la masse molaire de l'eau.  $n_s$ ,  $n_e$  sont respectivement le nombre de moles de soluté et d'eau.

Comme dans le cas des mélanges, il est possible d'exprimer la grandeur  $X$  caractérisant la solution en fonction des grandeurs molaires partielles du soluté et du solvant,  $\bar{X}_s$  et  $\bar{X}_e$ . En utilisant l'échelle de concentrations adaptées pour une solution,  $X$  peut s'écrire :

$$X = \left( \frac{1}{M_e} \right) \overline{X_e} + m \overline{X_s} \dots\dots\dots(\text{II.27})$$

Le choix de l'état standard pour les solutions est un choix asymétrique pour le soluté et le solvant. L'état standard du solvant est le corps pur, soit une molalité qui tend vers zéro :

$$\mu_e \rightarrow \mu_e^* \text{ et } \gamma_e \rightarrow 1 \dots\dots\dots(\text{II.28})$$

Le choix de l'état standard pour le soluté est celui d'une solution hypothétique de concentration égale à l'unité, se comportant comme une solution infiniment diluée. Le potentiel chimique  $\mu_s^\circ$  peut être déterminé à l'aide des propriétés d'une solution infiniment diluée, extrapolée à une molalité égale à l'unité. Avec le choix de cet état standard et des molalités comme échelle de composition, l'expression II.17 s'exprime :

$$\mu_s = \mu_s^\circ + RT \ln \gamma_s m \dots\dots\dots(\text{II.29})$$

où  $\gamma_s$  est le coefficient d'activité du soluté  $s$ ,  $m$  sa molalité et  $\mu_s^\circ$  son potentiel chimique dans l'état standard. Ce potentiel est défini de la façon suivante :

$$m \rightarrow 0 \Rightarrow \mu_s = \lim_{m \rightarrow 0} (\mu_s - RT \ln \gamma_s m) \dots\dots\dots(\text{II.30})$$

Ainsi, lorsque la solution devient infiniment diluée, le coefficient d'activité devient égal à l'unité :

$$m \rightarrow 0 \Rightarrow \gamma_s \rightarrow 1 \text{ et } \mu_s = (\mu_s^\circ + RT \ln m) \rightarrow \infty \dots\dots\dots(\text{II.31})$$

La définition de l'état standard est cohérente avec la loi de Henry, selon laquelle la fugacité d'une solution idéale  $f_s$  est directement proportionnelle à la fugacité du soluté dans l'état standard  $f_s^\circ$ . A partir des équations II.13 et II.16, il est obtenu :

$$m \rightarrow 0 \Rightarrow f_s = f_s^\circ m \approx K_H \cdot m \dots\dots\dots(\text{II.32})$$

où  $K_H$  est la constante de Henry.

### II.3. Grandeurs de mélange et de dissolution des systèmes étudiés

Les grandeurs de mélange  $\Delta_{\text{mix}}X$ , représentent les variations des grandeurs thermodynamiques lors du processus de mélange de deux composés purs (amine et eau) à température et pression constantes. Les grandeurs de dissolution  $\Delta_s X$  représentent les variations des grandeurs thermodynamiques lors du processus de dissolution du soluté dans le solvant.

Les grandeurs d'excès  $X^E$  représentent, pour les systèmes réels, l'écart à l'idéalité. Les propriétés d'excès s'écrivent :

$$X^E = X - X^\circ \dots\dots\dots(\text{II.33})$$

### II.3.a. Grandeurs de mélange et grandeurs d'excès

Les grandeurs molaires de mélange  $\Delta_{\text{mix}}X$ , sont décrites par la relation (II.34) :

$$\Delta_{\text{mix}} X = X - (x_a X_a^* + x_e X_e^*) \dots\dots\dots(\text{II.34})$$

En choisissant comme état idéal de référence les composés purs, les grandeurs molaires d'excès s'écrivent :

$$X^E = X - (x_a X_a^* + x_e X_e^*) \dots\dots\dots(\text{II.35})$$

Pour les enthalpies et les volumes, les grandeurs de mélange et les grandeurs d'excès sont égales :

$$\Delta_{\text{mix}} X = X^E \dots\dots\dots(\text{II.36})$$

Cette expression permet de relier les grandeurs de mélange déterminées expérimentalement aux grandeurs d'excès.

### II.3.b. Grandeurs de dissolution

Au cours de ce travail, la grandeur d'intérêt est l'enthalpie de dissolution  $\Delta_s H$  du  $\text{CO}_2$  dans des solutions aqueuses d'amines. Dans les conditions asymétriques le choix des états standards conduit à :

$$\lim_{m \rightarrow 0} H_e = H_e^* \dots\dots\dots(\text{II.37})$$

$$\lim_{m_i \rightarrow 0} \overline{H}_i = H_i^\infty \dots\dots\dots(\text{II.38})$$

avec  $i$ , soluté du système.

Pour un système à  $N$  solutés, l'enthalpie molaire d'excès peut s'écrire :

$$H^E = \left(\frac{1}{M_e}\right) \overline{H}_e + \sum_{i=1}^N m_i \overline{H}_i - \left(\frac{1}{M_e}\right) H_e^* - \sum_{i=1}^N m_i H_i^\infty \dots\dots\dots(\text{II.39})$$

et,

$$H^E = \Delta_s H - \sum_{i=1}^N m_i (H_i^\infty - H_i^*) \dots\dots\dots(\text{II.40})$$

## II.4. Equilibres entre phases [21]

### II.4.a. Equilibres liquide-liquide

#### ( $\alpha$ ) Description thermodynamique

Soit un système composé de  $N$  constituants, formant un équilibre entre deux phases liquides  $\alpha$  et  $\beta$  :

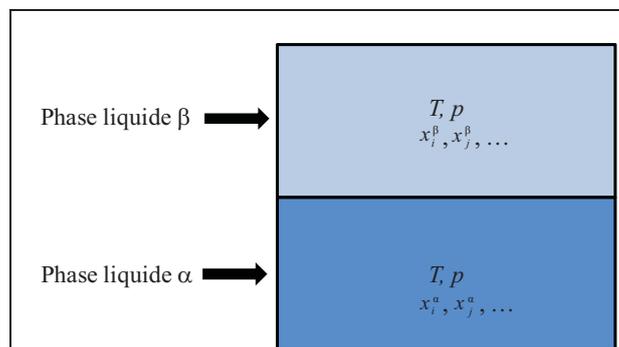


Figure II.1 : Système biphasique à l'équilibre.

Pour avoir l'équilibre entre les deux phases du mélange, les conditions suivantes doivent être respectées :

- équilibre thermique :  $T^\alpha = T^\beta$

- équilibre mécanique :  $p^\alpha = p^\beta$

- équilibre chimique :  $\mu^\alpha = \mu^\beta$

A partir de la relation II.15, l'égalité des potentiels chimiques d'un constituant  $i$  dans chacune des deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  s'écrit [21]:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \dots\dots\dots(\text{II.41})$$

et :

$$a_i^\alpha = a_i^\beta \dots\dots\dots(\text{II.42})$$

avec :

$$a_i^\alpha = x_i^\alpha \gamma_i^\alpha \text{ et } a_i^\beta = x_i^\beta \gamma_i^\beta \dots\dots\dots(\text{II.43})$$

La grandeur thermodynamique utilisée pour représenter ces équilibres liquide-liquide est l'énergie molaire de Gibbs de mélange. L'énergie molaire de Gibbs de mélange s'écrit :

$$\Delta_{mix} G = RT \sum_i^N x_i \ln x_i \gamma_i \dots\dots\dots(\text{II.44})$$

avec  $N$  le nombre de composés du mélange.

Cette relation peut s'exprimer comme la somme d'une contribution idéale et d'une contribution d'excès :

$$\Delta_{mix} G = RT \sum_i^N x_i \ln x_i + g^E \dots\dots\dots(\text{II.45})$$

L'énergie molaire de Gibbs d'excès et les coefficients d'activité sont reliés par les équations suivantes :

$$g^E = RT \sum_i^N x_i \ln \gamma_i \dots\dots\dots(\text{II.46})$$

avec :

$$RT \ln \gamma_i = \left( \frac{\partial n_T g^E}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \dots\dots\dots(\text{II.47})$$

où  $n_T$  le nombre total de moles du système.

### ( $\beta$ ) Représentation des équilibres liquide-liquide

Les équilibres liquide-liquide de ces systèmes sont représentés par des diagrammes de phases ( $T, x$ ) permettant d'analyser la composition chimique des phases en équilibre. Dans ce genre de diagramme, on représente la température à laquelle une solution de composition donnée passe d'un état monophasique homogène à un mélange de deux phases liquides en équilibre. Il existe trois types de diagrammes de phases.

#### Type I : Diagramme présentant une température de solution critique supérieure ( $PCTS$ )

La température de solution critique supérieure (Point Critique Terminal Supérieur,  $PCTS$ ) est la température maximale au-delà de laquelle les composés sont totalement miscibles. Ce type de séparation de phase est illustré sur la Figure II.2 pour le système {aniline– eau} [22]. La température de séparation de phase à une fraction molaire quelconque est aussi appelée point de trouble. La courbe ainsi obtenue représente l'enveloppe de phase des équilibres liquide-liquide. Pour un couple ( $T, x$ ) situé en dessous de la courbe, deux phases liquides sont en équilibre. Pour les couples ( $T, x$ ) situés au dessus de cette courbe, la solution est homogène et ne présente qu'une seule phase liquide. La  $PCTS$  représente le maximum de la courbe d'équilibre et elle est associée à une fraction molaire précise  $x_{PCTS}$ .

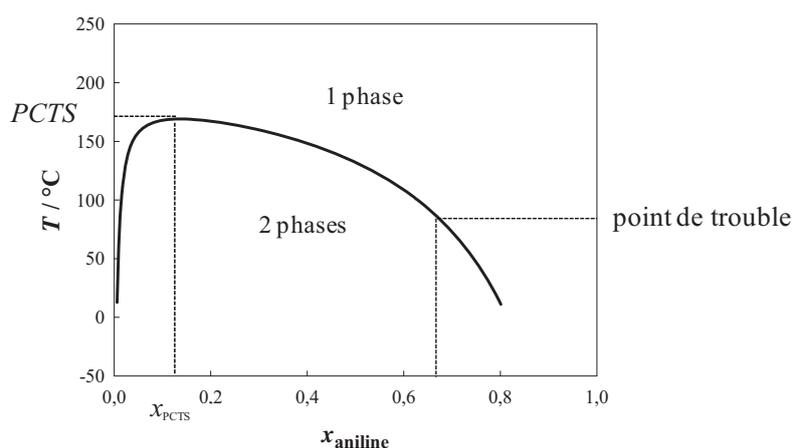
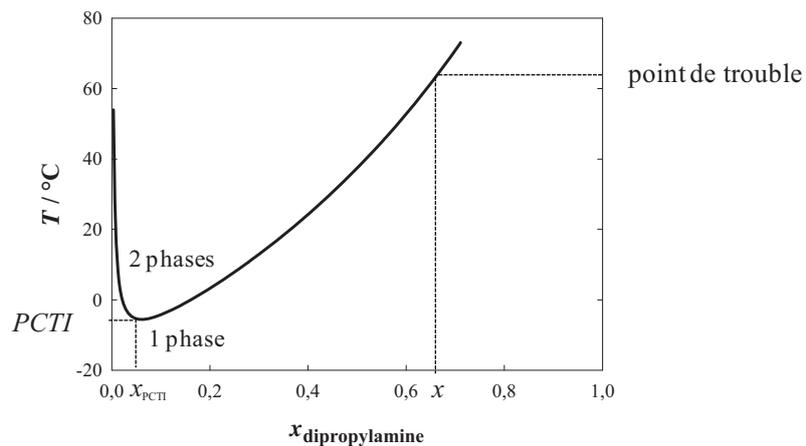


Figure II.2 : Diagramme de phases du système {aniline – eau}.

#### Type II : Système avec une température de solution critique inférieure ( $PCTI$ )

Pour ces systèmes, il existe une température de solution critique inférieure (Point Critique Terminal Inférieur, *PCTI*) au dessous de laquelle les deux composés se mélangent en toutes proportions. L'allure typique du diagramme de phase d'un système présentant une *PCTI* est illustrée par le système {N-dipropylamine – eau} [22], sur la Figure II.3. La courbe obtenue ici est l'inverse du type I : ici l'augmentation de température provoque la séparation de phase liquide-liquide. La *PCTI* est définie comme la fraction molaire  $x_{PCTI}$  pour laquelle la température de séparation de phase est minimum.



**Figure II.3 : Diagramme de phases du système {N,N-dipropylamine – eau}.**

*Type III : Système possédant à la fois une PCTS et une PCTI*

Ce système rassemble les propriétés des deux types présentés précédemment. Deux diagrammes de phases peuvent alors être observés. Si la *PCTS* est supérieure à la *PCTI*, il y a alors formation d'une "boucle" (Figure II.4 [22]). Si la *PCTS* est inférieure à la *PCTI*, la zone monophasique est comprise entre les deux domaines diphasiques limités par les courbes de type I et II.

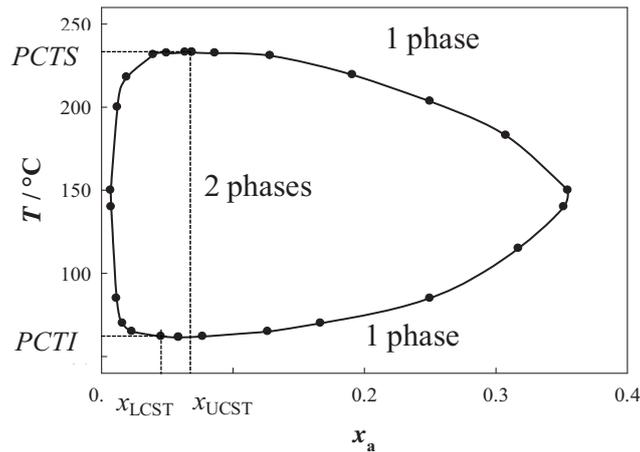


Figure II.4 : Diagramme de phases du système {nicotine – eau}.

II.4.b. Equilibres liquide-vapeur

L’absorption du dioxyde de carbone dans une solution aqueuse d’amine se fait en deux étapes. La première étape concerne l’absorption physique du CO<sub>2</sub> dans la solution et se traduit par l’équilibre suivant :



où les symboles v et l représentent respectivement le CO<sub>2</sub> en phase vapeur et liquide.

La deuxième étape du processus concerne l’absorption chimique du CO<sub>2</sub> et se traduit par des réactions chimiques entre les espèces présentes dans la solution et le CO<sub>2</sub> dissous. Les différentes réactions chimiques ayant lieu lors de ce processus sont décrites en détail dans la partie III.2.b. La Figure II.5 illustre le processus d’absorption – désorption mis en jeu.

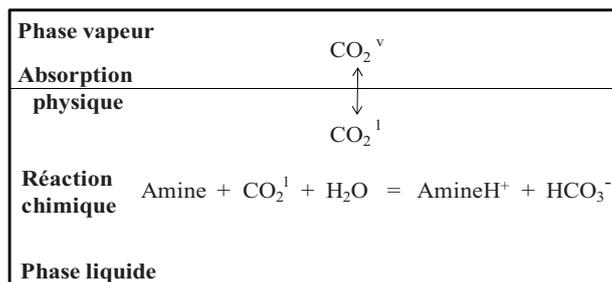


Figure II.5 : Schéma simplifié des équilibres physiques et chimique impliqués lors du processus d’absorption du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse d’amine.

Les équilibres liquide-vapeur (ELV) à une température *T* et une pression *p* sont basés sur l’égalité du potentiel chimique  $\mu_i$  du composé *i* de la phase gazeuse avec celui de la phase liquide :

$$\mu_i^v(T, p, y_i) = \mu_i^l(T, p, x_i) \dots\dots\dots(\text{II.49})$$

avec :

$$\mu_i^{\circ,v} + RT \ln\left(\frac{f_i^v}{f_i^{\circ,v}}\right) = \mu_i^{\circ,l} + RT \ln\left(\frac{f_i^l}{f_i^{\circ,l}}\right) \dots\dots\dots(\text{II.50})$$

où  $\mu_i^{\circ,v}$ ,  $\mu_i^{\circ,l}$ ,  $f_i^{\circ,v}$  et  $f_i^{\circ,l}$  sont respectivement les potentiels chimiques standards et les fugacités correspondantes du composé  $i$  dans la phase vapeur et dans la phase liquide. A partir de l'équation (II.50), il est démontré que :

$$f_i^v = f_i^l \dots\dots\dots(\text{II.51})$$

Pour exprimer les potentiels chimiques des différents équilibres liquide-vapeur étudiés, une approche  $\gamma\text{-}\phi$  est envisagée. Dans cette approche, la non-idéalité de la phase liquide est décrite par le coefficient d'activité et celle de la phase vapeur par le coefficient de fugacité. Un choix asymétrique des états standards des solutés et du solvant est appliqué.

Pour le solvant (eau), la fugacité de la phase vapeur s'écrit :

$$f_e^v = y_e \phi_e p \dots\dots\dots(\text{II.52})$$

où  $y_e$ ,  $\phi_e$  et  $p$  représentent respectivement la composition en eau de la phase vapeur, le coefficient de fugacité de l'eau et la pression.

L'expression de la fugacité de l'eau en phase liquide s'exprime :

$$f_e^l = f_e^{\circ} a_e \dots\dots\dots(\text{II.53})$$

avec  $a_e$  l'activité de l'eau et  $f_e^{\circ}$  la fugacité de l'état standard. Cette fugacité est calculée à partir de la fugacité de la vapeur pure en équilibre avec le liquide pur qui est la vapeur saturante de l'eau à  $T$  et à la pression  $p_e^s$  :  $f_e^{\circ}(T, p_e^s)$ , corrigée par la différence de pression entre  $p$  et  $p_e^s$ . Son expression est donnée par la relation (II.54) :

$$f_e^{\circ}(T, p) = f_e^{\circ}(T, p_e^s) \exp\left(\int_{p_e^s}^p \frac{v_e^{\circ} dp}{RT}\right) \dots\dots\dots(\text{II.54})$$

Le terme exponentiel est appelé « terme de correction de Poynting ».  $p_e^s$  et  $v_e^{\circ}$  représentent respectivement la pression de vapeur saturante de l'eau et le volume molaire standard de l'eau qui avec ce choix d'état standard est celui de l'eau pure,  $v_e$ .

Ainsi, l'expression de la fugacité en phase liquide devient :

$$f_e^l = a_e \phi_e^s p_e^s \exp\left(\int_{p_e^s}^p \frac{v_e}{RT} dp\right) \dots\dots\dots(\text{II.55})$$

avec  $\phi_e^s$  le coefficient de fugacité de la vapeur d'eau pure en équilibre avec le liquide pur.

L'égalité de la fugacité du solvant en phase vapeur avec celle en phase liquide s'écrit alors :

$$y_e \phi_e p = a_e \phi_e^s p_e^s \exp\left(\frac{v_e(p - p_e^s)}{RT}\right) \dots\dots\dots(\text{II.56})$$

Pour le soluté ( $\text{CO}_2$ ), la fugacité en phase vapeur s'écrit :

$$f_{\text{CO}_2}^v = y_{\text{CO}_2} \phi_{\text{CO}_2} p \dots\dots\dots(\text{II.57})$$

Et en phase liquide :

$$f_{\text{CO}_2}^l = \gamma_{\text{CO}_2} m_{\text{CO}_2} H_{\text{CO}_2,e}(T, p_e^s) \exp\left(\int_{p_e^s}^p \frac{\overline{v_{\text{CO}_2}^\infty} dp}{RT}\right) \dots\dots\dots(\text{II.58})$$

où  $\gamma_{\text{CO}_2}$ ,  $H_{\text{CO}_2,e}$  et  $\overline{v_{\text{CO}_2}^\infty}$  représentent respectivement le coefficient d'activité du  $\text{CO}_2$ , la constante d'Henry à la pression de vapeur saturante de l'eau et le volume molaire partiel à dilution infinie du  $\text{CO}_2$  dans l'eau. Le terme dans l'intégrale est comme précédemment le facteur de correction de Poynting.

L'égalité de la fugacité du soluté en phase vapeur avec celle en phase liquide s'écrit alors :

$$y_{\text{CO}_2} \phi_{\text{CO}_2} p = \gamma_{\text{CO}_2} m_{\text{CO}_2} H_{\text{CO}_2,e}(T, p_e^s) \exp\left(\frac{\overline{v_{\text{CO}_2}^\infty}(p - p_e^s)}{RT}\right) \dots\dots\dots(\text{II.59})$$

## Chapitre III. Modèles thermodynamiques

### III.1. Modélisation des systèmes {amine – eau}

L'objectif est de trouver un modèle thermodynamique capable de représenter les données expérimentales en phase liquide des systèmes binaires {amine – eau}. Ce modèle pourrait ensuite être utilisé afin d'extrapoler des données thermodynamiques et de compléter la base de données sur ces systèmes.

#### III.1.a. Introduction

Pour décrire les différents systèmes non électrolytes abordés au cours de ce travail, les modèles thermodynamiques NRTL [23] et UNIQUAC [24] sont utilisés. Ces deux modèles, qui présentent l'avantage notable de s'appliquer aux mélanges contenant des constituants polaires ou non polaires, reposent sur le concept de composition locale introduit par Wilson en 1964 [25]. Il tient compte, dans son modèle, des effets de différence des tailles moléculaires et des forces intermoléculaires. Des fractions de volume locales de solution sont utilisées. Ces fractions sont liées aux ségrégations locales de molécules provoquées par les différentes énergies d'interaction entre les paires de molécules.

Le choix des états standards pour les modèles NRTL et UNIQUAC, est celui présenté précédemment pour les mélanges. Ces deux modèles permettent de calculer l'énergie molaire de Gibbs d'excès  $g^E$ . A partir de cette grandeur d'excès, l'énergie molaire de Gibbs d'un mélange binaire peut être calculée :

$$\Delta_{\text{mix}} G = g^E + \Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}} \dots\dots\dots(\text{III.1})$$

avec  $\Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}}$ , l'énergie molaire de Gibbs d'un mélange idéal :

$$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}} = RT \cdot (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \dots\dots\dots(\text{III.2})$$

L'énergie de Gibbs est la grandeur thermodynamique capable de définir les équilibres entre phases et entre espèces chimiques (partie II.4.a.). Les déviations par rapport à l'idéalité sont exprimées à l'aide des coefficients d'activité  $\gamma_i$  (relation II.16).

Les différentes grandeurs thermodynamiques déterminées au cours de ce travail peuvent être corrélées avec les modèles NRTL et UNIQUAC. En effet, ces grandeurs de mélange sont dérivées de l'énergie molaire de Gibbs (partie II.1). Cependant, ces modèles sont seulement fonction de la température et de la composition. Les volumes molaires d'excès ne peuvent donc pas être corrélés car ils sont liés à l'évolution de l'énergie molaire de Gibbs d'excès avec la pression.

### III.1.b. Description des modèles NRTL et UNIQUAC

#### ( $\alpha$ )NRTL

Le modèle NRTL (Non-Random Two-Liquid) proposé par Prausnitz et Renon en 1969 [23], est un modèle d'énergie de Gibbs d'excès basé sur le concept de composition locale introduit par Wilson en 1964 [25]. Ce modèle thermodynamique peut être appliqué aussi bien à la description des systèmes partiellement miscibles qu'à celle des systèmes totalement miscibles [21]. Cependant, la variation de l'entropie du mélange est nulle ( $s^E=0$ ).

L'expression de l'énergie molaire de Gibbs d'excès est la suivante :

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \cdot \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \dots\dots\dots(III.3)$$

où

$$\tau_{12} = \frac{a_{12}}{T} \quad \text{et} \quad \tau_{21} = \frac{a_{21}}{T} \dots\dots\dots(III.4)$$

avec,

$$a_{12} = A_{12} + B_{12} \cdot T + C_{12} \cdot T^2 \quad \text{et} \quad a_{21} = A_{21} + B_{21} \cdot T + C_{21} \cdot T^2 \dots\dots\dots(III.5)$$

$$G_{12} = \exp\left(-\alpha \frac{a_{12}}{T}\right) \quad \text{et} \quad G_{21} = \exp\left(-\alpha \frac{a_{21}}{T}\right) \dots\dots\dots(III.6)$$

Les indices 1 et 2 sont respectivement associés à l'amine et l'eau.  $\alpha$  est un paramètre du modèle égal à 0.2. Les paramètres  $a_{ij}$  représentent la dépendance du modèle NRTL avec la température. Leurs expressions sont données par une équation quadratique. Les paramètres

$A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$  (avec  $i, j = 1, 2$ ) de ces équations sont ajustés de manière à corrélérer nos données expérimentales.

L'expression des coefficients d'activités est obtenue en appliquant l'équation (II.47) à l'équation (III.3) :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left( a_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{a_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \dots \dots \dots (III.7)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left( a_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{a_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \dots \dots \dots (III.8)$$

*(β) UNIQUAC*

Le modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) a été établi par Abrams et Prausnitz en 1975 [24]. Dans ce modèle, la théorie de Guggenheim [26] est étendue aux mélanges contenant des molécules de formes et de tailles différentes en utilisant le concept de composition locale introduit par Wilson [25]. Ce concept repose sur l'idée que, d'un point de vue microscopique, un mélange liquide n'est pas homogène. En effet, la composition en un point du mélange n'est pas nécessairement identique à celle en un autre point. Dans ce modèle la variation de l'entropie de mélange est prise en compte dans l'expression de l'enthalpie libre d'excès ( $s^E \neq 0$ ).

L'enthalpie libre d'excès proposé par le modèle UNIQUAC se compose de deux contributions. La contribution combinatoire ( $g^{E,comb}$ ) prend en considération les différences de tailles et de formes des molécules alors que la contribution résiduelle ( $g^{E,res}$ ) rend compte des interactions moléculaires. Ainsi :

$$g^E = g^{E,comb} + g^{E,res} \dots \dots \dots (III.9)$$

Pour un mélange binaire, l'expression III.9 s'écrit :

$$\frac{g^{E,comb}}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} - \frac{Z}{2} (q_1 x_1 \ln \frac{\phi_1}{\theta_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\phi_2}{\theta_2}) \dots \dots \dots (III.10)$$

avec  $Z$  le nombre de coordination, ici fixé à 10,  $\phi_i$  et  $\theta_i$  les fractions de volume et de surface de la molécule  $i$  exprimées en fonction des paramètres structuraux  $r_i$  et  $q_i$  qui dépendent respectivement du volume et de la surface des molécules selon :

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \text{et} \quad \phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \dots\dots\dots(\text{III.11})$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \text{et} \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \dots\dots\dots(\text{III.12})$$

La détermination des paramètres structuraux est décrite dans l'appendice X.

Le terme résiduel de l'enthalpie libre molaire d'excès de Gibbs s'exprime ainsi :

$$\frac{g^{E, \text{res}}}{RT} = -q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \dots\dots\dots(\text{III.13})$$

Comme dans le modèle NRTL, les paramètres  $\tau_{12}$  et  $\tau_{21}$  sont donnés par :

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{a_{12}}{T}\right) \quad \text{et} \quad \tau_{21} = \exp\left(-\frac{a_{21}}{T}\right) \dots\dots\dots(\text{III.14})$$

où  $a_{12}$  et  $a_{21}$  sont deux paramètres ajustables représentant l'énergie d'interaction. Leurs expressions en fonction de la température sont données par les équations quadratiques suivantes :

$$a_{12} = A_{12} + B_{12}T + C_{12}T^2 \quad \text{et} \quad a_{21} = A_{21} + B_{21}T + C_{21}T^2 \dots\dots\dots(\text{III.15})$$

L'expression des coefficients d'activité est obtenue en appliquant l'équation (II.47) à l'équation (III.9) :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \ln \frac{\phi_1}{x_1} + 1 - \frac{\phi_1}{x_1} - \frac{Z}{2} q_1 \left( \ln \frac{\phi_1}{\theta_1} + 1 - \frac{\phi_1}{\theta_1} \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) \\ & + q_1 \theta_2 \left[ \left( \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - 1 \right) - \left( \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - 1 \right) \right] \dots\dots\dots(\text{III.16}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & \ln \frac{\phi_2}{x_2} + 1 - \frac{\phi_2}{x_2} - \frac{Z}{2} q_2 \left( \ln \frac{\phi_2}{\theta_2} + 1 - \frac{\phi_2}{\theta_2} \right) - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \\ & + q_2 \theta_1 \left[ \left( \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - 1 \right) - \left( \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - 1 \right) \right] \dots\dots\dots(\text{III.17}) \end{aligned}$$

En 1991, Nagata *et al.* [27], ont corrélés les données d'équilibres liquide-liquide de plusieurs mélanges binaires en comparant l'efficacité du modèle UNIQUAC de Abrahms et Prausnitz [24] avec celle d'une version étendue du modèle UNIQUAC formulée en 1982 par Nagata [28]. Les auteurs ont montré que la version étendue du modèle UNIQUAC corrèle avec davantage de précision les données d'équilibre de phases. De plus, elle permet de prédire les écarts à l'idéalité ainsi que les enthalpies molaires d'excès dans le domaine où le mélange est miscible. Le modèle UNIQUAC étendu formulé par Nagata s'appuie sur les modifications apportées par Anderson et Prausnitz en 1978 [29]. Pour obtenir de meilleurs résultats sur des systèmes avec de l'eau ou des alcools ces derniers ont remplacé le paramètre de structure  $q$  par un paramètre  $q'$  dans l'expression de l'énergie libre de Gibbs d'excès résiduelle. Le paramètre  $q'$  a été introduit de manière à corriger les interactions de surface. Il est inférieur au paramètre de surface  $q$ .

$$\frac{g^{E, \text{res}}}{RT} = -q'_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q'_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \dots \dots \dots \text{(III.18)}$$

L'expression des coefficients d'activités s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \ln \frac{\phi_1}{x_1} + 1 - \frac{\phi_1}{x_1} - \frac{Z}{2} q_1 \left( \ln \frac{\phi_1}{\theta_1} + 1 - \frac{\phi_1}{\theta_1} \right) - q'_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) \\ & + q_1 \theta_2 \left[ \left( \frac{q'_1}{q_1} \right) \left( \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - 1 \right) - \left( \frac{q'_2}{q_2} \right) \left( \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - 1 \right) \right] \dots \dots \dots \text{(III.19)} \end{aligned}$$

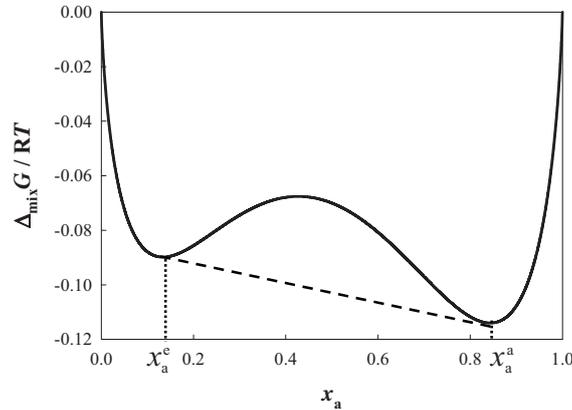
$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & \ln \frac{\phi_2}{x_2} + 1 - \frac{\phi_2}{x_2} - \frac{Z}{2} q_2 \left( \ln \frac{\phi_2}{\theta_2} + 1 - \frac{\phi_2}{\theta_2} \right) - q'_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \\ & + q_2 \theta_1 \left[ \left( \frac{q'_2}{q_2} \right) \left( \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - 1 \right) - \left( \frac{q'_1}{q_1} \right) \left( \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - 1 \right) \right] \dots \dots \dots \text{(III.20)} \end{aligned}$$

### III.1.c. Corrélation des données expérimentales

#### ( $\chi$ ) Equilibres liquide-liquide :

Les équilibres liquide-liquide sont déterminés à partir de la courbe représentant l'enthalpie libre molaire de Gibbs du mélange  $\Delta_{\text{mix}}G$  en fonction de la fraction molaire en amine. En

effet, à une température  $T$  supérieure à la température critique inférieure de solution ( $PCTI$ ), la courbe présente deux minima caractéristique d'une démixtion du système (Figure III.1).



**Figure III.1 : Enthalpie libre molaire de Gibbs en fonction de la composition en amine pour un système démixé.  $x_a^c$ , la composition en amine en phase aqueuse et  $x_a^a$ , la composition en amine en phase amine à  $T > PCTI$ . -- tangente commune.**

Pour calculer la composition en amine dans chacune des phases, un algorithme basé sur la détermination de la tangente commune [30] à la courbe d'enthalpie libre de Gibbs a été mis au point. Cet algorithme, programmé en fortran, est donné dans l'appendice B.

L'enthalpie libre molaire de Gibbs est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta_{\text{mix}} G/RT = g^E/RT + x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2) \dots\dots\dots(\text{III.21})$$

Nos données d'équilibre de phases sont alors corrélées en ajustant les énergies molaires de Gibbs d'excès  $g^E$ , calculées dans un cas avec le modèle UNIQUAC et dans l'autre cas avec NRTL. Un critère supplémentaire doit être pris en compte lors du calcul des compositions de chacune des phases : il s'agit de l'égalité des activités dans chacune des phases pour les deux composants du binaire.

$$x_a^a \gamma_a^a = x_a^c \gamma_a^c \quad \text{et} \quad x_e^c \gamma_e^c = x_e^a \gamma_e^a \dots\dots\dots(\text{III.22})$$

Lors de l'optimisation des paramètres d'interaction, les relations suivantes sont vérifiées :

$$\left| x_{a,\text{cal}}^a \gamma_{a,\text{cal}}^a - x_{a,\text{cal}}^c \gamma_{a,\text{cal}}^c \right| < 10^{-10} \quad \text{et} \quad \left| x_{e,\text{cal}}^c \gamma_{e,\text{cal}}^c - x_{e,\text{cal}}^a \gamma_{e,\text{cal}}^a \right| < 10^{-10} \dots\dots\dots(\text{III.23})$$

( $\delta$ ) Enthalpie molaire d'excès :

Les données d'enthalpies molaires d'excès présentent un grand intérêt, car elles représentent la dépendance de l'enthalpie libre de Gibbs d'excès avec la température (équation III.4). Ces données permettent ainsi d'améliorer la précision de la dépendance en température des deux modèles utilisés.

En appliquant l'équation III.4 aux expressions de l'enthalpie libre d'excès des modèles NRTL d'une part et UNIQUAC d'autre part, les équations III.25 et III.26 sont obtenues :

$$H^{E,\text{cal}} = R x_1 x_2 \left[ (A_{21} - C_{21} T^2) \frac{G_{21} (x_1 (1 - \alpha \tau_{21}) + x_2 G_{21})}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + (A_{12} - C_{12} T^2) \frac{G_{12} (x_2 (1 - \alpha \tau_{12}) + x_1 G_{12})}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad \text{(III.24)}$$

$$H^{E,\text{cal}} = R \left[ (A_{21} - C_{21} T^2) \frac{x_1 q'_1 \theta_2 \tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} + (A_{12} - C_{12} T^2) \frac{x_2 q'_2 \theta_1 \tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right] \dots \dots \dots \text{(III.25)}$$

Ces deux expressions illustrent l'influence des paramètres des modèles sur les enthalpies molaires d'excès. Ces paramètres sont ajustés de manière à corréliser nos données expérimentales de  $H^E$ .

( $\gamma$ ) Pression de vapeur :

Les données expérimentales de pressions de vapeur des mélanges {amine – eau} et celles des corps purs sont utilisées afin d'ajuster les paramètres des modèles étudiés en utilisant l'équation suivante :

$$p^{\text{cal}} = x_1 \gamma_{1,\text{cal}} p_1^* + x_2 \gamma_{2,\text{cal}} p_2^* \dots \dots \dots \text{(III.26)}$$

où  $p$  est la pression de vapeur du mélange {amine – eau} et  $p_1^*$ ,  $p_2^*$  sont les pressions de vapeur des composés purs 1 et 2. Les coefficients d'activité sont ajustés avec chacun des modèles pour corréliser les données expérimentales de pression de vapeur.

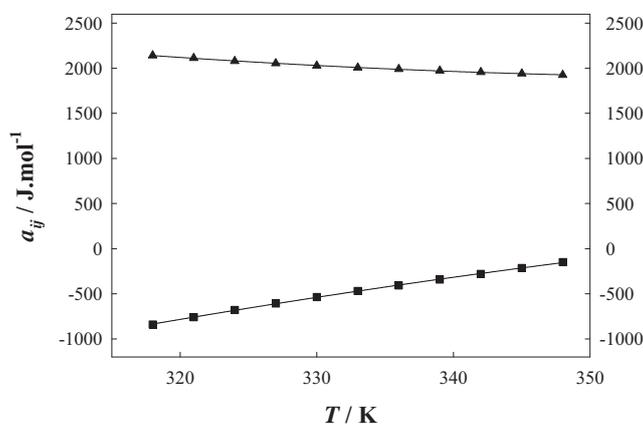
III.1.d. Estimation des paramètres et choix des fonctions d'optimisation

Pour déterminer les paramètres capables de corréliser nos données d'équilibre liquide-liquide, la méthode en trois étapes reportée par Nagata *et al.* [27] a été utilisée. La première étape consiste à optimiser les paramètres énergétiques  $a_{ij}$  (avec  $i, j = 1, 2$ ) des équations III.5 et

III.15 pour différentes températures. La fonction d'optimisation à minimiser est la valeur absolue de la différence des activités de chaque composé (amine et eau) dans les deux phases à l'équilibre à une température donnée.

$$S = \left| x_{i,\text{exp}}^1 \gamma_{i,\text{cal}}^1 - x_{i,\text{exp}}^2 \gamma_{i,\text{cal}}^2 \right| \dots\dots\dots\text{(III.27)}$$

Les coefficients d'activité dans chacune des phases sont calculés avec les modèles d'énergies de Gibbs d'excès. La fonction  $S$  est minimisée en utilisant le programme d'optimisation MINUIT développé par le CERN [31]. La dépendance en température des paramètres énergétiques  $a_{ij}$  est ainsi obtenue (exemple Figure III.2).



**Figure III.2 : Dépendance en température des paramètres d'interaction : (■)  $a_{12}$  et (▲)  $a_{21}$  pour le système {N-méthylpipéridine – eau} avec le modèle NRTL.**

La seconde étape consiste à déterminer, par régression linéaire, les paramètres  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$  (avec  $i, j = 1,2$ ) des fonctions  $a_{ij}(T)$  (équations (III.5) et (III.15)). La dernière étape est la modélisation globale intégrant toutes les données d'équilibre de phases dans tout le domaine de température étudié. Les valeurs  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$  obtenus à partir des deux premières étapes sont utilisées à titre de valeurs initiales dans le programme principal d'optimisation. La fonction d'optimisation est :

$$F = 100 \cdot \left( \frac{1}{n_{\text{ELL}}} \cdot \sum_{i=1}^{n_{\text{ELL}}} \left( \frac{|x_{1,\text{cal},i}^1 - x_{1,\text{exp},i}^1|}{x_{1,\text{exp},i}^1} + \frac{|x_{1,\text{cal},i}^2 - x_{1,\text{exp},i}^2|}{x_{1,\text{exp},i}^2} \right) \right) \dots\dots\dots\text{(III.28)}$$

avec  $n_{\text{ELL}}$ , l'ensemble de données d'équilibre de phases ( $T$ ,  $x_1^1$  et  $x_1^2$ ). Le même programme d'optimisation (MINUIT [31]), est employé afin de minimiser cette fonction. Ainsi, un jeu de

paramètres d'interactions  $a_{12}$  et  $a_{21}$  dépendant de la température est obtenu pour chacun des modèles NRTL et UNIQUAC.

Ces deux mêmes modèles sont aussi utilisées pour corrélérer les différentes grandeurs thermodynamiques ( $C_p^E$ ,  $H^E$ ,  $p$ ,  $\gamma_i^\infty$ ), mesurées en dessous de la température critique de solution ( $PCTI$ ). Dans ce programme de corrélation, la fonction d'optimisation utilisée appelée  $F_2$  s'exprime suivant :

$$F_2 = \frac{100}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left( \frac{|X^{i,cal} - X^{i,exp}|}{|X^{i,exp}|} \right) \dots\dots\dots(III.29)$$

où  $X$  représente les différentes grandeurs thermodynamiques et  $n$  le nombre de données expérimentales collectées.

Finalement, deux séries de paramètres par modèle, l'une correspondant au domaine partiellement miscible (*i.e*  $T > PCTI$ ) et l'autre au domaine totalement miscible (avec  $T < PCTI$ ) sont alors obtenues.

### III.2. Modélisation des systèmes {amine - eau - CO<sub>2</sub>}

#### III.2.a. Introduction

L'objectif est de pouvoir prédire l'enthalpie de dissolution du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses d'amine et les limites de solubilité du CO<sub>2</sub>.

Pour cela, le modèle thermodynamique rigoureux développé au laboratoire par Arcis [32] et appliqué à l'étude des systèmes {MDEA – eau – CO<sub>2</sub>} [33] et {DEA – eau – CO<sub>2</sub>} [34], est utilisé. Ce modèle prend en compte la non-idéalité des phases liquide et vapeur ainsi que l'ensemble des réactions chimiques accompagnant la dissolution du gaz. Il est basé sur la résolution d'un système d'équations représentant les équilibres chimiques et physiques, le bilan de matière et le bilan des charges. Le modèle se base sur une approche  $\gamma$ - $\phi$  pour décrire les équilibres liquide-vapeur. Les coefficients de fugacité  $\phi$  pour les gaz sont obtenus à partir d'une équation d'état du viriel tronquée. Les coefficients d'activité  $\gamma$  dans la phase liquide, contenant à la fois des espèces chargées et des molécules, sont calculés à partir du modèle de coefficient d'activité de Pitzer modifié par Edwards [35]. Les paramètres d'interaction sont

ajustés sur des données d'équilibre liquide - vapeur de la littérature. La prédiction des enthalpies est réalisée à partir des seules données ( $T, p_{CO_2}, \alpha, m_a$ ).

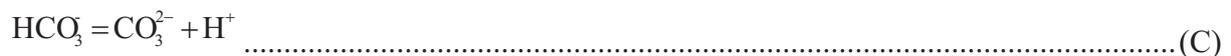
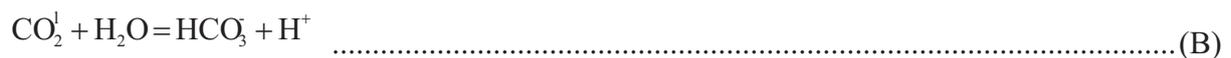
### III.2.b. Description du modèle

#### ( $\alpha$ ) Choix des états standards :

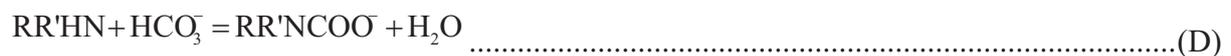
L'état standard du gaz est celui du gaz parfait, l'état standard de l'amine est la solution de molalité égale à l'unité, extrapolée à partir des conditions de dilution infinie et l'état standard de l'eau est le solvant pur.

#### ( $\beta$ ) Equilibres chimiques :

Pour la dissolution du dioxyde de carbone dans une solution aqueuse d'amine, les réactions (W) et (A) à (D) sont prises en compte. R, R' et R'' représentent les substituants de l'atome d'azote.



Pour les amines primaires ou secondaires, il y a de plus formation de carbamates :



Les constantes d'équilibre des réactions chimiques (W), (A), (B), (C) et (D) sont exprimées suivant l'équation (III.30) :

$$K_N(T) = \prod_i a_i^{v_i} = \prod_i (\gamma_i m_i)^{v_i} \dots\dots\dots(III.30)$$

avec  $N = W, A, B, C$  ou  $D$ , et  $a_i, \gamma_i, m_i$ , et  $\nu_i$  sont respectivement l'activité, le coefficient d'activité, la molalité et le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $i$ .

La constante de dissociation de l'eau  $K_e$  est calculée à l'aide de l'équation de Marshall et Franck [36]:

$$\log K_e = -4.098 - \frac{3245.2}{(T/K)} + \frac{2.2363 \cdot 10^5}{(T/K)^2} - \frac{3.9984 \cdot 10^7}{(T/K)^3} + \left( 13.957 - \frac{1262.3}{(T/K)} + \frac{8.5641 \cdot 10^5}{(T/K)^2} \right) \log(\rho_e / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \quad \text{.....(III.31)}$$

où la masse volumique de l'eau pure  $\rho_e$ , est calculée par l'équation de Saul et Wagner [37] :

$$\frac{(\rho_e^1 / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3})}{(\rho_c / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3})} = 1 + r_1 \theta^{1/3} + r_2 \theta^{2/3} + r_3 \theta^{5/3} + r_4 \theta^{16/3} + r_5 \theta^{43/3} + r_6 \theta^{110/3} \quad \text{.....(III.32)}$$

où  $\theta = 1 - T/T_c$  avec  $T_c = 647.14 \text{ K}$ ,  $\rho_c = 322.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Les paramètres  $r_i$  de l'équation (III.32) sont donnés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Paramètres pour le calcul de la masse volumique de l'eau selon l'équation de Saul et Wagner (IV-13).

$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$	$r_6$
1.99206	1.10123	- 0.512506	- 16.75263	- 45.4485	-6.75615 · 10 <sup>5</sup>

Les constantes d'équilibre des réactions (A) à (D) sont exprimées en fonction de la température par une relation de type :

$$\ln K_N = q_1 / (T/K) + q_2 \ln(T/K) + q_3 \cdot (T/K) + q_4 \quad \text{.....(III.33)}$$

avec  $N = A, B, C$  ou  $D$ .

La conservation de la matière et l'électroneutralité conduisent dans le cas d'une amine secondaire (et primaire) aux équations suivantes :

$$m_{\text{RR}'\text{NCOO}^-} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{CO}_2} = m_{\text{CO}_2}^{\text{dis}} \quad \text{.....(III.34)}$$

$$m_{\text{RR}'\text{NCOO}^-} + m_{\text{RR}'\text{NH}_2} + m_{\text{RR}'\text{HN}} = m_{\text{RR}'\text{NH}}^0 \quad \text{.....(III.35)}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 55.508 - m_{\text{HCO}_3^-} - m_{\text{CO}_3^{2-}} - m_{\text{OH}^-} + m_{\text{RR}'\text{NCOO}^-} \quad \text{.....(III.36)}$$

$$m_{\text{RR}'\text{NCOO}^-} + m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{OH}^-} = m_{\text{RR}'\text{NH}_2^+} + m_{\text{H}^+} \dots\dots\dots(\text{III.37})$$

Le cas des amines des tertiaires n'est pas décrit ici, car seul un système avec une amine secondaire à été modélisé au cours de ce travail.

( $\gamma$ ) Description de la phase liquide :

Les coefficients d'activité  $\gamma_i$  pour les espèces ioniques et moléculaires  $i$  dans la solution sont calculés avec l'équation de Pitzer modifiée par Edwards *et al.* [35].

$$\ln \gamma_i = -A_\phi z_i^2 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1+1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1+1.2\sqrt{I}) \right] + 2 \sum_{j \neq e} m_j \left[ \beta_{i,j}^0 + \frac{\beta_{i,j}^1}{2I} (1 - (1+2\sqrt{I}) \exp(-2\sqrt{I})) \right] \dots\dots\dots(\text{III.38})$$

où  $I$  est la force ionique de la solution ;  $z_i$  et  $m_i$  sont respectivement la charge et la molalité de l'espèce  $i$ .  $\beta_{i,j}^0$  et  $\beta_{i,j}^1$  sont des paramètres d'interaction et  $A_\phi$  est le coefficient de Debye-Hückel à dilution infinie calculé par la relation proposée par Chen *et al.* [38].

$$A_\phi = -61.44534 \exp\left(\frac{(T/K) - 273.15}{273.15}\right) + 2.864468 \exp\left(\frac{(T/K) - 273.15}{273.15}\right)^2 + 183.5379 \ln\left(\frac{(T/K)}{273.15}\right) - 0.6820223((T/K) - 273.15) + 7.87595 \cdot 10^{-4} ((T/K)^2 - 273.15^2) + 58.95788 \left(\frac{273.15}{(T/K)}\right) \dots\dots\dots(\text{III.39})$$

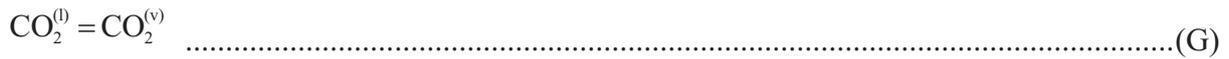
L'application de la relation de Gibbs-Duhem à l'équation (III.38), permet d'en déduire l'expression de l'activité de l'eau :

$$\ln a_e = \frac{M_e}{1000} \left[ \frac{2A_\phi I^{1.5}}{1+1.2\sqrt{I}} - \sum_{i \neq e} \sum_{j \neq e} m_i m_j \left( \beta_{i,j}^0 + \beta_{i,j}^1 \exp(-2\sqrt{I}) - \sum_{i \neq e} m_i \right) \right] \dots\dots\dots(\text{III.40})$$

où  $M_e$  est la masse molaire de l'eau.

( $\delta$ ) Equilibres physiques :

Les équilibres liquide-vapeur sont représentés par les équations (E) à (G) :



L'amine sera considérée dans ce travail comme peu volatile et l'équation (F) ne sera donc pas prise en compte. L'équation de conservation de la matière en phase vapeur s'écrit :

$$y_{\text{CO}_2} + y_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \dots\dots\dots (\text{III.41})$$

La relation traduisant équilibre liquide-vapeur de l'eau (introduit dans la partie II.4.b.) est rappelée :

$$y_e \phi_e p = a_e \phi_e^s p_e^s \exp\left(\frac{v_e(p - p_e^s)}{RT}\right) \dots\dots\dots (\text{III.42})$$

où  $\phi_e$ ,  $y_e$ ,  $p$ ,  $p_e$  et  $v_e$  sont respectivement le coefficient de fugacité, la fraction molaire d'eau dans la phase vapeur, la pression totale, la pression de vapeur et le volume molaire de l'eau pure. L'exposant s indique les conditions de saturation.

L'équilibre liquide-vapeur pour le  $\text{CO}_2$  est exprimé suivant :

$$y_{\text{CO}_2} \phi_{\text{CO}_2} p = \gamma_{\text{CO}_2} m_{\text{CO}_2} H_{\text{CO}_2,e}(T, p_e^s) \exp\left(\frac{\overline{v_{\text{CO}_2}^\infty}(p - p_e^s)}{RT}\right) \dots\dots\dots (\text{III.43})$$

où  $\phi_{\text{CO}_2}$ ,  $y_{\text{CO}_2}$ ,  $\gamma_{\text{CO}_2}$ ,  $m_{\text{CO}_2}$  et  $\overline{v_{\text{CO}_2}^\infty}$  sont respectivement le coefficient de fugacité, la fraction molaire du  $\text{CO}_2$  dans la phase vapeur, le coefficient d'activité, la molalité et le volume molaire partiel à dilution infinie du  $\text{CO}_2$  dans l'eau.

La constante de Henry du  $\text{CO}_2$  dans l'eau,  $H_{\text{CO}_2,e}(T, p_e^s)$ , est calculée en fonction de la température suivant la corrélation de Rumpf et Maurer [39] :

$$H_{\text{CO}_2,e}(T, p_e^s) / (\text{MPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) = -9624.4 / (T / \text{K}) - 28.749 \ln(T / \text{K}) + 0.01441 \cdot (T / \text{K}) + 192.876 \quad \text{.....(III.44)}$$

Le volume molaire partiel du CO<sub>2</sub> à dilution infinie dans l'eau,  $\overline{v_{\text{CO}_2}^\infty}$ , est calculé en fonction de la température suivant la relation de Brelvi et O'Connell [40] :

$$\overline{v_{\text{CO}_2}^\infty} / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = 0.000375 \cdot (T / \text{K})^2 - 0.177362 \cdot (T / \text{K}) + 52.1675 \quad \text{.....(III.45)}$$

Le volume molaire de l'eau pure est déterminé à partir du calcul des densités de l'eau pur par l'équation de Saul et Wagner [37] décrite précédemment (III.32).

La pression de vapeur  $p_e^s$  est calculée avec la relation de Saul et Wagner [37] :

$$\frac{(p_e^s / \text{MPa})}{(p_e^c / \text{MPa})} = \frac{T^c / (\text{K})}{T / (\text{K})} (l_1 \theta + l_2 \theta^{1.5} + l_3 \theta^3 + l_4 \theta^{3.5} + l_5 \theta^4 + l_6 \theta^{7.5}) \quad \text{.....(III.46)}$$

où  $\theta = 1 - T / T^c$ ,  $p^c = 22.064 \text{ MPa}$ ,  $T^c = 647.14 \text{ K}$ . Les paramètres  $l_i$  de l'équation (III.46) sont donnés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Paramètres de l'équation de Saul et Wagner (III.46).

$l_1$	$l_2$	$l_3$	$l_4$	$l_5$	$l_6$
- 7.8582	1.83991	- 11.781	22.6705	- 15.939	1.77516

( $\epsilon$ ) Description de la phase vapeur :

La phase vapeur est représentée par une équation du viriel tronquée :

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B_m p}{RT} \quad \text{.....(III.47)}$$

où  $B_m$  est le second coefficient du viriel calculé à partir des coefficients des corps purs,  $B_{ii}$  et des coefficients croisés  $B_{ij}$  en utilisant la règle de mélange suivante :

$$B_m / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 y_i y_j \cdot (B_{ij} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad \text{.....(III.48)}$$

où  $y_i$  et  $y_j$  sont les fractions molaires du CO<sub>2</sub> et de l'eau dans la phase vapeur.

Les seconds coefficients du viriel  $B_{ii}$  des composés purs, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, sont calculés à partir de l'équation proposée par Bieling *et al.* [41] :

$$B_{ii}(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = a_{ii} + b_{ii}(c_{ii}/(T/\text{K}))^{d_{ii}} \dots\dots\dots(\text{III.49})$$

Les coefficients  $a_{ii}$ ,  $b_{ii}$ ,  $c_{ii}$  et  $d_{ii}$  de l'équation (II.45) sont donnés, pour chacun des composés purs, dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Paramètres pour le calcul des seconds coefficients du viriel des composés purs.

$i$	$a_{ii}$	$b_{ii}$	$c_{ii}$	$d_{ii}$
CO <sub>2</sub>	65.703	-184.854	304.16	1.4
H <sub>2</sub> O	-53.53	-39.29	647.3	4.3

Le second coefficient croisé du viriel  $B_{ij}$  pour {CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O} est calculé avec la relation proposée par Plyasunov et Shock [42].

$$B_{ij}(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = \sum_{k=0}^3 e_k (298.15/(T/\text{K}) - 1)^k \dots\dots\dots(\text{III.50})$$

avec  $e_k$ , les paramètres de l'équation du coefficient croisé du second coefficient du viriel.

Tableau III.4 : Paramètres de l'équation de Plyasunov et Shock du coefficient croisé du second coefficient du viriel [42].

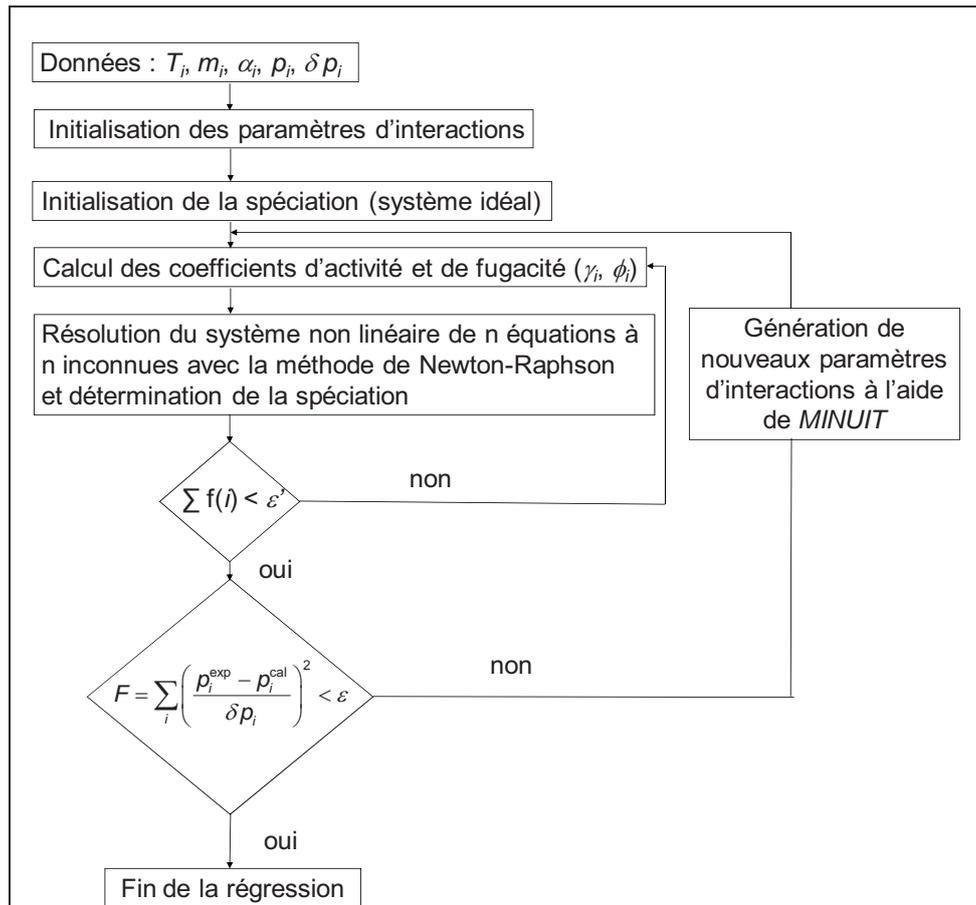
$e_0$	$e_1$	$e_2$	$e_3$
-211.31	-729.48	-1064.54	-656.13

Les coefficients de fugacité du CO<sub>2</sub> et de l'eau dans la phase vapeur sont calculés à l'aide de l'expression suivante :

$$\ln \phi_i = \frac{P}{RT} \left( 2 \sum_{j=1}^2 y_j B_{ij} - B_m \right) \dots\dots\dots(\text{III.51})$$

### III.2.c. Optimisation des paramètres d'interaction

Les paramètres d'interaction  $\beta_{i,j}^0$  et  $\beta_{i,j}^1$  sont ajustés à partir de données d'équilibre liquide-vapeur de systèmes {amine – eau – CO<sub>2</sub>}. Comme proposé par Oscarson *et al.* [43], le modèle ne prend en compte que les interactions binaires. Les paramètres d'interaction sont divisés en quatre groupes : entre ions de même signe, cation-anion, ion-molécule et molécule-molécule. La régression des paramètres d'interaction est réalisée à l'aide du logiciel d'optimisation MINUIT [31]. La procédure de régression est décrite dans la Figure III.3.



**Figure III.3 : Procédure de régression des paramètres d'interaction.**

$p_i^{\text{cal}}$  est la pression totale d'équilibre calculée,  $p_i^{\text{exp}}$  la pression expérimentale et  $n$  le nombre de points d'équilibre liquide-vapeur disponibles pour un système donné et  $\delta p_i$  un terme de pondération.

Les données d'équilibre liquide-vapeur utilisées pour la régression sont : la température ( $T_i$ ), la molalité de l'amine ( $m_i$ ), le taux de charge ( $\alpha_i$ ), la pression d'équilibre ( $p_i$ ). Les molalités de chacune des espèces présentes à l'équilibre ainsi que les fractions molaires de vapeur d'eau et de CO<sub>2</sub> sont initialisées en considérant le système comme idéal. A partir de chacune des données d'équilibre ( $\alpha_i, T_i, m_i$ ), les molalités des espèces en solution, les fractions molaires en phase vapeur de l'eau et du CO<sub>2</sub> ainsi que la pression totale à l'équilibre, sont calculées avec un premier jeu de paramètres d'interaction. Ce calcul est réalisé en résolvant un système non linéaire de 12 équations (pour les amines primaires et secondaire, 11 dans le cas des amines tertiaires) à 12 inconnues avec la méthode de Newton-Raphson [44]. Ce système non-linéaire prend en compte les équations de conservation de la matière en phase liquide (III.34-37) et vapeur (III.41), les constantes d'équilibre (III.30) associés à chacune des réactions (W, A-D) et les équations d'équilibre en phase vapeur (III.42-43). Les paramètres d'interaction du

modèle de Pitzer sont ensuite optimisés afin d'ajuster les pressions totales à l'équilibre calculées sur les données de la littérature. La fonction d'optimisation  $F$  est définie par l'équation suivante :

$$F = \sum_i^n \left( \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}}{\delta p_i} \right)^2 \dots\dots\dots\text{(III.52)}$$

### III.2.d. Enthalpie de dissolution du CO<sub>2</sub> dans la solution d'amine

L'enthalpie de dissolution est la combinaison des enthalpies associées à chacune des réactions (W), et (A) à (G) impliquées dans la dissolution du CO<sub>2</sub>. Les enthalpies de réaction dans la phase liquide sont exprimées selon l'équation :

$$\Delta H_N = \Delta H_N^\circ + \sum_i \nu_{i,N} \overline{H}_i^E \quad \text{avec } N = \text{W, A, B, C ou D} \dots\dots\dots\text{(III.53)}$$

où  $\nu_{i,N}$  est le coefficient stœchiométrique de l'espèce chimique  $i$  dans l'équation de la réaction  $N$ ,  $H_N^\circ$  est l'enthalpie molaire standard de la réaction  $N$  et  $\overline{H}_i^E$  l'enthalpie molaire partielle d'excès de l'espèce  $i$ .

L'enthalpie molaire standard  $\Delta H_N^\circ$  est calculée à partir de la constante d'équilibre suivant la loi de Van't Hoff :

$$\left( \frac{\partial \ln K_N}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_N^\circ}{RT^2} \quad \text{avec } N = \text{W, A, B, C ou D} \dots\dots\dots\text{(III.54)}$$

Les enthalpies molaires partielles d'excès  $\overline{H}_i^E$  et  $\overline{H}_c^E$  sont calculées à partir des coefficients d'activité selon les équations :

$$\overline{H}_i^E = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \dots\dots\dots\text{(III.55)}$$

$$\overline{H}_c^E = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln a_c}{\partial T} \right)_p \dots\dots\dots\text{(III.56)}$$

La chaleur d'absorption est calculée à partir des enthalpies molaires standards et d'excès précédemment calculées, pour un avancement de réaction  $\xi_N$  correspondant à chacune des réactions  $N$ . Le degré d'avancement est déterminé à partir de la spéciation obtenue après la corrélation des données d'équilibre liquide-vapeur.

$$Q_N (/kJ) = \xi_N \sum_i (\Delta H_N^\circ + \nu_i \overline{H_i^E}) \quad \text{avec } N = W, A, B, C \text{ ou } D \dots \dots \dots \text{(III.57)}$$

L'enthalpie  $\Delta H_G$  de la dissolution physique du  $\text{CO}_2$  (réaction G) est calculée à partir de l'énergie de Gibbs suivant la relation de Gibbs-Helmoltz :

$$\left( \frac{\partial \Delta_r G / T}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta H_G}{T^2} \dots \dots \dots \text{(III.58)}$$

L'énergie libre de Gibbs associée à la réaction G, notée  $\Delta_r G$ , est calculée par la relation suivante :

$$\Delta_r G = RT \ln H_{\text{CO}_2, e}(T, p_e^s) + RT \ln \left[ \gamma_{\text{CO}_2} m_{\text{CO}_2} \exp \left( \frac{\overline{v_{\text{CO}_2}^\infty} (p - p_e^s)}{RT} \right) \right] - RT \ln (\phi_{\text{CO}_2} y_{\text{CO}_2} p) \dots \dots \dots \text{(III.59)}$$

En combinant les équations (III.58) et (III.59), l'enthalpie de dissolution physique du  $\text{CO}_2$  est obtenue :

$$\Delta H_G (/kJ \cdot \text{mol}^{-1} \text{CO}_2) = -RT^2 \left[ \frac{\partial \ln H_{\text{CO}_2, e}(T, p_e^s)}{\partial T} + \frac{\partial \ln \gamma_{\text{CO}_2}}{\partial T} + \frac{\partial (\overline{v_{\text{CO}_2}^\infty} (p - p_e^s) / RT)}{\partial T} - \frac{\partial \ln \phi_{\text{CO}_2}}{\partial T} \right] \dots \dots \dots \text{(III.60)}$$

L'enthalpie de dissolution  $\Delta_s H$  du  $\text{CO}_2$  dans la solution aqueuse d'amine est la combinaison de la dissolution physique  $\Delta H_G$  et de la chaleur d'absorption  $Q_N$  rapportée à une mole de gaz dissout :

$$\Delta_s H (/kJ \cdot \text{mol}^{-1} \text{CO}_2) = \Delta H_G + \frac{1}{n_{\text{CO}_2}^{\text{dis}}} \sum_N Q_N \dots \dots \dots \text{(III.61)}$$

## Chapitre IV. Techniques expérimentales

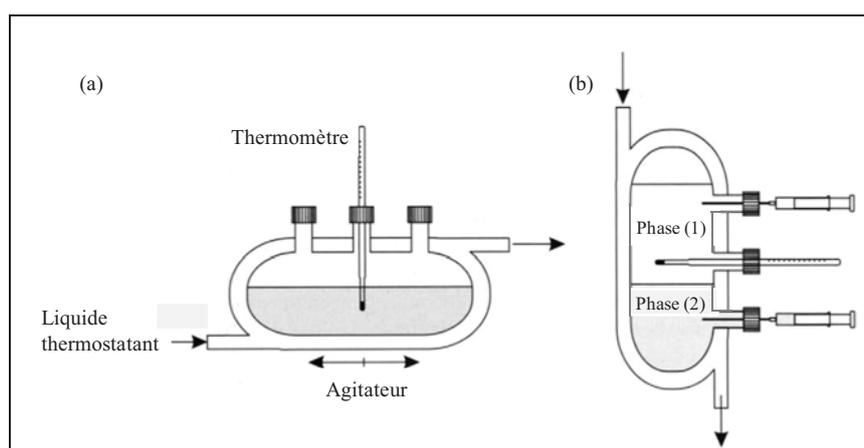
### IV.1. Equilibre liquide-liquide

#### IV.1.a. Principales techniques existantes

Différentes techniques expérimentales permettent de déterminer les diagrammes de phases de type  $(T, x)$ . Trois méthodes [45; 46] sont principalement utilisées dans le domaine de température et de pression pouvant être appliqué dans le cadre du captage du  $\text{CO}_2$ , c'est-à-dire entre 273.15 et 423 K et à une pression comprise entre la pression atmosphérique et 20 bars.

#### *( $\alpha$ ) Méthode d'analyse des phases [45]:*

Le mélange est placé dans un vase fermé en verre, sous vive agitation pendant plusieurs heures, et thermostaté à une température où le système est démixé. L'agitation est ensuite arrêtée de manière à obtenir deux phases bien distinctes tout en maintenant la température du système constante. Après décantation, l'équilibre entre les deux phases est atteint et un échantillon de chacune des phases est prélevé afin de déterminer sa composition. Le principe de l'expérience est illustré Figure IV.1 [45].



**Figure IV.1 : Cellule thermostatée pour mesurer les équilibres liquide-liquide. Position (a) : mise en équilibre du système et position (b) : séparation de phases.**

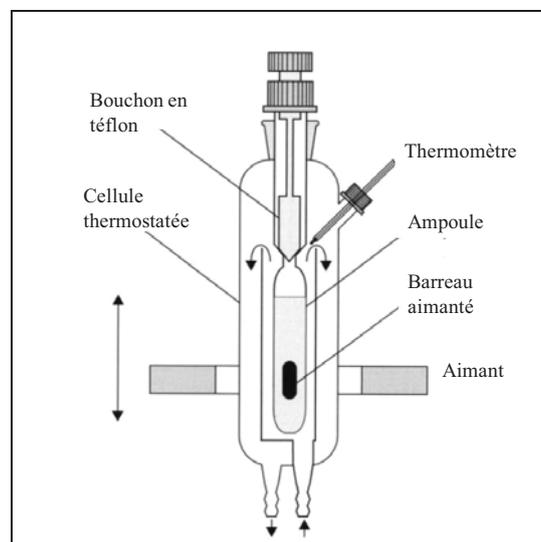
Différentes techniques peuvent ensuite être utilisées pour déterminer la composition des phases : la chromatographie en phase gazeuse ou liquide, ou la titration Karl-Fischer dans le

cas ou l'un des deux composants est l'eau. D'autres propriétés physiques comme l'indice de réfraction ou la densité peuvent aussi être employées pour une détermination analytique.

*(β) Méthode du point de trouble (turbidimétrie)*

Le principe de cette méthode repose sur l'apparition et la disparition du point de trouble résultant de la séparation des phases. L'apparition de la seconde phase est due soit à un changement de température à composition constante, soit à l'ajout dans le système de l'un des deux composants à température constante. Deux techniques sont basées sur l'apparition du point de trouble.

La première consiste à déterminer la température de séparation de phase d'une solution de composition connue. Pour cela il suffit de placer une solution homogène de concentration connue dans une cellule thermostatée sous agitation constante. L'apparition ou la disparition du trouble est observée en faisant varier la température. Le principe de la manipulation est illustré sur la Figure IV.2 [45]. Le point trouble peut être observé visuellement mais afin d'améliorer la caractérisation de la démixtion des techniques de détection optique ont été mises au point.



**Figure IV.2 : Méthode du point de trouble.**

La seconde technique consiste à ajouter avec précision (micro-burette) une quantité connue de l'un des composants du système à température constante jusqu'à la formation du point de trouble.

### *(γ) Méthode indirecte / calorimétrique*

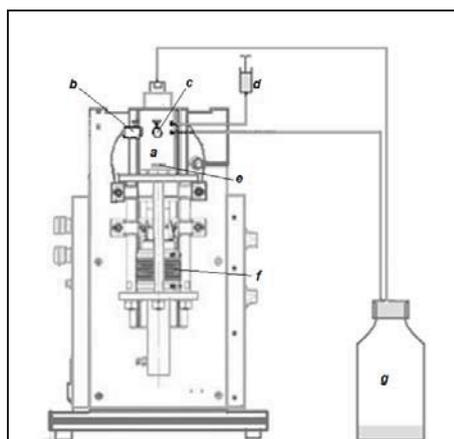
Une dernière méthode, qui sera abordée en détail dans la partie suivante (II.2.c.), consiste à mettre en évidence la démixtion par calorimétrie [47; 48]. En 1995, J. Arnauts a proposé l'utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage de température (DSC) pour déterminer les températures de séparation de phases. Cette technique consiste à mesurer le signal thermique d'un système de composition connue en réponse à une élévation de température en fonction du temps. La température de séparation de phases correspond à la température à laquelle le signal calorimétrique dévie de la ligne de base. L'aire du pic obtenu correspond à l'enthalpie de séparation de phase.

#### *IV.1.b. Dispositifs expérimentaux utilisés*

Deux techniques différentes ont été employées afin de déterminer les températures de séparation de phases et ainsi obtenir les diagrammes de phases des systèmes étudiés. La première technique consiste à déterminer visuellement la formation du point de trouble au moyen d'une cellule d'équilibre de phases. La seconde utilise un calorimètre et s'appuie sur les propriétés calorimétriques de la démixtion [47].

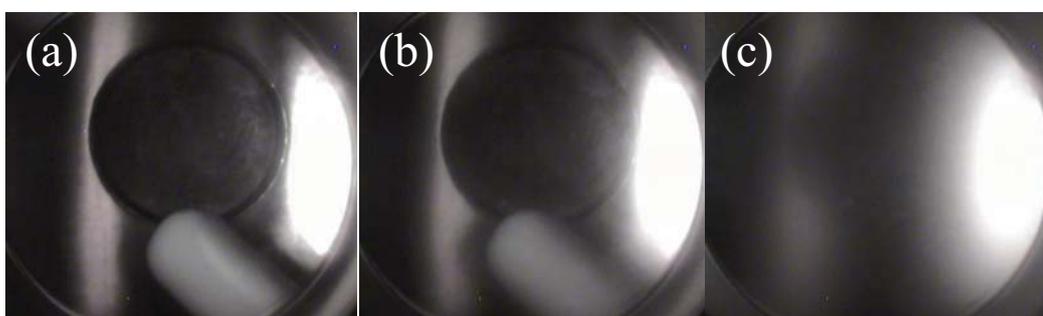
#### *(α) Cellule d'équilibre de phases*

Une cellule d'équilibre de phases Thar Technologies, modèle SPM20 a été utilisée pour obtenir les diagrammes de phases à des températures allant jusqu'à 398 K. Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure IV.3. La cellule haute pression (60 MPa), haute température (423 K), de volume variable compris entre 10 et 15 mL, est remplie entièrement avec la solution {amine – eau} de concentration connue. Elle ne contient ainsi pas de phase vapeur afin d'éviter la présence d'équilibres liquide-vapeur lors de l'expérience. L'agitation est assurée au sein de la cellule par un barreau aimanté mis en mouvement de l'extérieur. Une caméra placée face à une fenêtre en saphir permet de visualiser la solution au cours de l'expérience.



**Figure IV.3 : Schéma de la cellule d'équilibre de phase SPM20 : a, cellule haute pression ; b, caméra ; c, lumière ; d, seringue ; e, agitateur magnétique ; f, pompe hydraulique ; g, flacon de récupération.**

Le protocole expérimental consiste à élever la température par paliers successifs de manière à assurer une température homogène dans la cellule. La séparation de phases est déterminée visuellement par l'apparition du point de trouble. La Figure IV.4 illustre l'expérience menée pour une solution aqueuse de 2-méthylpipéridine ( $x_a = 0.2$ ) à trois températures proches du point de trouble.



**Figure IV.4 : Images de la cellule d'équilibre de phases pour le système {2-méthylpipéridine – eau} pour  $x_a = 0.2$  : (a), 351.3 K ; (b), 351.5 K et (c), 351.7 K.**

L'image (a) à 351.3 K représente la solution homogène et l'image (c) à 351.7 K correspond à un mélange hétérogène. La température de séparation de phases, 351.5 K, correspond à l'image (b) où une deuxième phase commence à se former. L'incertitude sur la température de démixtion a été estimée à partir de mesures de reproductibilité et est estimée à 2 K alors que l'incertitude sur une mesure est inférieure à 0.4 K.

*(β) Calorimètre différentiel à balayage de température.*

Le calorimètre utilisé pour la détermination des températures de séparations de phases est un microcalorimètre différentiel à balayage de température de type Calvet (SETARAM microDSC

III). Sa gamme de température est comprise entre 253 K et 393 K. La cellule de mesure ( $1 \text{ cm}^3$ ), est remplie avec un mélange {amine – eau} de composition connue et la cellule de référence avec de l'eau. Comme illustré sur la Figure IV.5, les deux cellules sont reliées par des tubes capillaires à des seringues servant à l'injection des solutions dans le système. Un espace d'air est maintenu à l'intérieur des réservoirs de manière à être à pression constante dans le système quelle que soit la température du calorimètre.

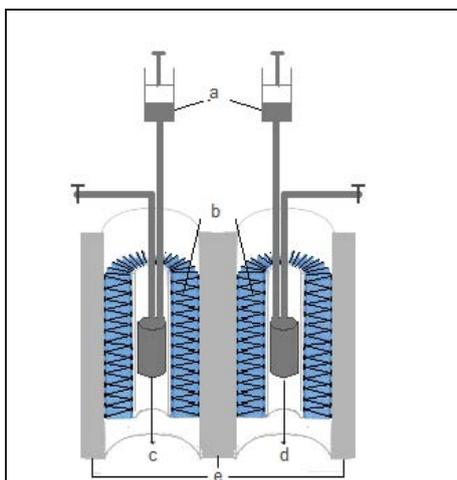


Figure IV.5 : Schéma du microDSC III : a, seringues ; b, thermopiles ; c et d, cellules de référence et de mesure ; e, bloc calorimétrique thermostaté.

Le protocole expérimental consiste à enregistrer le signal calorimétrique différentiel sur un domaine de température compris entre 288.15 et 353.15 K. Le balayage en température est composé de trois séquences : isotherme de 10 minutes à 288.15 K ; balayage en température à  $0.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à 353.15 K ; isotherme de 10 minutes à 353.15 K. Un exemple de thermogramme en fonction du temps est donné sur la Figure IV.6.

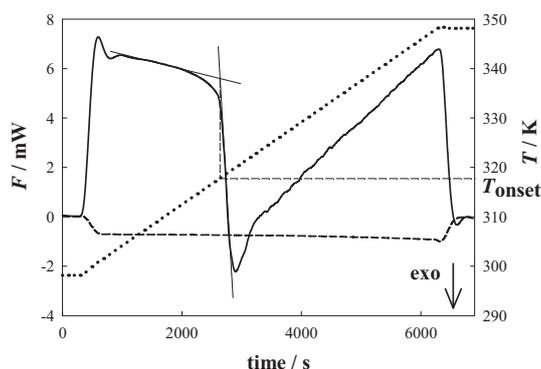


Figure IV.6 : Flux thermique ( $F$ ) du système {N-méthylpipéridine - eau} avec  $x_a=0.2$  (trait plein) et flux thermique de l'eau (tirets) en fonction du temps ; profil de température (pointillés) en fonction du temps.

Le thermogramme représenté en trait plein est obtenu pour une solution aqueuse de N-méthylpipéridine ( $x_a = 0.15$ ). Le signal obtenu pour l'eau ( $x_a = 0$ ) est représenté avec des tirets. Les pointillés présentent le profil de température en fonction du temps.

La température de séparation de phases est mise en évidence par un pic exothermique observé à 318.7 K. Le changement d'allure de la courbe de flux après le pic représentant la démixtion est dû à la présence dans la cellule de mesure d'un système diphasique dont la composition évolue en fonction de la température. Les températures de séparation de phases reportées au cours de ce travail correspondent au point « onset » du pic Figure IV.6. L'incertitude sur la détermination des températures de séparation de phases a été estimée par des tests de reproductibilité et est de mieux que 2 K. L'erreur sur la détermination graphique de cette température est de l'ordre de 0.2 K.

Ce dispositif calorimétrique permet, en parallèle, de mesurer les capacités calorifiques volumiques des solutions étudiées. En effet, les deux cellules de 1 cm<sup>3</sup> utilisées sont des cellules conçues pour mesurer des capacités calorifiques volumiques à pression constante. Comme le montre la Figure IV.5, ces deux cellules sont entourées de thermopiles détectant le flux thermique échangé avec le bloc calorimétrique thermorégulé. Une thermorégulation à circulation liquide (undécane) permet de réguler la température du bloc. Grâce à un système de régulation à action thermique Proportionnelle-Intégrale-Dérivée (PID) agissant sur des éléments Peltier, le dispositif électronique associé permet de faire varier la température du bloc à peu près linéairement pour des vitesses de balayage en température comprises entre 0.4 K.min<sup>-1</sup> et 0.1 K.h<sup>-1</sup>.

Tout effet thermique se traduit par une force électromotrice directement proportionnelle à la différence de température existant entre les deux cellules et le bloc. Un logiciel informatique permet de programmer l'évolution de la température et enregistre le flux thermique issu des cellules en fonction du temps et donc de la température du bloc calorimétrique. Pour obtenir une précision maximale, les cellules de mesure et de référence sont entièrement remplies, ce qui permet de réaliser la mesure de capacités calorifiques volumiques et d'éviter la présence d'une phase vapeur dans le système. Ce calorimètre peut être utilisé selon deux procédures en fonction du but recherché et de la précision requise : en balayage thermique discontinu (« multistep ») ou continu (« scanning »).

Le mode discontinu est employé plus spécifiquement pour mesurer la capacité calorifique à une température donnée. Pour cela, des mesures sur des intervalles de température fixés autour de la température de consigne sont effectuées. Cette technique permet de déterminer

les capacités calorifiques avec une bonne sensibilité ( $10^{-4} \text{ J.K}^{-1}$ ), mais nécessite un temps d'expérience assez long.

Au cours de ce travail, le mode en balayage a été utilisé (cf. II.1.c.). Les courbes de flux en fonction de la température permettent de déterminer la capacité calorifique du fluide mesurée pour toute température inférieure à la température de séparation de phase. Les mesures de capacités calorifiques perdent un peu en précision mais cette procédure permet de mettre en évidence le phénomène de séparation de phase présent dans les systèmes étudiés.

L'étalonnage est réalisé à partir de l'enregistrement dans les mêmes conditions opératoires, du flux en fonction de la température de deux fluides dont les capacités calorifiques et les densités sont connues. L'eau est utilisée comme liquide de référence. Le flux thermique avec l'eau est mesuré entre chaque expérience de manière à corriger la ligne de base. Une solution de NaCl est utilisée afin de déterminer la constante de calibration. La capacité calorifique volumique  $\rho C_p$  de la solution se calcule à chaque température à partir de l'expression suivante :

$$\rho_s C_{p,s} = \rho_e C_{p,e} + K_T \left[ \left( \frac{dQ}{dt} \right)_s - \left( \frac{dQ}{dt} \right)_b \right] \quad \text{avec} \quad K_T = \frac{\rho_{\text{NaCl}} C_{p,\text{NaCl}} - \rho_e C_{p,e}}{\left( \frac{dQ}{dt} \right)_{\text{NaCl}} - \left( \frac{dQ}{dt} \right)_b} \dots\dots\dots (IV.1)$$

$\left( \frac{dQ}{dt} \right)_s$  représente le flux de la solution,  $\left( \frac{dQ}{dt} \right)_b$  la correction du flux de la ligne de base faite sur le signal de l'eau et  $K_T$  la constante d'étalonnage. L'erreur sur les mesures est de l'ordre 0.5 %.

## IV.2. Masses volumiques et volumes d'excès

### IV.2.a. Introduction

La masse volumique d'un liquide pur est une propriété physico-chimique tout aussi caractéristique qu'un indice de réfraction ou une température d'ébullition. Cette grandeur est liée aux forces intermoléculaires, et permet donc d'étudier ces interactions moléculaires dans les solutions aqueuses d'amine. Les masses volumiques sont donc déterminées pour caractériser un liquide et pour permettre des études théoriques sur les interactions intermoléculaires de ces fluides.

Au cours de cette étude les masses volumiques des amines pures et des solutions aqueuses d'amines ont été mesurées. Ces données nous étaient nécessaires d'une part pour la conversion des concentrations dans l'échelle de concentration souhaitée (molarité à fraction molaire), et d'autre part pour l'exploitation des différentes propriétés physico-chimiques mesurées au cours de ce travail : capacités calorifiques spécifiques, enthalpies de mélange et de dissolution.

#### *IV.2.b. Dispositifs à élément vibrant*

Les principales techniques utilisant des éléments vibrants pour mesurer des masses volumiques de fluides sont les densimètres à tube vibrant et à fil vibrant. La technique du tube vibrant permet de déduire la masse volumique d'un fluide à partir de la fréquence de résonance d'un tube en U contenant le fluide. Le densimètre à fil vibrant est un dispositif de pesée hydrostatique dans lequel le fil vibrant est utilisé comme capteur de force pour détecter le poids d'un plomb immergé dans le fluide. Dans le premier cas, le fluide est contenu dans l'élément vibrant, affectant directement sa masse et ainsi sa fréquence de résonance. Dans le second cas, la masse du corps vibrant reste constante, mais le fluide affecte sa fréquence de résonance indirectement par la force transversale qui s'applique sur le poids, changeant ainsi la tension du fil. Le dispositif à fil vibrant permet de déterminer à la fois la masse volumique et la viscosité d'un fluide.

Le densimètre à tube vibrant est une technique courante de mesure des masses volumiques. Il peut être appliqué à l'étude de fluides à hautes températures (jusqu'à 723 K) et hautes pressions (jusqu'à 50 MPa). Le densimètre à fil vibrant est une technique plus récente, qui a été développée pour réaliser des mesures à températures moyennes (jusqu'à 473 K) et à hautes pressions (au dessus 100 MPa).

Le principe du densimètre à fil vibrant est basé sur l'analyse de la réponse en fréquence aux oscillations transversales forcées d'un fil métallique, soumis à un champ magnétique  $B$  et immergé dans le fluide étudié.

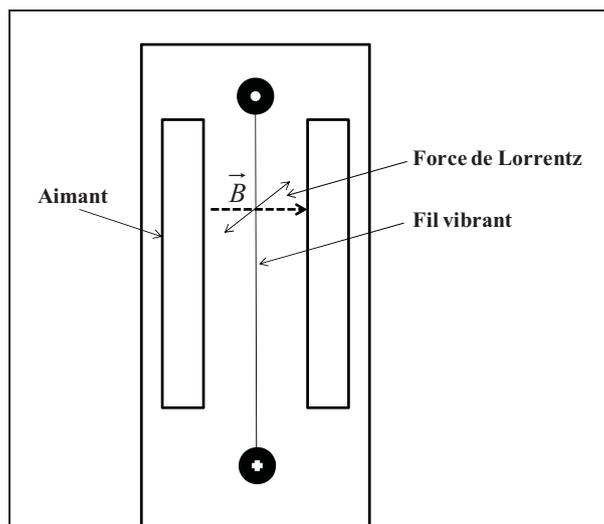


Figure IV.7 : Schéma de principe d'un viscosimètre à fil vibrant.

Le fil se comporte comme un diapason, traversé par un courant électrique alternatif, dont la fréquence est voisine de la fréquence de résonance mécanique. Grâce au champ magnétique, le mouvement du fil initie une force électromotrice (force de Lorentz) induite à ses bornes correspondant à la quantité de mouvement détectée. Lors du balayage de la fréquence électrique, il est observé une résonance. Expérimentalement, la fréquence de résonance est mesurée. Cette fréquence qui dépend de la masse volumique du fluide, permet de déterminer la viscosité de ce fluide selon :

$$\mu = \frac{\pi a^2 \rho f}{2M^2} \dots\dots\dots (IV.2)$$

avec  $\mu$ , la viscosité du fluide,  $a$  le rayon du fil et  $f$  la fréquence de vibration. La masse volumique  $\rho$  et la constante  $M$ , sont obtenues à partir de l'analyse des caractéristiques de la résonance des oscillations transversales du fil. Ainsi cette technique permet simultanément de déterminer la masse volumique et la viscosité.

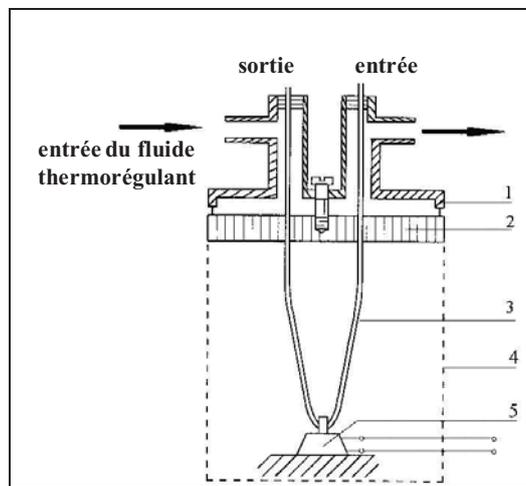
Le viscodensimètre à fil vibrant, mis en place au laboratoire par Padua *et al.* [49], est appliqué à la mesure simultanée et en continu de la viscosité et de la densité d'un liquide dans des conditions physicochimiques identiques, notamment pour les liquides corrosifs, sous pression, ou à température élevée.

Au cours de ce travail, les propriétés recherchées sont à la fois les masses volumiques des amines pures et des amines en solution aqueuse. Pour cela, l'utilisation d'un densimètre à tube vibrant a été privilégiée pour déterminer ces propriétés. En effet, cette technique est davantage

adaptée à l'étude des différences de masses volumiques entre le composé en solution et le solvant.

*IV.2.c. Descriptif expérimental*

Les masses volumiques des solutions aqueuses d'amines et des amines pures sont mesurées à pression atmosphérique à l'aide du densimètre à tube vibrant Sodev-Picker présenté Figure IV.8. La solution étudiée est thermorégulée par le fluide caloporteur circulant dans la partie (1). À l'aide d'une pompe péristaltique Gilson, le liquide étudié s'écoule à débit constant ( $0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) dans un tube (3), dont la fréquence de vibration est activée et entretenue à la valeur de la résonance à l'aide d'un dispositif électromagnétique (5).



**Figure IV.8 : Densimètre Sodev-Picker ; 1 : enveloppe thermorégulée où circule le liquide thermostatique, 2 : couvercle en laiton, 3 : tube vibrant en acier inoxydable, 4 : Vase en laiton, 5 : tête magnétique.**

La période de résonance du tube est mesurée à l'aide d'un fréquencemètre Hewlett-Packard (5308 A) qui est relié à un micro-ordinateur via un convertisseur d'interface IEEE488\_RS232. Cette période de résonance ( $\tau$ ) est reliée à la masse volumique( $\rho$ ) du liquide par la relation suivante :

$$\rho = A\tau^2 - B \quad \dots\dots\dots (IV.3)$$

où A et B sont des constantes pour un système mécanique donné à une température fixée. Les constantes A et B sont obtenues lors de l'étalonnage avec des mesures sur des fluides dont les propriétés volumétriques sont connues avec précision (fluides de référence). La détermination d'un seul paramètre est préférée en écrivant la relation précédente sous la forme d'une différence de densités :

$$\rho = \rho_{\text{réf}} + A(\tau^2 - \tau_{\text{réf}}^2) \dots\dots\dots (IV.4)$$

La constante A a été déterminée expérimentalement, pour chaque température d'utilisation en utilisant des solutions dont la masse volumique est connue. Le fluide de référence choisi dans la cadre de cette étude est l'eau pure.

Le programme informatique qui pilote la mesure, permet de déterminer les constantes d'étalonnage du système, et de calculer la masse volumique de la solution étudiée. Un avantage supplémentaire de l'automatisation est de permettre la visualisation des dérives de la période de résonance et donc de vérifier la stabilité du signal pendant la manipulation. Lors de l'exploitation ultérieure des résultats, le programme élimine des calculs les valeurs de périodes incohérentes à l'aide d'une méthode des moindres carrés du premier degré. L'écart entre la moyenne des périodes extrêmes enregistrées peut être choisi par l'utilisateur pour garantir la précision souhaitée. L'incertitude sur les mesures est estimée à  $10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$ .

### IV.3. Enthalpies molaires d'excès et enthalpies molaires de solution

#### IV.3.a. Introduction

L'enthalpie molaire d'excès  $H^E$ , est la différence entre l'enthalpie du mélange et l'enthalpie de mélange de la solution idéale (équation II.19). Elle correspond à la chaleur absorbée ou dégagée, lors du mélange de deux fluides à pression et température constante. Le mélange de deux fluides peut-être exothermique ( $\Delta_{\text{mix}}H$  négatif), ou endothermique ( $\Delta_{\text{mix}}H$  positif).

$$H^E = \Delta_{\text{mix}}H - (x_a H_a^* + x_c H_c^*) \dots\dots\dots (IV.5)$$

$\Delta_{\text{mix}}H$ ,  $H_a^*$  et  $H_c^*$  représentent, l'enthalpie molaire de mélange, l'enthalpie molaire de l'amine pure et celle de l'eau pure respectivement. Par convention, dans le cas de mélanges liquide-liquide sans réaction chimique, les enthalpies molaires des corps purs sont prises égales à zéro. L'enthalpie de mélange de la solution idéale est alors nulle, et l'enthalpie molaire d'excès est égale à l'enthalpie molaire du mélange.

L'enthalpie molaire d'excès est principalement déterminée à partir de mesures calorimétriques des enthalpies de mélange. Ces données sont déterminées dans le but de caractériser thermodynamiquement les systèmes binaires abordés au cours de ce travail.

Une seconde propriété enthalpique a été abordée au cours de ce travail. Il s'agit de l'enthalpie de dissolution du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses d'amine. Cette grandeur thermodynamique permet de quantifier l'énergie mise en jeu lors du processus d'absorption du CO<sub>2</sub>.

#### *IV.3.b. Principales techniques existantes*

La détermination expérimentale de données d'enthalpie peut être réalisée par trois techniques calorimétriques différentes : la méthode « batch », en déplacement ou en écoulement.

##### *(α) Calorimètre « batch »*

Cette technique consiste à introduire les deux composés à étudier dans deux compartiments séparés, à les mélanger, puis à mesurer l'effet thermique. Un exemple de ce type de calorimètre « batch » a été décrit par Larkin et Mc Glashan en 1961 [50]. Leur calorimètre est constitué d'une unité en verre dont la partie supérieure est divisée en deux compartiments contenant les deux fluides à mélanger. L'enceinte calorimétrique est remplie de mercure. L'ensemble de l'appareillage est maintenu à température constante par un cryostat. La rotation de l'unité en verre permet d'assurer le mélange des deux composés. La chaleur de mélange est mesurée avec quatre thermistors disposés à la surface du calorimètre. Les changements de volumes dus au mélange des deux composés sont observés par le déplacement du mercure contenu dans un capillaire connecté à l'unité en verre. Cette procédure permet d'éviter la formation d'une phase vapeur. Des améliorations de cette technique calorimétrique et des autres méthodes de type « batch » ont été faites. Cette technique présente l'avantage de pouvoir étudier des systèmes difficiles à mélanger *i.e.* deux liquides de densités très différentes. Cependant le calorimètre « batch » nécessite de remplir l'unité de mesure pour chacune des compositions étudiées, entraînant un nombre important d'expériences indépendantes afin d'obtenir l'enthalpie molaire d'excès sur toute une gamme de compositions. C'est pourquoi cette technique a été remplacée par des calorimètres à déplacement et plus récemment par des calorimètres à écoulement.

### *(β) Calorimètre à déplacement*

Le calorimètre à déplacement présente l'avantage de pouvoir ajouter par incrément le second composé au premier au cours d'une même expérience. En une fois, une série de mesures d'enthalpies molaires d'excès sur une grande gamme de concentrations peut être réalisée. Cette technique permet ainsi de limiter la consommation en solutés. Le calorimètre à déplacement permet un meilleur contrôle des fuites de chaleur et peut être conçu de manière à obtenir des résultats avec une grande précision. Le premier calorimètre basé sur ce concept a été élaboré par Mrazek et Van Ness en 1961 [51]. Il permettait d'étudier seulement les mélanges endothermiques. Ce procédé a été revu afin de pouvoir étudier les mélanges exothermiques. Pour cela un système thermoélectrique permettant de refroidir l'unité de mélange a été ajouté [52]. Différentes améliorations du dispositif proposé par Van Ness ont été reportées dans la littérature, notamment par Marsh *et al.* [53; 54]. Cependant cette technique se limite à l'étude de systèmes à pression atmosphérique pour des températures proches de la température ambiante. Face à l'intérêt grandissant pour des mesures d'enthalpies molaires d'excès à hautes températures et à hautes pressions de nouvelles techniques calorimétriques ont dû être mises au point. Parmi celles-ci se trouvent la calorimétrie à écoulement.

### *(γ) Calorimètre à écoulement [55]*

La calorimétrie à écoulement permet de mesurer les enthalpies de mélange, dissolution et réaction de liquides et/ou de gaz à hautes pressions et hautes températures. Cependant, cette technique nécessite de grandes quantités de produits. Par contre elle peut être appliquée à l'étude de produits corrosifs, puisque les fluides ne restent jamais longtemps en contact avec la cellule calorimétrique.

En 1969, Picker *et al.* [56] ont mis au point un système différentiel en écoulement possédant une grande sensibilité et un temps de réponse court mais permettant de travailler seulement à température ambiante. En 1976, Christensen *et al.* [57], de l'Université de Brigham Young (Utah, USA) ont développé un calorimètre de mélange à écoulement isotherme capable de travailler de la température ambiante et de la pression atmosphérique jusqu'à 423 K et 40 MPa. Ce calorimètre est constitué d'un tube en acier inoxydable, dans lequel se produit le mélange, enroulé en spirales et soudé à une plaque circulaire en laiton. Le centre de la plaque est en contact avec un élément refroidissant Peltier et un élément chauffant qui permettent de

mesurer à la fois des effets exothermiques et endothermiques. Cependant, l'élément Peltier limite la mesure en température à 475 K. En 1984, Christensen et Izatt [58], ont remplacé l'élément Peltier par un dispositif à fuite thermique permettant de réaliser des mesures jusqu'à 673 K et 40.5 MPa (Figure IV.9). Le tube de mélange entoure la moitié supérieure d'un cylindre en laiton. Un élément chauffant est enroulé autour de la partie inférieure du cylindre.

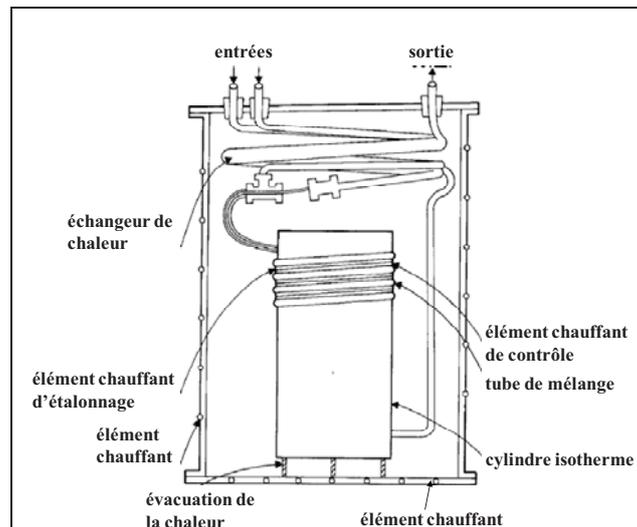


Figure IV.9 : Calorimètre de mélange élaboré par Christensen et Izatt [58].

Elliot et Wormald [59], ont développé en 1976 un calorimètre à écoulement différentiel pour l'étude du mélange de gaz ou de liquides à pression atmosphérique. Ce dispositif est constitué de deux calorimètres montés en série, avec une bobine à échange de chaleur entre eux, pour l'étude des mélanges exothermiques. La température de mélange à la sortie du premier calorimètre est mesurée à l'aide d'une thermopile. Des thermocouples mesurent la différence de températures entre les deux calorimètres. Dans le cas d'un processus exothermique, l'augmentation de température se produisant dans le vase de mélange du premier calorimètre est compensée en ajustant la puissance fournie au deuxième calorimètre. Dans le cas d'un mélange endothermique, l'équilibre est rétabli au niveau du premier calorimètre à l'aide d'un élément chauffant. L'avantage de cet appareil est donc qu'il ne nécessite pas d'élément Peltier ou de système de fuite de chaleur. En effet ces éléments sont difficiles à mettre en place en raison de leur fragilité ou de leur encombrement. Ce type de dispositif permet d'avoir une plus grande sensibilité et une meilleure stabilité du signal. Wormald *et al.* [60] ont repris le même principe pour développer un calorimètre permettant d'étudier des systèmes à basses températures et hautes pressions.

Les calorimètres développés par Picker et Christensen ont été commercialisés. D'autres calorimètres commerciaux ont été appliqués à la détermination d'enthalpies molaire d'excès.

Busey *et al.* [61], par exemple, ont construit une cellule de mélange pouvant s'adapter à un calorimètre Calvet haute température. Deux cellules sont entourées par des piles calorimétriques. Ces thermopiles sont constituées d'un grand nombre de thermocouples mesurant le flux énergétique provenant de la cellule. Les thermocouples sont montés de façon cylindrique autour des puits qui reçoivent les cellules. Les deux thermopiles sont connectées en série et travaillent à la même température. Il est ainsi possible de déterminer un flux de chaleur différentiel entre les deux cellules. Il s'agit de la méthode de détection Calvet [62]. SETARAM a développé différents types de calorimètres (C80, BT2.15, microDSC...) basés sur cette méthode de détection et pouvant être adaptés à la mesure de l'enthalpie d'excès [63].

#### *IV.3.c. Descriptif expérimental*

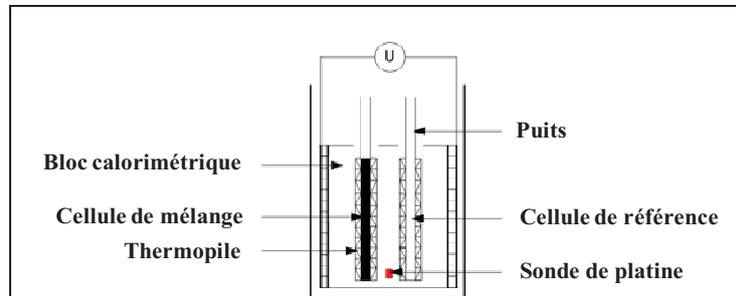
La méthode utilisée pour mesurer les enthalpies molaires d'excès et les enthalpies de solution, est une technique calorimétrique à écoulement, développée au laboratoire [55]. Cette technique calorimétrique a été utilisée entre autre par Arcis *et al.* [6; 64; 65; 66] pour déterminer l'enthalpie de solution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d'alcanolamines.

##### *(α) Détail de la technique expérimentale :*

L'objectif, est de mesurer l'effet thermique se produisant lors du mélange de deux fluides qu'il s'agisse d'un mélange liquide-liquide ou liquide-gaz. Les mesures sont réalisées à température et à pression constante. Les chaleurs de mélange sont déterminées à l'aide d'un calorimètre de type Calvet (BT2.15 ou C80) à détection fluxmétrique différentielle. Un système d'écoulement adapté au calorimètre permet d'effectuer ces mesures en mode dynamique. Le circuit d'écoulement est composé de deux pompes, d'une cellule de mélange développée au laboratoire [67], ainsi que plusieurs éléments de thermorégulation. Une boucle d'échantillonnage est éventuellement utilisée en sortie de pompe pour ne pas mettre un fluide corrosif en contact avec l'intérieur de la pompe.

Les calorimètres utilisés, sont des appareils commerciaux fabriqués par SETARAM permettant de travailler sur une large gamme de température. Il s'agit de calorimètres différentiels à échange de chaleur basé sur le principe Calvet. Pour tous les appareils utilisés, la partie la plus importante du calorimètre est appelée bloc calorimétrique (Figure IV.10). La température du

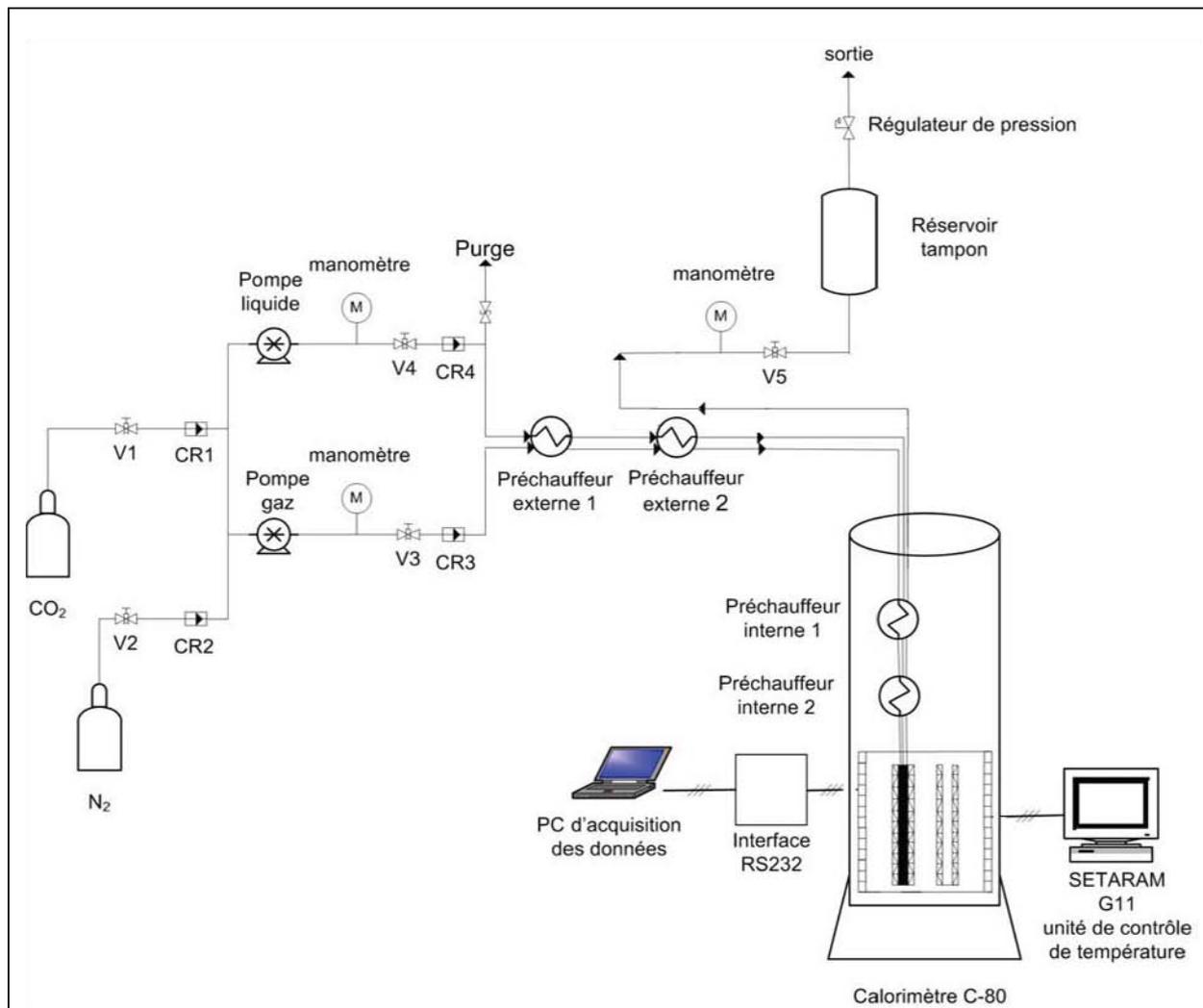
bloc est ajustée par un contrôleur G11 SETARAM. La température est mesurée par une sonde de platine (Pt) 200  $\Omega$  d'une précision de 0.01 K; elle est maintenue constante à  $\pm 0.05$  K durant toute l'expérience à l'aide du contrôleur de température.



**Figure IV.10 : Bloc calorimétrique et système de détection.**

Au centre du bloc calorimétrique se trouvent deux puits identiques pouvant accueillir deux cellules calorimétriques, l'une servant à la mesure, l'autre de référence. Des fluxmètres sont utilisés pour mesurer la puissance thermique échangée entre les cellules et le bloc calorimétrique. Les deux fluxmètres, appelés aussi thermopiles sont constitués de 162 thermocouples connectés entre les puits et le bloc. Les thermopiles sont connectées de façon différentielle, permettant ainsi d'éliminer l'influence d'éventuelles perturbations extérieures. La mesure est une force électromotrice directement proportionnelle à l'effet thermique échangé entre les cellules et le bloc. La force électromotrice est amplifiée puis lue à l'aide d'un multimètre Metrix ITT avec une précision de  $\pm 0.01$  %. Le multimètre est relié à un micro-ordinateur par un convertisseur d'interface IEEE488 - RS232, ou par une interface GPIB. La force électromotrice est alors enregistrée en fonction du temps en utilisant un programme d'acquisition.

Les expériences sont réalisées en mode dynamique. Le schéma général de fonctionnement est présenté sur la Figure IV.11 dans le cas particulier de la dissolution gaz-liquide dans un calorimètre type C80. Le schéma de principe est le même pour le mélange liquide-liquide, réalisé plutôt dans un calorimètre BT2.15. La pompe notée sur la figure « pompe gaz » est alors remplacée par une « pompe liquide ».



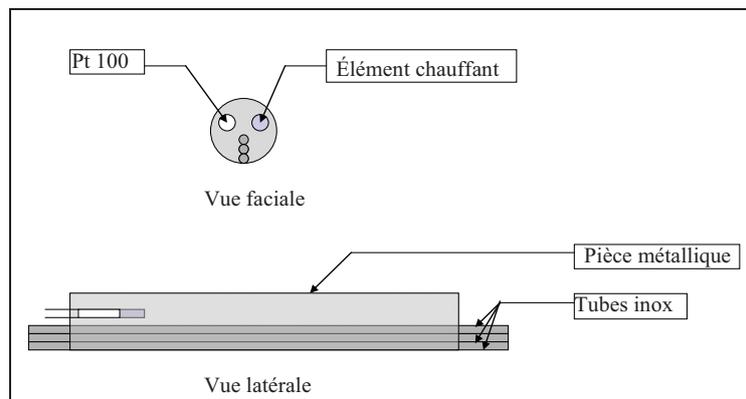
**Figure IV.11 : Dispositif calorimétrique de mesure d'enthalpie de dissolution du CO<sub>2</sub>.**

Le circuit d'écoulement est constitué de tubes en acier inoxydable de diamètre extérieur 1.6 mm ; l'épaisseur des parois est de 0.3 mm. Les fluides sont injectés dans le circuit par l'intermédiaire de deux micro-pompes à piston modèle Isco 100 DM. Les pompes sont munies d'un système de programmation et de visualisation des débits ainsi que d'un système d'arrêt en cas de surpression. Les pompes sont thermorégulées à  $(308.15 \pm 0.03)$  K par un cryostat à circulation d'eau.

Une fois le mélange réalisé, les fluides sortent du calorimètre via un volume tampon. L'adjonction dans le circuit de ce réservoir tampon (1 L) rempli d'azote permet de limiter les fluctuations de pression. La pression est lue par trois manomètres. Les deux premiers sont placés en sortie des pompes hautes pressions, le dernier se situe en fin de ligne juste avant le réservoir tampon.

Les fluides doivent arriver au niveau de la pièce de mélange à la température du bloc. Le circuit d'écoulement est donc thermorégulé à l'aide de trois préchauffeurs placés en amont de la cellule de mesure afin d'assurer la mise en température des deux fluides avant leur mélange. Les préchauffeurs sont constitués d'un bloc métallique équipé d'une sonde de température type Pt 100  $\Omega$  et d'un élément chauffant. La régulation est assurée par un contrôleur PID.

Le premier préchauffeur est placé à l'extérieur du calorimètre. Les tubes d'entrée sont enroulés en spirales autour du préchauffeur. Les deux préchauffeurs suivants sont situés à l'intérieur du bloc calorimétrique, avant l'unité de mélange. Ils sont constitués d'une pièce cylindrique métallique où sont insérés l'élément chauffant et une sonde Pt 100  $\Omega$  (Figure IV.12). Les deux tubes d'entrée et le tube de sortie passent à travers une rainure creusée dans le préchauffeur. La sonde à résistance de platine et l'élément chauffant sont reliés, pour les deux premiers préchauffeurs, à un contrôleur PID qui assure une régulation de température au dixième de degré. Le préchauffeur le plus proche de la cellule de mélange est régulé en température au centième de degré par un contrôleur PID Fluke Hart Scientific, modèle 2200.



**Figure IV.12 : Préchauffeurs intérieurs.**

L'unité de mélange ou cellule de mélange (figure II-5) a été développée au laboratoire [67]. Elle est constituée d'un circuit de tubes 1.6 mm de diamètre extérieur. (1/16 inch) en HASTELLOY C22. Les deux tubes d'entrée des fluides sont brasés à l'argent sur une pièce en laiton qui tient lieu de point de mélange (M). A l'autre extrémité de cette pièce est brasé le tube de sortie du mélange de même dimension. Ce tube d'environ 2000 mm est enroulé en spires sur une hauteur de 75 mm (Figure IV.13).

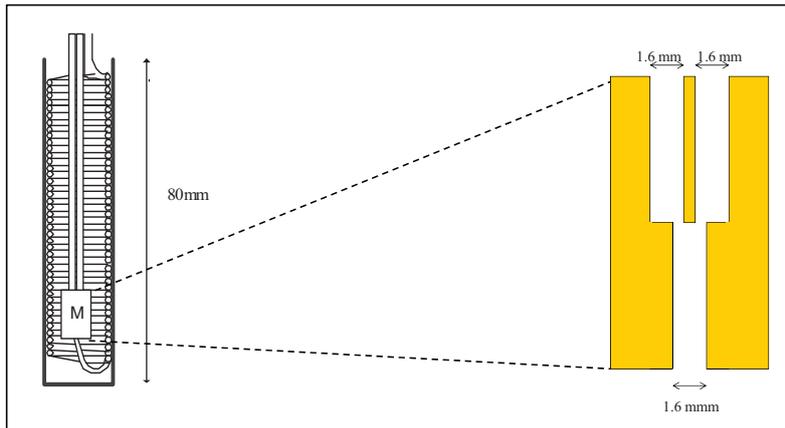


Figure IV.13 : Cellule de mélange et point de mélange (M).

L'enroulement est inséré dans une douille calorimétrique : l'ensemble constitue la cellule de mélange. Une douille calorimétrique vide est insérée dans le puits de référence.

*β) Mélange liquide-liquide : Enthalpies molaires d'excès*

Le protocole expérimental consiste à faire circuler tout d'abord l'eau seule dans le circuit. Le signal calorimétrique observé est appelé signal de ligne de base. Il est enregistré pendant 20 minutes. L'amine pure est ensuite injectée dans le circuit afin de réaliser le mélange, ce qui entraîne un effet thermique. Une fois le signal de mélange stabilisé (obtention d'un plateau), il est enregistré pendant environ 20 minutes. L'enthalpie molaire d'excès du mélange eau-amine est alors calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$H^E = \frac{S_M - S_{LB}}{(\dot{n}_a + \dot{n}_e) \cdot K} \dots\dots\dots (IV.6)$$

où  $S_M$  ( $\mu V$ ) et  $S_{LB}$  ( $\mu V$ ) représentent les signaux de mélange et de ligne de base,  $\dot{n}_a$  et  $\dot{n}_e$  ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ) les débits molaires des fluides et  $K$  ( $\mu V \cdot \text{mW}^{-1}$ ) la constante de calibration du calorimètre.

En raison du caractère corrosif des composés étudiés (amines), la solution d'amine pure n'est pas introduite directement dans la pompe Isco, mais dans une boucle d'échantillonnage d'un volume de 30 mL, formée par un enroulement de tube en acier inoxydable de diamètre extérieur 1.6 mm dont la température est identique à celle de la pompe. L'amine contenue dans la boucle est poussée dans le circuit par une pompe contenant de l'eau.

Les résultats obtenus sont étudiés en fonction de la fraction molaire en amine, sur tout le domaine de composition, et à plusieurs températures. L'incertitude sur les enthalpies molaires d'excès est estimée à 5 % [32].

(β) Mélange liquide-gaz : enthalpies de solutions :

Le même dispositif calorimétrique à écoulement est employé pour déterminer les enthalpies de dissolution du CO<sub>2</sub> que pour déterminer les enthalpies molaires d'excès.

Le protocole expérimental consiste à faire circuler tout d'abord la solution aqueuse d'amine seule dans le circuit. Le signal calorimétrique observé est appelé signal de ligne de base. Il est enregistré pendant 20 minutes. Le gaz est ensuite injecté dans le circuit afin de réaliser le mélange. Le mélange entraîne un effet thermique. Une fois le signal de mélange stabilisé (plateau), il est enregistré pendant environ 20 minutes. L'enthalpie de solution est alors calculée par mole d'amine ou par mole de CO<sub>2</sub> selon les formules suivantes :

$$\Delta_s H (/ J \cdot \text{mol}^{-1} (\text{amine})) = \frac{S_M - S_{LB}}{(\dot{n}_a) \cdot K} \dots\dots\dots (IV.7)$$

$$\Delta_s H (/ J \cdot \text{mol}^{-1} (\text{CO}_2)) = \frac{S_M - S_{LB}}{(\dot{n}_{\text{CO}_2}) \cdot K} \dots\dots\dots (IV.8)$$

où  $\dot{n}_a$  et  $\dot{n}_{\text{CO}_2}$  (mol·s<sup>-1</sup>) les débits molaires de l'amine et du CO<sub>2</sub>.

Que ce soit dans le cas des mélanges liquide-liquide ou liquide-gaz, il est nécessaire de connaître la masse volumique des fluides injectés afin de pouvoir convertir les débits volumiques des pompes en débits molaires. Les masses volumiques du CO<sub>2</sub> pour chaque température et pression sont obtenues à l'aide du programme Allprops [68]. La masse volumique de l'eau pure est obtenue à partir des corrélations fournies par Hill [69]. Les masses volumiques des amines pures et des mélanges {amine – eau} sont mesurées à l'aide de la technique densimétrique décrite précédemment.

La constante  $K$  de calibration du calorimètre (relations IV-6, IV-7 et IV-8) convertit le signal électrique des thermopiles (μV) en puissance (mW). Elle est déterminée pour chaque température, à partir du mélange {eau-éthanol} présenté par Ott *et al.* [70]. La Figure IV.14 et la Figure IV.15 présentent deux étalonnages réalisés respectivement à 308.15 K et 333.15 K.

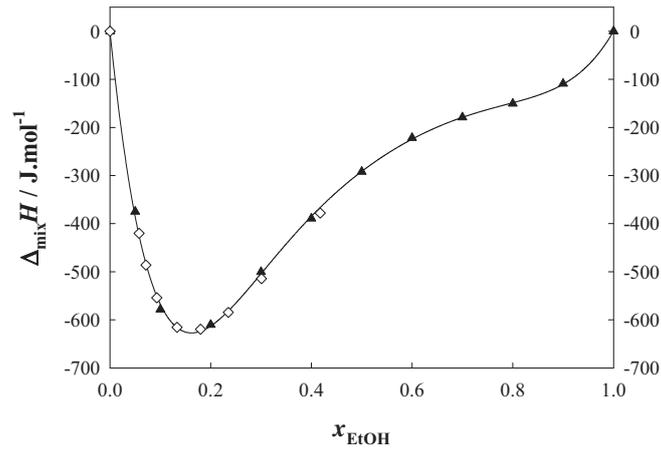


Figure IV.14 : Enthalpies de mélange pour le système {eau – éthanol} à 308.15 K et 0.4 MPa : ▲, Ott *et al.* ; —, corrélation de Ott *et al.* et ◊ : ce travail.

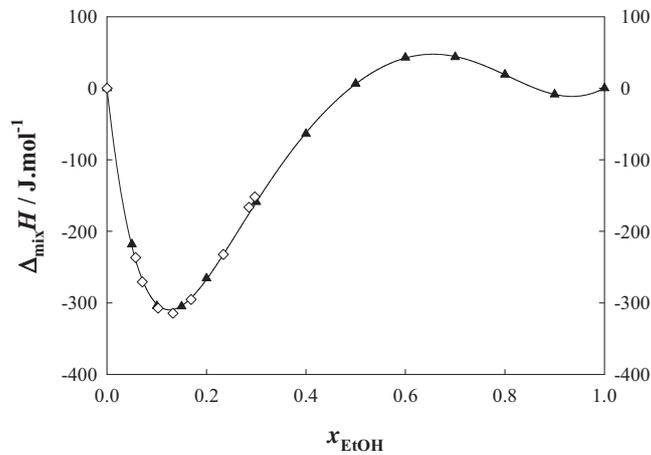


Figure IV.15 : Enthalpies de mélange pour le système {eau – éthanol} à 333.15 K et 0.4 MPa : ▲, Ott *et al.* ; —, corrélation de Ott *et al.* et ◊ : ce travail.

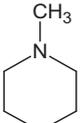
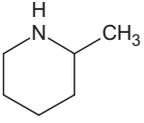
La constante  $K$  est ajustée de manière à ce que les points expérimentaux coïncident avec la courbe de Ott *et al.*. Pour chaque température, l'écart relatif moyen à la courbe de Ott *et al.* est inférieur à 2 %.

## Chapitre V. Résultats

### V.1. Dérivés de la pipéridine

Les deux dérivés de la pipéridine étudiés sont la N-méthylpipéridine et la 2-méthylpipéridine. Leurs formules chimiques et leurs puretés sont données dans le Tableau V.1.

Tableau V.1 : Formules chimiques et puretés des composés étudiés.

Nom	Molécule	Acronyme	Fournisseur / pureté (mol %)
N-méthylpipéridine		NMP	Aldrich / > 99 %
2-méthylpipéridine		2MP	Aldrich / > 99 %
dioxyde de carbone	-	CO <sub>2</sub>	Alpha gaz / > 99.998 %

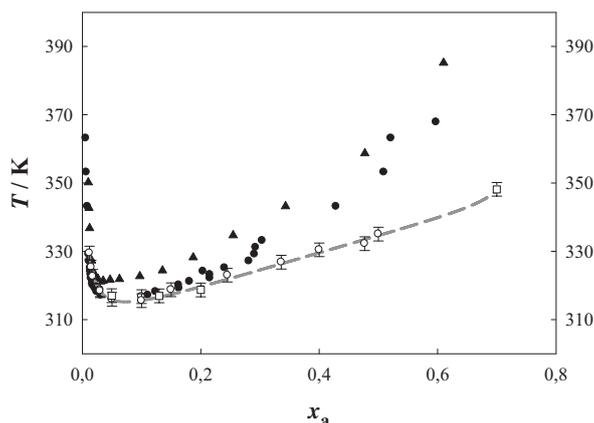
L'eau utilisée pour la préparation des solutions aqueuses d'amine est distillée et dégazée. Les solutions sont conservées à l'abri de la lumière pour éviter toute dégradation photochimique. Les solutions sont préparées par pesée sur une balance Mettler AE 163 précise à 0.0001 g. L'incertitude sur la composition est estimée à 0.0001 en fraction molaire.

#### V.1.a. Equilibres liquide-liquide

##### ( $\alpha$ ) Résultats expérimentaux :

Les diagrammes de phases ( $T, x_a$ ) ont été déterminés pour les systèmes {N-méthylpipéridine – eau} et {2-méthylpipéridine – eau}.

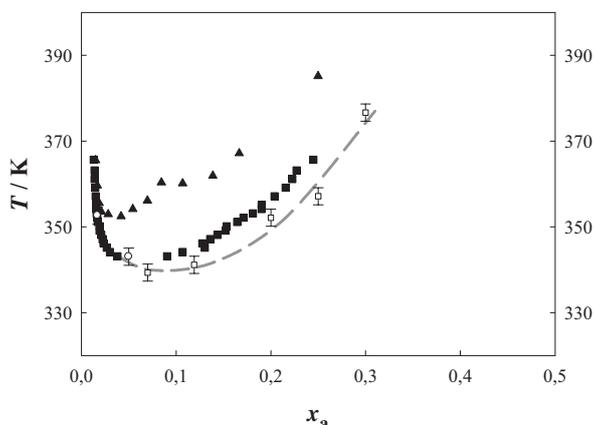
Les températures de séparation de phases en fonction de la fraction molaire en amine  $x_a$  pour le système {N-méthylpipéridine – eau} sont reportées sur la Figure V.1. Un bon accord ( $\pm 2$  K), entre les résultats obtenus par la technique calorimétrique et ceux obtenus à partir de la technique visuelle est observé. Ce diagramme de phases présente une *PCTI* estimée à partir de la courbe de tendance représentée sur la figure V.1 par des pointillés à 315 K pour une fraction molaire en amine  $x_a$  de l'ordre de 0.07 ( $\pm 0.01$ ).



**Figure V.1 : Diagramme de phases du système {N-méthylpipéridine – eau} : ○, détermination calorimétrique ; □, détermination visuelle ; ▲, Flaschner [71] ; ●, Stephenson [72] et (---) courbe de tendance.**

Cette valeur de *PCTI* est en accord avec celle donnée par Stephenson [72]. Cependant, un écart de l'ordre de 7 K est observé avec la donnée mesurée par analyse directe par Flaschner en 1908 [71] (*PCTI* à 322 K pour  $x_a \approx 0.05$ ). Cette différence peut s'expliquer par le degré de pureté de l'amine synthétisée par Flaschner. L'influence de la pureté sur la précision des équilibres liquide-liquide a été mise en évidence par Sorensen et Arlt [22], lors de la mise en place d'une base de données sur les équilibres liquide-liquide de mélanges binaires.

Les températures de séparation de phases du système {2-méthylpipéridine – eau} ont été mesurées en majeure partie avec la cellule d'équilibre de phases en raison des températures plus élevées du point de trouble. Comme le montre la Figure V.2, la *PCTI* est observée à 339 K pour une fraction molaire en amine  $x_a$  égale à 0.07 ( $\pm 0.01$ ). Elle est inférieure à celles rapportées par Flaschner et MacEwen (352.45 K, méthode d'analyse directe) [73] et Stephenson (343.15 K, méthode d'analyse directe) [72].



**Figure V.2 : Diagramme de phases du système {2-méthylpipéridine – eau} : ○, détermination calorimétrique ; □, détermination visuelle ; ▲, Flaschner et MacEwen [73] ; ●, Stephenson [72] et (---), courbe de tendance.**

( $\beta$ ) Discussion :

Les diagrammes de phases des amines démixantes constituent une donnée indispensable pour l'étude thermodynamique des systèmes {amine – eau}. En effet, la valeur de la *PCTI* permet de définir le domaine de température dans lequel l'amine est totalement miscible dans l'eau sur toute la gamme de concentration ( $x_a = 0 \rightarrow 1$ ).

Le phénomène de démixtion dans les systèmes {molécule organique – eau} est principalement dû à l'évolution de la stabilité des liaisons hydrogènes entre les molécules organiques et les molécules d'eau avec l'augmentation de température. La température critique de solution représente la composition critique du complexe à laquelle une seule liaison hydrogène lie une molécule d'eau à une molécule organique. Ainsi, pour ces systèmes, la valeur de la *PCTI* est fonction de la force des liaisons hydrogènes entre les molécules organiques et les molécules d'eau.

Dans le Tableau V.2 sont comparées les valeurs de *PCTI* de différents dérivés de la pipéridine.

Tableau V.2 : Comparaison des *PCTI* de dérivés de la pipéridine dans l'eau.

Amine	<i>PCTI</i> / K	Référence
N-méthylpipéridine	315 / 317.15	ce travail / [72]
2-méthylpipéridine	339 / 343.15	
3-méthylpipéridine	340.15	[72]
4-méthylpipéridine	359.15	
N-éthylpipéridine	282.15	
2-éthylpipéridine	281.15	

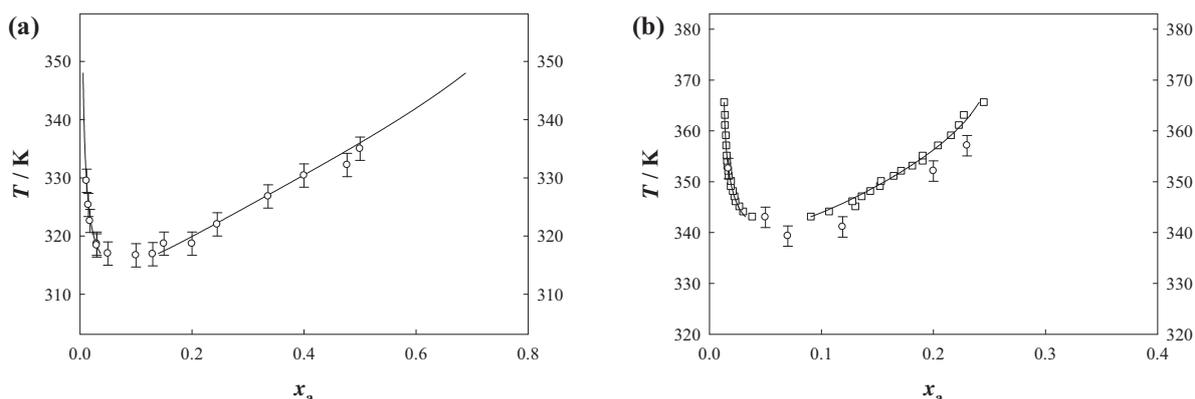
La *PCTI* de la N-méthylpipéridine est inférieure à celles des 2, 3 et 4-méthylpipéridines. Ce phénomène s'explique par la présence du substituant (-méthyl) sur l'atome d'azote du cycle N-méthylpipéridine qui réduit de moitié le nombre de liaisons hydrogènes pouvant se former entre l'amine et l'eau. En effet, seules des liaisons de type OH---N peuvent s'établir, alors qu'avec les dérivés substitués en  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ , des liaisons de type NH---O peuvent également s'établir. De plus, le substituant (-méthyl) crée un encombrement stérique sur l'atome d'azote rendant son doublet d'électrons moins accessible aux atomes d'hydrogène de la molécule d'eau. Ce phénomène est mis en évidence avec le substituant (-éthyl) sur l'atome d'azote de la pipéridine qui entraîne une forte diminution de la *PCTI* par rapport au dérivé méthylé. Un autre critère permettant de comparer les *PCTI* des composés substitués en  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  est la conformation du cycle pipéridine monosubstitué. En effet, pour la 3-méthylpipéridine le substituant (-méthyl) se trouve dans le même plan que la liaison N-H pouvant ainsi

occasionner un encombrement stérique lors de la formation de liaisons hydrogènes. Ceci est susceptible d'expliquer pourquoi la *PCTI* de la 3-méthylpipéridine est proche de celle de la 2-méthylpipéridine pour laquelle le substituant (-méthyl) n'est pas dans le même plan que la liaison N-H.

Afin de caractériser énergétiquement les interactions moléculaires présentes dans ces systèmes {amine démixante – eau}, une étude de leurs propriétés thermodynamiques doit être réalisée.

( $\gamma$ ) Modélisation des équilibres liquide-liquide :

Les données expérimentales d'équilibre liquide-liquide obtenues au cours de ce travail ont été utilisées pour ajuster les paramètres d'interaction des modèles NRTL et UNIQUAC. Pour le système {N-méthylpipéridine – eau}, les résultats expérimentaux de type  $(T, x_a)$ , ont été traités de manière à obtenir la composition dans chacune des phases (appendice C). Pour le système {2-méthylpipéridine – eau}, le nombre de données expérimentales dans le domaine de température dans lequel est effectué la corrélation (7 données d'*ELL*) est insuffisant pour ajuster les six paramètres d'interaction du modèle. Les données mesurées par Stephenson [72], seront donc utilisées dans l'ajustement des paramètres du modèle. Les corrélations des données expérimentales des deux systèmes par le modèle NRTL sont illustrées sur la Figure V.3.



**Figure V.3 : Corrélation des données d'*ELL* expérimentales avec le modèle NRTL : (a), {N-méthylpipéridine – eau} et (b), {2-méthylpipéridine – eau} :  $\circ$ , ce travail et  $\square$  Stephenson [72].**

Les valeurs des paramètres obtenus avec les modèles NRTL et UNIQUAC et la moyenne des erreurs relatives sont comparées dans le Tableau V.3.

Tableau V.3 : Paramètres des modèles NRTL et UNIQUAC pour la corrélation des ELL des systèmes {N-méthylpipéridine – eau} et {2-méthylpipéridine – eau}.

Système	Modèle	Domaine de température / K	MER <sup>(a)</sup> (%)	Paramètres		
				A <sub>12</sub> A <sub>21</sub>	B <sub>12</sub> B <sub>21</sub>	C <sub>12</sub> C <sub>21</sub>
{NMP (1) - eau (2)}	NRTL	317 – 348	0.9	-20070.8	95.0824	-0.1088
				17047.1	-83.2272	0.1143
	UNIQUAC		1.0	15534.4	-108.740	0.1869
				20723.3	-111.777	0.1526
{2MP (1) - eau (2)}	NRTL	343.15 - 365.65	2.8	-48801.3	258.541	-0.3487
				34415.5	-175.124	0.2407
	UNIQUAC		2.9	3653.53	-24.4370	0.0385
				-43034.2	249.955	-0.3559

<sup>(a)</sup> MER : moyenne des écarts relatifs, 
$$MER = \frac{100}{2n} \cdot \sum_i^n \left( \frac{|x_{i,1}^{1,cal} - x_{i,1}^{1,exp}|}{x_{i,1}^{1,exp}} + \frac{|x_{i,1}^{2,cal} - x_{i,1}^{2,exp}|}{x_{i,1}^{2,exp}} \right).$$

Quel que soit le modèle utilisé pour la corrélation des données d'équilibre liquide-liquide, un bon accord entre les valeurs expérimentales et les résultats obtenus par les deux modèles est observé au regard de la moyenne des écarts relatifs. Cependant, les paramètres d'interaction obtenus à partir de la corrélation des équilibres liquide-liquide ne permettent pas de prédire les grandeurs thermodynamiques dérivées de l'énergie de Gibbs dans le domaine totalement miscible. En effet, un facteur 10 a été observé entre les données d'enthalpies molaires d'excès calculées et celles déterminées expérimentalement. C'est pourquoi il a été nécessaire de déterminer une seconde série de paramètres, optimisés à partir de grandeurs thermodynamiques mesurées dans un domaine de température inférieur à la *PCTI*.

#### V.1.b. *Masses volumiques et volumes molaires d'excès*

##### *(α) Masses volumiques et volumes molaires des composés purs :*

Les masses volumiques des composés purs N-méthylpipéridine et 2-méthylpipéridine ont été déterminées à pression atmosphérique sur un domaine de température allant de 288.15 K à 338.15 K. Chaque donnée correspond à la valeur moyenne obtenue à partir d'au moins trois mesures indépendantes. La répétabilité des mesures pour la 2-méthylpipéridine est dans le domaine d'incertitude de la technique ( $10^{-5}$  g.cm<sup>-3</sup>). Par contre une plus grande dispersion est observée dans le cas de la N-méthylpipéridine. Ceci peut probablement s'expliquer par le

caractère très fortement corrosif de l'amine. En effet, elle est susceptible de détériorer certaines parties du circuit de remplissage ou d'écoulement.

Les masses volumiques de la N-méthylpipéridine, ont récemment été publiées par Dohnal et Rehák [74] sur un domaine de température compris entre 288.15 K et 308.15 K. Ces valeurs sont comparées avec celles obtenues au cours de ce travail dans le Tableau V.4.

Tableau V.4 : Densités des méthylpipéridines pures et comparaison avec la littérature.

Composé	T / K	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$			
		ce travail	littérature	erreur relative (%)	référence
NMP	288.15	0.82224	0.82153	0.09	[74]
	298.15	0.81089	0.81262	0.21	[74]
	308.15	0.80385	0.80361	0.03	[74]
	318.15	0.79693	0.7947 <sup>a</sup>	0.28	[74]
	328.15	0.78564	0.7857 <sup>a</sup>	0.01	[74]
	338.15	0.78162	0.7767 <sup>a</sup>	0.63	[74]
2MP	288.15	0.84670			
	298.15	0.83579	0.83468	0.13	[75]
	308.15	0.82608			
	318.15	0.81735			
	328.15	0.80908			
	338.15	0.80196			

<sup>a</sup> calculé à partir de l'équation de Dohnal et Rehák,  $\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}) = 1.08032 - 8.978 \cdot 10^{-4} (T/\text{K})$

Une plus grande dispersion est observée pour nos mesures que pour celles de Dohnal et Rehák, comme le montre la Figure V.4. Cependant, seul le point obtenu à 338 K dévie notablement de l'extrapolation réalisée à partir de ses données.

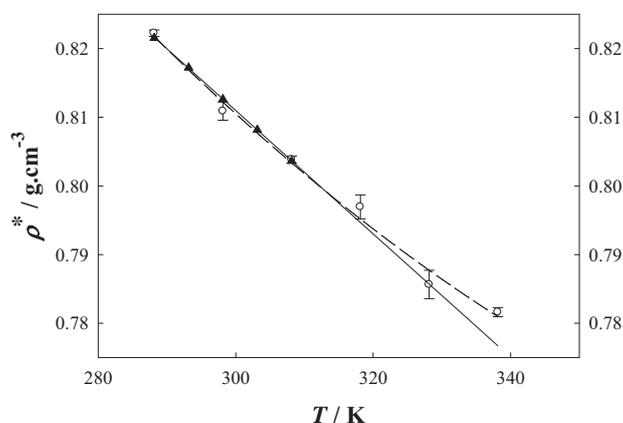
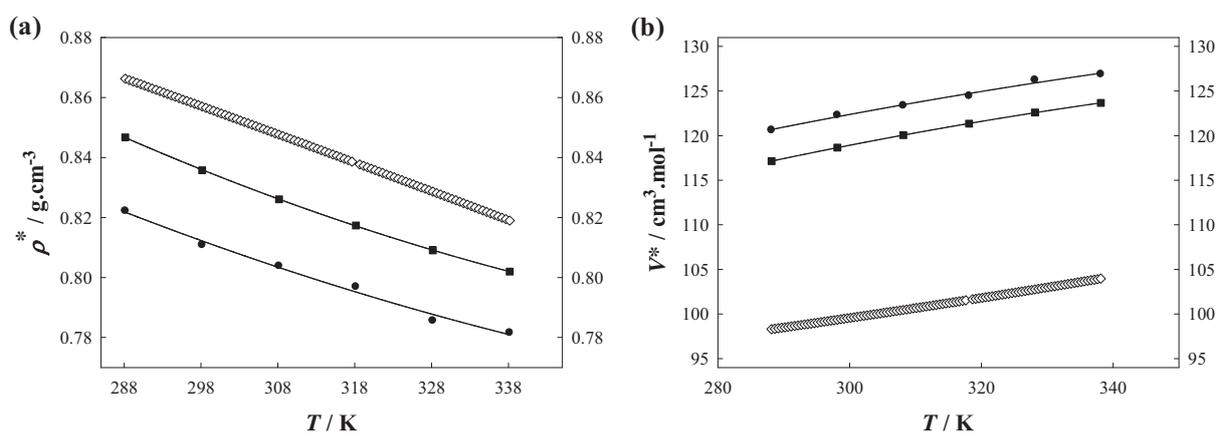


Figure V.4 : Densités de la N-méthylpipéridine en fonction de la température :  $\blacktriangle$  et — Dohnal et Rehák [74] et  $\circ$  et - - ce travail [48].

Pour la 2-méthylpipéridine, une seule valeur de masse volumique a été reportée dans la littérature à 298.15 K par Nakanishi *et al.* [75]. Cette valeur diffère de 0.1% de celle obtenue dans ce travail.

La Figure V.5 présente les masses volumiques et les volumes molaires de la pipéridine pure [76] et des deux dérivés de la pipéridine étudiés en fonction de la température.



**Figure V.5 : Masses volumiques (a) et volumes molaires (b) des composés purs en fonction de la température :  $\diamond$ , pipéridine [76] ;  $\bullet$ , N-méthylpipéridine et  $\blacksquare$ , 2-méthylpipéridine.**

La Figure V.5 permet de comparer les masses volumiques et les volumes molaires de la pipéridine avec la N- méthylpipéridine et la 2-méthylpipéridine afin de mettre en évidence les relations entre ces propriétés physico-chimiques et la structure de l'amine. La densité de la N-méthylpipéridine est inférieure à celle de la 2-méthylpipéridine qui elle-même est inférieure à celle de la pipéridine. Cette évolution peut se discuter en termes de possibilité ou de facilité à créer des liaisons hydrogènes entre les molécules d'amines. La N-méthylpipéridine ne disposant pas d'atome d'hydrogène sur l'atome d'azote, aucune liaison de type NH---N ne peut se créer ainsi sa masse volumique serait inférieure à celle des deux autres composés. La pipéridine et la 2-méthylpipéridine peuvent former des liaisons hydrogènes intermoléculaires. La densité de la 2-méthylpipéridine est inférieure à celle de la pipéridine à cause de l'encombrement stérique provoqué par le substituant (-méthyl) situé en ortho de l'atome d'azote sur le cycle pipéridine.

*( $\beta$ ) Masses volumiques des solutions aqueuses et volumes molaires d'excès :*

Les masses volumiques des solutions aqueuses de N-méthylpipéridine et de 2-méthylpipéridine ont été mesurées dans leurs domaines de miscibilité totale. Pour la N-méthylpipéridine, les densités des solutions ont été mesurées à 288.15 K, 298.15 K et 308.15

K ( $T < PCTI = 315$  K) pour tout le domaine de concentration. Au dessus de la *PCTI*, les mesures n'ont été réalisées que pour les solutions monophasiques. Pour 318.15 K le domaine d'immiscibilité correspond aux fractions molaires comprises entre 0.02 à 0.15 alors qu'à 328.15 K, il se situe entre 0.015 et 0.2. Pour le système {2-méthylpipéridine - eau}, l'eau et l'amine sont solubles en toutes proportions sur tout le domaine de température investigué. Les volumes molaires d'excès sont calculés à partir des données de masses volumiques des solutions et des corps purs à chaque température par la relation suivante :

$$V^E = \Delta_{mix}V = V - (x_a V_a^* + x_e V_e^*) = \frac{x_a M_a + x_e M_e}{\rho} - \left( \frac{x_a M_a}{\rho_a^*} + \frac{x_e M_e}{\rho_e^*} \right) \dots\dots\dots (V.1)$$

où  $M_a$  et  $M_e$  représentent respectivement les masses molaires de l'amine et de l'eau. Les masses volumiques de l'eau pure utilisées pour ce calcul sont celles de Hill [69]. Pour chaque température les volumes molaires d'excès ont été ajustés avec un polynôme de type Redlich-Kister :

$$V^E = x_w x_a \sum_{i=0}^n a_i (x_w - x_a)^i \dots\dots\dots (V.2)$$

Les paramètres  $a_i$  et les déviations standard  $\sigma$  sont donnés dans le Tableau V.5.

Tableau V.5 : Paramètres  $a_i$  et déviations standards  $\sigma$  (équation V.3) de l'équation de Redlich-Kister (équation V.2).

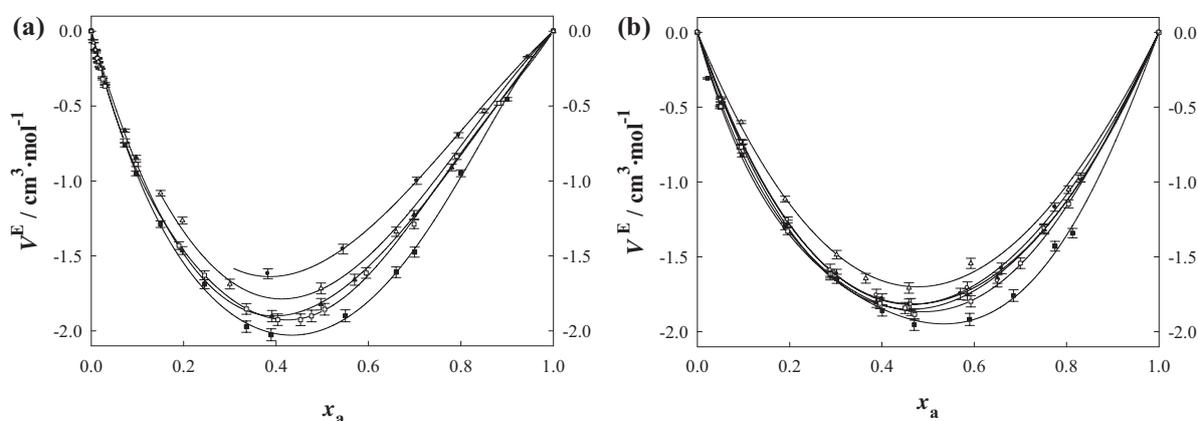
$T / K$	$a_0 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$a_1 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$a_2 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$a_3 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$a_4 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
<b>{N-méthylpipéridine - eau}</b>						
288.15	-7.9764	-2.1692	0.2874	-2.3450		0.02
298.15	-7.4817	-3.0167	2.2868	-1.0125	-3.6003	0.02
308.15	-7.2267	-3.4010				0.03
<b>{2-méthylpipéridine - eau}</b>						
288.15	-7.8132	1.0709	-1.2584	-3.9698		0.03
298.15	-7.4614	-0.2939	-0.9514	-1.6967		0.02
308.15	-7.3594	-1.0143	-0.8034			0.02
318.15	-7.2335	-0.8268	-0.8634			0.03
328.15	-7.2287	-1.0326	-0.4436			0.02
338.15	-6.7833	-0.6372				0.03

L'expression de  $\sigma$  utilisées est donnée par l'équation V.3 :

$$\sigma = \left( \sum_i^n \frac{(V_{i,\text{exp}}^E - V_{i,\text{cal}}^E)^2}{n-p} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (V.3)$$

où  $p$  est le nombre de coefficients  $a_i$  et  $n$  le nombre de points expérimentaux.

Les volumes molaires d'excès des systèmes {N-méthylpipéridine – eau} et {2-méthylpipéridine – eau} sont représentés en fonction de la fraction molaire en amine sur la Figure V.6.



**Figure V.6 : Volumes molaires d'excès : (a), N-méthylpipéridine et (b), 2-méthylpipéridine : ■, 288.15 K ; □, 298.15 K ; ▲, 308.15 K ; △, 318.15 K et ●, 328.15 K.**

Pour les deux systèmes, les volumes molaires d'excès  $V^E$  sont négatifs, comme dans les systèmes binaires totalement miscibles dans lesquels il est possible de former des liaisons hydrogènes entre les deux composés [76]. Les  $V^E$  augmentent avec la température ce qui est aussi un comportement généralement observé pour ce type de systèmes. Pour le système {N-méthylpipéridine - eau}, la valeur minimum de volumes molaires d'excès est de  $-2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  à 288.15 K pour une fraction molaire  $x_a = 0.4$ . Pour {2-méthylpipéridine - eau}, le minimum se trouve à une valeur proche de  $-1.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  à 288.15 K pour une fraction molaire  $x_a = 0.45$ .

Comme le montre Figure V.7, les résultats obtenus à 298.15 K pour le système {2-méthylpipéridine - eau} sont en accord avec ceux obtenus par Nakanishi *et al.* [75].

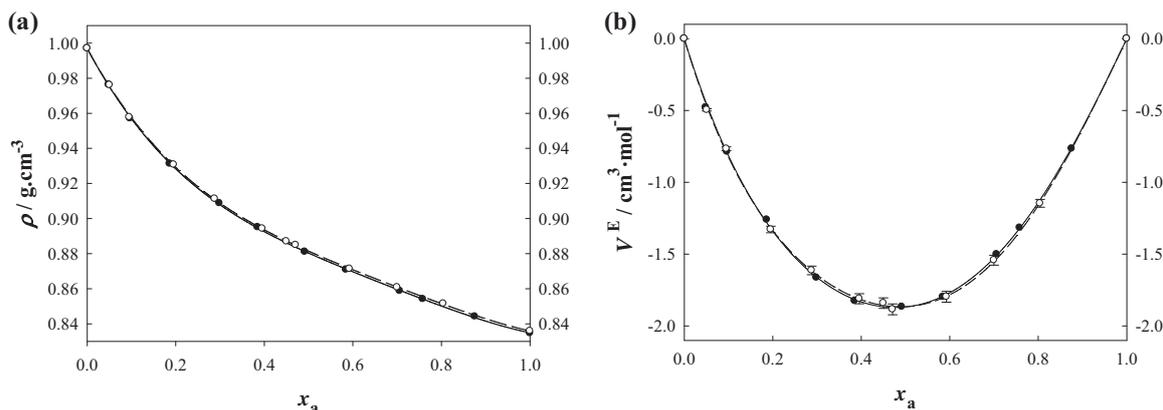


Figure V.7 : Comparaison avec la littérature des densités (a) et volumes molaires d'excès (b) de la 2-méthylpipéridine à 298.15 K :  $\circ$  et  $---$  ce travail [48] et  $\bullet$  et  $---$  Nakanishi *et al.* [75].

( $\gamma$ ) *Discussion et calculs :*

La Figure V.8 compare les masses volumiques et les volumes d'excès des systèmes {pipéridine - eau}, {N-méthylpipéridine - eau} et {2-méthylpipéridine - eau} à 298.15 K. comme le montre la Figure V.8.a, les masses volumiques du système {N-méthylpipéridine - eau} sont inférieures à celles du système {2-méthylpipéridine - eau} qui sont elles-mêmes inférieures à celles du système {pipéridine - eau}. Les différences de masses volumiques pour ces différents mélanges dépendent essentiellement de la valeur de la densité du corps pur correspondant. La comparaison des trois amines ne peut se faire qu'en étudiant l'écart de la densité avec le comportement « idéal » de la solution. Le volume d'excès est la grandeur thermodynamique permettant de représenter ces écarts à l'idéalité.

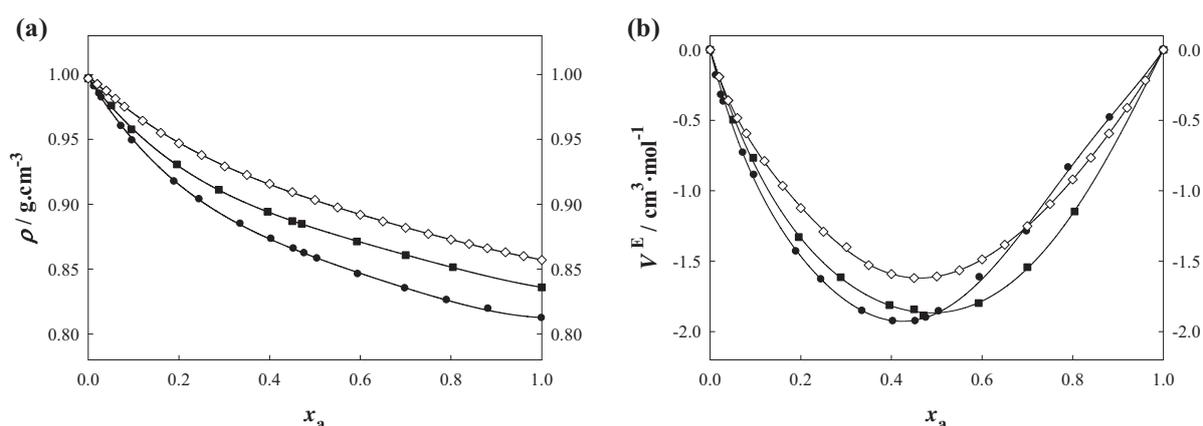
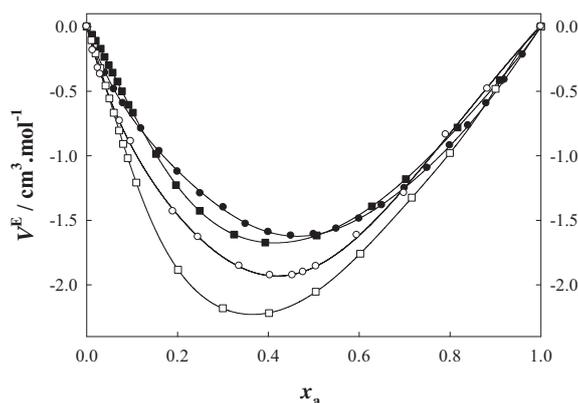


Figure V.8 : Densités (a) et volumes molaires d'excès (b) à 298.15 K des solutions aqueuses de :  $\diamond$ , pipéridine ;  $\bullet$ , N-méthylpipéridine et  $\blacksquare$ , 2-méthylpipéridine.

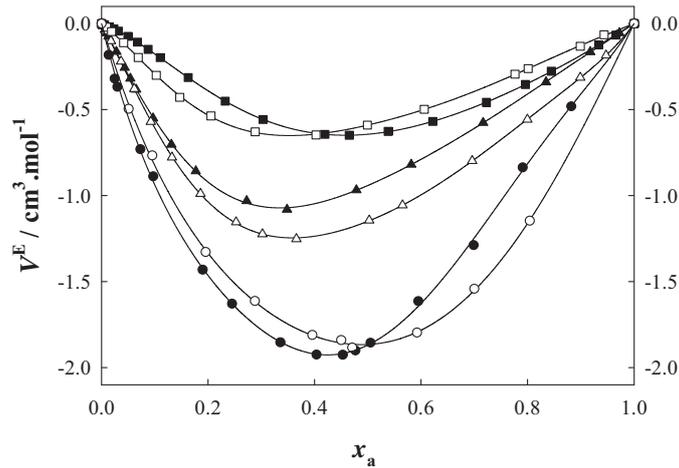
De manière générale, le volume molaire d'excès (figure V.8.b) des mélanges liquides dépend de la taille des molécules, de leur configuration ainsi que des forces intermoléculaires mises en jeu. La Figure V.8.b indique que la valeur du minimum des volumes molaires d'excès de la

N-méthylpipéridine est légèrement inférieure à celle de la 2-méthylpipéridine, qui est inférieure à celle de la pipéridine. L'amplitude des volumes molaires d'excès peut s'interpréter en termes de liaisons hydrogènes. L'effet du substituant (-méthyl) sur l'atome d'azote est mis en évidence par une diminution du volume molaire d'excès de la solution aqueuse de N-méthylpipéridine par rapport à la solution aqueuse de pipéridine et un déplacement du minimum vers le domaine riche en eau. Un effet similaire a été observé d'une part par Maham *et al.* entre la morpholine et la N-méthylmorpholine [77] (Figure V.9) et entre la diéthanolamine et la méthyldiéthanolamine [78] (Figure V.10), et d'autre part par Touhara *et al.* [79] entre la N-méthyl-2-aminoéthanol et la N, N-diméthyl-2-aminoéthanol. Ce phénomène peut être dû à l'augmentation de la taille de la molécule d'amine devenant ainsi plus hydrophobe. De plus, la présence du (ou des) substituant(s) (-méthyl) sur l'atome d'azote de l'amine, empêche l'établissement de liaisons hydrogènes accentuant ainsi le caractère hydrophobe de la molécule d'amine.



**Figure V.9 : Comparaison des volumes molaires d'excès 298.15 K des solutions aqueuses de : ●, pipéridine [76] ; ○, N-méthylpipéridine [77] ; ■, morpholine [77] et □, N-méthylmorpholine.**

La Figure V.10 compare les volumes molaires d'excès en solution aqueuse des différentes alcanolamines étudiées pour le captage du CO<sub>2</sub> [78; 80] à 298.15 K en fonction de la fraction molaire avec la N-méthylpipéridine et la 2-méthylpipéridine.



**Figure V.10 : Volumes molaires d'excès à 298.15 K des solutions aqueuses de : ■, monoéthanolamine [80] ; □, diéthanolamine [80] ; ▲, triéthanolamine [80] ; △, méthyldiéthanolamine [78] ; ●, N-méthylpipéridine et ○, 2-méthylpipéridine.**

Les volumes molaires d'excès des solutions aqueuses de N-méthylpipéridine et de 2-méthylpipéridine sont très inférieurs à ceux des alcanolamines. Ce phénomène peut s'expliquer par la différence des structures de ces différents composés. En effet, le cycle pipéridine est plus volumineux qu'une structure linéaire. Les solutions aqueuses de triéthanolamine et de méthyldiéthanolamine ont des volumes molaires d'excès proches car leur structure est relativement similaire. Il s'agit de deux amines tertiaires qui diffèrent d'un substituant (-hydroxyéthyl / -méthyl).

Une autre propriété volumétrique, pouvant aider à la compréhension des interactions moléculaires présentes dans ces systèmes, est le volume molaire partiel, défini dans le chapitre II. En effet, il reflète le volume occupé par chacun des constituants du système {amine - eau}. Le volume molaire partiel de l'amine peut être calculé avec la relation :

$$\bar{V}_a = V^E + V_a^* - x_e \left( \frac{\partial V^E}{\partial x_e} \right)_{T,p} \dots\dots\dots (V.4)$$

En différenciant l'équation de Redlich-Kister par rapport à  $x_e$ , et en combinant le résultat dans l'équation précédente, le volume molaire partiel de l'amine s'écrit :

$$\bar{V}_a = V_a^* + (1-x_a)^2 \cdot \sum_{i=0}^n a_i (1-2x_a)^i - 2x_a \cdot (1-x_a)^2 \cdot \sum_{i=1}^n i a_i (1-2x_a)^{i-1} \dots\dots\dots (V.5)$$

A partir de cette relation, le volume molaire partiel à dilution infinie de l'amine dans l'eau ( $x_a \rightarrow 0$ ) pour chaque température s'écrit :

$$\bar{V}_a^\infty = V_a^* + \sum_{i=0}^n a_i \dots\dots\dots(V.6)$$

Le volume molaire partiel d'excès à dilution infinie de l'amine dans l'eau pour chaque température devient donc :

$$(\bar{V}_a^E)^\infty = \sum_{i=0}^n a_i \dots\dots\dots(V.7)$$

Les résultats calculés à partir des volumes molaires d'excès sont présentés dans le Tableau V.6 et comparés avec ceux obtenus expérimentalement par Dohnal et Rehak à 298.15 K [74] pour le système {N-méthylpipéridine-eau}. Ces derniers ont déterminé le volume molaire d'excès de la N-méthylpipéridine dans l'eau en mesurant les densités du système {N-méthylpipéridine-eau} pour de très faibles concentrations en amine.

Tableau V.6 : Volumes molaires partiels et volumes molaires partiels d'excès à dilution infinie de l'amine dans l'eau en fonction de la température pour les systèmes {N-méthylpipéridine – eau} et {2-méthylpipéridine – eau} et comparaison avec les données de la littérature.

<i>T</i> / K	$\bar{V}_a^\infty$	$(\bar{V}_a^E)^\infty$	$\bar{V}_a^\infty$	$(\bar{V}_a^E)^\infty$
	/ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>			
	ce travail		littérature [74]	
<b>N-méthylpipéridine</b>				
288.15	108.42	-12.20		
298.15	109.49	-12.82	109.2	-12.84
308.15	112.75	-10.63		
<b>2-méthylpipéridine</b>				
288.15	105.17	-11.97		
298.15	108.27	-10.4		
308.15	110.88	-9.18		
318.15	113.11	-8.23		

L'écart relatif entre nos données et celles mesurées par Dohnal et Rehak pour le système {N-méthylpipéridine - eau} sont de l'ordre de 0.3 % pour le volume molaire partiel à dilution infinie et de 0.1 % pour le volume molaire partiel d'excès à dilution infinie.

Les volumes molaires partiels à dilution infinie de la N-méthylpipéridine et de la 2-méthylpipéridine sont inférieurs à leurs volumes molaires  $V_a^*$ . Ce même phénomène a été

observé pour la pipéridine [76], les alcanolamines [78; 80] et les dérivés de la morpholine [77]. Une interprétation possible est que les molécules d'amines occupent partiellement les espaces libres créés par l'eau par le biais de liaisons hydrogènes intermoléculaires. Le volume molaire partiel à dilution infinie de l'amine de tous les systèmes étudiés augmente avec la température.

Afin d'étayer cette discussion sur les interactions présentes dans ces mélanges une autre donnée thermodynamique est nécessaire, l'enthalpie molaire d'excès. En effet, cette fonction d'excès est susceptible d'apporter une information qualitative et quantitative sur les interactions dans ces mélanges.

#### *V.1.c. Etude calorimétrique*

##### *( $\alpha$ ) Résultats :*

Les enthalpies molaires d'excès du système {N-méthylpipéridine - eau} ont été mesurées à une pression de 0.5 MPa, pour deux températures : 303.15 K et 333.15 K en fonction de la fraction molaire en amine  $x_a$ . Pour le système {2-méthylpipéridine - eau} une température d'étude supplémentaire a été ajoutée : 318.15 K.

D'après les résultats obtenus précédemment (partie V.1), le système {N-méthylpipéridine - eau} est totalement miscible à 303.15 K et partiellement miscible à 333.15 K ( $x_a \leq 0.01$  et  $x_a \geq 0.47$ ). Concernant le système {2-méthylpipéridine - eau}, les températures auxquelles l'étude a été réalisée sont inférieures à la *PCTI* (339 K) donc le système est totalement miscible sur toute la gamme de concentration.

L'équation de Redlich-Kister utilisée pour lisser nos données expérimentales à chaque température où le système est totalement miscible est de la même forme que celle utilisée pour les volumes molaires d'excès (équation V.2).

Les paramètres  $a_i$  de cette équation et les déviations standards (équation V.3) à chaque température sont données dans le Tableau V.7.

Tableau V.7 : Paramètres  $a_i$  de l'équation de Redlich-Kister, pour les systèmes {N-méthylpipéridine – eau} et {2-méthylpipéridine – eau} et déviations standards  $\sigma$ .

$T / \text{K}$	$a_0 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$a_1 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$a_2 / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma$
<b>N-méthylpipéridine</b>				
303.15	-7826.56	-4412.62	-4032.60	77.28
<b>2-méthylpipéridine</b>				
303.15	-10215.14	-3499.41	-1722.63	65.10
318.15	-9568.28	-3708.70		43.96
333.15	-8492.47	-3059.54	-617.59	19.77

Sur la Figure V.11, sont présentées les enthalpies molaires d'excès du système {N-méthylpipéridine - eau} à 303.15 K (a) et à 333.15 K (b) en fonction de la fraction molaire en amine  $x_a$ .

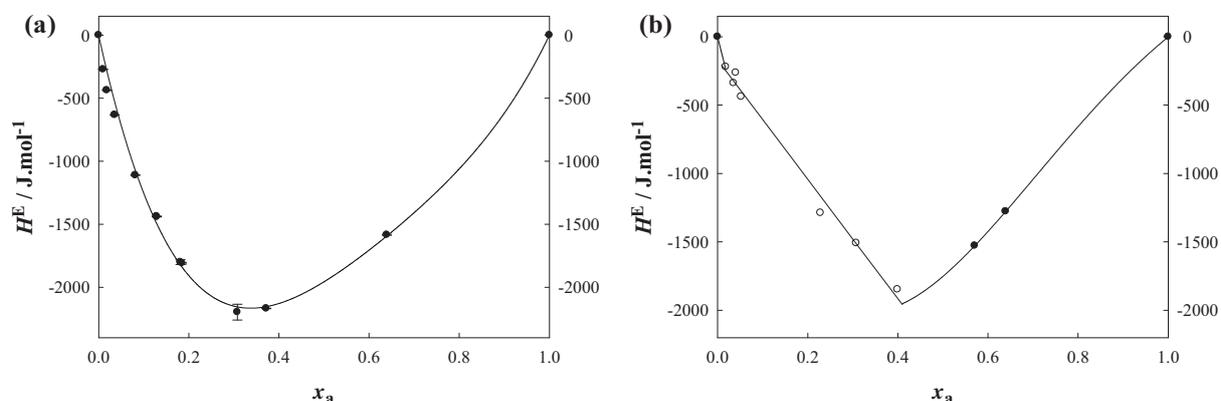


Figure V.11 : Enthalpies molaires d'excès du système {N-méthylpipéridine – eau} à 318.15 K (a) et 333.15 K (b) : ○,  $H^E$  dans le domaine démixé et ●,  $H^E$  dans le domaine totalement miscible.

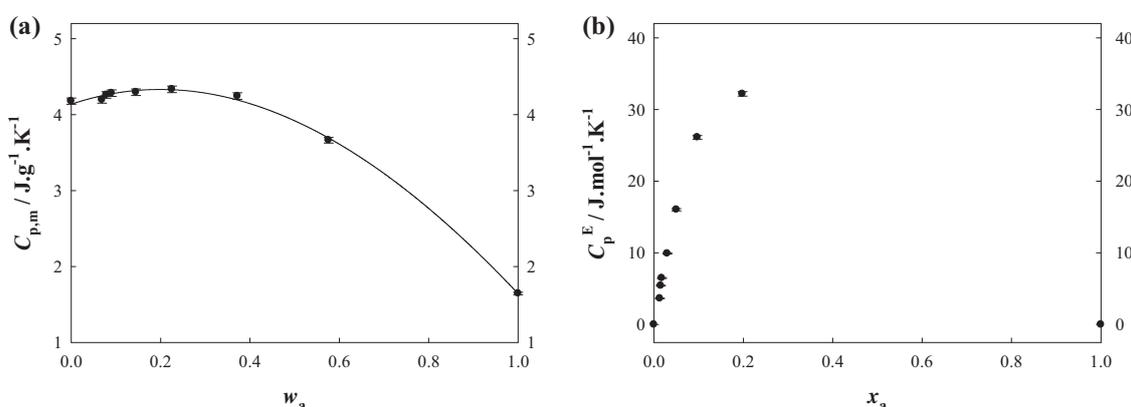
Le mélange pour chacune des températures est exothermique et la valeur du minimum à 303.15 K est de l'ordre de  $-2200 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour  $x_a = 0.34$ . Les résultats à 333.15 K, sont en accord avec les données d'équilibre liquide-liquide mesurées. En effet, les deux points d'intersection, entre la droite de données d'enthalpies molaires d'excès du domaine biphasique et les courbes d'enthalpies molaires d'excès dans le domaine monophasique redonnent les compositions déterminées avec le diagramme de phase à cette température (Figure V.1).

Les capacités calorifiques molaires d'excès à pression constante de ce système ont été mesurées afin de déterminer l'évolution des enthalpies molaires d'excès avec la température. Ces grandeurs ont été obtenues pour trois températures : 298.15 K, 303.15 K et 308.15 K à partir des mesures de capacités calorifiques volumiques.

Les capacités calorifiques molaires d'excès sont calculées avec la relation suivante :

$$C_p^E = \Delta_{\text{mix}} C_p = C_p - (x_a C_{p,a}^* + x_e C_{p,e}^*) \dots\dots\dots (V.8)$$

où  $C_p$  est la capacité calorifique molaire du mélange,  $C_{p,a}^*$  et  $C_{p,e}^*$  sont respectivement les capacités calorifiques molaires de l'amine et de l'eau pures. Sur la Figure V.12, sont représentées les capacités calorifiques massiques (a) en fonction de la fraction massique en amine ( $w_a$ ) et les capacités calorifiques molaires d'excès (b) en fonction des fractions molaires ( $x_a$ ), du système {N-méthylpipéridine – eau} à 308.15 K.



**Figure V.12 : Capacités calorifiques massiques (a) et capacités calorifiques molaires d'excès (b) à pression constante et à 308.15 K pour le système {N-méthylpipéridine – eau}.**

Les données mesurées à 298.15 K et 303.15 K, n'ont pas été représentées, car il n'a été observé aucune variation significative, à l'incertitude expérimentale près, pour les capacités calorifiques massiques et les capacités calorifiques molaires d'excès. Des difficultés ont été observées lors de la mesure de capacité calorifiques de solutions aqueuses d'amines avec des fractions molaires supérieures à 0.2. ( $w_a = 0.58$ ).

Les capacités calorifiques molaires d'excès étant positives, les enthalpies molaires d'excès doivent augmenter avec la température, ce qui est confirmé par l'évolution obtenues entre 303.15 K et 333.15 K.

Sur la Figure V.13, sont représentées les enthalpies molaires d'excès du système {2-méthylpipéridine - eau} en fonction de  $x_a$ , à 303.15, 318.15 et 333.15 K. Le mélange est exothermique, les minima sont situés à une fraction molaire  $x_a = 0.41$  pour chacune des températures. La valeur absolue de l'enthalpie molaire d'excès diminue quand la température augmente ( $-2637 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 303.15 K et  $-2192 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 333.15 K).

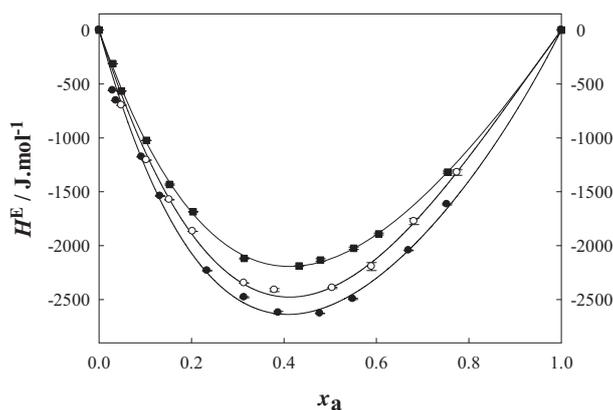


Figure V.13 : Enthalpies molaires d'excès du système {2-méthylpiperidine – eau} : ●, 303.15 K ; ○, 318.15 K et ■, 333.15 K.

Les enthalpies molaires d'excès de ces deux systèmes n'ont pas pu être comparées avec la littérature car aucune donnée de ce type n'a été trouvée.

(β) Discussion et calculs :

Les enthalpies molaires d'excès des systèmes {N-méthylpiperidine – eau} et {2-méthylpiperidine – eau} à 303.15 K sont comparées sur la Figure V.14. L'effet exothermique est plus important pour la 2-méthylpiperidine, traduisant ainsi une interaction en terme de liaisons hydrogènes plus forte pour ce composé. Pour la N-méthylpiperidine, le minimum se situe dans le domaine riche en eau.

Ces deux phénomènes sont cohérents avec ceux décrits lors de l'étude des volumes molaires d'excès. L'étude des volumes molaires d'excès et des enthalpies molaires d'excès de ces deux systèmes permet de dire que l'interaction entre l'eau et l'amine est plus importante avec la 2-méthylpiperidine. Ce constat est en accord avec la différence entre les *PCTI* de ces deux systèmes.

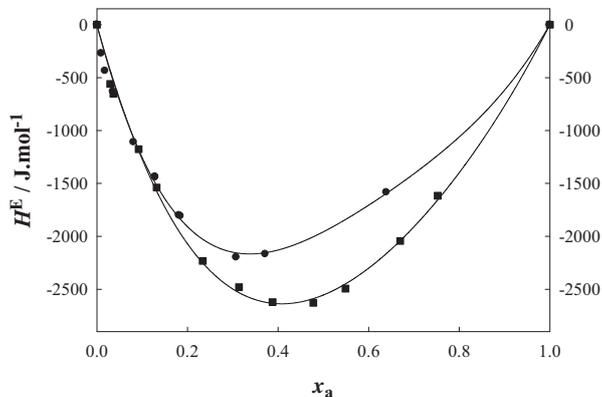


Figure V.14 : Comparaison des enthalpies molaires d'excès : ●, N-méthylpiperidine et ■, 2-méthylpiperidine à 303.15 K.

De la même manière que pour l'étude des volumes molaires d'excès, les enthalpies molaires partielles d'excès à dilution infinie de l'amine dans l'eau sont calculées pour la N-méthylpipéridine et la 2-méthylpipéridine à partir des coefficients de l'équation de Redlich-Kister.

L'enthalpie molaire de solvation (Dohnal et Rehak [74]) de l'amine représente l'énergie relative à la solvation d'une molécule d'amine initialement présente en phase gazeuse. Cette grandeur thermodynamique peut être déterminée à partir de l'enthalpie molaire partielle d'excès à dilution infinie de l'amine dans l'eau et de l'enthalpie molaire de vaporisation de l'amine :

$$\Delta_{\text{solv}} H_a = (\overline{H}_a^\infty)^E - \Delta_{\text{vap}} H_a \dots\dots\dots V.9$$

Les calculs d'enthalpies de vaporisation sont présentés dans l'appendice D.

Les résultats de ces différents calculs sont présentés dans le Tableau V.8.

Tableau V.8: Enthalpies molaires partielles d'excès à dilution infinie dans l'eau, enthalpies molaires de vaporisation et de solvation de la pipéridine, N-méthylpipéridine et 2-méthylpipéridine en fonction de la température.

Composé	T / K	$(\overline{H}_a^\infty)^E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}} H_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Pipéridine	298.15	-25.94 <sup>a</sup>	38.09	-64.03
N-méthylpipéridine	298.15	-30.08 <sup>b</sup>	35.8	-65.88
	303.15	-16.27	35.45	-51.72
2-méthylpipéridine	303.15	-15.44	40.26	-55.69
	318.15	-13.28	39.5	-52.78
	333.15	-12.17	38.71	-50.88

<sup>a</sup> [81], <sup>b</sup> [74]

Dans le Tableau V.8, ont été ajoutés les résultats obtenus par Dohnal *et col.* [74; 81], pour la pipéridine et la N-méthylpipéridine à 298.15 K, afin de déterminer l'influence de la présence du groupement (-méthyl) sur l'atome d'azote de la pipéridine. Une diminution de la grandeur  $(\overline{H}_a^\infty)^E$  ainsi que de l'enthalpie molaire de vaporisation est observée lors du passage de la pipéridine à la N-méthylpipéridine. Ce même phénomène a été observé par Touhara *et al.* [79] entre la 2-aminoéthanol et le dérivé méthylé correspondant et par Maham *et al.* [63; 82; 83] en particulier entre la diéthanolamine et la méthyl-diéthanolamine.

L'influence de la position (1 ou 2) du substituant (-méthyl) sur le cycle pipéridine est mis en évidence par nos résultats à 303.15 K. La position du groupement (-méthyl) n'a pas de réelle influence sur l'enthalpie molaire partielle d'excès à dilution infinie. Par contre, l'enthalpie de vaporisation de la N-méthylpipéridine est inférieure à celle de la 2-méthylpipéridine. Ce phénomène s'explique par les différences liées à l'établissement des liaisons hydrogènes entre les deux composés.

### *( $\gamma$ ) Modélisation*

Les différentes grandeurs thermodynamiques, mesurées au cours de ce travail pour des températures inférieures aux *PCTI* des deux systèmes {N-méthylpipéridine – eau} et {2-méthylpipéridine – eau}, sont utilisées pour optimiser les paramètres des modèles NRTL et UNIQUAC. Des données de pressions de vapeur mesurées de ces deux systèmes mesurées par des collaborateurs du projet ACACIA [84] sont ajoutées afin d'améliorer les performances du modèle. Pour le système {N-méthylpipéridine – eau}, le coefficient d'activité à dilution infinie de l'amine dans l'eau mesuré par Cabani *et al.* [85] est aussi pris en compte.

Les résultats des optimisations de chacun des systèmes sont donnés dans le Tableau V.9.

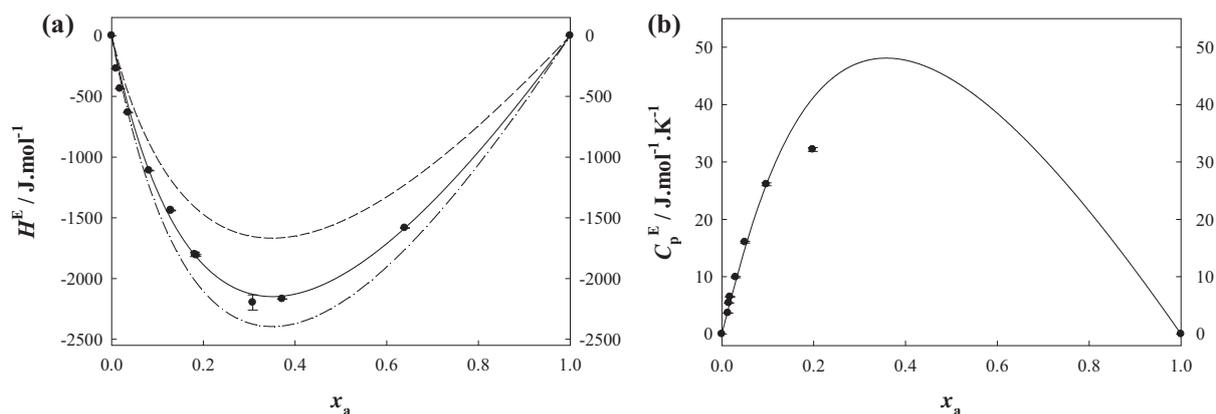
Tableau V.9 : Paramètres des modèles NRTL et UNIQUAC pour les systèmes {N-méthylpipéridine – eau} et {2-méthylpipéridine – eau}.

Modèle	Données expérimentales	Domaine de température / K	MER <sup>(c)</sup> / %	Paramètres		
				A <sub>12</sub> A <sub>21</sub>	B <sub>12</sub> B <sub>21</sub>	C <sub>12</sub> C <sub>21</sub>
<b>{N-méthylpipéridine (1) – eau (2)}</b>						
NRTL	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	303.15	8.3	-3691.45	20.4482	-0.0326
	$C_p^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	298.15; 303.15; 308.15	6.1	-1286.72	11.2221	-0.0031
	$p^{(a)} / \text{Pa}$	288.15 - 314.8	3.9			
	$\gamma_a^\infty^{(b)}$	298.15	$3\cdot 10^{-4}$			
UNIQUAC	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	303.15	8.0	-2839.07	16.6213	-0.0246
	$C_p^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	298.15; 303.15; 308.15	5.9	1663.22	-10.5734	0.0216
	$p^{(a)} / \text{Pa}$	288.15 - 314.8	9.0			
	$\gamma_a^\infty^{(b)}$	298.15	5.0			
<b>{2-méthylpipéridine (1) – eau (2)}</b>						
NRTL	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	303.15 et 333.15	4.2	-823.108	1.8937	-0.0007
	$p^{(a)} / \text{Pa}$	288.15 – 333.15	1.6	-2143.76	15.0287	-0.0147
UNIQUAC	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	303.15 et 333.15	3.5	-520.709	2.0326	-0.0001
	$p^{(a)} / \text{Pa}$	288.15 – 333.15	2.4	-1459.77	7.06	-0.0082

$$^{(a)} [84]; ^{(b)} [85]; ^{(c)} MER = \frac{100}{n} \sum_i^n \frac{|X_i^{\text{cal}} - X_i^{\text{exp}}|}{|X_i^{\text{exp}}|}.$$

Les performances des deux modèles sont comparables. Dans la suite, le modèle UNIQUAC sera utilisé pour la corrélation et la prédiction des données d'enthalpies molaires d'excès et de capacités calorifiques molaires d'excès. Le modèle NRTL sera appliqué à la corrélation et la prédiction des coefficients d'activité.

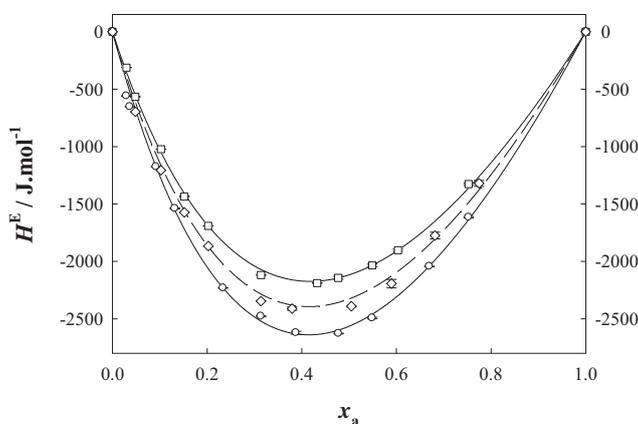
Sur la Figure V.15, sont présentées les corrélations des enthalpies molaires d'excès à 303.15 K (a) et des capacités calorifiques molaires d'excès à 308.15 K (b) obtenues avec le modèle UNIQUAC pour le système {N-méthylpipéridine – eau}. Sur la figure (a) sont ajoutées les extrapolations des enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et 313.15K calculées à partir de ce même modèle.



**Figure V.15 :** (a) corrélation des  $H^E$  du mélange {NMP – eau} à 303.15 K : ●, données expérimentales et — UNIQUAC ; — · — et – – extrapolation des  $H^E$  à 298.15 K et 313.15 K ; (b) corrélation des  $C_p^E$  à 308.15 K : ●, données expérimentales et — UNIQUAC.

Les données obtenues expérimentalement pour ces deux grandeurs thermodynamiques sont en accords avec les résultats du modèle. La donnée de  $C_p^E$  pour  $x_a \approx 0.2$  à  $T = 298.15$  K, 303.15 K et 308.15 K, n'ont pas été prises en compte dans le calcul de la moyenne des écarts relatifs pour les trois températures. Le fait qu'aucune évolution significative n'ait été observée avec la température pour les capacités calorifique molaire d'excès se traduit par une évolution linéaire de l'enthalpie molaire d'excès avec la température pour une composition donnée. Ce phénomène est illustré par la Figure V.15 (a) où une relation de proportionnalité est observée entre les écarts séparant les différentes courbes d'enthalpies molaires d'excès représentées.

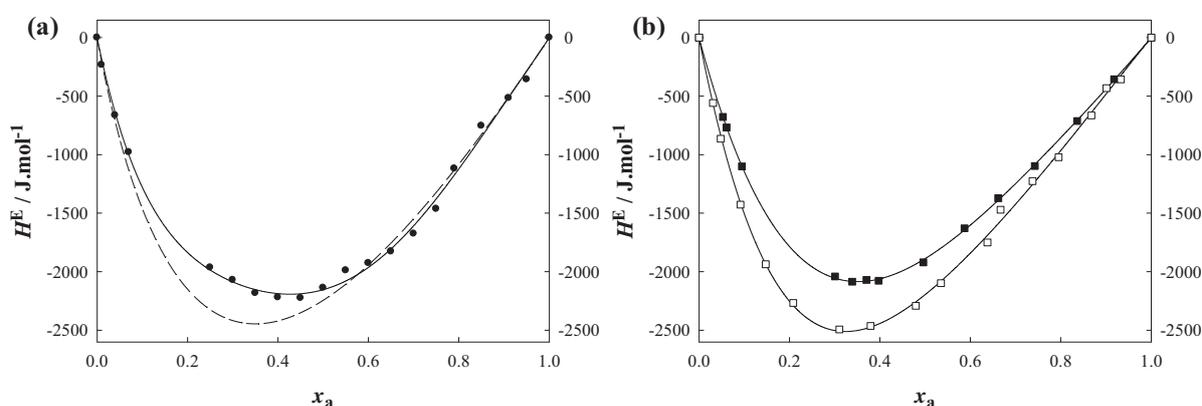
Les corrélations des enthalpies molaires d'excès à 303.15 K et 333.15 K pour le système {2-méthylpipéridine – eau} obtenues avec le modèle UNIQUAC sont représentées sur la Figure V.16. La prédiction des données obtenues à 318.15 K est également représentée sur cette figure avec les données expérimentales directement obtenues.



**Figure V.16 :** Corrélation des données expérimentales d'enthalpies molaires d'excès à 303.15 K et 333.15 K et interpolation à 318.15 K : — et ○ 303.15 K ; — et □ 333.15 K ; – – et ◇ 318.15 K.

La moyenne des écarts relatifs, entre les enthalpies molaires d'excès expérimentales et calculées avec le modèle UNIQUAC, pour l'interpolation des données d'enthalpies molaires d'excès à 318.15 K est de l'ordre de 3.4 %. Ce modèle est donc capable d'interpoler avec une précision suffisante, les enthalpies molaires d'excès. Contrairement au système précédent, l'évolution des enthalpies molaires d'excès avec la température n'est pas linéaire, correspondant à une évolution de la capacité calorifique molaire d'excès avec la température.

Les seules données d'enthalpies molaires d'excès en fonction de la concentration reportées dans la littérature pour le système {pipéridine - eau}, sont celles publiées par Kul *et al.* [86] en 2009. Ces mesures ont été réalisées à 297.15 K et à pression atmosphérique avec un calorimètre de solution. L'incertitude des résultats obtenus avec cette technique est de l'ordre de 10%. Afin de comparer ces résultats à ceux du système {N-méthylpipéridine - eau}, les données extrapolées avec le modèle UNIQUAC à 297.15 K, sont utilisées. Cette comparaison permet ainsi de juger de l'effet du substituant (-méthyl) sur l'atome d'azote du cycle pipéridine et est illustrée sur la Figure V.17 (a). En parallèle, sont présentés sur la Figure V.17 (b) les enthalpies molaires d'excès des systèmes {diéthanolamine - eau} et {méthyldiéthanolamine - eau} [63], afin de comparer l'influence de la présence du groupement (-méthyl) sur l'atome d'azote dans le cas d'une alcanolamine.



**Figure V.17 : Comparaison des enthalpies molaires d'excès des solutions aqueuses de : (a) ●, pipéridine [86] et N-méthylpipéridine. - - extrapolation avec le modèle UNIQUAC à 297.15 K ; (b) ■, diéthanolamine et □, N-méthyldiéthanolamine à 298.15 K [63].**

La présence du groupement (-méthyl) sur l'atome d'azote du cycle pipéridine provoque d'une part, une augmentation de l'effet exothermique et d'autre part un décalage du minimum vers le domaine riche en eau. Ces résultats sont cohérents avec ceux reportés par Maham *et al.* [63], Touhara *et al.* [79] et Mundhwa *et al.* [87] concernant l'étude de l'influence, sur les

enthalpies molaires d'excès, de la présence du substituant (-méthyl) sur l'atome d'azote pour différentes alcanolamines.

Dans le Tableau V.10, sont comparées les enthalpies molaires partielles d'excès à dilution infinie calculées avec le modèle UNIQUAC avec celles calculées précédemment à partir des coefficients de la corrélation de Redlich-Kister et des données de la littérature à 298.15 K [74; 88].

Tableau V.10 : Comparaison des enthalpies molaires partielles à dilution infinie dans l'eau de la N-méthylpipéridine et de la 2-méthylpipéridine.

Composé	T / K	$(\bar{H}_a^\infty)^E$		
		cal. <sup>(a)</sup> / kJ·mol <sup>-1</sup>	cal. <sup>(b)</sup> / kJ·mol <sup>-1</sup>	exp. / kJ·mol <sup>-1</sup>
N-méthylpipéridine	298.15	-20.55		-30.08 [74]
	303.15	-18.72	-16.27	
2-méthylpipéridine	298.15	-15.84		-27.14 [88]
	303.15	-15.35	-15.44	
	318.15	-13.94	-13.28	
	333.15	-12.59	-12.17	

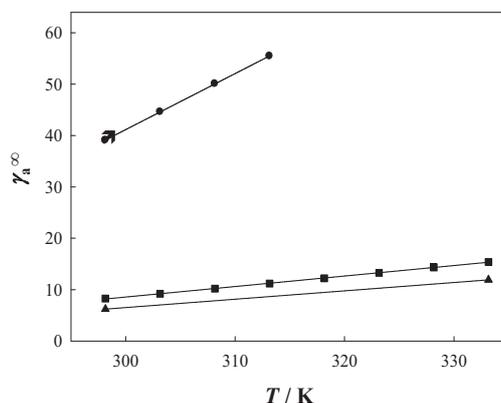
<sup>(a)</sup> UNIQUAC, <sup>(b)</sup> calculé à partir des coefficients des corrélations Redlich-Kister

Pour les deux composés étudiés, les valeurs des enthalpies molaires partielles à dilution infinie calculées à 298.15 K par le modèle sont relativement éloignées de celles de la littérature [74; 88]. Cependant (Tableau V.10), un bon accord est trouvé entre les données calculées par le modèle et celles déterminées à partir des coefficients de l'équation de Redlich-Kister.

#### V.1.d. Extrapolation de grandeurs thermodynamiques

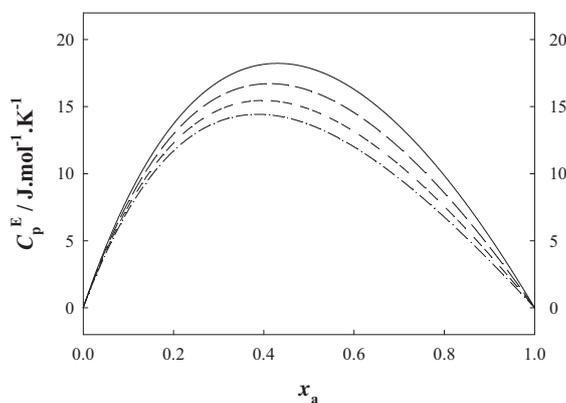
Les paramètres d'optimisation obtenus avec les deux modèles pour les systèmes {N-méthylpipéridine – eau} et {2-méthylpipéridine – eau} vont permettre de déterminer les tendances de grandeurs thermodynamiques. Le modèle NRTL sera s'appliqué à la détermination de toute grandeur directement liée aux coefficients d'activité, telles que les coefficients d'activités à dilution infinie et les pressions de vapeur. Le modèle UNIQUAC sera appliqué pour la détermination des grandeurs telles que l'enthalpie molaire à dilution infinie et les capacités calorifiques molaires d'excès.

Sur la Figure V.18 est comparée l'évolution des coefficients d'activité à dilution infinie dans l'eau avec la température de la pipéridine, de la 2-méthylpipéridine et de la N-méthylpipéridine. Pour la pipéridine, cette grandeur a été déterminée expérimentalement à 298.15 K par Cabani *et al.* [85] et à 333.15 K par Bernauer et Dohnal [89]. Pour les deux autres amines, cette grandeur a été interpolée à partir du modèle NRTL.



**Figure V.18 : Comparaison des coefficients d'activité à dilution infinie :  $\blacktriangle$ , pipéridine (expérimental) [85; 89] ;  $\blacksquare$ , 2-méthylpipéridine (calculé NRTL) ;  $\blacktriangleright$ , N-méthylpipéridine expérimental [85] et  $\bullet$ , N-méthylpipéridine calculé (NRTL).**

Sur la Figure V.19, sont représentées l'extrapolation par le modèle UNIQUAC des capacités calorifiques molaires d'excès en fonction de la fraction molaire en amine  $x_a$ , du système {2-méthylpipéridine – eau}.



**Figure V.19 : Prédiction par UNIQUAC des capacités calorifiques molaires d'excès du système {2-méthylpipéridine – eau} : —, 298.15 K ; - -, 308.15 K ; - · -, 318.15 K et · · ·, 328.15 K.**

Une diminution de la capacité calorifique molaire d'excès quand la température augmente est observée. Ce phénomène, implique une diminution de la variation des enthalpies molaires d'excès lorsque la température augmente, ce qui est constaté sur la Figure V.16.

Dans le

Tableau V.11, les capacités calorifiques molaires partielles à dilution infinie de la N-méthylpipéridine et de la 2-méthylpipéridine calculées avec le modèle UNIQUAC sont comparées avec les données expérimentales mesurées par Cabani *et al.* [90] à 298.15 K et 313.15 K.

Tableau V.11 : Comparaison des capacités calorifiques molaires partielles de la N-méthylpipéridine et de la 2-méthylpipéridine à dilution infinie dans l'eau, calculées et expérimentales à 298.15 K et 313.15 K.

Composé	T / K	$\overline{C}_{p,a}^{E,\infty}$ (a)	$C_{p,a}^*$	$\overline{C}_{p,a}^{\infty}$ (b)	$\overline{C}_{p,a}^{\infty}$ [90]
			/ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>		
NMP	298.15	389	158	547	506 (± 21)
	313.15	283	167	450	481 (± 46)
2MP	298.15	99	210 <sup>(c)</sup>	309	532 (± 12)
	313.15	93	211 <sup>(c)</sup>	305	511 (± 8)

(a) calculé avec le modèle UNIQUAC

(b)  $\overline{C}_{p,a}^{\infty} = C_{p,a}^* + \overline{C}_{p,a}^{E,\infty}$

(c) [91]

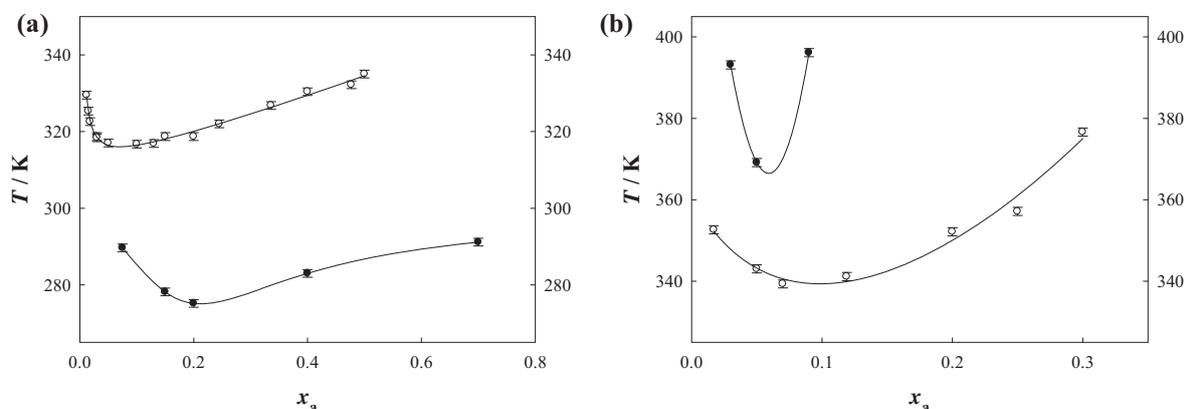
Les données calculées avec le modèle UNIQUAC pour la N-méthylpipéridine, sont en accord avec les données de la littérature. Cependant un écart relativement important est trouvé entre les données calculées et mesurées pour la 2-méthylpipéridine. Ce constat s'explique par le fait que l'optimisation des paramètres des modèles utilisés pour le système {2-méthylpipéridine – eau} a été réalisée sans donnée de capacité calorifique molaire d'excès. Les données extrapolées précédemment sur la Figure V.19, apportent seulement une information sur la tendance et un ordre de grandeur pour cette donnée thermodynamique.

V.1.e. *Enthalpies de dissolution du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses d'amines et limites de solubilité.*

### (α) Introduction

Pour déterminer les enthalpies de solution dans des solutions monophasiques, le premier paramètre à prendre en compte est la valeur de la *PCTI*. Celle-ci doit être supérieure à la 303.15 K, température minimum d'utilisation la technique calorimétrique. Pour les deux dérivés de la pipéridine, les valeurs de la *PCTI* sont supérieures à cette température. Le second paramètre, est l'influence du CO<sub>2</sub> dissous dans ces solutions aqueuses d'amines sur les températures de séparation de phases. Pour cela, les diagrammes de phases des systèmes

ternaires ont été déterminés pour des solutions saturées en CO<sub>2</sub> et sont présentés sur la Figure V.20. Les fractions molaires représentées sur ces figures ne tiennent pas compte de la quantité de CO<sub>2</sub> dissous.



**Figure V.20 : Diagrammes de phases des solutions aqueuses d'amine : ○, en absence et ●, en présence de CO<sub>2</sub> : (a), N-méthylpipéridine et (b), 2-méthylpipéridine.**

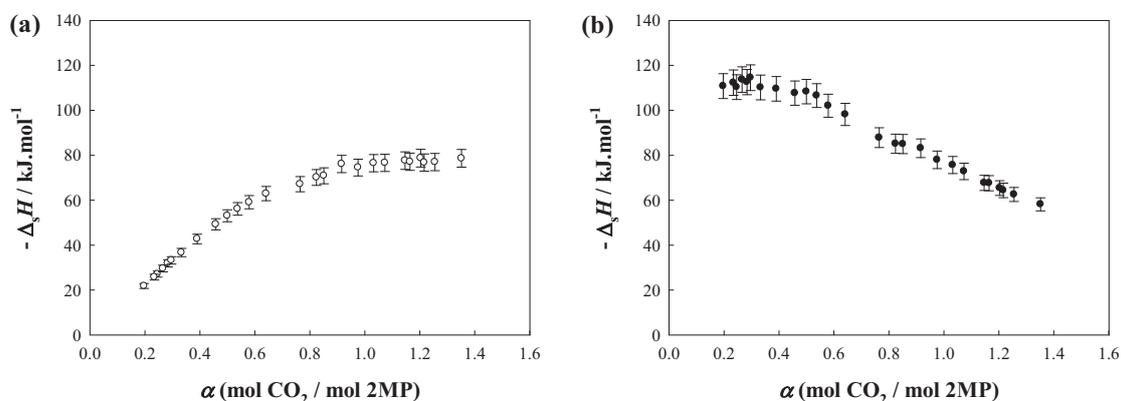
La présence de CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses de N-méthylpipéridine entraîne une importante diminution des températures de séparation de phases, de qui provoquerait une démixtion au niveau du procédé dans l'absorbeur. Cette amine ne peut donc pas être retenue pour le procédé. Pour le procédé, il est nécessaire que la séparation de phase ait lieu après l'absorption du CO<sub>2</sub> dans le décanteur et non dans l'absorbeur. Par contre, la 2-méthylpipéridine pourrait être une candidate potentielle. En effet, les températures de séparation de phases augmentent en présence de CO<sub>2</sub>. Le problème pour une application industrielle serait la largeur du domaine de miscibilité partiel, limitant ainsi la gamme de concentration des solutions aqueuses d'amines pouvant être utilisées.

Les enthalpies de solutions vont être étudiées uniquement pour le système {2-méthylpipéridine – eau – CO<sub>2</sub>}.

*(α) Enthalpies de dissolution du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses de 2-méthylpipéridine et limites de solubilité.*

Les enthalpies de dissolution du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses de 2-méthylpipéridine ( $w_a = 0.22, 0.3$  et  $0.4$ ) ont été mesurées à 308.15 K et 333.15 K sur un domaine de pression allant de 0.5 à 1.5 MPa. Les enthalpies de dissolution sont mesurées en fonction du taux de charge  $\alpha$  (mol de CO<sub>2</sub> / mol d'amine). L'ensemble des résultats obtenus est donné en annexe dans les tableaux A.5.1-6 et sont illustrés sur les figures A.5.1-6. A titre d'exemple, en Figure V.21, sont représentées les enthalpies de dissolution du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de 2-

méthylpipéridine ( $w_a = 0.22$ ) à 308.15 K et 1,0 MPa par mole d'amine (a) et par mole de CO<sub>2</sub> (b) en fonction du taux de charge  $\alpha$ .



**Figure V.21 : Enthalpies de dissolution du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de 2-méthylpipéridine ( $w_a = 0.22$ ) à 308.15 K et 1,0 MPa : (a), par mole d'amine et (b), par mole de CO<sub>2</sub>.**

Sur la Figure V.21 (a), où l'enthalpie de dissolution est calculée par mole d'amine, deux domaines sont observés correspondant respectivement, à la dissolution totale du CO<sub>2</sub> (solution insaturée) et à la dissolution partielle du CO<sub>2</sub> (solution saturée). L'intersection entre ces deux domaines correspond à la limite de solubilité du gaz dans la solution d'amine étudiée. Dès lors, les limites de solubilité de CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses d'amine sont déterminées graphiquement. L'incertitude sur les valeurs de solubilité  $s$  est de l'ordre de 7 %. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans le Tableau V.12.

Tableau V.12 : Valeurs expérimentales des solubilités  $s$ , du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses de 2-méthylpipéridine ( $w_a = 0.22, 0.3$  et  $0.4$ ) à 308.15 K et 333.15 K.

$p$ / MPa	$s$ / mol <sub>CO2</sub> / mol <sub>2MP</sub>	$p$ / MPa	$s$ / mol <sub>CO2</sub> / mol <sub>2MP</sub>	$p$ / MPa	$s$ / mol <sub>CO2</sub> / mol <sub>2MP</sub>
$T = 308.15$					
$w_a = 0.22$		$w_a = 0.3$		$w_a = 0.4$	
0.56	0.99	0.54	0.98	0.5	0.98
1.00	0.99	0.97	0.99	1.01	0.99
1.51	1.00	1.50	1.00	1.58	0.99
$T = 333.15$					
$w_a = 0.22$		$w_a = 0.3$		$w_a = 0.4$	
0.55	0.95	0.53	0.94	0.56	0.95
1.02	0.98	1.02	0.99	0.96	0.98

A 308.15 K et 333.15 K, les solubilités mesurées pour chacune des pressions et concentrations, sont proches de l'unité. Or pour les amines secondaires classiques, une limite

de solubilité de l'ordre de 0.5 est attendue au vu de la stœchiométrie de la réaction. En effet, les amines secondaires peuvent former des carbamates avec le CO<sub>2</sub> selon la réaction :



Si la formation du carbamate est la seule réaction entre le CO<sub>2</sub> et l'amine, alors l'absorption chimique est limitée à un taux de charge  $\alpha$  de 0.5 par la stœchiométrie de la réaction (V.10). Mais, pour toutes les amines, une certaine quantité de carbamate s'hydrolyse selon la réaction :



La quantité d'amine restituée peut réagir avec le CO<sub>2</sub> et conduire ainsi à des taux de charge supérieurs à 0.5.

La 2-méthylpipéridine est une amine secondaire qui est liée d'une part à un atome de carbone secondaire et d'autre part à un atome de carbone tertiaire. Cette amine au vue de sa structure est considérée comme stériquement encombrée d'après Satori et Savage [92]. Chakraborty *et al.* [93], ont démontré que l'introduction d'un substituant sur le carbone en  $\alpha$  de l'amine, pouvait entraîner une instabilité du carbamate. La réaction de dissolution du CO<sub>2</sub>, devient alors analogue à celle des amines tertiaires :



En considérant la stœchiométrie de cette réaction, l'absorption chimique de CO<sub>2</sub> est limitée à un taux de charge de 1.0. Ce phénomène a été observé par Arcis *et al.* [6], dans le cas de solutions aqueuses de 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP) qui est une amine primaire encombrée, le carbone en  $\alpha$  de l'amine étant substitué par deux groupements (-méthyl) et un groupement CH<sub>2</sub>OH.

Au regard des limites de solubilités déterminées au cours de ce travail dans le cas des solutions aqueuses de 2-méthylpipéridine ( $s \approx 1$ ), il peut être supposé que le carbamate est instable et que la réaction est analogue à celle des amines tertiaires.

Les solubilités augmentent légèrement avec la pression. Cependant même si cette dépendance est systématique, elle demeure dans les limites de l'incertitude expérimentale ( $\delta s = 0.07 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{2\text{MP}}$ ). Une faible diminution avec la température est également observée. Par contre, aucune évolution significative de la solubilité avec la concentration n'est observée.

Sur la Figure V.21 (b), où est représentée l'enthalpie de dissolution par mole de CO<sub>2</sub> en fonction du taux de charge, un plateau est observé pour les faibles taux de charge ( $\alpha < 0.4$ ). L'enthalpie aux faibles taux de charge ( $\Delta_s H^{\text{moy}}$ ) correspond à une moyenne des enthalpies de solution par mole de CO<sub>2</sub> calculée dans ce domaine. Les valeurs des enthalpies aux faibles taux de charge pour chacune des températures, pressions et solutions étudiées sont regroupées dans le Tableau V.13.

Tableau V.13 : Enthalpies de dissolution aux faibles taux de charge du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses de 2-méthylpipéridine ( $w_a = 0.22, 0.3$  et  $0.4$ ) à 308.15 K et 333.15 K.

$p$ / MPa	$\Delta_s H^{\text{moy}}$ / kJ·mol <sup>-1</sup> de CO <sub>2</sub>	$\delta\Delta_s H^{\text{moy}}$	$p$ / MPa	$\Delta_s H^{\text{moy}}$ / kJ·mol <sup>-1</sup> de CO <sub>2</sub>	$\delta\Delta_s H^{\text{moy}}$	$p$ / MPa	$\Delta_s H^{\text{moy}}$ / kJ·mol <sup>-1</sup> de CO <sub>2</sub>	$\delta\Delta_s H^{\text{moy}}$
$T = 308.15 \text{ K}$								
$w_a = 0.22$			$w_a = 0.3$			$w_a = 0.4$		
0.56	115	6	0.54	116	6	0.50	106	5
1.00	112	6	0.97	110	5	1.01	103	5
1.51	110	5	1.50	106	5	1.58	102	5
$T = 333.15 \text{ K}$								
$w_a = 0.22$			$w_a = 0.3$			$w_a = 0.4$		
0.55	113	6	0.53	108	5	0.56	101	5
1.02	110	6	1.02	102	5	0.96	100	5

Une faible diminution, de l'ordre de l'incertitude expérimentale, de l'effet exothermique avec la pression est observée. Cette diminution est du même ordre de grandeur que la variation des enthalpies résiduelles de CO<sub>2</sub> dans la phase aqueuse ( $\Delta H_{\text{res}}^\infty$ ) et dans la phase vapeur ( $\Delta H_{\text{res}}^*$ ) [6; 32; 65]. La diminution de l'effet exothermique avec la température est de l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale exceptée pour la solution de composition  $w_a = 0.3$  où la diminution est de l'ordre de 8 kJ·mol<sup>-1</sup>. Une diminution de l'effet exothermique est également observée avec la composition en amine.

#### ( $\gamma$ ) Modélisation du système {2-méthylpipéridine – eau – CO<sub>2</sub>}

L'objectif du modèle thermodynamique  $\gamma$ - $\phi$  (chapitre III.2) appliqué à l'étude de ce système est de prédire les données d'enthalpies de dissolution. Les paramètres d'interactions  $\beta_{i,j}^0$  et  $\beta_{i,j}^1$  de ce modèle sont initialement ajustés sur des données de solubilité. 34 données d'équilibre liquide-vapeur ( $m_i, T_i, p_i$  et  $\alpha_i$ ) du système {2-méthylpipéridine – eau – CO<sub>2</sub>} ont été mesurées par des collaborateurs du projet [84]. Ces données ont été obtenues pour une

solution aqueuse de 2-méthylpipéridine de concentration 2.5 M, à deux températures : 313.15 K et 353.15 K pour des pressions allant jusqu'à 0.2 MPa.

Le modèle utilisé nécessite la connaissance des constantes d'équilibre des réactions mises en jeu au cours de la dissolution. Pour, la 2-méthylpipéridine, aucune corrélation, en fonction de la température, des constantes d'équilibre de protonation de l'amine ( $K_A$ ) et de formation du carbamate ( $K_D$ ) n'a pu être trouvée dans la littérature. L'évolution de la constante de protonation de la 2-méthylpipéridine en fonction de la température a été déterminée expérimentalement au laboratoire au moyen d'une technique calorimétrique [94]. Les paramètres de corrélation de la constante de formation du carbamate, ( $q_1, q_2, q_3, q_4$ ) de l'équation (III.33), ont été ajustés au même titre que les paramètres d'interactions ( $\beta_{i,j}^0$  et  $\beta_{i,j}^1$ ) dans l'étape d'optimisation du modèle thermodynamique.

Les paramètres de corrélation  $q_1, q_2, q_3$  et  $q_4$  des constantes des équilibres pris en compte et optimisés sont indiqués dans le Tableau V.14.

Tableau V.14 : Paramètres de corrélation des constantes d'équilibre  $K_N$  en fonction de la température.

$N$	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$q_4$	référence
A	-6846.00	0	0	-1.4952	
B	-12092.1	-36.7816	0	235.482	[95]
C	-12431.7	-35.4819	0	220.067	
D	2670.79	0	0	-29.5565	

Les paramètres d'interactions  $\beta_{i,j}^0$  et  $\beta_{i,j}^1$  obtenus pour la corrélation des données d'équilibre liquide-vapeur sont donnés dans le Tableau V.15.

Tableau V.15 : Paramètres d'interaction de l'équation de Pitzer pour le système {2-méthylpipéridine – eau – CO<sub>2</sub>}.

Type d'interaction	$\beta_{i,j}^0$	$\beta_{i,j}^1$
cation – anion	-0.00708	0.02613
ion – molécule	0.03567	0.12203
molécule – molécule	$-0.08314 + 25.9283/T$	0
CO <sub>2</sub> – 2MP	$-0.08343 + 25.8736/T$	0

Les paramètres d'interaction obtenus sont utilisés dans un premier temps pour déterminer la spéciation en fonction du taux charge. Les résultats de spéciation sont donnés pour le système {2-méthylpipéridine – eau – CO<sub>2</sub>} à 308.15 K et  $w_a=0.3$  sur la Figure V.22. L'évolution du pH en fonction du taux de charge est aussi reportée sur la Figure V.22.

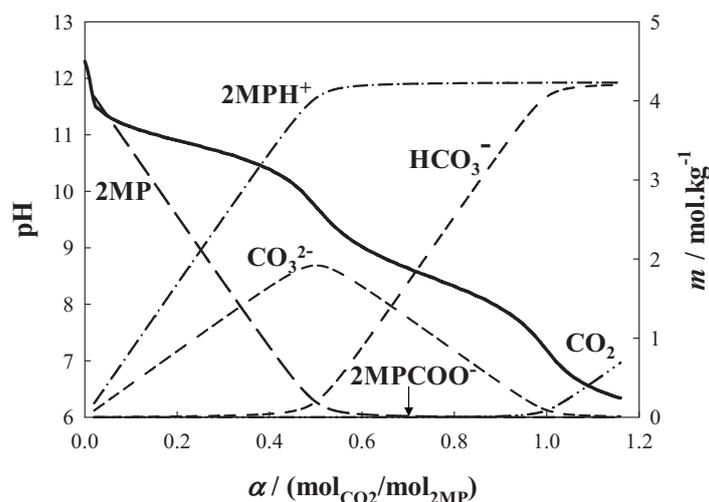


Figure V.22 : Spéciation pour le système {2MP – eau – CO<sub>2</sub>}  $w_a = 0.3$  et  $T = 308.15$  K ; —, pH.

L'absence de carbamate est observée lors du calcul de la spéciation par le modèle. Ce résultat correspondrait à l'instabilité du carbamate liée au fait que la 2-méthylpipéridine soit une amine stériquement encombrée. Ce constat est en accord avec les données de la littérature reportées par Robinson *et al.* [96]. Ces derniers ont étudié la spéciation du système {2-méthylpipéridine – eau – CO<sub>2</sub>} par spectroscopie infrarouge pour des taux de charges donnés et ont observés l'absence de formation de carbamates. Des résultats de spéciations similaires, obtenues à partir d'un modèle thermodynamique, ont été observés par Dash *et al.* [97] pour le système {AMP – eau – CO<sub>2</sub>}. L'hypothèse selon laquelle la limite de solubilité proche de 1 à 308.15 K et pour des pressions comprises entre 0.5 et 1.5 MPa, est due à l'instabilité des carbamates, est ainsi confirmée.

La présence de carbonates dans la solution est principalement due au pH élevé de la solution. En effet, pour un taux de charge compris entre 0 et 0.5, le pH de la solution est supérieur au pKa du couple HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (10.3 à 308.15 K), impliquant ainsi la prédominance des carbonates dans ce domaine. Ce phénomène a aussi été observé par Dash *et al.* avec l'AMP [97]. L'évolution de la spéciation des autres espèces présentes (2MP, 2MPH<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), correspond de manière générale à celle déterminée lors de l'étude des alcanolamines [32; 33; 98].

Les pressions totales du système en fonction du taux de charge prédites par le modèle sont comparées à nos données expérimentales à 308.15 K et 333.15 K sur la Figure V.23.

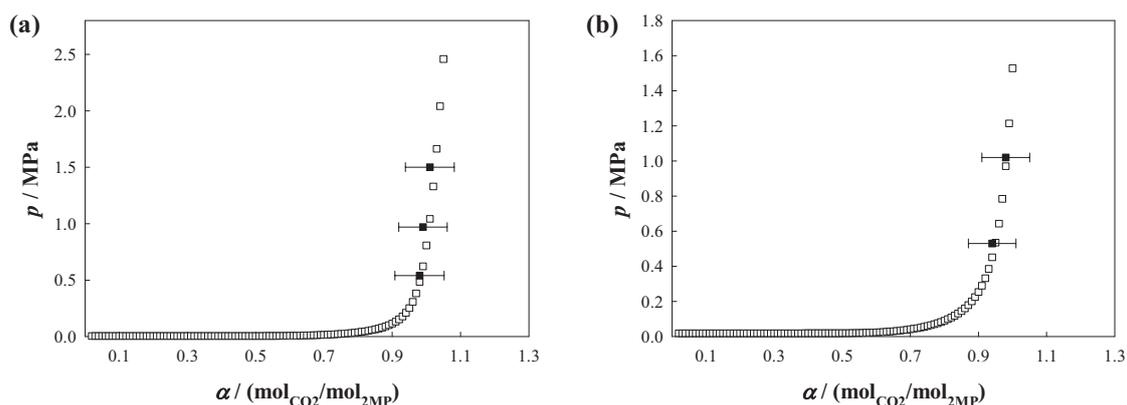


Figure V.23 : Equilibres liquide-vapeur du système {2MP – eau – CO<sub>2</sub>} avec  $w_a = 0.3$  ; (a), 308.15 K et (b), 333.15 K ; ■, données expérimentales ; □, données calculées.

Il est observé que les données calculées sont légèrement sous-estimées aux forts taux de charge ( $\alpha \approx 1$ ) notamment à 308.15 K.

Les enthalpies de solution mesurées et prédites par le modèle sont comparées sur la Figure V.24 à 308.15 K et sur la Figure V.25 à 333.15 K pour une solution aqueuse de 2-méthylpipéridine ( $w_a = 0.3$ ).

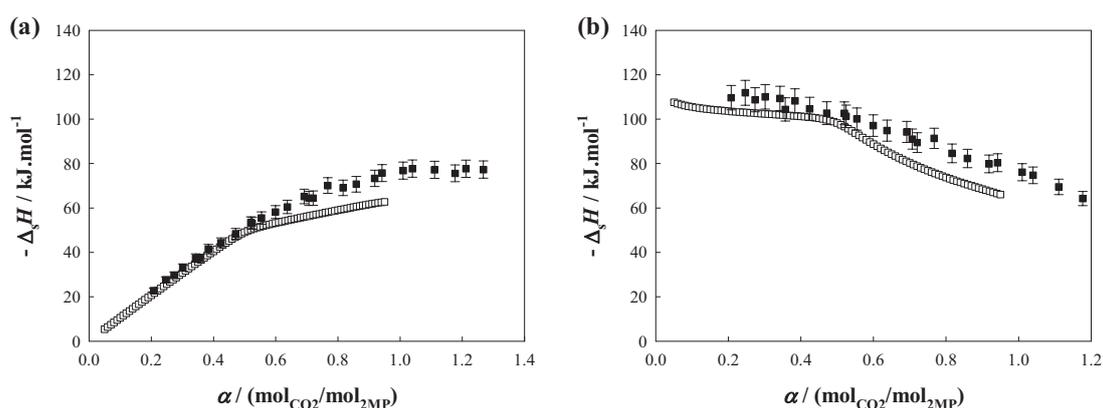


Figure V.24 : Enthalpie de dissolution du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de 2-méthylpipéridine,  $w_a = 0.3$  et  $T = 308.15$  K : (a), calculée par mole d'amine et (b), calculée par mole de CO<sub>2</sub> ; ■, données expérimentales et □, données prédites par le modèle.

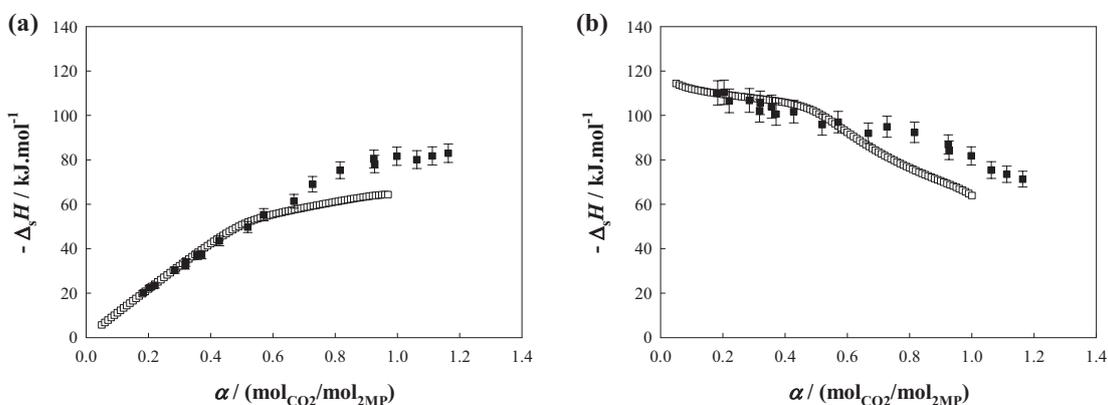
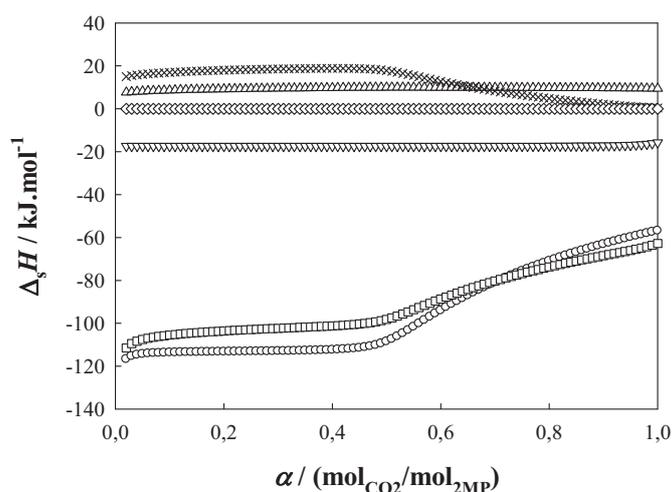


Figure V.25 : Enthalpie de dissolution du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de 2-méthylpipéridine,  $w_a = 0.3$  et  $T = 333.15$  K : (a), calculée par mole d'amines et (b), calculée par mole de CO<sub>2</sub> ; ■, données expérimentales et □, données prédites par le modèle.

Un bon accord, entre les données prédites et mesurées pour un taux de charge  $\alpha$  inférieur à 0.6 est observé. La moyenne des erreurs relatives entre les données calculées et prédites dans ce domaine ( $\alpha \leq 0.6$ ) est de l'ordre de 5.7 % à 308.15 K et de 3 % à 333.15 K.

Afin de mettre en évidence les différentes contributions enthalpiques impliquées dans l'enthalpie de dissolutions du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de 2-méthylpipéridine, la Figure V.26 présente les enthalpies par moles de CO<sub>2</sub>, liées à chacun des équilibres chimiques (A à D) et physiques (G).



**Figure V.26 : Contribution des différents équilibres chimiques (A à D) et physiques (G) à l'enthalpie de dissolution du CO<sub>2</sub> ( $\Delta_s H$ ) pour  $w_a = 0.3$  et  $T = 308.15$  K :  $\square$ ,  $\Delta_s H$  ;  $\circ$ ,  $\Delta H_A$  ;  $\Delta$ ,  $\Delta H_B$  ;  $\times$ ,  $\Delta H_C$  ;  $\{$ ,  $\Delta H_D$  et  $J$ ,  $\Delta H_G$ .**

Les enthalpies liées aux équilibres B (formation de l'hydrogénocarbonate), D (formation du carbamate) et G (équilibre liquide-vapeur du CO<sub>2</sub>) sont constantes pour les taux de charge jusqu'à 1. Du fait de l'instabilité des carbamates dans le système, la contribution enthalpique de cet équilibre est nulle. Seules les enthalpies liées à l'équilibre de dissociation de l'amine (A) et à la formation de carbonates (C) varient en fonction du taux de charge. Il est constaté, que l'enthalpie de dissolution du CO<sub>2</sub> dépend majoritairement de l'équilibre de dissociation de la 2-méthylpipéridine. Ce phénomène a précédemment été reporté par Arcis *et al.* [32; 33] lors de la modélisation de la dissolution du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses d'alcanolamines. Cependant, pour la 2-méthylpipéridine, l'effet est encore plus important que pour les alcanolamines classiques : la valeur absolue de l'enthalpie de protonation est supérieure à l'enthalpie de dissolution totale.

## V.2. Amines synthétisées dans le projet ACACIA

Les structures chimiques des amines étudiées dans le cadre du projet ACACIA ne sont pas révélées car il s'agit d'amines faisant l'objet d'un accord de confidentialité. Il s'agit de multiamines tertiaires de haut poids moléculaire. Le nombre de fonctions amines de chacune des molécules est donné dans le Tableau V.16. Seule l'amine A est commerciale, cependant aucune donnée de littérature en rapport avec cette étude n'a été rapportée.

Tableau V.16 : Caractéristiques des amines synthétisées.

Nom	Nombre de fonctions amines	Fournisseur
amine A	3	Aldrich (pureté > 99 %)
amine B	2	LMOPS (pureté > 95 %)
amine D	2	LMOPS (pureté > 95 %)
amine E	2	LMOPS (pureté > 95 %)
amine F	4	LMOPS (pureté > 95 %)

### V.2.a. Limites de solubilité à 298.15 K

Les solubilités sont exprimées soit en pourcentage massique  $w_a$  soit en fraction molaire  $x_a$  en amine. La limite de solubilité a été déterminée visuellement par dissolution de quantités croissantes d'amine dans un volume de 100 mL d'eau. Les domaines de solubilité dans l'eau des différentes amines étudiées à 298.15 K sont reportés dans le Tableau V.17.

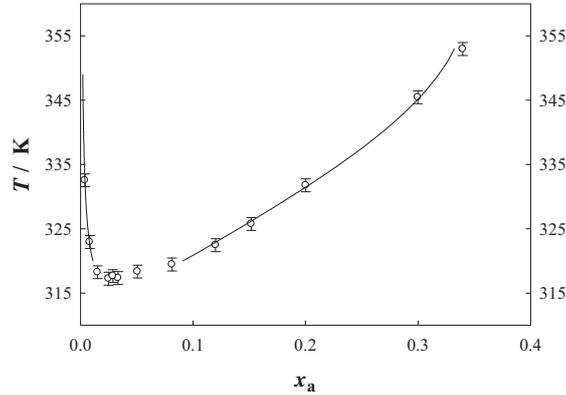
Tableau V.17 : Domaines de miscibilité en solution aqueuse des amines étudiées.

Composé	Domaine de solubilité dans l'eau à 298.15 K
amine A	toute la gamme de concentration
amine B	$x_a > 0.04 / w_a > 0.31$
amine D	$x_a < 0.06 / w_a < 0.5$
amine E	$x_a < 0.04 / w_a < 0.41$
amine F	$x_a < 0.02 / w_a < 0.39$

La faible solubilité dans l'eau des amines D, E et F limite le domaine d'étude de leurs propriétés thermodynamiques.

V.2.b. *Equilibres liquide-liquide*

Les équilibres liquide-liquide des systèmes {amine A – eau} et {amine B – eau} ont été déterminés par la technique calorimétrique. Le diagramme de phase ( $T, x_a$ ) du système {amine A – eau}, corrélé par le modèle NRTL, est représenté sur la Figure V.27.



**Figure V.27 : Diagramme de phases du système {amine A – eau} :  $\circ$ , données expérimentales et —, corrélation NRTL.**

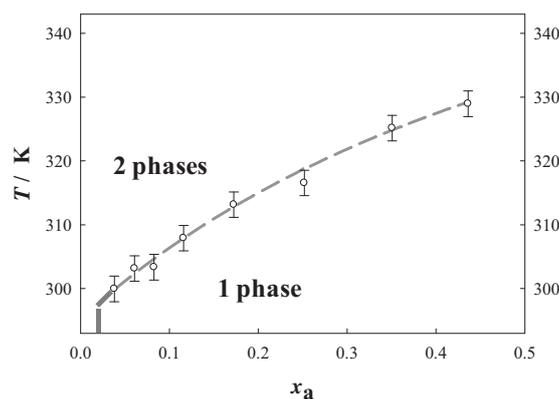
La valeur de la  $PCTI$  est 317 K, pour une fraction molaire en amine  $x_a$  de l'ordre de 0.03 ( $\pm 0.01$ ) soit 31% en masse. Les données d'équilibre liquide-liquide ont été corrélées par les modèles NRTL et UNIQUAC. Les paramètres d'optimisation et les moyennes des écarts relatifs (MER) sont donnés dans le Tableau V.18.

Tableau V.18 : Paramètres du modèle NRTL pour la corrélation des ELL des systèmes {amine A (1) – eau (2)}.

Domaine de température / K	MER (%)	Paramètres		
		$A_{12}$ $A_{21}$	$B_{12}$ $B_{21}$	$C_{12}$ $C_{21}$
320 – 353	1.0	-45672.676	251.0822	-0.3511
		36882.527	-201.6285	0.2988

$$MER = \frac{100}{2n} \cdot \sum_i^n \left( \frac{|x_{i,1}^{1,cal} - x_{i,1}^{1,exp}|}{x_{i,1}^{1,exp}} + \frac{|x_{i,1}^{2,cal} - x_{i,1}^{2,exp}|}{x_{i,1}^{2,exp}} \right)$$

Le diagramme de phases ( $T, x_a$ ) du système {amine B – eau} est illustré sur la Figure V.28.



**Figure V.28 : Diagramme de phases du système {amine B – eau} :  $\circ$ , données expérimentales ; – –, courbe de tendance ; —, délimitation du domaine de miscibilité.**

Pour ce système, il est difficile de déterminer la *PCTI* car l'amine n'est plus soluble dans l'eau aux faibles concentrations (solutions troubles pour  $x_a < 0.04$ ). La *PCTI* peut être estimée à une valeur inférieure à 300 K pour  $x_a < 0.04$ . Les équilibres de phases de ce système n'ont donc pas été corrélés par un modèle thermodynamique.

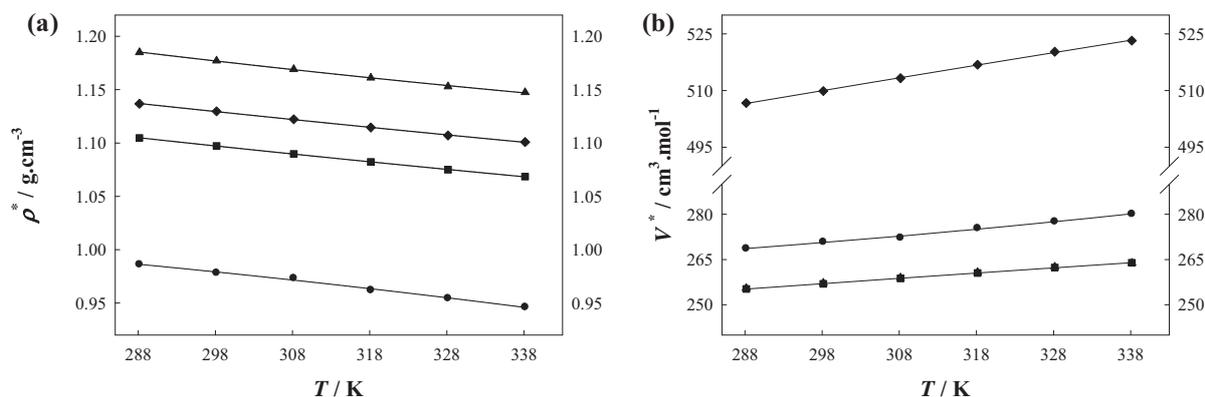
Pour les amines D, E et F, il est difficile de déterminer un diagramme de phases complet à cause de leur faible solubilité dans l'eau à température ambiante. Les températures de séparation de phases ont seulement été déterminées dans le domaine de miscibilité totale à 298.15 K. Ces résultats sont présentés dans l'annexe 1. Dans le tableau suivant sont données les valeurs des *PCTI* estimées à partir des mesures d'équilibres liquide-liquide réalisées pour ces composés.

Tableau V.19 : *PCTI* estimées des systèmes {amine – eau} avec amine = D, E et F

Système	<i>PCTI</i> / K	$w_{a, PCTI}$
{D – eau}	314	0.2 ( $\pm 0.02$ )
{E – eau}	< 302	< 0.1
{F – eau}	330	0.3 ( $\pm 0.02$ )

### V.2.c. Masses volumiques des amines pures et de leurs solutions aqueuses

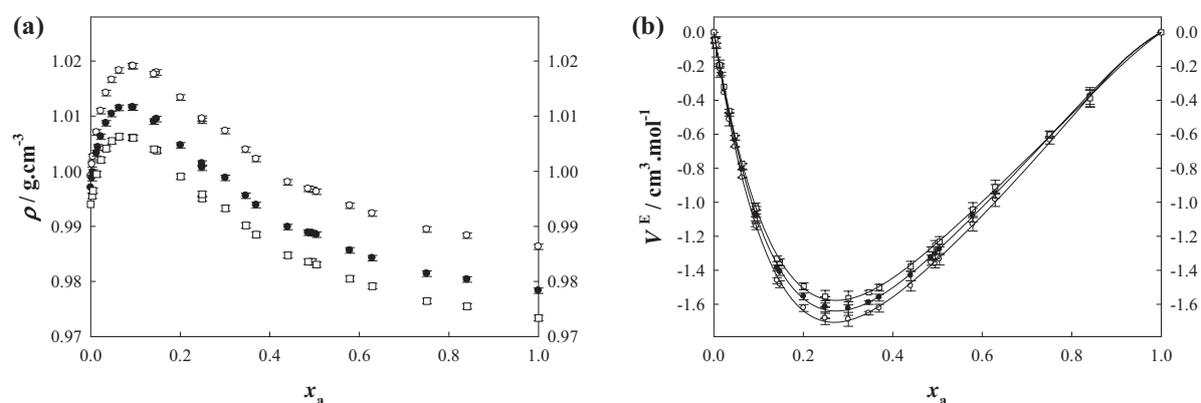
Les masses volumiques des composés purs A, D, E et F ont été déterminées à pression atmosphérique sur un domaine de température allant de 288.15 K à 338.15 K. En raison de la trop faible valeur de *PCTI* de l'amine B, la masse volumique du composé pur a seulement été déterminée à 298.15 K. Les volumes molaires des amines A, D, E et F ont été déterminés à partir des mesures de densités. Ces deux propriétés sont représentées en fonction de la température sur la Figure V.29.



**Figure V.29 : Masses volumiques (a) et volumes molaires (b) des amines pures en fonction de la température : ●, A ; ■, D ; ▲, E et ◆, F.**

Les différentes amines étudiées dans le cadre de ce projet ont de fortes masses moléculaires, impliquant des volumes molaires importants, notamment pour l'amine F. Les amines D et E ont des structures très proches : la molécule E ne diffère de la D que par un atome de chlore à la place d'un groupement (-méthyl). Pour ces deux amines, le rapport des masses molaires est égal au rapport des densités. Cela implique donc que les volumes molaires calculés pour ces deux amines sont égaux.

Les masses volumiques des solutions aqueuses d'amine A sont mesurées pour des températures inférieures à la *PCTI* (317 K) : 288.15 K, 298.15 K et 308.15 K. Les volumes d'excès ont été déterminés à partir des mesures de densités. Ces résultats sont présentés sur la Figure V.30.



**Figure V.30 : Masses volumiques (a) et volumes molaires d'excès (b) du système {amine A – eau} : ○, 288.15 K ; ●, 298.15 K et □, 308.15 K.**

Les masses volumiques des solutions aqueuses d'amine A présentent un comportement particulier. Un maximum est observé à  $x_a = 0.1$  à 288.15 K. la fraction molaire correspondant

à ce maximum diminue lorsque la température augmente. Son amplitude décroît avec la température. Un comportement similaire a été observé par Maham *et al.* [99], lors de l'étude des masses volumiques des solutions aqueuses de monoéthanolamine.

Les volumes molaires d'excès aux différentes températures ont été calculés à partir des densités corrélées par une équation cubique dans le domaine où  $x_a > 0.1$ . Une incertitude de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-4} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  est déterminée sur la mesure des masses volumiques par cette méthode. Les volumes d'excès sont corrélés à partir de l'équation Redlich-Kister utilisée précédemment. Les paramètres de l'équation et sa déviation standard sont donnés pour chaque température dans le Tableau V.20.

Tableau V.20 : Paramètres  $a_i$  et déviations standards  $\sigma$  de l'équation de Redlich-Kister, pour le système {amine A – eau}.

$T / \text{K}$	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$\sigma$
288.15	-5.3417	-4.8826	-3.7095	-2.9257	0.01
298.15	-5.1325	-4.8394	-3.4536	-2.3634	0.01
308.15	-4.9463	-4.5915	-3.5095	-2.0641	0.01

Les volumes molaires à dilution infinie et les volumes molaires d'excès à dilution infinie sont calculés à partir de la somme des coefficients  $a_i$  de la corrélation de Redlich-Kister. Ces résultats sont présentés dans le Tableau V.21.

Tableau V.21 : Volumes molaires partiels et d'excès à dilution infinie de l'amine A dans l'eau.

$T / \text{K}$	$\bar{V}_a^\infty$	$(\bar{V}_a^E)^\infty$
	/ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	
288.15	252.23	-16.86
298.15	255.49	-15.79
308.15	257.55	-15.11

Pour les amines B, D, E et F les masses volumiques des solutions sont aussi mesurées pour des températures inférieures à la *PCTI* et pour des compositions pour lesquelles l'amine est totalement soluble dans l'eau à température ambiante. Les résultats sont donnés en annexe 2.

#### V.2.d. Capacités calorifiques à pression constante

La méthode calorimétrique utilisée afin de caractériser les équilibres liquide-liquide a permis dans le même temps de déterminer les capacités calorifiques des systèmes {amine A –

eau} et {amine B – eau}. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure V.31 et la Figure V.32.

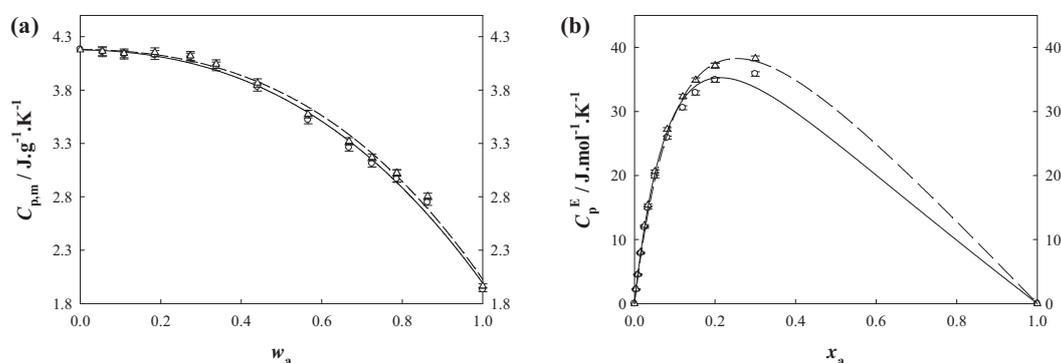


Figure V.31 : (a), capacités calorifiques massiques spécifiques :  $\circ$ , 298.15 K et  $\Delta$ , 308.15 K ; — et — —, courbes de tendance ; (b) capacités calorifiques molaires d'excès à pression constante :  $\circ$ , 298.15 K et  $\Delta$ , 308.15 K — et — —, corrélations UNIQUAC du système {amine A – eau}.

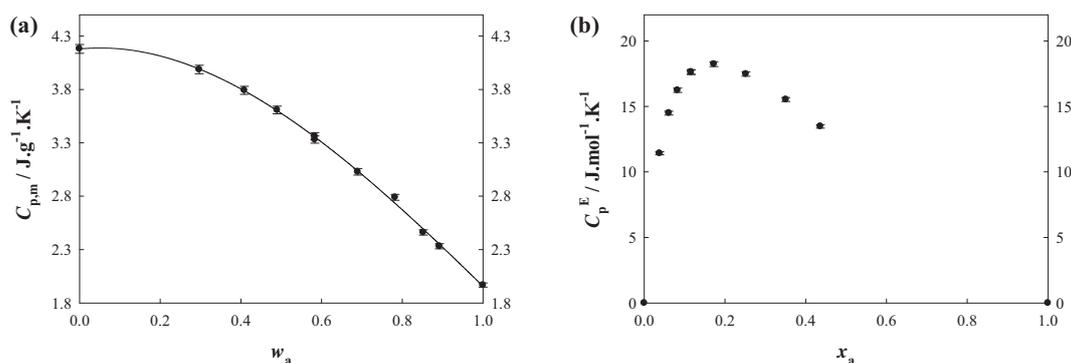


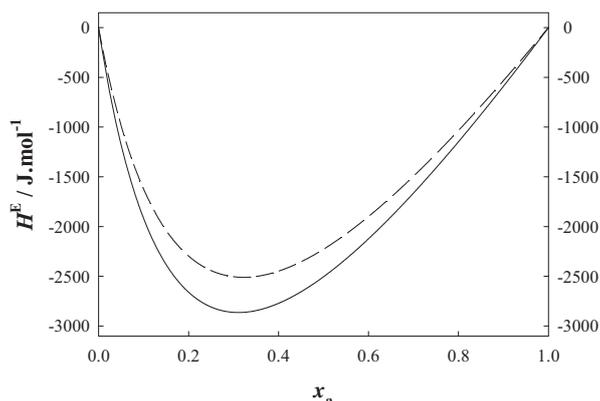
Figure V.32 : (a), capacités calorifiques massiques ; —, courbes de tendance et (b), capacités calorifiques molaires d'excès à pression constante et à 298.15 K du système amine {B – eau}.

Les capacités calorifiques molaires d'excès de ces deux systèmes sont positives, indiquant une augmentation des enthalpies molaires d'excès avec la température.

#### V.2.e. Enthalpies molaires d'excès

Les enthalpies molaires d'excès des amines du projet (A, B, D, E et F) n'ont pas pu être mesurées. En effet, la viscosité trop importante de ces fluides n'est pas compatible avec la technique calorimétrique à écoulement actuellement utilisée.

Les enthalpies molaires d'excès du système {amine A - eau} sont prédites à partir des paramètres ajustés avec les données de pression de vapeur et de capacité calorifique molaire d'excès de ce système. Les résultats de cette prédiction sont illustrés sur la Figure V.33.



**Figure V.33 : Prédiction des enthalpies molaires d'excès du système {amine A – eau} avec le modèle UNIQUAC : —, 298.15 K et - - , 308.15 K.**

La réaction de mélange entre l'amine A et l'eau est exothermique traduisant une forte interaction entre les molécules d'eau et d'amine. A 298.15 K, le minimum prédit par le modèle se situe vers une fraction molaire  $x_a = 0.31$  et la valeur de l'enthalpie molaire d'excès est de l'ordre de  $-2900 \text{ J.mol}^{-1}$ . A 308.15 K, le minimum est situé à une fraction molaire  $x_a = 0.32$  avec une enthalpie molaire d'excès de l'ordre de  $-2700 \text{ J.mol}^{-1}$ . Cette valeur est proche de celles obtenues pour les alcanolamines [63; 87].

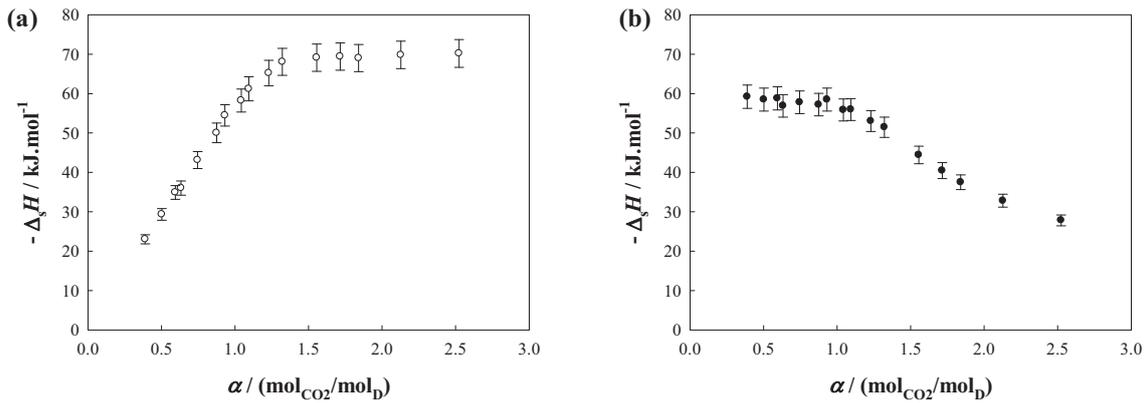
*V.2.f. Enthalpies de dissolution du  $\text{CO}_2$  dans les solutions aqueuses d'amines et limites de solubilité.*

Les enthalpies de dissolution du  $\text{CO}_2$  dans les systèmes {amine B – eau} et {amine E – eau} n'ont pas été étudiées car leurs *PCTI* sont inférieures à la température minimum (303 K) accessible pour les expériences de calorimétrie.

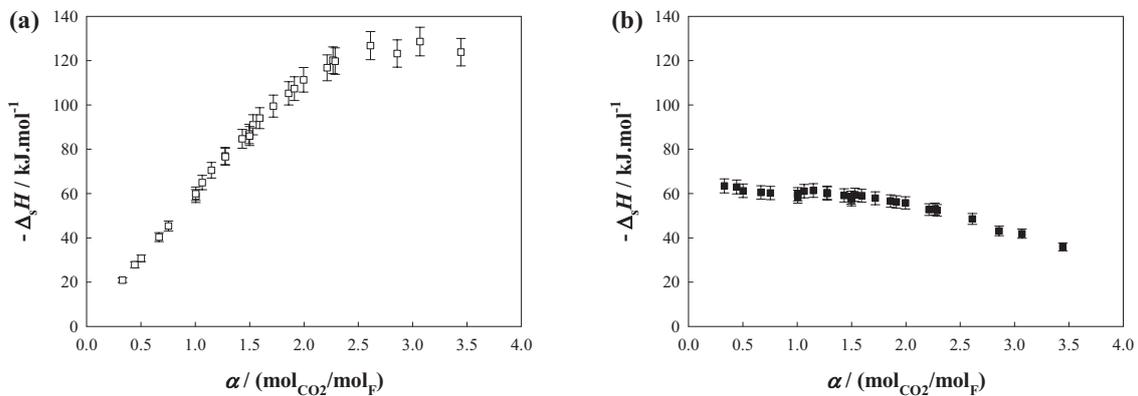
L'influence de la dissolution du  $\text{CO}_2$  sur les équilibres de phases des solutions aqueuses d'amine A, D et F a été déterminée pour différents taux de charge. Pour les solutions aqueuses d'amines A, les températures de séparation de phases diminuent fortement ( $< 298.15 \text{ K}$ ) en présence de  $\text{CO}_2$ . Pour les solutions aqueuses d'amine D et F, le phénomène de séparation de phases n'est plus observé en présence de  $\text{CO}_2$  dissous.

La gamme de concentration, à laquelle l'étude calorimétrique est réalisée, est limitée par le domaine de solubilité de ces deux amines dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$ .

Les enthalpies de dissolution de  $\text{CO}_2$  ont donc été mesurées pour les solutions aqueuses d'amine D et F à 308.15 K et à 1.02 MPa et 0.58 MPa respectivement. Les résultats obtenus pour ces deux systèmes sont illustrés sur la Figure V.34 et la Figure V.35.



**Figure V.34 : Enthalpies de dissolution du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse d'amine D ( $w_a = 0.29$ ) à 308.15 K et à 1.02 MPa : (a), par moles d'amine et (b), par moles de CO<sub>2</sub>.**



**Figure V.35 : Enthalpies de dissolution du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse d'amine F ( $w_a = 0.19$ ) à 308.15 K et à 0.58 MPa : (a), par mole d'amine et (b), par mole de CO<sub>2</sub>.**

La solubilité du CO<sub>2</sub> à 308.15 K et 1.02 MPa dans la solution aqueuse d'amine D ( $w_a = 0.29$ ) est égale à 1.41 mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>D</sub>. L'amine D étant une diamine tertiaire, la stœchiométrie de la réaction d'absorption du CO<sub>2</sub> faisait espérer une solubilité proche de 2. L'enthalpie aux faibles taux de charge pour ce système est de l'ordre de 59 kJ.mol<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>.

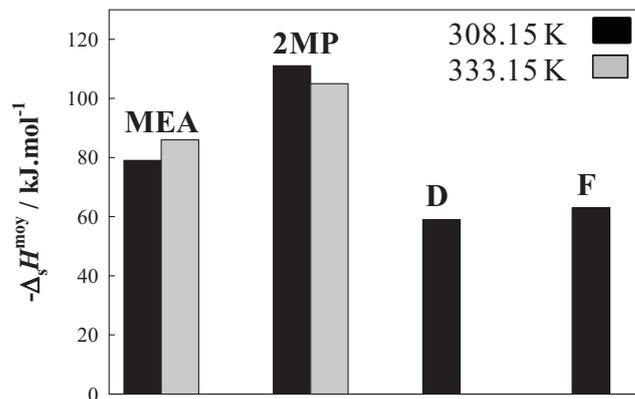
La solubilité du CO<sub>2</sub> à 308.15 K et 0.58 MPa dans la solution aqueuse d'amine F ( $w_a = 0.19$ )  $\alpha$ , est égale à 2.44 mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>F</sub>. L'amine F étant constituée de quatre fonctions amines chacune tertiaire, une solubilité proche de 4 est attendue. L'enthalpie aux faibles taux de charge pour ce système est de l'ordre de 63 kJ.mol<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>.

Lors de la réalisation de l'étude calorimétrique de ces deux amines, des difficultés ont été rencontrées. En effet, ces deux amines dans l'eau forment des solutions aqueuses relativement visqueuses et difficiles à homogénéiser (présence de filets de concentration).

### V.3. Comparaison avec la monoéthanolamine (MEA)

La monoéthanolamine est actuellement l'amine de référence pour l'étude du captage du CO<sub>2</sub>. Les propriétés d'enthalpies et de solubilités liées à la dissolution du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses de MEA sont décrites dans la littérature [32; 66; 100; 101; 102]. Des ajustements (en fonction de la température et pression) ont été effectués sur les données d'enthalpies et de solubilité de la MEA, de manière à pouvoir les comparer avec nos données.

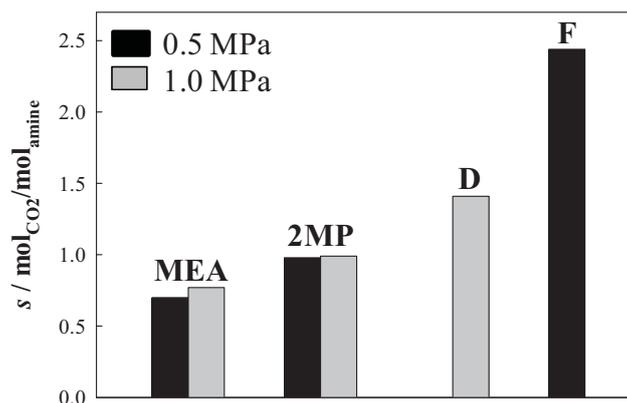
Sur la Figure V.36, sont comparées les enthalpies de solution par mole de CO<sub>2</sub> aux faibles taux de charge d'une solution aqueuse de MEA ( $w_a = 0.3$ ) à 1.0 MPa, avec les solutions aqueuses de 2-méthylpipéridine ( $w_a = 0.3$ ) à 1.0 MPa, d'amine D ( $w_a = 0.3$ ) à 0.1 MPa et F ( $w_a = 0.2$ ) à 0.5 MPa.



**Figure V.36 : Comparaison des enthalpies de dissolution par mole de CO<sub>2</sub> des systèmes étudiés avec la MEA à 308.15 K et 333.15K.**

L'enthalpie de solution du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses de 2-méthylpipéridine est supérieure à celle de la MEA. Seules les solutions d'amine D et F sont inférieures à celle de référence. Ces deux amines sont des amines tertiaires qui présentent des enthalpies de solutions aux faibles taux de charges du même ordre de grandeur que la méthyl-diéthanolamine ( $-\Delta_s H^{\text{moy}} = 53 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , valeur extrapolée des données de la littérature).

Sur la Figure V.37, sont comparées les limites de solubilité du CO<sub>2</sub> pour deux pressions,  $p = 0.5$  et 1.0 MPa, dans une solution aqueuse de MEA ( $w_a = 0.3$ ) avec les solutions aqueuses de 2-méthylpipéridine ( $w_a = 0.3$ ), d'amine D ( $w_a = 0.3$ ) et F ( $w_a = 0.2$ ).



**Figure V.37 : Comparaison des limites de solubilités de la MEA avec les systèmes étudiés à 308.15 K.**

La limite de solubilité du CO<sub>2</sub> dans la MEA est inférieure à celles des amines étudiées. La 2-méthylpipéridine présente une solubilité égale à 1, en raison de l'instabilité des carbamates (paragraphe V.1.f). Ce même phénomène a précédemment été observé par Arcis *et al.*, pour la 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP) [6; 32], dont la limite de solubilité est environ égale à 1 dans les mêmes conditions expérimentales. Les limites de solubilités mesurées pour les amines D et F sont supérieures car il s'agit respectivement, d'une diamine et d'une quadriamine, dont toutes les fonctions amines sont tertiaires. Ces deux amines ont donc, théoriquement la possibilité, au vue de la stœchiométrie de la réaction entre le CO<sub>2</sub> et une amine tertiaire, de présenter des solubilités proches de 2 et de 4. Or, les limites de solubilités mesurées pour ces deux composés sont inférieures aux valeurs escomptées compte tenu de l'encombrement stérique des fonctions amines. Bien qu'un bilan thermodynamique complet, ainsi qu'une étude cinétique soit nécessaire pour juger des capacités de ces deux amines par rapport au procédé, il semblerait cependant, que ces deux amines soient plus efficaces que la MEA pour le captage du CO<sub>2</sub>, que ce soit en termes d'enthalpie qu'en termes de solubilité. Cependant d'autres paramètres sont à prendre en compte pour modérer cette efficacité. En effet, comme dans le cas de la MDEA, il a été démontré que la cinétique de la réaction des alcanolamines tertiaires avec le dioxyde de carbone est très lente et ne permet pas d'envisager leur utilisation dans le procédé de captage [103]. De plus nous avons pu remarquer lors de la préparation des solutions aqueuses des amines D et F, qui sont deux amines très visqueuses, que la dissolution de l'amine dans l'eau n'était pas rapide, ce qui peut poser en soit un problème dans le processus envisagé pour les amines démixantes. En effet dans ce procédé, l'étape de démixtion permet de renvoyer directement dans la colonne d'absorption l'amine très concentrée vers de l'eau. Si le mélange n'est pas cinétiquement favorable, cette étape peut être limitante pour le procédé.

## Conclusion

Le travail rapporté dans cette thèse concerne la caractérisation physico-chimique et thermodynamique de systèmes {amine – eau} et {amine – eau – CO<sub>2</sub>}. La première étape a été consacrée à l'étude expérimentale de deux amines modèles : la N-méthylpipéridine et la 2-méthylpipéridine. Ces deux amines en solution avec de l'eau présentent la singularité d'avoir un domaine de miscibilité partiel. Dès lors, les diagrammes de phases ( $T, x_a$ ) des solutions aqueuses d'amines ont été déterminés et comparés aux données disponibles de la littérature pour ces deux molécules. La mesure des températures de séparation de phases a été réalisée à l'aide d'une technique calorimétrique basée sur la détection de l'effet thermique associé aux changements de phases, et par une technique de détection visuelle. Dans un second temps nous avons caractérisé ces systèmes dans des conditions de miscibilité totale par détermination des grandeurs suivantes :

- les masses volumiques et les volumes molaires d'excès,
- les enthalpies molaires d'excès,
- les capacités calorifiques spécifiques.

Cette étude expérimentale a mis en évidence les interactions moléculaires présentes dans ces deux systèmes {amine – eau}.

En parallèle, deux modèles d'énergie de Gibbs d'excès, UNIQUAC et NRTL, ont été employés pour décrire les équilibres liquide-liquide mesurés. Les paramètres d'interaction obtenus avec chacun des deux modèles ne permettent pas de prédire avec précision les grandeurs thermodynamiques dérivées de l'énergie de Gibbs d'excès (enthalpies molaires d'excès). Ces deux modèles ont donc été ajustés sur des données thermodynamiques mesurées au cours du projet ACACIA et issues de la littérature. Le modèle NRTL s'est avéré corrélérer avec une meilleure précision les données directement liées aux coefficients d'activité : pression de vapeur des mélanges {amine – eau}, coefficients d'activité à dilution infinie. Par contre, les grandeurs dérivées de l'énergie de Gibbs d'excès par rapport à la température (enthalpies molaires d'excès et capacités calorifiques spécifiques), sont mieux représentées par le modèle UNIQUAC.

L'influence du CO<sub>2</sub> sur les propriétés d'équilibre de phases des solutions aqueuses de N-méthylpipéridine et de 2-méthylpipéridine a été mise en évidence. Avec le premier composé, une diminution des températures de démixtion a été observée. Le phénomène inverse avec la 2-méthylpipéridine a été constaté. Les enthalpies de dissolution du dioxyde de carbone et les limites de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses de 2-méthylpipéridine à différentes

compositions ( $w_a = 0.22, 0.3$  et  $0.4$ ) ont été mesurées par une technique calorimétrique à écoulement à  $308.15$  K et à  $333.15$  K et pour des pressions jusqu'à  $1.5$  MPa. En parallèle, un modèle thermodynamique précédemment développé au laboratoire a été utilisé afin de prédire les données d'enthalpies mesurées expérimentalement. Les paramètres d'interaction de ce modèle sont ajustés avec les données d'équilibre liquide-vapeur mesurées pour ce système par des collaborateurs du projet ACACIA. Un accord entre les données expérimentales et calculées a été obtenu avec un écart relatif compris entre  $3\%$  et  $6\%$  pour les taux de charge inférieurs à  $0.6$ . Ce modèle a mis en évidence une instabilité du carbamate. L'enthalpie d'absorption a été décomposée en plusieurs contributions, associées aux équilibres chimiques et physiques décrivant le mécanisme d'absorption du gaz dans la solution aqueuse d'amine. La contribution la plus importante est liée à la réaction de dissociation de l'amine ce qui est en accord avec les résultats présents dans la littérature.

La même démarche expérimentale a été appliquée à l'étude de cinq molécules (A, B, D, E et F) du projet ACACIA. La viscosité importante de ces amines a été un facteur limitant dans l'utilisation des techniques en écoulement. Ainsi, les enthalpies molaires d'excès des systèmes {amine – eau} n'ont pas pu être mesurées. L'amine A étant soluble à  $298.15$  K sur toute la gamme de concentration, le diagramme de phases, les capacités calorifiques spécifiques, les masses volumiques et des volumes molaires ont pu être déterminés. La présence de  $\text{CO}_2$  dans la solution aqueuse d'amine A entraîne une diminution importante des températures de démixtion. Elle ne peut donc pas être appliquée au procédé de captage. Les amines B et E présentent des températures de séparation de phases trop faibles ( $\approx 300$  K) non compatible avec les températures envisagées dans l'absorbeur. Les amines D et F présentent un domaine de solubilité dans l'eau à  $298.15$  K très réduit ce qui a limité leur domaine d'étude. Leur température de séparation de phases est suffisamment élevée pour l'études des enthalpies de dissolution du  $\text{CO}_2$  et des limites de solubilité dans des solutions aqueuses d'amine D ( $w_a = 0.3$ ) et F ( $w_a = 0.2$ ) à  $308.15$  K et à  $1$  MPa pour l'amine D et  $0.5$  MPa pour l'amine F. Cependant, ces deux composés ne présentent plus, aux températures inférieures à  $140$  °C, de démixtion lorsque la solution est chargée en  $\text{CO}_2$ .

Ces caractérisations ont permis une meilleure compréhension du phénomène de démixtion et une première évaluation de l'intérêt de ces molécules.

Des études complémentaires sont nécessaires pour évaluer le potentiel des molécules synthétisées dans le cadre de ce projet. Des études cinétiques sur l'absorption du  $\text{CO}_2$  mais aussi sur la dissolution de l'amine dans l'eau devraient être menées.

Plusieurs perspectives à ces travaux peuvent être envisagées. Un dispositif expérimental permettant d'établir les diagrammes de phases {amine – eau – CO<sub>2</sub>}, a été développé au laboratoire. Cette technique associe la cellule d'équilibre de phases, hautes températures – hautes pressions, employée pour déterminer des équilibres liquide-liquide, à la cellule de mélange développée pour la mesure des enthalpies de solution. La connaissance des températures de démixtion en fonction du taux de charge permettrait d'évaluer le potentiel de ces amines vis-à-vis du procédé amine démixante.

Les modèles d'énergie de Gibbs d'excès (NRTL et UNIQUAC) utilisés pour caractériser les systèmes {amine – eau}, ont permis de corréler les données expérimentales mesurées. Cependant, ces modèles présentent des limites quant à leur capacité à prédire des grandeurs thermodynamiques. La simulation moléculaire apparaît être un outil prometteur pour prédire ces grandeurs et établir des relations structures-propriétés indispensables au développement de modèles de prédiction.

## Références

- [1] A.B. Rao, E.S. Rubin, *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 4467-4475.
- [2] R.N. Maddox, G.J. Mains, M.A. Rahman, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 26 (1987) 27-31.
- [3] A. Kohl, R. Nielsen, *Gas Purification*, Fifth ed., Gulf publishing company, Houston, Texas, 1997.
- [4] F. Lecomte, P. Broutin, E. Lebas, *Le Captage du CO<sub>2</sub>, Des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre*, IFP, 2010.
- [5] R.M. Davidson, *Post-Combustion Carbon Capture from Coal Fired Plants - Solvent Scrubbing.*, IEA Clean Coal Centre CCC/125, 2007.
- [6] H. Arcis, L. Rodier, J.-Y. Coxam, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 39 (2007) 878-887.
- [7] P.D. Vaidya, E.Y. Kenig, *Chemical Engineering & Technology* 30 (2007) 1467-1474.
- [8] B.P. Mandal, M. Guha, A.K. Biswas, S.S. Bandyopadhyay, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 6217-6224.
- [9] P. Singh, J.P.M. Niederer, G.F. Versteeg, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1 (2007) 5-10.
- [10] P. Singh, G.F. Versteeg, *Process Safety and Environmental Protection* 86 (2008) 347-359.
- [11] P. Singh, J.P.M. Niederer, G.F. Versteeg, *Chemical Engineering Research and Design* 87 (2009) 135-144.
- [12] P. Singh, D.W.F. Brillman, M.J. Groeneveld, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011) 61-68.
- [13] H. Lepaumier, D. Picq, P.L. Carrette, *Energy Procedia* 1 (2009) 893-900.
- [14] V. Darde, K. Thomsen, W.J.M. van Well, E.H. Stenby, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4 131-136.
- [15] V. Darde, W.J.M. van Well, E.H. Stenby, K. Thomsen, *Energy Procedia* 4 1443-1450.
- [16] V. Darde, W.J.M. van Well, P.L. Fosboel, E.H. Stenby, K. Thomsen, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 1149-1162.
- [17] J.T. Cullinane, G.T. Rochelle, *Fluid Phase Equilibria* 227 (2005) 197-213.
- [18] L. Raynal, P. Alix, P.-A. Bouillon, A. Gomez, M.I.F. de Nailly, M. Jacquin, J. Kittel, A. di Lella, P. Mougin, J. Trapy, *Energy Procedia* 4 (2011) 779-786.

- [19] L. Raynal, P.-A. Bouillon, A. Gomez, P. Broutin, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 742-752.
- [20] M. Aleixo, M. Prigent, A. Gibert, F. Porcheron, I. Mokbel, J. Jose, M. Jacquin, *Energy Procedia* 4 (2011) 148-155.
- [21] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G.d. Azavedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall ed., 1999.
- [22] J.M. Sorensen, W. Arlt, *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA, 1980.
- [23] H. Renon, J.M. Prausnitz, *Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures*, American Institute of Chemical Engineers, 1968, pp. 135-144.
- [24] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, *Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems*, American Institute of Chemical Engineers, 1975, pp. 116-128.
- [25] G.M. Wilson, *Journal of the American Chemical Society* 86 (1964) 127-130.
- [26] E.A. Guggenheim, *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1952.
- [27] I. Nagata, T. Meyer, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilibria* 65 (1991) 19-39.
- [28] I. Nagata, *Thermochimica Acta* 56 (1982) 43-57.
- [29] T.F. Anderson, J.M. Prausnitz, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 17 (1978) 552-561.
- [30] D.-H. Cha, J. Im, M. Shin, H. Kim, *Korean Journal of Chemical Engineering* 25 (2008) 345-353.
- [31] F. James, CERN Program Library Long Writeup D506, version 94.1 (2000).
- [32] H. Arcis, *Etude thermodynamique de la dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d'amine*, Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2008.
- [33] H. Arcis, L. Rodier, K. Ballerat-Busserolles, J.-Y. Coxam, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 41 (2009) 783-789.
- [34] H. Arcis, K. Ballerat-Busserolles, L. Rodier, J.-Y. Coxam, *Journal of Chemical & Engineering Data* (2012).
- [35] T.J. Edwards, G. Maurer, J. Newman, J.M. Prausnitz, *AIChE Journal* 24 (1978) 966-976.
- [36] W.L. Marshall, E.U. Franck, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 10 (1981) 295-304.
- [37] A. Saul, W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 16 (1987) 893-901.
- [38] C.-C. Chen, H.I. Britt, J.F. Boston, L.B. Evans, *AIChE Journal* 28 (1982) 588-596.
- [39] B. Rumpf, G. Maurer, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys.* 97 (1993) 85-97.

- [40] S.W. Brelvi, J.P. O'Connell, *AIChE Journal* 18 (1972) 1239-1243.
- [41] V. Bieling, F. Kurz, B. Rumpf, G. Maurer, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34 (1995) 1449-1460.
- [42] A.V. Plyasunov, E.L. Shock, *Journal of Chemical & Engineering Data* 48 (2003) 808-821.
- [43] J.L. Oscarson, X. Chen, R.M. Izaat, Gas Processors Association, Research Report 130, 1995.
- [44] W.H. Press, W.T. Vetterling, A.T. S, B.P. Flannery, *Numerical Recipes In Fortran 77*, Cambridge, 1992.
- [45] J. Matous, K. Reháč, J.P. Novák, R.D. Weir, T.W.D. Loos, 8 Liquid-liquid equilibrium, *Experimental Thermodynamics*, Elsevier, 2005, pp. 177-200.
- [46] D. Zikmundová, J. Matous, J.P. Novák, V. Kubíček, J. Pick, *Fluid Phase Equilibria* 54 (1990) 93-110.
- [47] J. Arnauts, R. De Cooman, P. Vandeweerdt, R. Koningsveld, H. Berghmans, *Thermochimica Acta* 238 (1994) 1-16.
- [48] Y. Coulier, K. Ballerat-Busserolles, L. Rodier, J.Y. Coxam, *Fluid Phase Equilibria* 296 (2010) 206-212.
- [49] F. Audonnet, A.I.A.H. Pãjdua, *Fluid Phase Equilibria* 181 (2001) 147-161.
- [50] J.A. Larkin, M.L. McGlashan, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1961) 3425-3432.
- [51] R.V. Mrazek, H.C. Van Ness, *AIChE Journal* 7 (1961) 190-195.
- [52] D.R. Winterhalter, H.C. Van Ness, *Journal of Chemical & Engineering Data* 11 (1966) 189-192.
- [53] R.H. Stokes, K.N. Marsh, R.P. Tomlins, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 1 (1969) 377-379.
- [54] M.B. Ewing, K.N. Marsh, R.H. Stokes, C.W. Tuxford, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2 (1970) 751-756.
- [55] C. Mathonat, *Calorimétrie de mélange, à écoulement, à températures et pressions élevées. Application à l'étude de l'élimination du dioxyde de carbone à l'aide de solutions aqueuses d'alcanolamines.*, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 1995.
- [56] P. Picker, C. Jolicoeur, J.E. Desnoyers, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 1 (1969) 469-483.
- [57] J. J. Christensen, L. D. Hansen, D. J. Eatough, R. M. Izatt, R.M. Hart, *Rev. Sci. Instrum.* 47 (1976) 730-734.

- [58] J.J. Christensen, R.M. Izatt, *Thermochimica Acta* 73 (1984) 117-129.
- [59] K. Elliott, C.J. Wormald, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 8 (1976) 881-893.
- [60] C.J. Wormald, K.L. Lewis, S. Mosedale, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 9 (1977) 27-42.
- [61] R.H. Busey, H.F. Holmes, R.E. Mesmer, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 16 (1984) 343-372.
- [62] Calvet E., P. H., *Microcalorimétrie, Applications physico-chimiques et biologiques*, Masson et Cie ed., Paris, 1956.
- [63] Y. Maham, A.E. Mather, L.G. Hepler, *Journal of Chemical & Engineering Data* 42 (1997) 988-992.
- [64] H. Arcis, L. Rodier, K. Ballerat-Busserolles, J.-Y. Coxam, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 41 (2009) 836-841.
- [65] H. Arcis, L. Rodier, K. Ballerat-Busserolles, J.-Y. Coxam, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 40 (2008) 1022-1029.
- [66] H. Arcis, K. Ballerat-Busserolles, L. Rodier, J.-Y. Coxam, *Journal of Chemical & Engineering Data* 56 (2011) 3351-3362.
- [67] D. Koschel, J.-Y. Coxam, L. Rodier, V. Majer, *Fluid Phase Equilibria* 247 (2006) 107-120.
- [68] ALLPROPS software "Thermodynamic properties of fluids" Version 4.1, University of Idaho, Idaho 1995.
- [69] P.G. Hill, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 19 (1990) 1233-1274.
- [70] J.B. Ott, G.V. Cornett, C.E. Stouffer, B.F. Woodfield, C. Guanquan, J.J. Christensen, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 18 (1986) 867-875.
- [71] O. Flaschner, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie--Stoichiometrie Und Verwandtschaftslehre* 62 (1908) 493-498.
- [72] R.M. Stephenson, *Journal of Chemical & Engineering Data* 38 (1993) 428-431.
- [73] O. Flaschner, B. MacEwen, *Journal of the Chemical Society* 93 (1908) 1000-1003.
- [74] V. Dohnal, K. Rehak, *Journal of Chemical & Engineering Data* 56 (2011) 3047-3052.
- [75] K. Nakanishi, H. Touhara, J.-i. Abe, *Netsusokutei* 8 (1981) 135-139.
- [76] W. Afzal, A. Valtz, C. Coquelet, D. Richon, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 40 (2008) 47-53.
- [77] Y. Maham, M. Boivineau, A.E. Mather, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 33 (2001) 1725-1734.

- [78] Y. Maham, T.T. Teng, A.E. Mather, L.G. Hepler, *Canadian Journal of Chemistry* 73 (1995) 1514-1519.
- [79] H. Touhara, S. Okazaki, F. Okino, H. Tanaka, K. Ikari, K. Nakanishi, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 14 (1982) 145-156.
- [80] Y. Maham, T.T. Teng, L.G. Hepler, A.E. Mather, *Journal of Solution Chemistry* 23 (1994) 195-205.
- [81] V. Dohnal, A.H. Roux, V. Hynek, *Journal of Solution Chemistry* 23 (1994) 889-900.
- [82] Y. Maham, A.E. Mather, C. Mathonat, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 32 (2000) 229-236.
- [83] C. Mathonat, Y. Maham, A.E. Mather, L.G. Hepler, *Journal of Chemical & Engineering Data* 42 (1997) 993-995.
- [84] I. Mokbel, col., *Communication interne au projet Acacia*, 2008-2011.
- [85] S. Cabani, G. Conti, L. Lepori, *Transactions of the Faraday Society* 67 (1971) 1933-1942.
- [86] I. Kul, T. Lieu, *Fluid Phase Equilibria* 290 (2009) 95-102.
- [87] M. Mundhwa, A. Henni, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 39 (2007) 1439-1451.
- [88] G. Berthon, B. Angot, B. Beden, O. Enea, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 11 (1979) 539-546.
- [89] M. Bernauer, V. Dohnal, *Fluid Phase Equilibria* 282 (2009) 100-107.
- [90] S. Cabani, G. Conti, E. Matteoli, *Journal of Solution Chemistry* 5 (1976) 125-132.
- [91] J.F. Messerly, S.S. Todd, H.L. Finke, B.E. Gammon, *Thermodynamic properties of organic nitrogen compounds that occur in shale oil and heavy petroleum*, 1987, pp. 1-37.
- [92] G. Sartori, D.W. Savage, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 22 (1983) 239-249.
- [93] A.K. Chakraborty, G. Astarita, K.B. Bischoff, *Chemical Engineering Science* 41 (1986) 997-1003.
- [94] M.R. Simond, *Comparaison des constantes de protonation obtenues par potentiométrie et par calorimétrie en fonction de la température*, 2009.
- [95] H. Renon, *Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1980.
- [96] K. Robinson, A. McCluskey, M.I. Attalla, *An FTIR Spectroscopic Study on the Effect of Molecular Structural Variations on the CO<sub>2</sub> Absorption Characteristics of Heterocyclic Amines*, WILEY-VCH Verlag, pp. 1088-1099.

- [97] S.K. Dash, A.N. Samanta, S.S. Bandyopadhyay, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 43 1278-1285.
- [98] D.M. Austgen, G.T. Rochelle, X. Peng, C.C. Chen, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 28 (1989) 1060-1073.
- [99] Y. Maham, T.T. Teng, L.G. Hepler, A.E. Mather, *Thermochimica Acta* 386 (2002) 111-118.
- [100] C. Mathonat, V. Majer, A.E. Mather, J.P.E. Grolier, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998) 4136-4141.
- [101] I. Kim, H.F. Svendsen, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 5803-5809.
- [102] J.K. Carson, K.N. Marsh, A.E. Mather, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 32 (2000) 1285-1296.
- [103] F.Y. Jou, A.E. Mather, F.D. Otto, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 21 (1982) 539-544.
- [104] A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, Wiley, New York, 1968.
- [105] F.B. Belaribi, A. Ait-Kaci, J. Jose, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 46 (1996) 245-261.
- [106] G. Liessmann, W. Schmidt, S. Reiffarth, (Germany, 1995).

## Liste des symboles

La plupart des acronymes et des symboles utilisés dans ce manuscrit sont présentés dans les tableaux suivant.

### Alphabet latin

Symbole	Signification	Unité
$a$	rayon du fil vibrant	
$A, B$	constantes du densimètre à tube vibrant	
$a_i$	activité du composé $i$	
$A_{ij}$	paramètres d'interactions des modèles NRTL et UNIQUAC	
$a_{ij}$	paramètres d'interactions des modèles NRTL et UNIQUAC	
$A_\phi$	coefficient de Debye-Hückel	
$B_{ii}$	second coefficient du viriel du composé pur	
$B_{ij}$	second coefficient du viriel croisé	
$B_{ij}$	paramètres d'interactions des modèles NRTL et UNIQUAC	
$B_m$	second coefficient du viriel	
CERN	Centre Européen des Recherches Nucléaires	
$C_{ij}$	paramètres d'interactions des modèles NRTL et UNIQUAC	
$C_p$	capacité calorifique molaire à pression constante	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$C_{p,m}$	capacité calorifique massique à pression constante	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$C_p^E$	capacité calorifique molaire spécifique d'excès	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\overline{C_{p,i}}$	capacité calorifique spécifique molaires partielles	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$C_{p,i}^*$	capacité calorifique spécifique du corps pur $i$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\overline{C_{p,i}^\infty}$	capacité calorifique spécifique molaires partielles à dilution infinie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\overline{C_{p,i}^{E,\infty}}$	capacité calorifique spécifique molaires partielles d'excès à dilution infinie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\Delta G$	énergie libre de Gibbs	J
ELL	équilibre liquide-liquide	
ELV	équilibre liquide-vapeur	
$f$	fréquence de résonance	Hz

Symbole	Signification	Unité
F	fonction d'optimisation	
$F$	flux thermique	mW
$f_i$	fugacité du composé $i$	
$f_i^o$	fugacité du composé $i$ dans son état standard	
$f_i^l$	fugacité du composé $i$ en phase liquide	
$f_i^v$	fugacité du composé $i$ en phase vapeur	
$g^E$	énergie molaire de Gibbs d'excès	$J \cdot mol^{-1}$
$G_{ij}$	paramètres d'interactions du modèle NRTL	
$H_{CO_2,e}$	constante d'Henry à la pression de vapeur saturante de l'eau	$MPa \cdot kg^{-1} \cdot mol^{-1}$
$H^E$	enthalpie molaire d'excès	$J \cdot mol^{-1}$
$H_i^*$	enthalpie molaire du composé $i$ dans son état standard	$J \cdot mol^{-1}$
$\overline{H}_i$	enthalpie molaire partielle du composé $i$	$J \cdot mol^{-1}$
$\overline{H}_i^\infty$	enthalpie molaire du composé $i$ à dilution infinie	$J \cdot mol^{-1}$
$(\overline{H}_i^\infty)^E$	enthalpie molaire d'excès du composé $i$ à dilution infinie	$J \cdot mol^{-1}$
$I$	force ionique	
$K$	constante de calibration du calorimètre	$\mu V \cdot mW^{-1}$
$K_H$	constante d'Henry	$kg \cdot mol^{-1}$
$K_N$	constante d'équilibre pour la réaction N	
$K_T$	constante d'étalonnage du microDSC	$(s \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1}) \cdot 10^6$
LMOPS	Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (UMR 5041)	
2MP	2-méthylpipéridine	
$m$	molalité	$mol \cdot kg^{-1}$
$M$	constante du densimètre à fil vibrant	
MEA	monoéthanolamine	
MER	moyenne des écarts relatifs	
$M_i$	Masse molaire du composé $i$	$g \cdot mol^{-1}$
$m_i$	molalité du composé $i$	$mol \cdot kg^{-1}$ d'eau
$n$	nombre de moles total du système	mol
$N$	nombre de constituants d'un système	

Symbole	Signification	Unité
$\dot{n}_i$	débit molaire du fluide $i$	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
$n_i$	nombre de moles du composé $i$	mol
NMP	N-méthylpipéridine	
NRTL	Non-Random Two-Liquid	
$p$	pression totale	Pa
$PCTI$	Point Critique Terminal Inférieur	K
$PCTS$	Point Critique Terminal Supérieur	K
pH	potentiel hydrogène	
$p_i^*$	pression de vapeur du composé $i$ pur	Pa
pKa	constante d'acidité	
$Q_N$	chaleur d'absorption	kJ
$q_i$	paramètre structural de surface	
R	constante des gaz parfaits	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
R, R', R''	substituants de l'atome d'azote	
$r_i$	paramètre structural de volume	
$s$	solubilité du CO <sub>2</sub> dans une solution aqueuse d'amine	$\text{mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{AM}}$
$s^E$	entropie molaire d'excès	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
$S_{\text{LB}}$	signal de ligne de base	$\mu\text{V}$
$S_{\text{M}}$	signal de mélange	$\mu\text{V}$
$t$	temps	s
$T$	température	K
UNIQUAC	UNIversal QUAsi-Chemical	
$V$	volume molaire	$\text{cm}^{-3}\cdot\text{mol}^{-1}$
$V^E$	volume molaire d'excès	$\text{cm}^{-3}\cdot\text{mol}^{-1}$
$V_i^*$	volume molaire du composé pur $i$	$\text{cm}^{-3}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\bar{V}_i^\infty$	volume molaire du composé $i$ à dilution infinie	$\text{cm}^{-3}\cdot\text{mol}^{-1}$
$(\bar{V}_i^E)^\infty$	volume molaire d'excès du composé $i$ à dilution infinie	$\text{cm}^{-3}\cdot\text{mol}^{-1}$
$w_i$	fraction massique du composé $i$ en phase liquide	
$X$	grandeur dérivée	
$\bar{X}_i$	grandeur dérivée molaire partielle	
$x_i$	fraction molaire du composé $i$ en phase liquide	

Symbole	Signification	Unité
$y_i$	fraction molaire du composé $i$ en phase vapeur	
$Z$	nombre de coordination	
$z_i$	charge du composé $i$	

### Alphabet grec

Symbole	Signification	Unité
$\alpha$	taux de charge	$\text{mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{AM}}$
$\alpha$	paramètre du modèle NRTL	
$\beta_{i,j}^{0,1}$	coefficients d'interactions du modèle de Pitzer	
$\gamma_i$	coefficient d'activité du composé $i$	
$\rho_i$	masse volumique du composé $i$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\nu_i$	coefficient stœchiométrique du composé $i$	
$\phi_i$	fraction de volume du composé $i$	
$\phi_i$	coefficient de fugacité	
$\theta_i$	fraction de surface du composé $i$	
$\tau$	période de vibration du densimètre à tube vibrant	s
$\tau_{ij}$	paramètre d'interaction (NRTL et UNIQUAC)	
$\mu_i$	potentiel chimique	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta H_N^\circ$	enthalpie molaire standard	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_s H$	enthalpie de solution	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_{\text{mix}} H$	enthalpie molaire de mélange	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta H_N$	enthalpie de la réaction $N$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_{\text{solv}} H$	enthalpie molaire de solvatation	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_{\text{vap}} H$	enthalpie molaire de vaporisation	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta H_{\text{res}}^\infty$	enthalpie résiduelle du $\text{CO}_2$ en phase liquide	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta H_{\text{res}}^*$	enthalpie résiduelle du $\text{CO}_2$ en phase vapeur	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta G$	énergie libre de Gibbs	J
$\Delta \bar{G}_i$	énergie libre partielle de Gibbs du composé $i$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_r G$	énergie libre de Gibbs standard	J
$\Delta_{\text{mix}} V$	volume molaire de mélange	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\xi_N$	degré d'avancement de la réaction $N$	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
$\Delta_{\text{mix}} G$	enthalpie libre molaire de Gibbs	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\delta p_i$	terme de pondération	
$\delta s$	incertitude expérimentale sur la solubilité	$\text{mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{AM}}$
$\delta \Delta_s H$	incertitude expérimentale sur l'enthalpie de solution	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\sigma$	déviation standard	

## Indice / Exposant

symbole	Signification
a	amine
$\alpha$	phase alpha
$\beta$	phase beta
c	critique
e	eau
E	excès
i	composé <i>i</i>
$\infty$	infini
LB	ligne de base
M	mélange
mix	mélange
moy	moyenne
N	équilibre chimique
res	résiduelle
solv	solvatation
s	solution
vap	vaporisation

## APPENDICES

## Appendice A : Détermination des paramètres de structure du modèle UNIQUAC

Les paramètres structuraux,  $r_i$  et  $q_i$ , des composés  $i$  purs, sont respectivement le volume et la surface relative de la molécule  $i$ . Ils sont donnés par les relations suivantes :

$$r_i = \frac{V_{wi}}{V_{ws}} \dots\dots\dots(A.1)$$

$$q_i = \frac{A_{wi}}{A_{ws}} \dots\dots\dots(A.2)$$

où  $V_{wi}$  et  $A_{wi}$  sont respectivement le volume et la surface de Van der Waals de la molécule  $i$  donnés par Bondi [104], et où  $V_{ws}$  et  $A_{ws}$  sont le volume et la surface de Van der Waals d'un segment de référence. Le choix du segment est quelque peu arbitraire. Ici, il est défini par une sphère et appartient à une molécule de polyméthylène linéaire de longueur infinie telle que :

$$\frac{Z}{2}(r_i - q_i) = r_i - 1 \dots\dots\dots(A.3)$$

Le nombre de coordination  $Z$  est choisi égal à 10.

Le volume de la sphère est donné en fonction du rayon  $R_{ws}$  par :

$$V_{ws} = \frac{4}{3}\pi R_{ws}^3 \dots\dots\dots(A.4)$$

Et l'aire par :

$$A_{ws} = 4\pi R_{ws}^2 \dots\dots\dots(A.5)$$

Le volume et la surface de Van der Waals du monomère de polyméthylène sont  $n$  fois le volume et la surface du groupe méthylène donnés par Bondi [104], c'est-à-dire :

$$V_{ws} (\text{/ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = n \cdot 10.23 \dots\dots\dots(A.6)$$

$$A_{ws} (\text{/ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}) = n \cdot 1.35 \cdot 10^9 \dots\dots\dots(A.7)$$

En substituant les équations (A.1), (A.2) et (A.4-7) dans l'équation (A.3) et en faisant tendre  $n$  vers l'infini, le rayon de Van der Waals est obtenu,  $R_{\text{os}}=10,95 \cdot 10^{15} \text{ cm} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La substitution dans l'équation (A.4) et (A.5) donne le volume et la surface du segment de référence qui sont respectivement de  $15,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et de  $2,5 \cdot 10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Les équations (A.1) et (A.2) aboutissent à :

$$r_i = \frac{V_{wi} (\text{l cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})}{15.17} \dots\dots\dots(\text{A.8})$$

$$q_i = \frac{A_{wi} (\text{l cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})}{2.5 \cdot 10^9} \dots\dots\dots(\text{A.9})$$

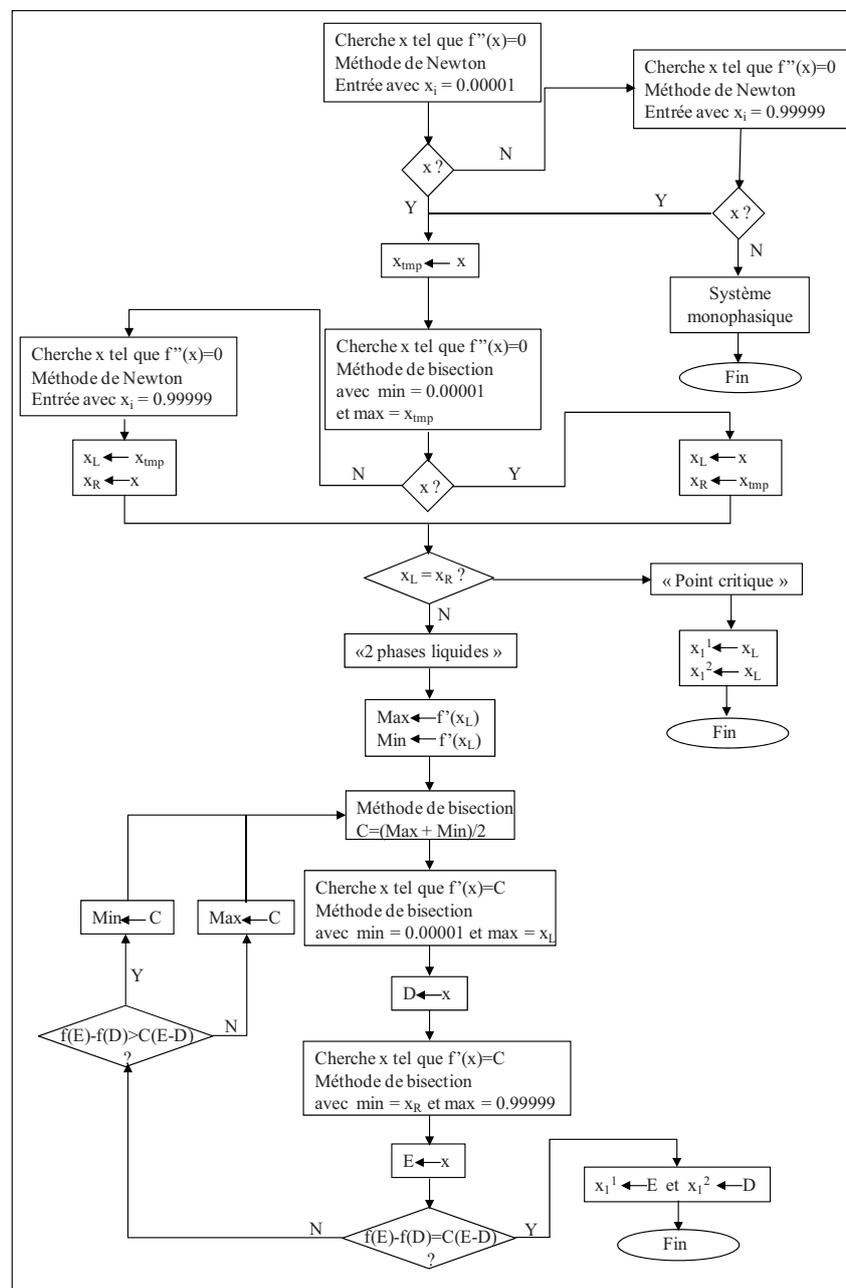
Les paramètres  $r$ ,  $q$  et  $q'$  correspondant à chacun des composés étudiés sont donnés dans le Tableau A.1.

Tableau A.1 : Paramètres de structure des composés étudiés.

<b>composé</b>	<b><math>r</math></b>	<b><math>q</math></b>	<b><math>q'</math></b>
N-méthylpipéridine	4.5585	3.640	$q^{0.2}$ [27]
2-méthylpipéridine	4.5782	3.632	1.2 [27]
amine A	11.838	9.700	$q^{0.2}$
eau	0.9200	1.400	1.0 [27]

## Appendice B : Description du programme de calcul des compositions

Un programme permettant de calculer les équilibres liquide-liquide à partir des expressions de l'énergie de Gibbs données par les modèles NRTL et UNIQUAC a été utilisé. Ce programme est basé sur l'algorithme (figure B.1) proposé par Cha *et al.* [30] qui permet de calculer les compositions des équilibres liquide-liquide. Cet algorithme est basé sur la règle de l'égalité des aires et s'applique à la fonction représentant les variations de l'énergie de Gibbs en fonction de la fraction molaire.



**Figure B.1 : Algorithme de calcul des *ELL* basé sur la règle de l'égalité des aires.**

avec  $f(x)$ , la fonction représentant l'énergie de Gibbs en fonction de la fraction molaire.

Chaque étape de cet algorithme est écrite en fortran [44] constituant ainsi un sous-programme du programme principal d'optimisation.

## Appendice C : Calcul des données d'équilibre de phases nécessaires au modèle

La technique expérimentale utilisée pour déterminer les équilibres liquide-liquide permet d'obtenir le diagramme de phases  $(T, x_1)$ , mais ne permet pas de connaître la composition de chacune des phases à l'équilibre, *i.e*  $x_1^l$  et  $x_1^g$  nécessaires pour les programmes d'optimisation. Pour cela une fonction rationnelle (C.1) est ajustée sur les données d'équilibre  $(T, x_1)$

$$T = \frac{A + Bx_1 + Cx_1^2}{1 + Dx_1 + Ex_1^2} \dots\dots\dots(C1)$$

Un programme écrit en fortran, permet ensuite de calculer les compositions de chacune des phases à l'équilibre pour une température donnée  $T$ .

## Appendice D : Calcul des enthalpies de vaporisation

Les enthalpies de vaporisation ( $\Delta_v H$ ) de la N-méthylpipéridine, utilisées dans ce travail sont calculées en fonction de la température avec la relation suivante :

$$\Delta_v H = T \cdot \left( \frac{RT}{p} + B' - V_a^* \right) \cdot \frac{dp}{dT} \dots\dots\dots(D.1)$$

avec  $B'$  le second coefficient du viriel de l'amine donné par Belaribi *et al.* [105].  $p$  est calculée avec l'équation d'Antoine :

$$\log_{10} p(\text{mmHg}) = A - \frac{B}{T(^{\circ}\text{C}) + C} \dots\dots\dots(D.2)$$

où les paramètres  $A$ ,  $B$  et  $C$  de l'équation d'Antoine sont donnés par Belaribi *et al.* [105].

Les enthalpies de vaporisation en fonction de la température de la 2-méthylpipéridine sont données dans la littérature [106].

# ANNEXES

## Annexe 1 : Equilibres de phases

Tableau 1-1 : Données d'équilibre de phases des systèmes {amine – eau}.

{NMP – eau}		{2MP - eau}		{A – eau}	
$x_a$	$T / K$	$x_a$	$T / K$	$x_a$	$T / K$
microDSC		microDSC		microDSC	
0.012	329.5	0.017	352.6	0.004	332.55
0.015	325.3	0.05	343	0.008	322.95
0.018	322.6	cellule d'équilibre de phases		0.015	318.25
0.03	318.7	0.07	339.3	0.025	317.25
0.03	318.4	0.25	357.1	0.033	317.35
0.05	315.9	0.119	341.1	0.051	318.35
0.1	316.7	0.2	352.1	0.081	319.45
0.1	315.6	0.3	376.6	0.12	322.45
0.15	318.7	0.35	> 403	0.152	325.75
0.245	322			0.2	331.75
0.336	326.8			0.3	345.45
0.4	330.4			cellule d'équilibre de phases	
0.477	332.2			0.029	317.65
0.5	335			0.34	352.95
0.5	337.1				
cellule d'équilibre de phases					
0.05	317				
0.13	316.9				
0.2	318.7				
0.7	348.1				

Tableau A.1.2 : Données d'équilibre de phases des systèmes {amine – eau} (suite).

{B – eau}		{D – eau}		{E – eau}		{F – eau}	
$x_a$	$T / K$	$x_a$	$T / K$	$x_a$	$T / K$	$x_a$	$T / K$
microDSC		cellule d'équilibre de phases					
0.061	303.15	0.0906	323.25	0.0991	302.3	0.008	334.15
0.116	307.9	0.2035	313.95	0.2117	303.5	0.004	341.05
0.252	316.55	0.2908	316.35	0.2987	304.8	0.002	341.75
0.038	299.95	0.4011	321.65	0.3999	306.4	0.013	330.15
0.083	303.35						
0.173	313.15						
0.351	325.15						
0.436	328.95						

## Annexe 2 : Masses volumiques et volumes molaires d'excès :

Tableau A.2.1 : Masses volumiques et volumes molaires d'excès du système {NMP - eau}.

$x_a$	$\rho_s$	$V^E$	$x_a$	$\rho_s$	$V^E$	$x_a$	$\rho_s$	$V^E$
	$\text{g.cm}^{-3}$	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$		$\text{g.cm}^{-3}$	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$		$\text{g.cm}^{-3}$	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
<b>288.15 K</b>			<b>298.15 K</b>			<b>308.15 K</b>		
0.0101	0.99483	-0.14 ± 0.01	0.0133	0.99093	-0.18 ± 0.01	0.0133	0.98723	-0.18 ± 0.01
0.0728	0.96682	-0.76 ± 0.01	0.0248	0.98521	-0.32 ± 0.01	0.0153	0.98629	-0.21 ± 0.01
0.0971	0.95733	-0.95 ± 0.02	0.0299	0.98227	-0.37 ± 0.01	0.0248	0.98047	-0.31 ± 0.01
0.1499	0.93929	-1.29 ± 0.02	0.0728	0.96031	-0.73 ± 0.01	0.0299	0.97697	-0.35 ± 0.01
0.2452	0.91331	-1.69 ± 0.03	0.0971	0.94917	-0.89 ± 0.01	0.0728	0.95207	-0.66 ± 0.01
0.3359	0.89582	-1.97 ± 0.04	0.1900	0.91746	-1.43 ± 0.03	0.0971	0.94138	-0.84 ± 0.01
0.3895	0.88635	-2.03 ± 0.04	0.2452	0.90381	-1.63 ± 0.03	0.1972	0.90886	-1.46 ± 0.03
0.5500	0.86307	-1.90 ± 0.04	0.3359	0.88495	-1.85 ± 0.04	0.3910	0.86658	-1.90 ± 0.04
0.6600	0.85038	-1.61 ± 0.04	0.4036	0.87335	-1.93 ± 0.04	0.4972	0.84993	-1.82 ± 0.04
0.7000	0.84632	-1.47 ± 0.03	0.4530	0.86578	-1.93 ± 0.04	0.5700	0.84016	-1.66 ± 0.04
0.8000	0.83607	-0.95 ± 0.02	0.4767	0.86223	-1.90 ± 0.04	0.6987	0.82572	-1.23 ± 0.03
0.9000	0.82807	-0.45 ± 0.01	0.5050	0.85816	-1.86 ± 0.04	0.7800	0.81834	-0.91 ± 0.02
	<b>318.15 K</b>		0.595	0.84618	-1.61 ± 0.04			
0.00418	0.98768	-0.08 ± 0.01	0.6987	0.83514	-1.29 ± 0.03			
0.00896	0.98512	-0.12 ± 0.01	0.7907	0.82605	-0.84 ± 0.02			
0.0153	0.98149	-0.20 ± 0.01	0.8822	0.81937	-0.48 ± 0.01			
0.0180	0.97994	-0.24 ± 0.01		<b>328.15 K</b>				
0.0200	0.97829	-0.25 ± 0.01	0.00418	0.98331	-0.06 ± 0.01			
0.1500	0.91224	-1.08 ± 0.02	0.00896	0.98051	-0.12 ± 0.01			
0.1972	0.89669	-1.26 ± 0.02	0.0100	0.97962	-0.13 ± 0.01			
0.3000	0.87467	-1.69 ± 0.03	0.0133	0.97793	-0.18 ± 0.01			
0.4972	0.84042	-1.72 ± 0.04	0.3823	0.84844	-1.62 ± 0.03			
0.6600	0.82121	-1.34 ± 0.04	0.5450	0.8247	-1.45 ± 0.03			
0.8500	0.804	-0.53 ± 0.01	0.7049	0.8073	-1.00 ± 0.02			
			0.7950	0.80021	-0.69 ± 0.02			
			0.9450	0.79051	-0.17 ± 0.01			

Tableau A.2.2 : Masses volumiques et volumes molaires d'excès du système {2MP - eau}.

$x_a$	$\rho_s$ g.cm <sup>-3</sup>	$V^E$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	$x_a$	$\rho_s$ g.cm <sup>-3</sup>	$V^E$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	$x_a$	$\rho_s$ g.cm <sup>-3</sup>	$V^E$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
<b>288.15 K</b>			<b>298.15 K</b>			<b>308.15 K</b>		
0.022	0.99216	-0.31 ± 0.01	0.0506	0.97615	-0.50 ± 0.01	0.0506	0.96986	-0.47 ± 0.01
0.0488	0.98249	-0.50 ± 0.01	0.0951	0.95778	-0.77 ± 0.01	0.0951	0.951024	-0.76 ± 0.01
0.0966	0.96522	-0.82 ± 0.01	0.1955	0.93075	-1.33 ± 0.01	0.1955	0.92138	-1.28 ± 0.01
0.1901	0.94003	-1.30 ± 0.02	0.2880	0.91124	-1.61 ± 0.02	0.2880	0.902606	-1.62 ± 0.02
0.3019	0.91815	-1.65 ± 0.03	0.3958	0.89427	-1.81 ± 0.03	0.3880	0.886089	-1.80 ± 0.03
0.4006	0.90427	-1.86 ± 0.04	0.4500	0.88698	-1.84 ± 0.03	0.4630	0.875982	-1.85 ± 0.03
0.4700	0.89624	-1.95 ± 0.04	0.4708	0.88495	-1.88 ± 0.04	0.5850	0.861756	-1.75 ± 0.02
0.5900	0.88349	-1.92 ± 0.04	0.5925	0.87135	-1.80 ± 0.04	0.6501	0.855347	-1.64 ± 0.02
0.6850	0.87459	-1.76 ± 0.04	0.7000	0.86079	-1.54 ± 0.03	<b>338.15 K</b>		
0.775	0.86619	-1.43 ± 0.03	0.8043	0.85154	-1.15 ± 0.03	0.0951	0.92614	-0.60 ± 0.01
0.8130	0.86358	-1.34 ± 0.03	<b>328.15 K</b>			0.1901	0.8972	-1.11 ± 0.01
<b>318.15 K</b>			0.0500	0.9576	-0.44 ± 0.01	0.3019	0.87347	-1.49 ± 0.02
0.0506	0.96342	-0.45 ± 0.01	0.0982	0.93527	-0.73 ± 0.01	0.3650	0.8636	-1.64 ± 0.03
0.0951	0.94357	-0.73 ± 0.01	0.3019	0.88304	-1.61 ± 0.02	0.4585	0.85039	-1.71 ± 0.03
0.1955	0.91295	-1.25 ± 0.01	0.4006	0.86708	-1.78 ± 0.03	0.5925	0.83446	-1.54 ± 0.02
0.2880	0.89357	-1.59 ± 0.01	0.4585	0.8592	-1.82 ± 0.04	0.8043	0.81652	-1.05 ± 0.01
0.3880	0.87668	-1.76 ± 0.03	0.5699	0.84601	-1.75 ± 0.03			
0.4630	0.86666	-1.82 ± 0.04	0.6591	0.83694	-1.58 ± 0.03			
0.5850	0.85231	-1.71 ± 0.03	0.7750	0.82619	-1.17 ± 0.02			
0.6501	0.84657	-1.66 ± 0.02						

Tableau A.2.3 : Masses volumiques et volumes molaires d'excès du système {A - eau}.

$x_a$	$\rho_s$ g.cm <sup>-3</sup>	$V^E$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	$x_a$	$\rho_s$ g.cm <sup>-3</sup>	$V^E$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	$x_a$	$\rho_s$ g.cm <sup>-3</sup>	$V^E$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
<b>288.15 K</b>			<b>298.15 K</b>			<b>308.15 K</b>		
0.3467	1.0039	-1.65 ± 0.01	0.3467	0.9956	-1.59 ± 0.01	0.3467	0.9902	-1.53 ± 0.01
0.4948	0.9966	-1.36 ± 0.03	0.4948	0.9888	-1.30 ± 0.03	0.4948	0.9836	-1.26 ± 0.03
0.8407	0.9883	-0.39 ± 0.05	0.8407	0.9804	-0.37 ± 0.05	0.8407	0.9755	-0.39 ± 0.05
0.7510	0.9894	-0.63 ± 0.02	0.7510	0.9814	-0.60 ± 0.02	0.7510	0.9764	-0.60 ± 0.02
0.6291	0.9923	-0.98 ± 0.04	0.6291	0.9842	-0.94 ± 0.04	0.6291	0.9791	-0.91 ± 0.04
0.5789	0.9938	-1.13 ± 0.04	0.5789	0.9856	-1.08 ± 0.03	0.5789	0.9805	-1.04 ± 0.04
0.5045	0.9963	-1.34 ± 0.03	0.5045	0.9885	-1.28 ± 0.03	0.5045	0.9831	-1.23 ± 0.03
0.4403	0.9980	-1.49 ± 0.03	0.4403	0.9899	-1.43 ± 0.02	0.4403	0.9848	-1.38 ± 0.03
0.3697	1.0022	-1.62 ± 0.02	0.3697	0.9939	-1.56 ± 0.04	0.3697	0.9885	-1.50 ± 0.02
0.3008	1.0073	-1.69 ± 0.04	0.3008	0.9988	-1.62 ± 0.04	0.3008	0.9933	-1.56 ± 0.04
0.2490	1.0092	-1.68 ± 0.04	0.2490	1.0006	-1.62 ± 0.02	0.2490	0.9951	-1.56 ± 0.04
0.2008	1.0134	-1.62 ± 0.02	0.2008	1.0047	-1.55 ± 0.02	0.2008	0.9990	-1.49 ± 0.02
0.1476	1.0179	-1.48 ± 0.02	0.1476	1.0095	-1.41 ± 0.02	0.1476	1.0038	-1.35 ± 0.02

0.0930	1.0191	-1.13 ± 0.02	0.0930	1.0116	-1.07 ± 0.02	0.0930	1.0061	-1.02 ± 0.02
0.0472	1.0166	-0.67 ± 0.01	0.0472	1.0104	-0.63 ± 0.01	0.0472	1.0055	-0.61 ± 0.01
0.0031	1.0013	-0.05 ± 0.02	0.0052	0.9998	-0.08 ± 0.02	0.0031	0.9955	-0.05 ± 0.01
0.0052	1.0026	-0.09 ± 0.06	0.0133	1.0033	-0.20 ± 0.01	0.0052	0.9965	-0.08 ± 0.01
0.0133	1.0070	-0.21 ± 0.05	0.0031	0.9988	-0.05 ± 0.01	0.0133	0.9995	-0.19 ± 0.01
0.0229	1.0109	-0.36 ± 0.01	0.0229	1.0063	-0.33 ± 0.01	0.0229	1.0020	-0.32 ± 0.01
0.0344	1.0142	-0.51 ± 0.04	0.0344	1.0087	-0.48 ± 0.01	0.0344	1.0041	-0.46 ± 0.01
0.0635	1.0183	-0.86 ± 0.01	0.0635	1.0115	-0.81 ± 0.01	0.0635	1.0063	-0.77 ± 0.01
0.0948	1.0191	-1.14 ± 0.02	0.0948	1.0116	-1.08 ± 0.01	0.0948	1.0060	-1.04 ± 0.01
0.1416	1.0176	-1.46 ± 0.02	0.1416	1.0090	-1.39 ± 0.02	0.1416	1.0040	-1.33 ± 0.02
0.2489	1.0095	-1.68 ± 0.01	0.2489	1.0014	-1.62 ± 0.01	0.2489	0.9958	-1.56 ± 0.01
0.4857	0.9968	-1.36 ± 0.02	0.4857	0.9888	-1.33 ± 0.02	0.4857	0.9836	-1.28 ± 0.02
			0.0164	1.0044	-0.24 ± 0.01			

Tableau A.2.4 : Masses volumiques et volumes molaires d'excès du système {B - eau}

$x_a$	$\rho_s$ g.cm <sup>-3</sup>	$V^E$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
<b>298.15 K</b>		
0.0381	0.9924	-0.49 ± 0.05
0.1160	0.9809	-1.21 ± 0.02
0.3507	0.9509	-1.70 ± 0.02
0.0582	0.9894	-0.70 ± 0.03
0.0841	0.9856	-0.95 ± 0.01
0.5545	0.9389	-1.67 ± 0.02
0.6166	0.9356	-1.51 ± 0.01
0.7770	0.9285	-0.97 ± 0.02

Tableau A.2.5 : Masses volumiques et volumes molaires d'excès du système {D - eau}.

$x_a$	$\rho_s$ g.cm <sup>-3</sup>	$V^E$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	$x_a$	$\rho_s$ g.cm <sup>-3</sup>	$V^E$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	$x_a$	$\rho_s$ g.cm <sup>-3</sup>	$V^E$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
<b>288.15 K</b>			<b>298.15 K</b>			<b>308.15 K</b>		
0.0073	1.0129	-0.08 ± 0.04	0.0073	1.0101	-0.07 ± 0.04	0.0073	1.0093	-0.06 ± 0.05
0.0165	1.0245	-0.11 ± 0.03	0.0165	1.0207	-0.09 ± 0.02	0.0165	1.0195	-0.08 ± 0.03
0.0258	1.0356	-0.18 ± 0.03	0.0258	1.0313	-0.16 ± 0.03	0.0258	1.0295	-0.14 ± 0.04
0.0401	1.0477	-0.25 ± 0.03	0.0401	1.0426	-0.22 ± 0.03	0.0401	1.0399	-0.18 ± 0.03
0.0573	1.0583	-0.31 ± 0.02	0.0573	1.0526	-0.27 ± 0.03	0.0573	1.0498	-0.24 ± 0.03

Tableau A.2.6 : Masses volumiques et volumes molaires d'excès du système {E - eau}.

$x_a$	$\rho_s$ g.cm <sup>-3</sup>	$V^E$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	$x_a$	$\rho_s$ g.cm <sup>-3</sup>	$V^E$ cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
<b>288.15 K</b>			<b>298.15 K</b>		
0.0065	1,0188	-0,09 ± 0.02	0.0065	1,0159	-0,09 ± 0.03
0,0157	1,0401	-0,18 ± 0.01	0,0157	1,0364	-0,16 ± 0.02

0,0247	1,0562	-0,23 ± 0.01	0,0247	1,0518	-0,21 ± 0.01
0,0381	1,0758	-0,32 ± 0.01	0,0381	1,0707	-0,29 ± 0.01

---

### Annexe 3 : Enthalpies molaires d'excès

Tableau A.3.1 : Système {N-méthylpipéridine-eau} à 303.15 K et 333.15 K et 0.4 MPa.

$x_a$	$H^E$ J.mol <sup>-1</sup>	$\delta H^E$ J.mol <sup>-1</sup>	$x_a$	$H^E$ J.mol <sup>-1</sup>	$\delta H^E$ J.mol <sup>-1</sup>
303.15 K			333.15 K		
0.3721	-2168	2	0.3077	-1509	2
0.3077	-2198	63	0.2285	-1288	71
0.129	-1442	1	0.0406	-262	1
0.1814	-1801	19	0.0356	-339	11
0.1287	-1437	1	0.0181	-220	1
0.0814	-1111	3	0.0525	-438	2
0.1847	-1809	6	0.3994	-1848	7
0.0356	-633	3	0.5708	-1528	10
0.0181	-437	3	0.6394	-1277	8
0.6394	-1584	3			
0.0098	-271	1			

Tableau A.3.2 : Système {2-méthylpipéridine-eau} à 303.15 K, 318.15 K et 333.15 K et 0.4 MPa

$x_a$	$H^E$ J.mol <sup>-1</sup>	$\delta H^E$ J.mol <sup>-1</sup>	$x_a$	$H^E$ J.mol <sup>-1</sup>	$\delta H^E$ J.mol <sup>-1</sup>	$x_a$	$H^E$ J.mol <sup>-1</sup>	$\delta H^E$ J.mol <sup>-1</sup>
303.15 K			318.15 K			333.15 K		
0.0295	-560	1	0.0484	-698	2	0.0295	-312	1
0.0366	-653	1	0.1026	-1206	1	0.0483	-566	2
0.0921	-1176	1	0.152	-1573	3	0.1026	-1023	1
0.132	-1539	5	0.2026	-1867	1	0.1518	-1436	6
0.2337	-2231	2	0.3137	-2346	1	0.2022	-1691	1
0.3139	-2478	5	0.3795	-2411	14	0.3139	-2118	5
0.3879	-2621	12	0.5048	-2391	6	0.4326	-2189	1
0.4778	-2628	3	0.5896	-2194	37	0.4771	-2143	12
0.5489	-2493	6	0.6814	-1775	29	0.5489	-2034	11
0.6697	-2044	3	0.7746	-1321	25	0.6033	-1902	9
0.7526	-1616	6				0.7526	-1327	10

## Annexe 4 : Capacités calorifiques spécifiques

Tableau A.4.1 : Capacités calorifiques spécifiques du système {NMP – eau}.

$w_a$	$C_{p,m}$	$\delta C_{p,m}$	$x_a$	$C_p^E$	$\delta C_p^E$
	$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$			$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	
<b>298.15 K</b>					
0.0788	4.265	0.043	0.0153	5.55	0.06
0.0904	4.294	0.043	0.0177	6.77	0.07
0.1451	4.349	0.044	0.0299	11.13	0.11
0.5761	3.580	0.036	0.198	30.35	0.30
1	1.593	0.016			
<b>303.15 K</b>					
0.0691	4.201	0.042	0.0133	3.82	0.04
0.0788	4.263	0.043	0.0153	5.51	0.06
0.0904	4.289	0.043	0.0177	6.67	0.07
0.1451	4.319	0.043	0.0299	10.48	0.10
0.2254	4.338	0.043	0.0502	16.28	0.16
0.3719	4.230	0.042	0.0971	26.02	0.26
0.5761	3.629	0.036	0.1980	31.60	0.32
1	1.615	0.016			
<b>308.15 K</b>					
0.0691	4.194	0.042	0.0133	3.65	0.04
0.0788	4.260	0.043	0.0153	5.42	0.05
0.0904	4.282	0.043	0.0177	6.49	0.06
0.1451	4.296	0.043	0.0299	9.92	0.10
0.2254	4.332	0.043	0.0502	16.03	0.16
0.3719	4.244	0.042	0.0971	26.11	0.26
0.5761	3.663	0.037	0.1980	32.18	0.32
1	1.646	0.017			

Tableau A.4.2 : Capacités calorifiques spécifiques du système {A – eau}.

$w_a$	$C_{p,m}$	$\delta C_{p,m}$	$x_a$	$C_p^E$	$\delta C_p^E$
	$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$			$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	
<b>298.15 K</b>					
0.4404	3.830	0.038	0.0508	19.82	0.20
0.1089	4.132	0.041	0.0082	4.46	0.04
0.2736	4.106	0.041	0.0250	11.86	0.12
0.1852	4.128	0.041	0.0152	7.82	0.08
0.3378	4.022	0.040	0.0335	14.88	0.15
0.566	3.519	0.035	0.0814	25.89	0.26
0.6678	3.260	0.033	0.1202	30.56	0.31
0.7249	3.110	0.031	0.1519	32.89	0.33
0.7866	2.966	0.030	0.2003	34.89	0.35
0.8631	2.747	0.028	0.3000	35.83	0.36
0.7866	2.966	0.030	0.2003	34.89	0.35
0.0549	4.155	0.042	0.0039	2.16	0.02
1	1.931	0.019			
<b>308.15 K</b>					
0.4404	3.866	0.039	0.0508	20.63	0.21
0.1089	4.144	0.041	0.0082	4.59	0.05
0.2736	4.120	0.041	0.0250	12.21	0.12
0.1852	4.153	0.042	0.0152	8.02	0.08
0.3378	4.043	0.040	0.0335	15.38	0.15
0.566	3.574	0.036	0.0814	27.20	0.27
0.6678	3.320	0.033	0.1202	32.32	0.32
0.7249	3.169	0.032	0.1519	34.90	0.35
0.7866	3.024	0.030	0.2003	37.16	0.37
0.8631	2.806	0.028	0.3000	38.28	0.38
0.7866	3.024	0.030	0.2003	37.16	0.37
0.0549	4.164	0.042	0.0039	2.27	0.02
1	1.964	0.020			

Tableau A.4.3 : Capacités calorifiques spécifiques du système {B – eau} à 298.15 K.

$w_a$	$C_{p,m}$	$\delta C_{p,m}$	$x_a$	$C_p^E$	$\delta C_p^E$
	$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$			$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	
0.5832	3.3309	0.034	0.0608	14.4931	0.1449
0.7822	2.7895	0.0279	0.116	17.6274	0.1763
0.2967	3.987	0.0399	0.2519	17.468	0.1747
0.4899	3.6074	0.0361	0.0381	11.4241	0.1142
0.6897	3.0285	0.0303	0.0826	16.2308	0.1623
0.8521	2.4608	0.0246	0.1725	18.2265	0.1823
0.8919	2.3311	0.0233	0.3507	15.5264	0.1553
0.4086	3.7921	0.0379	0.4361	13.4816	0.1348
0.5832	3.3618	0.0336	0.116	17.6274	0.1763
1	1.9676	0.0197			

## Annexe 5 : Enthalpies de dissolution

Tableau A.5.1 : Enthalpies de dissolution du système {2MP – eau – CO<sub>2</sub>},  $w_a=0.22$  et à 308.15 K.

$\alpha$	$\delta\alpha$	$-\Delta_s H$	$-\delta\Delta_s H$	$-\Delta_s H$	$-\delta\Delta_s H$
$\text{mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{2\text{MP}}$		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de 2MP		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de CO <sub>2</sub>	
<b><math>p = 0.5</math> MPa</b>					
0.173	0.002	19.8	0.1	113.2	0.7
0.195	0.003	22.7	0.1	114.9	0.6
0.202	0.002	24.1	0.2	115.5	0.7
0.230	0.003	26.7	0.1	114.4	0.6
0.282	0.004	32.8	0.2	114.9	0.8
0.357	0.004	41.8	0.2	113.7	0.6
0.362	0.005	40.9	0.5	111.6	1.3
0.425	0.005	49.2	0.3	115.6	0.7
0.435	0.004	48.7	0.2	108.6	0.5
0.442	0.005	50.5	0.3	114.2	0.7
0.475	0.005	52.7	0.4	107.8	0.7
0.495	0.007	54.9	0.4	110.8	0.8
0.540	0.007	57.0	0.4	104.1	0.7
0.557	0.005	55.4	0.4	96.5	0.7
0.617	0.007	59.4	0.4	93.4	0.7
0.686	0.006	60.9	0.3	86.0	0.5
0.734	0.009	67.7	0.5	91.0	0.7
0.787	0.008	66.3	0.6	81.7	0.7
0.811	0.010	70.6	0.5	85.9	0.7
0.845	0.011	72.1	0.6	84.2	0.7
0.870	0.007	69.9	0.5	77.9	0.5
0.884	0.009	73.0	0.7	82.6	0.8
0.918	0.011	73.7	0.6	79.3	0.6
0.918	0.011	74.5	0.6	80.1	0.6
0.945	0.009	71.8	0.7	73.8	0.7
0.969	0.012	76.9	0.8	78.3	0.8
1.102	0.013	77.9	0.9	69.8	0.8
1.182	0.015	77.6	0.9	64.7	0.7
1.235	0.013	77.0	0.6	62.3	0.5
1.257	0.013	74.2	0.6	59.1	0.4
<b><math>p = 1.00</math> MPa</b>					
0.197	0.001	19.8	0.1	113.2	0.7
0.234	0.002	22.7	0.1	114.9	0.6
0.246	0.002	24.1	0.2	115.5	0.7
0.266	0.002	26.7	0.1	114.4	0.6
0.284	0.002	32.8	0.2	114.9	0.8
0.296	0.002	41.8	0.2	113.7	0.6
0.333	0.002	40.9	0.5	111.6	1.3
0.390	0.003	49.2	0.3	115.6	0.7

0.458	0.003	48.7	0.2	108.6	0.5
0.500	0.004	50.5	0.3	114.2	0.7
0.537	0.004	52.7	0.4	107.8	0.7
0.579	0.004	54.9	0.4	110.8	0.8
0.641	0.005	57.0	0.4	104.1	0.7
0.764	0.005	55.4	0.4	96.5	0.7
0.824	0.006	59.4	0.4	93.4	0.7
0.851	0.006	60.9	0.3	86.0	0.5
0.916	0.007	67.7	0.5	91.0	0.7
0.976	0.007	66.3	0.6	81.7	0.7
1.032	0.007	70.6	0.5	85.9	0.7
1.073	0.007	72.1	0.6	84.2	0.7
1.147	0.008	69.9	0.5	77.9	0.5
1.164	0.008	73.0	0.7	82.6	0.8
1.203	0.008	73.7	0.6	79.3	0.6
1.216	0.009	74.5	0.6	80.1	0.6
1.255	0.009	71.8	0.7	73.8	0.7
1.352	0.009	76.9	0.8	78.3	0.8
<b><math>p = 1.51</math> MPa</b>					
0.283	0.002	31.5	0.1	111.4	0.5
0.313	0.002	34.1	0.2	109.0	0.7
0.328	0.002	35.5	0.2	108.0	0.6
0.348	0.002	37.4	0.3	107.7	1.0
0.364	0.002	39.2	0.3	107.7	0.8
0.388	0.002	41.4	0.3	106.6	0.7
0.445	0.003	46.6	0.3	104.7	0.7
0.453	0.003	45.6	0.6	100.8	1.4
0.512	0.003	52.2	0.3	102.0	0.6
0.566	0.003	57.4	0.3	101.4	0.5
0.578	0.003	56.8	0.2	98.2	0.4
0.620	0.003	58.6	0.6	94.6	0.9
0.660	0.004	61.2	0.4	92.7	0.6
0.723	0.004	64.1	0.3	88.6	0.4
0.775	0.004	66.7	0.4	86.0	0.5
0.843	0.005	69.9	0.4	82.9	0.4
0.874	0.005	70.8	0.3	81.0	0.4
0.918	0.005	73.2	0.6	79.8	0.7
0.998	0.006	75.1	0.7	75.2	0.7
1.075	0.006	76.7	0.5	71.3	0.5
1.149	0.007	77.3	1.4	67.3	1.2
1.190	0.007	76.0	0.5	63.8	0.4
1.215	0.007	75.9	0.6	62.5	0.5
1.477	0.008	75.5	0.4	51.1	0.3

Tableau A.5.2 : Enthalpies de dissolution du système {2MP – eau – CO<sub>2</sub>},  $w_a=0.3$  et à 308.15 K.

$\alpha$	$\delta\alpha$	$-\Delta_s H$	$-\delta\Delta_s H$	$-\Delta_s H$	$-\delta\Delta_s H$
$\text{mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{2\text{MP}}$		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de 2MP		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de CO <sub>2</sub>	
<b><math>p = 0.54</math> MPa</b>					
0.171	0.002	19.8	0.1	115.7	0.6
0.205	0.003	23.9	0.2	116.2	1.2
0.240	0.003	27.7	0.2	115.7	0.8
0.274	0.003	30.8	0.3	112.5	1.2
0.335	0.004	38.2	0.3	113.9	1.0
0.356	0.004	40.0	0.4	112.2	1.0
0.428	0.005	47.1	0.4	110.1	0.9
0.499	0.006	52.8	0.4	105.8	0.8
0.559	0.007	57.8	0.5	103.4	0.9
0.629	0.008	59.3	0.8	94.4	1.3
0.657	0.008	60.0	0.8	91.3	1.2
0.699	0.009	66.1	0.6	94.6	0.8
0.768	0.009	68.9	0.6	89.7	0.7
0.787	0.010	69.8	0.6	88.7	0.7
0.909	0.010	74.4	0.5	81.9	0.6
1.043	0.012	77.5	0.6	74.3	0.5
1.119	0.013	76.7	0.6	68.6	0.5
1.164	0.014	74.5	0.6	64.0	0.5
1.284	0.012	74.7	0.7	58.1	0.6
1.309	0.015	75.3	0.6	57.5	0.5
1.417	0.014	75.1	0.7	53.0	0.5
1.412	0.016	75.6	0.7	53.5	0.5
1.457	0.015	75.2	0.6	51.6	0.4
1.460	0.014	75.0	0.6	51.4	0.4
1.491	0.016	75.9	0.9	50.9	0.6
<b><math>p = 0.97</math> MPa</b>					
0.208	0.001	22.8	0.1	109.6	0.6
0.247	0.002	27.6	0.2	111.9	0.6
0.274	0.002	29.7	0.3	108.7	1.1
0.301	0.002	33.2	0.2	110.0	0.5
0.343	0.002	37.4	0.2	109.3	0.6
0.357	0.003	37.3	0.3	104.4	0.7
0.384	0.003	41.5	0.5	108.2	1.2
0.424	0.003	44.4	0.3	104.6	0.7
0.471	0.003	48.4	0.3	102.7	0.7
0.520	0.004	53.4	0.3	102.6	0.5
0.524	0.004	53.1	0.2	101.2	0.5
0.554	0.004	55.5	0.4	100.1	0.7
0.599	0.004	58.2	0.3	97.1	0.6
0.637	0.005	60.5	0.3	94.9	0.5
0.692	0.005	65.2	0.3	94.2	0.4
0.707	0.005	64.3	0.3	91.0	0.4

0.721	0.005	64.4	0.3	89.4	0.5
0.767	0.006	70.1	1.5	91.3	1.9
0.817	0.006	69.1	0.3	84.6	0.4
0.859	0.006	70.7	0.4	82.3	0.4
0.919	0.006	73.3	0.4	79.8	0.5
0.942	0.007	75.7	0.7	80.4	0.8
1.010	0.007	76.8	0.4	76.1	0.4
1.040	0.007	77.7	0.5	74.7	0.5
1.111	0.008	77.2	0.5	69.5	0.5
1.177	0.008	75.6	0.6	64.2	0.5
1.212	0.009	77.7	0.5	64.1	0.4
1.268	0.009	77.3	0.4	60.9	0.3
<b><math>p = 1.5</math> MPa</b>					
0.236	0.001	25.0	0.1	105.9	0.6
0.250	0.001	26.6	0.1	106.3	0.5
0.289	0.002	30.4	0.2	104.9	0.5
0.325	0.002	33.7	0.2	103.4	0.6
0.345	0.002	35.6	0.2	103.4	0.5
0.366	0.002	37.5	0.2	102.4	0.5
0.431	0.002	44.6	0.3	103.6	0.7
0.495	0.003	50.2	0.2	101.4	0.4
0.558	0.003	54.9	0.2	98.4	0.4
0.603	0.003	57.8	0.3	95.8	0.4
0.670	0.004	61.7	0.3	92.1	0.4
0.706	0.004	63.7	1.1	90.3	1.5
0.781	0.004	66.9	0.3	85.6	0.4
0.855	0.005	70.2	0.3	82.1	0.4
0.887	0.005	71.3	0.8	80.4	0.9
0.920	0.005	73.9	0.5	80.4	0.6
0.983	0.006	75.4	0.5	76.6	0.5
1.054	0.006	77.0	0.5	73.1	0.5
1.100	0.006	76.5	0.3	69.5	0.3
1.176	0.007	77.0	0.4	65.5	0.4
1.311	0.007	76.2	0.3	58.2	0.2

Tableau A.5.3 : Enthalpies de dissolution du système {2MP – eau – CO<sub>2</sub>},  $w_a=0.4$  et à 308.15 K.

$\alpha$	$\delta\alpha$	$-\Delta_s H$	$-\delta\Delta_s H$	$-\Delta_s H$	$-\delta\Delta_s H$
$\text{mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{2\text{MP}}$		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de 2MP		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de CO <sub>2</sub>	
<b><math>p = 0.5</math> MPa</b>					
0.213	0.003	22.7	0.2	106.6	0.8
0.253	0.003	27.2	0.3	107.4	1.3
0.283	0.004	29.8	0.3	105.3	1.2
0.314	0.004	32.9	0.3	104.9	1.0
0.355	0.005	36.2	0.4	101.9	1.2
0.395	0.005	40.7	0.5	103.0	1.2
0.420	0.006	42.2	0.5	100.6	1.1
0.468	0.006	47.5	0.7	101.4	1.5
0.523	0.007	51.0	0.7	97.5	1.3
0.590	0.007	58.4	0.6	99.0	1.1
0.630	0.008	59.0	0.5	93.7	0.8
0.647	0.007	59.4	0.6	91.8	0.9
0.674	0.009	63.4	0.9	94.0	1.3
0.708	0.009	63.3	0.7	89.3	1.0
0.740	0.009	69.4	1.2	93.7	1.6
0.758	0.010	67.7	1.0	89.3	1.3
0.789	0.011	68.6	1.5	86.8	1.9
0.827	0.010	72.2	0.7	87.3	0.8
0.894	0.011	74.0	0.8	82.8	0.9
0.899	0.009	76.4	1.0	85.0	1.1
0.953	0.013	77.3	0.7	81.1	0.8
0.964	0.012	76.6	0.7	79.4	0.7
0.985	0.013	77.5	0.7	78.6	0.7
1.037	0.012	79.4	0.7	76.5	0.6
1.040	0.013	78.4	0.9	75.4	0.9
1.073	0.014	77.8	1.0	72.5	0.9
1.110	0.013	78.1	0.9	70.3	0.8
1.184	0.014	78.5	0.7	66.3	0.6
1.249	0.014	78.5	0.7	62.8	0.6
1.305	0.013	79.0	0.7	60.5	0.5
1.346	0.015	79.3	0.7	59.0	0.5
1.388	0.016	78.9	0.7	56.9	0.5
1.480	0.017	78.5	0.7	53.0	0.5
<b><math>p = 1.01</math> MPa</b>					
0.210	0.001	21.6	0.2	103.1	0.8
0.277	0.002	28.3	0.2	102.2	0.6
0.306	0.002	31.7	0.2	103.5	0.5
0.332	0.002	33.3	0.2	100.2	0.5
0.346	0.002	34.1	0.2	98.7	0.6
0.386	0.003	39.0	0.2	101.1	0.6
0.443	0.003	43.1	0.2	97.4	0.5

0.488	0.003	46.6	0.3	95.5	0.6
0.553	0.004	52.1	0.3	94.2	0.5
0.594	0.004	54.6	0.3	91.9	0.5
0.664	0.005	60.8	0.4	91.6	0.5
0.737	0.005	64.8	0.3	87.9	0.5
0.807	0.005	68.1	0.3	84.3	0.4
0.827	0.006	69.6	0.4	84.1	0.5
0.870	0.006	71.8	0.4	82.5	0.4
0.910	0.006	74.6	0.4	81.9	0.5
0.932	0.006	74.4	0.3	79.8	0.4
0.965	0.007	77.2	0.4	80.0	0.4
1.018	0.007	77.6	0.7	76.2	0.7
1.059	0.007	76.8	0.5	72.6	0.4
1.130	0.008	77.0	0.4	68.2	0.4
1.170	0.008	77.7	0.6	66.4	0.5
1.243	0.009	76.8	0.4	61.8	0.3
1.342	0.009	76.8	0.6	57.2	0.4
<b><math>p = 1.58</math> MPa</b>					
0.171	0.001	17.7	0.1	103.7	0.7
0.212	0.001	21.0	0.1	98.9	0.6
0.255	0.001	26.1	0.1	102.5	0.5
0.295	0.002	29.2	0.2	98.9	0.5
0.340	0.002	33.9	0.1	99.6	0.4
0.369	0.002	35.8	0.2	97.1	0.6
0.416	0.002	40.3	0.2	96.8	0.6
0.452	0.002	43.9	0.3	97.3	0.6
0.499	0.003	47.0	0.3	94.2	0.6
0.565	0.003	52.6	0.3	93.2	0.4
0.624	0.004	56.7	0.2	90.9	0.4
0.673	0.004	60.2	0.3	89.4	0.4
0.733	0.004	64.1	0.3	87.4	0.4
0.785	0.004	66.6	0.3	84.9	0.4
0.853	0.005	70.8	0.3	83.0	0.3
0.897	0.005	72.5	0.3	80.8	0.3
0.929	0.005	75.0	0.3	80.7	0.3
0.996	0.006	76.0	0.3	76.3	0.3
1.074	0.006	77.2	0.4	71.9	0.4
1.114	0.006	76.4	0.3	68.6	0.3
1.234	0.007	76.5	0.3	62.0	0.3
1.337	0.007	76.4	0.6	57.2	0.5

Tableau A.5.4 : Enthalpies de dissolution du système {2MP – eau – CO<sub>2</sub>},  $w_a=0.22$  et à 333.15 K.

$\alpha$	$\delta\alpha$	$-\Delta_s H$	$-\delta\Delta_s H$	$-\Delta_s H$	$-\delta\Delta_s H$
$\text{mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{2\text{MP}}$		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de 2MP		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de CO <sub>2</sub>	
<b><math>p = 0.55</math> MPa</b>					
0.273	0.003	31.0	0.3	113.8	1.2
0.303	0.003	34.1	0.2	112.6	0.8
0.311	0.004	35.4	0.3	113.6	1.1
0.338	0.004	38.1	0.4	112.5	1.1
0.387	0.005	42.5	0.3	109.9	0.9
0.401	0.004	45.1	0.5	112.3	1.3
0.424	0.005	46.0	0.3	108.4	0.8
0.464	0.006	49.7	0.7	106.9	1.4
0.494	0.005	50.9	0.3	103.0	0.6
0.530	0.006	54.8	0.6	103.4	1.1
0.557	0.007	57.1	0.6	102.5	1.0
0.613	0.007	62.3	0.9	101.6	1.5
0.644	0.008	63.7	0.7	98.8	1.1
0.692	0.007	65.9	0.5	95.2	0.7
0.742	0.008	68.4	0.6	92.3	0.8
0.780	0.009	70.5	1.2	90.4	1.5
0.818	0.009	73.7	0.9	90.1	1.1
0.836	0.010	73.9	0.7	88.4	0.8
0.862	0.010	74.9	0.7	86.8	0.8
0.937	0.010	76.0	1.0	81.1	1.0
1.022	0.011	76.0	1.1	74.3	1.1
1.137	0.013	77.0	0.9	67.7	0.8
1.227	0.014	76.7	0.7	62.5	0.6
1.249	0.013	76.6	0.5	61.4	0.4
<b><math>p = 1.02</math> MPa</b>					
0.194	0.001	22.1	0.1	114.1	0.6
0.291	0.002	31.8	0.2	109.6	0.6
0.297	0.002	31.1	0.2	104.7	0.7
0.333	0.002	34.9	0.4	105.0	1.2
0.396	0.003	40.3	0.3	101.9	0.7
0.426	0.003	44.7	0.4	104.8	0.9
0.489	0.003	48.7	0.3	99.6	0.6
0.548	0.004	54.6	0.3	99.6	0.5
0.581	0.004	56.2	0.3	96.6	0.5
0.685	0.005	62.6	0.4	91.3	0.5
0.791	0.005	67.7	0.4	85.6	0.4
0.852	0.006	69.6	0.6	81.7	0.7
0.930	0.006	73.0	0.6	78.5	0.6
0.969	0.007	76.6	0.5	79.1	0.6
1.035	0.007	78.0	1.2	75.3	1.1
1.162	0.008	78.1	1.0	67.2	0.9
1.370	0.009	77.4	1.0	56.5	0.7

Tableau A.5.5 : Enthalpies de dissolution du système {2MP – eau – CO<sub>2</sub>},  $w_a=0.3$  et à 333.15 K.

$\alpha$	$\delta\alpha$	$-\Delta_s H$	$-\delta\Delta_s H$	$-\Delta_s H$	$-\delta\Delta_s H$
$\text{mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{2\text{MP}}$		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de 2MP		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de CO <sub>2</sub>	
<b><math>p = 0.53</math> MPa</b>					
0.183	0.002	20.2	0.1	110.1	0.7
0.204	0.002	22.5	0.2	110.4	0.8
0.220	0.002	23.5	0.5	106.5	2.1
0.285	0.003	30.4	0.2	106.7	0.8
0.320	0.004	33.8	0.2	105.6	0.8
0.356	0.004	37.0	0.3	103.9	0.7
0.371	0.004	37.3	0.4	100.6	1.0
0.428	0.005	43.5	0.4	101.7	0.9
0.519	0.006	49.8	0.5	95.9	0.9
0.570	0.007	55.3	0.7	97.0	1.2
0.667	0.008	61.4	0.7	92.0	1.1
0.727	0.009	69.0	0.7	94.9	1.0
0.816	0.009	75.4	1.6	92.4	1.9
0.924	0.010	80.3	0.6	86.9	0.7
0.998	0.012	81.6	2.2	81.8	2.3
1.063	0.011	80.1	0.7	75.4	0.7
1.112	0.013	81.8	0.7	73.5	0.7
1.164	0.014	83.0	0.9	71.3	0.7
<b><math>p = 1.02</math> MPa</b>					
0.274	0.002	28.0	0.2	102.0	0.6
0.304	0.002	30.9	0.2	101.4	0.6
0.391	0.003	38.6	0.3	98.7	0.8
0.443	0.003	43.7	0.2	98.5	0.5
0.509	0.004	48.5	0.2	95.3	0.5
0.561	0.004	53.0	0.3	94.4	0.5
0.633	0.004	57.8	0.3	91.2	0.4
0.705	0.005	63.1	0.4	89.5	0.5
0.739	0.005	64.6	0.3	87.4	0.5
0.761	0.005	65.3	0.3	85.9	0.4
0.879	0.006	72.0	0.4	81.9	0.4
0.822	0.006	70.1	0.3	85.2	0.4
0.845	0.006	70.6	0.4	83.6	0.5
0.930	0.007	75.5	0.4	81.1	0.5
0.996	0.006	79.0	0.4	79.3	0.4
1.045	0.007	78.8	0.7	75.4	0.7
1.149	0.008	79.1	0.6	68.8	0.5
1.395	0.009	78.1	0.6	56.0	0.4

Tableau A.5.6 : Enthalpies de dissolution du système {2MP – eau – CO<sub>2</sub>},  $w_a=0.4$  et à 333.15 K.

$\alpha$	$\delta\alpha$	$-\Delta_s H$	$-\delta\Delta_s H$	$-\Delta_s H$	$-\delta\Delta_s H$
$\text{mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{2\text{MP}}$		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de 2MP		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de CO <sub>2</sub>	
<b><math>p = 0.55</math> MPa</b>					
0.205	0.002	21.9	0.3	107.0	1.3
0.246	0.003	24.6	0.3	100.2	1.1
0.283	0.003	28.7	0.3	101.4	0.9
0.340	0.004	33.9	0.2	99.9	0.7
0.368	0.004	37.3	0.3	101.3	0.8
0.461	0.005	43.9	1.1	95.2	2.4
0.587	0.006	53.8	0.4	91.6	0.7
0.614	0.007	57.1	0.7	93.0	1.2
0.716	0.008	62.0	0.8	86.5	1.1
0.761	0.009	66.4	0.6	87.3	0.8
0.923	0.010	76.5	0.7	82.9	0.8
0.933	0.011	77.0	1.1	82.6	1.2
1.141	0.013	78.8	1.1	69.0	1.0
1.306	0.015	78.6	1.6	60.2	1.2
1.480	0.017	77.8	1.1	52.6	0.8
<b><math>p = 0.97</math> MPa</b>					
0.232	0.002	22.9	0.1	98.7	0.5
0.255	0.002	25.5	0.2	100.2	0.6
0.296	0.002	29.1	0.2	98.2	0.6
0.329	0.002	31.4	0.2	95.5	0.5
0.361	0.003	34.4	0.7	95.3	1.8
0.407	0.003	38.0	0.2	93.2	0.6
0.438	0.003	40.5	0.2	92.5	0.5
0.493	0.003	44.9	0.3	91.0	0.6
0.553	0.004	49.2	0.4	88.9	0.6
0.573	0.004	51.3	0.3	89.6	0.6
0.622	0.004	54.5	0.4	87.6	0.6
0.664	0.005	58.8	0.3	88.5	0.4
0.775	0.005	65.3	0.3	84.3	0.4
0.861	0.007	70.8	0.4	82.2	0.4
0.957	0.007	74.5	0.4	77.8	0.4
0.975	0.007	76.4	0.6	78.4	0.6
1.053	0.008	75.7	0.4	71.9	0.4
1.148	0.009	76.5	0.4	66.6	0.4
1.217	0.009	77.1	0.4	63.3	0.4
1.454	0.010	74.7	0.4	51.4	0.3

Tableau A.5.7 : Enthalpies de dissolution du système {D – eau – CO<sub>2</sub>},  $w_a=0.3$  à 308.15 K et à 0.1 MPa.

$\alpha$ mol <sub>CO<sub>2</sub></sub> / mol <sub>D</sub>	$\delta\alpha$	$-\Delta_s H$ kJ.mol <sup>-1</sup> de D	$-\delta\Delta_s H$	$-\Delta_s H$ kJ.mol <sup>-1</sup> de CO <sub>2</sub>	$-\delta\Delta_s H$
0.932	0.007	54.5	0.3	58.5	0.3
0.746	0.005	43.1	0.2	57.8	0.3
0.502	0.004	29.3	0.1	58.5	0.3
0.633	0.005	36.0	0.2	56.9	0.3
2.524	0.018	70.2	0.4	27.8	0.1
2.128	0.015	69.8	0.3	32.8	0.2
1.715	0.012	69.4	0.3	40.5	0.2
1.230	0.009	65.2	0.3	53.0	0.3
1.555	0.011	69.1	0.3	44.4	0.2
1.094	0.008	61.2	0.3	56.0	0.3
1.841	0.013	69.0	0.3	37.5	0.2
1.322	0.010	68.1	0.3	51.5	0.3
1.043	0.008	58.3	0.3	55.8	0.3
0.875	0.006	50.0	0.3	57.2	0.3
0.594	0.004	34.9	0.2	58.8	0.3
0.389	0.003	23.0	0.1	59.2	0.3

Tableau A.5.8 : Enthalpies de dissolution du système {F – eau – CO<sub>2</sub>},  $w_a=0.3$  à 308.15 K et à 0.5 MPa.

$\alpha$ mol <sub>CO<sub>2</sub></sub> / mol <sub>F</sub>	$\delta\alpha$	$-\Delta_s H$ kJ.mol <sup>-1</sup> de F	$-\delta\Delta_s H$	$-\Delta_s H$ kJ.mol <sup>-1</sup> de CO <sub>2</sub>	$-\delta\Delta_s H$
2.212	0.016	116.8	0.6	52.8	0.3
1.859	0.013	105.3	0.5	56.6	0.3
1.494	0.011	86.9	0.4	58.2	0.3
1.005	0.007	58.9	0.3	58.6	0.3
0.666	0.005	40.3	0.2	60.5	0.3
0.443	0.003	27.9	0.1	63.0	0.3
0.330	0.002	20.9	0.1	63.4	0.3
3.443	0.025	123.8	0.6	36.0	0.2
2.857	0.021	123.2	0.6	43.1	0.2
2.267	0.016	120.2	0.6	53.0	0.3
1.996	0.014	111.3	0.6	55.8	0.3
1.718	0.012	99.5	0.5	57.9	0.3
1.432	0.010	84.7	0.4	59.2	0.3
3.068	0.022	128.6	0.6	41.9	0.2
2.286	0.016	119.8	0.6	52.4	0.3
1.911	0.014	107.4	0.5	56.2	0.3
1.531	0.011	91.1	0.5	59.5	0.3
1.149	0.008	70.5	0.4	61.4	0.3
1.274	0.009	76.9	0.4	60.4	0.3
1.593	0.011	94.0	0.5	59.0	0.3
1.276	0.009	76.6	0.4	60.0	0.3
1.063	0.008	64.9	0.3	61.1	0.3
2.611	0.019	126.8	0.6	48.6	0.2
1.499	0.011	85.9	0.4	57.3	0.3
1.005	0.007	59.9	0.3	59.7	0.3
0.753	0.005	45.4	0.2	60.2	0.3
0.502	0.004	30.8	0.2	61.2	0.3

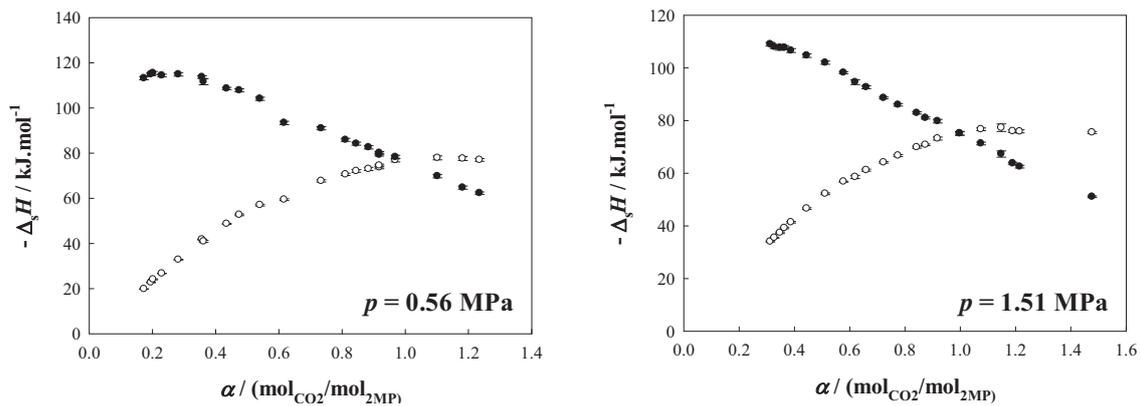


Figure A.5.1 : Enthalpies de dissolution du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de 2-méthylpipéridine ( $w_a = 0.22$ ) à 308.15 K : ○, par mole d'amines et ●, par mole de CO<sub>2</sub>.

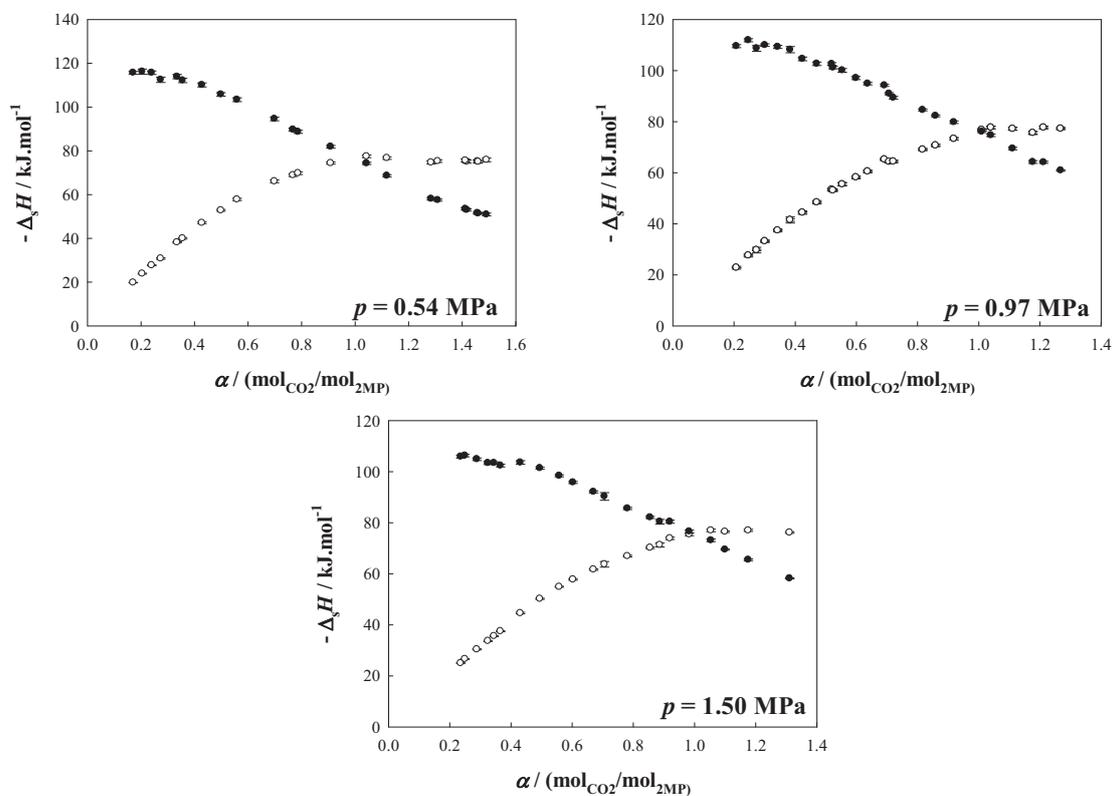


Figure A.5.2 : Enthalpies de dissolution du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de 2-méthylpipéridine ( $w_a = 0.3$ ) à 308.15 K : ○, par mole d'amines et ●, par mole de CO<sub>2</sub>.

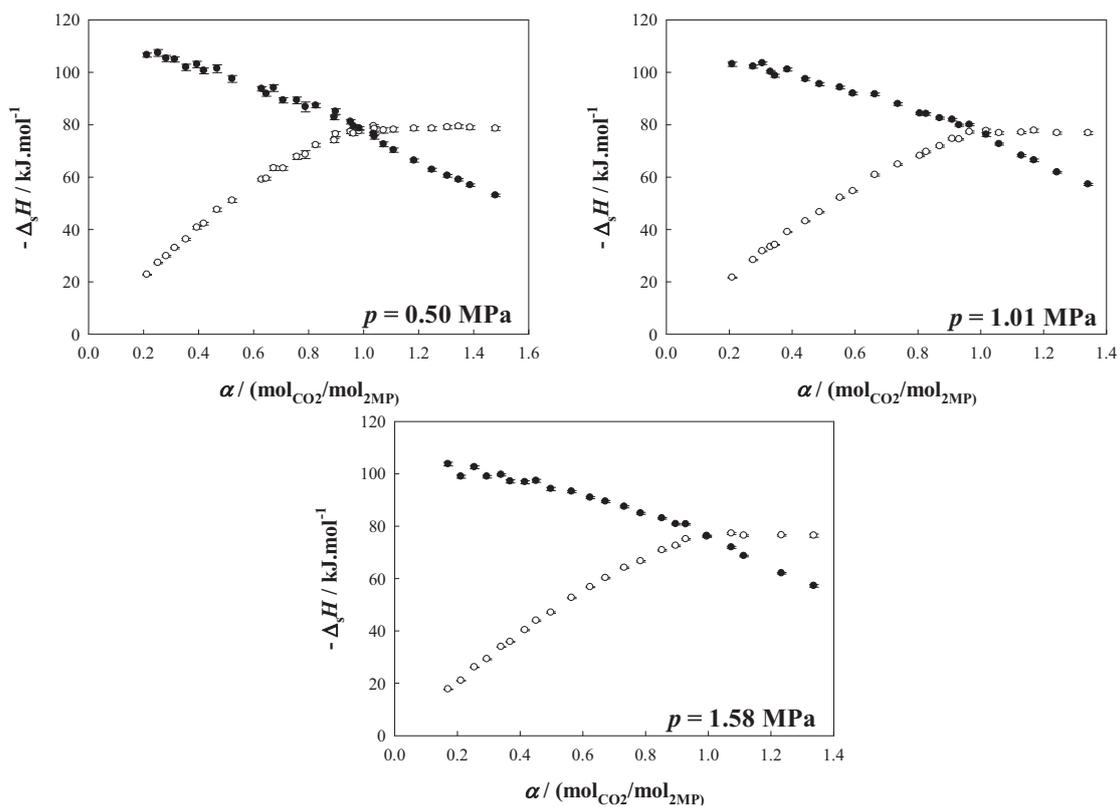


Figure A.5.3 : Enthalpies de dissolution du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de 2-méthylpipéridine ( $w_a = 0.4$ ) à 308.15 K : ○, par mole d'amines et ●, par mole de CO<sub>2</sub>.

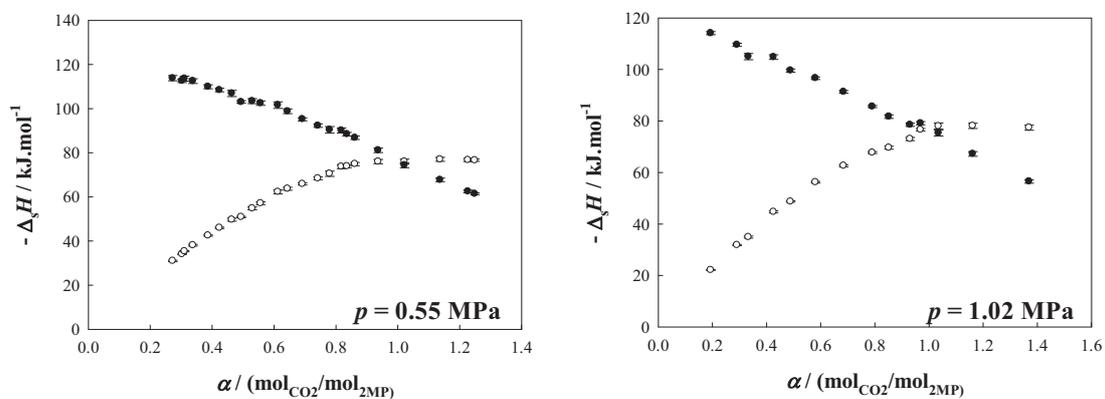


Figure A.5.4 : Enthalpies de dissolution du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de 2-méthylpipéridine ( $w_a = 0.22$ ) à 333.15 K : ○, par mole d'amines et ●, par mole de CO<sub>2</sub>.

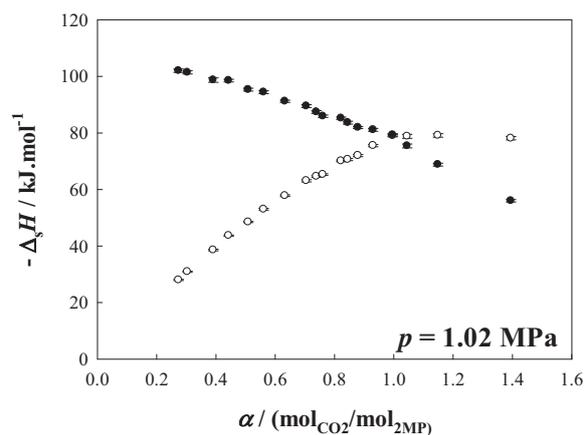
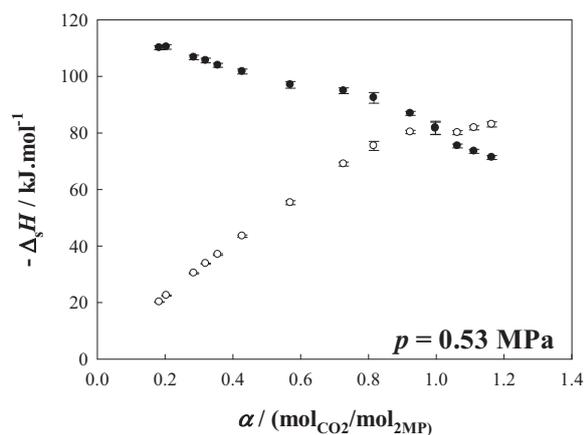


Figure A.5.5 : Enthalpies de dissolution du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de 2-méthylpipéridine ( $w_a = 0.3$ ) à 333.15 K : ○, par mole d'amines et ●, par mole de CO<sub>2</sub>.

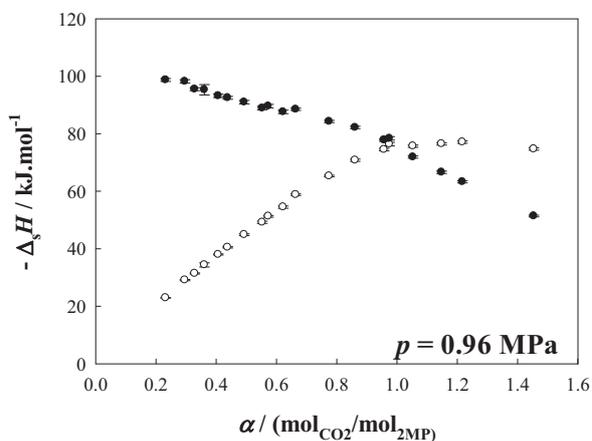
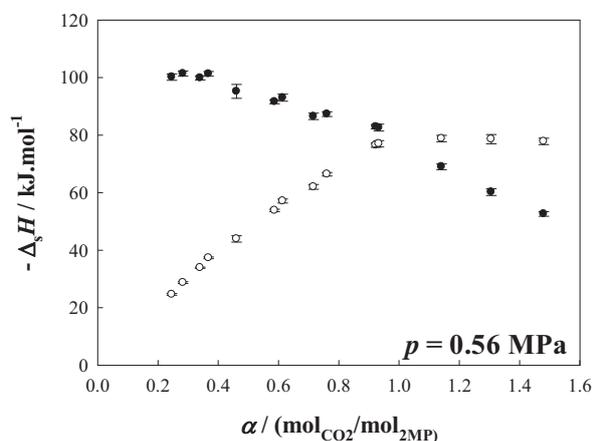


Figure A.5.6 : Enthalpies de dissolution du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de 2-méthylpipéridine ( $w_a = 0.4$ ) à 333.15 K : ○, par mole d'amines et ●, par mole de CO<sub>2</sub>.