



**HAL**  
open science

# Étude des interactions moléculaires dans les solvants d'intérêt pour le captage des gaz acides

Mickaël Simond

► **To cite this version:**

Mickaël Simond. Étude des interactions moléculaires dans les solvants d'intérêt pour le captage des gaz acides. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2013. Français. NNT : 2013CLF22395 . tel-01011515

**HAL Id: tel-01011515**

**<https://theses.hal.science/tel-01011515>**

Submitted on 24 Jun 2014

**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.

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL  
U.F.R. Sciences et Technologies

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° 769

# THÈSE

présentée pour obtenir le grade de  
DOCTEUR D'UNIVERSITÉ  
Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE

MICKAËL SIMOND

Master recherche – Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE

## ÉTUDE DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES DANS LES SOLVANTS D'INTÉRÊT POUR LE CAPTAGE DES GAZ ACIDES

Thèse dirigée par JEAN-YVES COXAM et AGÍLIO PÁDUA  
Préparée à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

Soutenue publiquement le 27 novembre 2013 devant la commission d'examen :

<i>Rapporteurs :</i>	PR. PIERRE CÉZAC	–	Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés
	DR. CARLOS NIETO-DRAGHI	–	IFP Energies nouvelles
<i>Examineurs :</i>	PR. PATRICE MALFREYT	–	Institut de Chimie de Clermont-Ferrand
	PR. WILLIAM R. SMITH	–	Institut Universitaire de Technologie de l'Ontario
<i>Directeurs :</i>	DR. JEAN-YVES COXAM	–	Institut de Chimie de Clermont-Ferrand
	PR. AGÍLIO PÁDUA	–	Institut de Chimie de Clermont-Ferrand
<i>Invitée :</i>	DR. KARINE BALLERAT-BUSSEROLLES	–	Institut de Chimie de Clermont-Ferrand



*A Lillie,*



---

## Résumé :

Cette thèse porte sur la problématique de réduction des émissions de gaz à effet de serre par captage et stockage du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) contenu dans les effluents industriels. Les procédés de captage concernés reposent sur l'absorption sélective du CO<sub>2</sub> par des solutions aqueuses d'alcanolamines. Les mécanismes physico-chimiques d'absorption mis en jeu sont étudiés à l'aide de modèles thermodynamiques. Leur développement est complexe et la prédiction précise des données physico-chimiques, nécessaires à l'optimisation des procédés industriels de captage, reste difficile. Le développement d'outils permettant une représentation détaillée des structures microscopiques permettrait l'optimisation de ces modèles. Ces outils fourniraient également des informations pour l'établissement de relations *structure-propriété* nécessaires au design d'absorbants adaptés au captage en post-combustion.

Les travaux de recherche ont porté sur l'évaluation du pouvoir prédictif des outils de simulation moléculaire et leur capacité à établir des relations entre la structure des absorbants, les interactions moléculaires et les propriétés physicochimiques macroscopiques. Les outils développés ont été construits afin de permettre leur transférabilité entre alcanolamines. L'étude repose sur des mesures calorimétriques et des travaux de simulation par dynamique moléculaire menés en parallèle. Elle porte sur des alcanolamines primaires, pures ou en solutions aqueuses, basées sur le squelette N-C-C-O, incluant la monoéthanolamine (MEA). La mise en évidence d'un effet d'*ouverture* des liaisons hydrogène intramoléculaires des alcanolamines en fonction de leur composition semble être à la base de la différenciation du comportement énergétique des systèmes binaires {alcanolamine + eau}. L'identification des différents types d'interactions engagés a permis de mettre en lumière un effet hydrophobe. L'ensemble des analyses explique certaines limites des modèles thermodynamiques classiques et constitue un guide pour leur amélioration, notamment par la prise en compte de l'effet de composition.

**Mots clés :** captage du CO<sub>2</sub>, calorimétrie à écoulement, dynamique moléculaire, enthalpies d'excès

## Study of molecular interactions in solvents of interest in acid gas capture

### Abstract :

This thesis focuses on the problem of reducing greenhouse gas emissions by capture and storage of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) from industrial effluents. The capture processes concerned is based on the selective absorption of CO<sub>2</sub> by aqueous solutions of alkanolamines. In industry and academia, the physico-chemical mechanisms of absorption are described using thermodynamic models. Their development is complex and the prediction of physicochemical data, which is necessary to optimize industrial capture processes, remains difficult. The development of molecular models for a detailed representation of microscopic structures would improve these models. These molecular models also provide information for the establishment of *structure-property* relationships which are necessary to design absorbants adapted to post-combustion capture.

This doctoral research project has focused on assessing the predictive power of molecular simulation methods and their ability to establish relationships between the structure of absorbents, molecular interactions and macroscopic physico-chemical properties. The molecular interaction models were built to allow their transferability between alkanolamines. The study is based on calorimetric measurements and molecular dynamics simulation run in parallel. It covers primary alkanolamines, pure or in aqueous solutions, based on the N-C-C-O skeleton, including monoethanolamine (MEA). With varying composition of the {alcanolamine + water} mixtures, there is a competition between the intramolecular hydrogen bond of the alkanolamines (between the amino and hydroxyl group) and the hydrogen bonds with water molecules. This effect of *opening* of the intramolecular hydrogen bonds is related in this work with the value of the enthalpy of mixing. Also, this effect is of different magnitude for different alkanolamines and therefore the present model represents correctly different molecules. Evidence of the role of the hydrophobic effect is also given through an analysis of the different terms in the interactions. The main results of the present work are detailed analyses at the molecular level of the interactions present in the {alcanolamine + water} mixtures and how these determine the macroscopic thermodynamics of mixing. This knowledge at the molecular scale can provide a guide to the improvement of thermodynamic models.

**Keywords :** carbon dioxide capture, flow calorimetry, molecular dynamics, excess enthalpies

---



*La politesse*

*C'est le respect d'autrui*

禮儀

---

## Remerciements

---

Je souhaite remercier en premier lieu mes co-directeurs de thèse Jean-Yves Coxam et Agílio Pádua pour leur disponibilité et pour la confiance qu'ils m'ont accordée lors de la mise en oeuvre de ces travaux de thèse. Leurs expériences complémentaires en thermodynamique expérimentale et théorique m'ont permis d'acquérir des connaissances et un savoir-faire me permettant d'envisager de multiples débouchés à l'issue de ma formation. Vous m'avez appris à structurer mes recherches tout en me laissant la liberté d'exprimer mes idées, et je vous en remercie.

Je remercie aussi particulièrement Karine Ballerat-Busserolles qui a été pour moi comme un troisième directeur de thèse. Je la remercie d'avoir « filtré » l'ensemble de mes travaux et d'avoir écouté mes idées, explications, analyses, théories farfelues, qui n'ont pour la plupart, pas franchi la porte de notre bureau. Je te remercie de m'avoir formé à la thermodynamique expérimentale et de m'avoir fait partager tes connaissances dans ce domaine avec moi. C'est pour moi une fierté de t'avoir initiée à la simulation moléculaire en t'ayant convaincue que cela pouvait éventuellement avoir un intérêt. J'ai conscience aussi que de m'avoir supporté si longtemps dans ton bureau a été une véritable performance, alors merci pour tout.

Je tiens ensuite à remercier l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'examiner mes travaux. Je remercie particulièrement Carlos Nieto-Draghi et Pierre Cézac pour la qualité de leur rapport sur le manuscrit de thèse. Je suis conscient de la difficulté du travail qui leur a été demandé au vu du double regard, théorique et expérimental, qu'il fallait porter sur mes travaux. Je remercie aussi Patrice Malfreyt d'avoir accepté de présider ce



jury et William R. Smith d'avoir fait le déplacement du Canada pour évaluer mes travaux et pour y avoir porté un intérêt. Je suis heureux de savoir que ma thèse permet d'entrevoir une éventuelle collaboration avec l'équipe CO<sub>2</sub>.

Je remercie l'Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales et le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour m'avoir octroyé cette bourse de thèse qui constitue l'aboutissement de ma formation, en me permettant de mener des travaux de recherche fondamentale.

Pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, et permis de réaliser ce projet de thèse dans les meilleures conditions, je tiens à remercier Anne-Marie Delort, directrice de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. Je remercie aussi à ce titre l'ensemble du personnel du laboratoire.

Je tiens particulièrement à remercier les membres de l'équipe Thermodynamique et Interactions Moléculaires pour leur gentillesse et pour m'avoir accueilli et intégré dans leur équipe : Laure, Sabine, Laurence, Christine, Alain, Margarida, Julien, Jean-Michel

Je remercie particulièrement Pascale et Florent avec qui j'ai eu la chance de co-encadrer des travaux pratiques et dirigés, et qui m'ont fait partager leur expérience d'enseignant.

Je tiens à remercier aussi Carole et Stéphanie pour leur aide précieuse dans la résolution des problèmes administratifs que j'ai pu rencontrer.

Je remercie pour la bonne ambiance du laboratoire les différents docteurs et doctorants que j'ai eu l'occasion de côtoyer : Cyrille, Frédéric, Alfonso, Stéphane, Ajda, Leila, Gaëlle, Martina, Monika, Marina, Moises, Joao, Olivia, Alejandro, Javier, Varinia, Yury, Yun. Petite dédicace à « la petite », Ana Catarina, avec qui j'ai pu relativiser les « galères » de thésard. Je souhaite bon courage à ceux qui vont soutenir bientôt.

Un grand merci à Hugues, Dimitris et Yohann qui m'ont précédé dans l'équipe CO<sub>2</sub> et avec qui ce fut un plaisir d'échanger tout au long de cette thèse. Je souhaite bon courage à Alex et Barbara qui viennent d'arriver dans le groupe CO<sub>2</sub>. Je remercie aussi les étudiants ayant effectué leur stage dans le groupe pour les bons moments que nous avons passés : Julien, Emilie.

Je tiens à rassurer les membres de l'équipe TIM, je continuerai à vendre du café (je dois changer de voiture !). Je vous invite vraiment à préserver ce petit coin de convivialité, car même si les sujets de conversation qui y sont abordés ne sont pas toujours scientifiques, c'est un lieu de partage qui m'a beaucoup apporté. J'espère d'ailleurs que nous aurons encore de nombreuses occasions de s'y rencontrer.

Je remercie aussi le personnel technique de l'Université et de l'Institut, en particulier Nicole que j'ai réussi à embêter jusqu'au doctorat, et Franck à qui j'ai toujours demandé l'impossible et qui a toujours su trouver une solution. Je tiens aussi à remercier les membres de l'atelier de mécanique de physique qui ont réalisé des prototypes « farfelus ».

Je souhaite remercier Gaëtan (ou Gaétan pour la France) pour l'aide précieuse qu'il m'a apporté durant cette thèse. On ne compte plus les heures passées devant un écran pour développer des codes (utiles...ou non). Tu es un des rares à avoir connaissance de la propriété de mes créations. Nombreuses de ces réalisations peuvent d'ailleurs t'être dédiées. C'était un plaisir de poursuivre mon apprentissage de l'informatique à tes côtés. A

ceux qui se demandent encore pourquoi faire propre lorsque l'on peut faire sale, je répondrai que cette question n'a pas de sens si vous connaissez Gaëtan. Et la réponse sera la même pour ceux qui se demande si « Google » est utile en thèse. Peu de personnes connaissent le plaisir de coder et de réussir à faire l'impossible sur un ordinateur. Je suis heureux de t'avoir rencontré et d'avoir partagé ces moments avec toi. Ma thèse est maintenant terminée alors que tu dois encore faire la partie la plus passionnante de la tienne : la rédaction. Tu m'as beaucoup aidé sur ce point là aussi, alors n'hésite pas à me demander de l'aide si besoin. Et pour quoique ce soit d'autre, tu seras toujours le bienvenu. Comme je vois que tu commence à souffrir, je te lance un défi pour te remotiver : ta thèse doit être plus belle que la mienne. J'espère que l'avenir ressemblera à ce que tu désires, où que tu ailles. Et j'espère que nous resterons en contact en préservant cette amitié forte.

Je tiens à remercier aussi mon « Binôme », Jean Claude, qui est présent depuis le début, avec qui j'ai partagé de nombreux moments. Nous retiendrons les longues heures que nous avons passées à rédiger nos travaux pratiques ou à « réviser » nos partiels, ainsi que notre lutte mutuelle pour survivre à la chimie théorique. Je te remercie de n'avoir jamais forcé ton talent pour me laisser en tête du peloton. Nous retiendrons particulièrement cette première année de licence où tout était possible, ainsi que toutes les autres qui ont suivi. Nous ne retiendrons pas toutes les idées d'invention qui ont jailli de nos cerveaux et qui ne verront heureusement jamais le jour. Mais nous retiendrons ces moments forts passés ensemble. Merci aussi pour ta générosité lorsque que tu m'as confié cette bouteille de « Grant's » que je conserve précieusement, et pour ce covoiturage vital dans ta « R5 ». Merci aussi pour cette image inoubliable au « Gormens » et pour ce fameux « V&S ». Merci pour les nombreuses (trop nombreuses ?) parties de billard qui nous ont psychologiquement aidé dans nos révisions, ou qui nous ont du moins pas fait de mal. Merci pour tous ces moments passés au saxo entre un petit déjeuné et une « bavette-frite-sauce » qui ont précédés de longues heures dans toutes les salles de l'Université. Nous avons souvent imaginé que l'une d'elle puisse être notre bureau, et bien, nous avons réalisé une partie de ce « rêve » en s'associant dans un projet ambitieux. Nous nous lançons maintenant dans une nouvelle aventure avec notre future société, CALNESIS (si nous ne changeons pas le nom d'ici là). J'espère que nous survivrons à celle-ci et qu'elle nous mènera loin tout en préservant notre amitié, si précieuse à mes yeux. A ce titre, je remercie aussi Eric Goujon pour sa participation à notre projet d'entreprise. Il était finalement là par hasard mais nous avons passé un bon moment en remportant ensemble le prix « Innovation » de l'entrepreneuriat étudiant.

Je tiens aussi à remercier Jean Sébastien Guez et Loïc Lucel pour avoir pris de leur temps pour venir à ma soutenance. Je les remercie aussi et surtout pour leur aide précieuse à la réalisation de notre projet de société. Je remercie aussi tous les partenaires de ce projet de création d'entreprise.

Je tiens aussi à remercier tous mes amis qui ont fait le déplacement pour ma soutenance et qui ont eu à me supporter tous les jours. Merci particulièrement à Sabrina et Simon qui ont partagé ces grands moments de solitude en cours de Physique-Chimie de terminale, et qui sont toujours à mes côtés. A ce titre, un grand merci à Frédéric Védrine, l'enseignant qui a réussi à

faire tenir 3 années de lycée en une. Merci aussi à Loïc. Même s'il ne reste pas grand chose de notre projet d'association, nous avons néanmoins forgé une belle amitié.

Pour n'oublier personne, merci à tout ceux que j'ai pu rencontrer grâce à cette thèse ou qui me connaissent d'ailleurs. A ce titre, je remercie aussi le groupe CO<sub>2</sub> de m'avoir donné l'opportunité de participer à des congrès. Je remercie les différentes personnes que j'ai pu y rencontrer, pour la richesse des discussions que nous avons pu avoir : Christophe Coquelet, Olivier Baudoin, Jean-Noël Jaubert, Romain Privat, et bien d'autres.

Je souhaite maintenant remercier les membres de ma famille qui ont fait le déplacement et qui m'ont aidé à préparer le pot qui a suivi ma soutenance. Et je tiens aussi et surtout tous les remercier pour leur soutien dans les « allées » de la vie. Un merci particulier à Carmen, ma maman, que j'aime fort.

Et comme on garde toujours le meilleur pour la fin, je tiens à remercier celle qui m'a toujours soutenu depuis le début, avec qui j'ai tant partagé, et avec qui je désire vivre ma vie, ma petite Lilie.

---

# Table des matières

---

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Contexte socio-économique . . . . .	2
1.2	Captage et stockage du dioxyde de carbone . . . . .	7
1.3	Captage en postcombustion . . . . .	10
<b>2</b>	<b>Rôle de la thermodynamique</b>	<b>13</b>
2.1	Une science au service du procédé . . . . .	13
2.2	Modélisation thermodynamique . . . . .	15
2.3	État de l’art . . . . .	17
2.3.1	Description des alcanolamines . . . . .	17
2.3.2	Structure et interactions dans les mélanges {amine+eau} . . . . .	21
2.4	Objectifs et Stratégie . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Méthodes</b>	<b>27</b>
3.1	Mesure de propriétés thermodynamiques . . . . .	27
3.1.1	Densités . . . . .	27
3.1.2	Enthalpies de vaporisation . . . . .	29
3.1.3	Enthalpies de mélange . . . . .	29
3.2	Simulation moléculaire . . . . .	33
3.2.1	Calculs <i>ab initio</i> . . . . .	33
3.2.2	Dynamique moléculaire classique . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Champ de force pour les alcanolamines primaires</b>	<b>37</b>
4.1	Modèle de champ de force . . . . .	37
4.2	Stratégie et paramétrisation du champ de force . . . . .	40
4.2.1	Paramétrisation des charges partielles . . . . .	40
4.2.2	Détermination des paramètres de torsions . . . . .	43
4.3	Corrélation des grandeurs thermodynamiques du <i>training set</i> . . . . .	47
4.4	Prédictions des grandeurs thermodynamiques du <i>test set</i> . . . . .	49
4.5	Interactions moléculaires . . . . .	50
4.5.1	Décomposition de l’enthalpie de vaporisation . . . . .	51
4.5.2	Statistiques de liaisons hydrogène . . . . .	52
4.6	Bilan sur la méthodologie . . . . .	54
<b>5</b>	<b>Simulation des mélanges {amine+eau}</b>	<b>57</b>
5.1	Calcul des enthalpies d’excès à partir du champ de force optimisé sur les corps purs . . . . .	57
5.2	Adaptation du champ de force aux interactions <i>amine-eau</i> . . . . .	60
5.3	Prédiction des enthalpies d’excès . . . . .	62
5.4	Solvatation des alcanolamines . . . . .	64
5.4.1	Fonctions de distribution . . . . .	64

5.4.2	Analyse des distributions de dièdres . . . . .	70
5.4.3	Liaisons hydrogène intramoléculaires . . . . .	72
5.5	Énergies d'interaction . . . . .	75
5.5.1	Décomposition énergétique par potentiel d'interaction . . . . .	75
5.5.2	Décomposition énergétique par type d'interaction . . . . .	76
5.6	L'effet hydrophobe en question . . . . .	78
<b>6</b>	<b>Étude en fonction de la température</b>	<b>83</b>
6.1	Enthalpies d'excès mesurées en fonction de la température . . . . .	83
6.2	Évolution des enthalpies d'excès prédites par simulation . . . . .	98
6.3	Liaisons hydrogène intramoléculaires . . . . .	100
6.4	Décomposition par type d'interaction . . . . .	101
6.5	Liaisons hydrogène dans les mélanges en fonction de la température . . . . .	102
<b>7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>105</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>111</b>

---

# Liste des tableaux

---

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Rôle de la thermodynamique</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>Méthodes</b>	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>Champ de force pour les alcanolamines primaires</b>	<b>37</b>
4.1	Polarisation observée sur les charges Mulliken de la MEA due à la présence des quatre molécules d'eau et charges ChelpG . . . . .	42
4.2	Charges atomiques partielles du champ de force des alcanolamines . . . . .	43
4.3	Paramètres de Fourier $V_m$ optimisés pour les dièdres N-C-C-O, H-N-C-C et H-O-C-C de la MEA . . . . .	46
4.4	Densités expérimentales pour la molécule ABU et densités simulées pour les alcanolamines du <i>training set</i> et du <i>test set</i> . . . . .	48
4.5	Enthalpies de vaporisation des alcanolamines du <i>test set</i> et du <i>training set</i> . . . . .	49
4.6	Nombre moyen de liaisons hydrogène de différents types par molécule dans les alcanolamines étudiées . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Simulation des mélanges {amine+eau}</b>	<b>57</b>
5.1	Enthalpies d'excès du système {ABU+eau} à 303 K et 0.5 MPa . . . . .	60
5.2	Paramètres de Lennard-Jones décrivant l'interaction $H_O \cdots O_w$ . . . . .	62
<b>6</b>	<b>Étude en fonction de la température</b>	<b>83</b>
6.1	Enthalpies d'excès des systèmes {MEA+eau}, {AMP+eau}, {ABU+eau} et {MIPA+eau} à 318 K et 0.5 MPa . . . . .	87
6.2	Enthalpies d'excès des systèmes {MEA+eau}, {AMP+eau}, {ABU+eau} et {MIPA+eau} à 333 K et 0.5 MPa . . . . .	88
6.3	Enthalpies d'excès des systèmes {MEA+eau}, {AMP+eau}, {ABU+eau} et {MIPA+eau} à 363 K et 0.5 MPa . . . . .	89
6.4	Enthalpies d'excès des systèmes {MEA+eau}, {AMP+eau}, {ABU+eau} et {MIPA+eau} à 393 K et 0.5 MPa . . . . .	90
6.5	Enthalpies de solution à dilution infinie calculées par corrélation Redlich-Kister . . . . .	95
6.6	Enthalpies de solution à dilution infinie calculées par corrélation de la fonction $enthalpie(H)^E/x_1x_2$ . . . . .	97
<b>7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>105</b>



---

# Table des figures

---

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Variations de la température et du niveau de la mer à l'échelle du globe et de la couverture neigeuse dans l'hémisphère Nord . . . . .	3
1.3	Émissions mondiales de GES (en Gt équiv-CO <sub>2</sub> ) en l'absence de politiques climatiques . . . . .	4
1.2	Émissions mondiales de gaz à effet de serre d'origine anthropiques . . . . .	5
1.4	Options de réduction des émissions de CO <sub>2</sub> , 2010-2050 . . . . .	7
1.5	Schémas des systèmes de captage . . . . .	8
1.6	Schéma de principe du captage, transport et stockage géologique du CO <sub>2</sub> . . . . .	9
1.7	Evolution du prix de la tonne de CO <sub>2</sub> (euro/tonne) . . . . .	9
1.8	Monoéthanolamine : alcanolamine de référence pour le captage en postcombustion.	10
<b>2</b>	<b>Rôle de la thermodynamique</b>	<b>13</b>
2.2	Conformations possibles de la MEA selon la torsion du dièdre N-C-C-O . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Méthodes</b>	<b>27</b>
3.1	Cellule de mesure externe de densité <i>Anton Paar DMA HPM</i> . . . . .	28
3.2	Calorimètre DSC <i>TA-instrument mDSC-2920</i> . . . . .	29
3.3	Intérieur du four du calorimètre <i>TA-instrument mDSC-2920</i> . . . . .	29
3.4	Représentation schématique de la ligne calorimétrique . . . . .	30
3.5	Photographie de la ligne calorimétrique . . . . .	30
3.7	Pré-chauffeur . . . . .	31
3.6	Cellule de mélange en <i>Hastelloy C22</i> . . . . .	31
3.8	Bloc calorimétrique et système de détection . . . . .	32
3.9	Flux thermique en fonction du temps . . . . .	32
3.10	Calibration chimique utilisant le système {eau-éthanol} à 333.15 K . . . . .	32
3.11	Représentation des conditions périodiques à deux dimensions . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Champ de force pour les alcanolamines primaires</b>	<b>37</b>
4.1	Distance interatomique $r_{ij}$ . . . . .	38
4.2	Angle de valence $\theta_{ijk}$ . . . . .	38
4.3	Angle de torsion $\phi_d$ . . . . .	38
4.4	Potentiel de Lennard-Jones . . . . .	39
4.5	Illustration de la méthode <i>ChelpG</i> . . . . .	41
4.6	2-amino-éthane-1-ol (MEA) entourée par 4 molécules d'eau . . . . .	41
4.7	Noms utilisés pour l'identification des atomes dans le champ de force . . . . .	42



4.8	Profil de torsion de l'angle dièdre N-C-C-O obtenu par calcul <i>ab initio</i> de la MEA dans le vide . . . . .	44
4.9	Profil de torsion de l'angle dièdre N-C-C-O . . . . .	45
4.10	Fonction de potentiel de torsion de l'angle dièdre N-C-C-O de la MEA obtenue après optimisation . . . . .	45
4.11	Alcanolamines du <i>training set</i> et du <i>test set</i> utilisées pour l'étude des systèmes purs	47
4.12	Densités en fonction de la température des alcanolamines du <i>training set</i> . . . . .	48
4.13	Densités en fonction de la température des alcanolamines du <i>test set</i> . . . . .	50
4.14	Densités en fonction de la température des alcanolamines du <i>test set 2</i> . . . . .	51
4.15	Décomposition énergétique des enthalpies de vaporisation calculées par simulation	52
4.16	Critères de liaison hydrogène . . . . .	53
4.17	Contours de liaisons hydrogène pour la MEA pure en fonction de l'angle X-H...Y .	54
<b>5</b>	<b>Simulation des mélanges {amine+eau}</b>	<b>57</b>
5.1	Enthalpies d'excès prédites pour les systèmes {MEA+eau} et {ABU+eau} . . . . .	59
5.2	Alcanolamines du <i>training set</i> et du <i>test set</i> utilisées pour l'étude des systèmes binaires	59
5.3	Représentation schématique de la MEA avec le nouveau site . . . . .	61
5.4	Enthalpies d'excès corrélées avec le nouveau site pour les systèmes {MEA+eau} et {ABU+eau} . . . . .	62
5.5	Enthalpies d'excès prédites avec le nouveau site pour les systèmes {AMP+eau} et {MIPA+eau} . . . . .	63
5.6	Enthalpies d'excès des systèmes substitués en C <sub>N</sub> . . . . .	64
5.7	Fonction de distribution radiale de l'atome d'hydrogène de l'eau autour de l'atome d'oxygène de l'eau en phase pure . . . . .	64
5.8	Distribution spatiale de probabilité de présence de l'eau autour de l'eau dans un mélange {MEA+eau} . . . . .	65
5.9	Fonctions de distribution spatiales autour de la MEA . . . . .	66
5.10	Fonctions de distribution spatiales autour de l'eau . . . . .	67
5.11	Fonctions de distribution spatiales des atomes de la MEA autour de la MEA . . . . .	68
5.12	Fonctions de distribution spatiales des atomes de l'eau autour de la MEA . . . . .	68
5.13	Fonctions de distribution spatiales des atomes de la MEA autour de l'eau . . . . .	69
5.14	Fonctions de distribution spatiales des atomes de l'eau autour de l'eau . . . . .	69
5.15	Distribution de la population du dièdre N-C-C-O en fonction de l'angle $\phi$ . . . . .	70
5.16	Distributions de la population des dièdres N-C-C-O, H-N-C-C et H-O-C-C dans la MEA pure . . . . .	70
5.17	Distribution de la population du dièdre N-C-C-O de l'amine en fonction de la fraction molaire des systèmes {MEA+eau} et {ABU+eau} . . . . .	71
5.18	Distribution de la populations des trois dièdres principaux de la MEA en fonction de la fraction molaire pour le système {MEA+eau} . . . . .	72
5.19	Répartition des liaisons hydrogène intramoléculaires dans le système {MEA+eau}	73
5.20	Nombre de liaisons hydrogène intramoléculaires de type O-H...N par molécule d'amine . . . . .	74
5.21	Contributions énergétiques aux enthalpies d'excès prédites avec le nouveau site (potentiel) . . . . .	75
5.22	Exemple d'une configuration du système {MEA+eau} simulé . . . . .	76
5.23	Contributions énergétiques aux enthalpies d'excès prédites avec le nouveau site (type)	77

5.24	Différences des contributions énergétiques entre les systèmes {MEA+eau} et {ABU+eau} . . . . .	78
5.25	Nombres de liaisons hydrogène intermoléculaires par molécule de MEA en fonction du type de liaison . . . . .	79
5.26	Excès de liaisons hydrogène intermoléculaires dans le système {MEA+eau} en fonction du type de liaison . . . . .	80
<b>6</b>	<b>Étude en fonction de la température</b>	<b>83</b>
6.1	Enthalpies d'excès expérimentales en fonction de la température . . . . .	85
6.2	Enthalpies d'excès du système {MEA+eau} en fonction de la température . . . . .	91
6.3	Capacités calorifiques d'excès pour les systèmes {MEA+eau} et {AMP+eau} . . . . .	92
6.4	Enthalpies d'excès du système {AMP+eau} en fonction de la température . . . . .	92
6.5	Enthalpies d'excès du système {MIPA+eau} en fonction de la température . . . . .	93
6.6	Capacité calorifique d'excès du systèmes {MIPA+eau} . . . . .	93
6.9	Nombre de liaisons hydrogène intramoléculaires de type O-H...N par molécule d'amine en fonction de la température . . . . .	101
6.10	Évolution des contributions énergétiques en fonction de la température . . . . .	102
6.11	Évolution de l'excès de liaisons hydrogène intermoléculaires dans le système {MEA+eau} en fonction du type de liaison et de la température . . . . .	103
<b>7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>105</b>



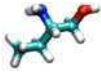













---

# Liste des acronymes et symboles

---

## Molécules

---

<b>ABU</b>	2-amino-butane-1-ol	CAS 96-20-8	
<b>AMP</b>	2-amino-2-méthyl-propane-1-ol	CAS 124- 68-5	
<b>AMP2</b>	1-amino-2-méthyl-propane-2-ol	CAS 2854-16-2	
<b>CH<sub>4</sub></b>	méthane	CAS 74-82-8	
<b>CO<sub>2</sub></b>	dioxyde de carbone	CAS 124-38-9	
<b>DEA</b>	2-(2-hydroxyethylamino)éthanol	CAS 111-42-2	
<b>H<sub>2</sub>S</b>	sulfure d'hydrogène	CAS 7783-06-4	
<b>MDEA</b>	2-[2-hydroxyethyl(méthyl)amino]éthanol	CAS 105-59-9	
<b>MEA</b>	2-amino-éthane-1-ol	CAS 141-43-5	
<b>MIPA</b>	1-aminopropane-2-ol	CAS 2799-17-9	
<b>NO<sub>2</sub></b>	dioxyde d'azote	CAS 10102-44-0	
<b>TEA</b>	tris(2-hydroxyethyl)amine	CAS 102-71-6	
<b>1A2B</b>	1-amino-butane-2-ol	CAS 13552-21-1	
<b>2A1P</b>	2-aminopropane-1-ol	CAS 35320-23-1	

## Ions

---

$\text{CO}_3^{2-}$	carbonates
$\text{HCO}_3^-$	hydrogénocarbonates
$\text{HO}^-$	hydroxydes
$\text{H}_3\text{O}^+$	hydroniums
$\text{RNHCO}_2^-$	carbammates

## Symboles mathématiques

---

$\alpha$	taux de charge
$\varepsilon_0$	permittivité du vide
$\varepsilon$	paramètre Lennard-Jones d'énergie
$g$	fonction de distribution radiale
$H$	enthalpie
$K$	énergie cinétique
$N$	nombre de particules
$\dot{n}$	débit molaire
$\phi$	angle dièdre
$p$	pression
$q$	charge électrostatique ponctuelle (charge partielle)
$\rho$	masse volumique
$R$	constante des gaz parfait
$r_{ij}$	distance interatomique
$r_0$	distance d'équilibre de liaison
$\sigma$	paramètre Lennard-Jones de distance
$S$	signal des thermopiles
$\tau$	période de vibration
$\theta_{ijk}$	angle de liaisons
$\theta_0$	angle de liaisons d'équilibre
$T$	température
$U$	potentiel d'interaction ou énergie
$V$	volume
$V_m$	coefficient de Fourier
$x$	fraction molaire

## Acronymes

---

**AUA** *Anisotropic United Atoms*

**CSC** captage et stockage du dioxyde de carbone

**COM** centre de masse

**DFT** *Density functional theory*

**GES** gaz à effet de serre

**GIEC** Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat

**ICCF** Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

**OPLS-AA [Jorgensen 1996, Rizzo 1999]** *Optimized Potentials for Liquid Simulations considering all atoms*

**R&D** Recherche et Développement

**TIP4P [Jorgensen 1983]** *Transferable intermolecular potential for water à 4 sites*





*Le courage*

*C'est de faire ce qui est juste*

---

## Introduction

---

De nos jours, la chimie des alcools et des amines en solution est au coeur de nombreuses problématiques industrielles et académiques. Elle fait l'objet du financement de nombreuses recherches dans des domaines très variés incluant, entre autres, la biologie [Medina 2013], la médecine [Ransford 1982], l'énergie [Oyenekan 2013], et la chimie de l'atmosphère [Ge 2011]. L'étude des interactions moléculaires mettant en jeu des groupes fonctionnels *amine* et *alcool* est un élément central permettant de comprendre et de prédire les propriétés chimiques des molécules basées sur ces groupes. Plus particulièrement, celles des alcanolamines, qui interviennent dans des applications industrielles nombreuses et variées : pharmaceutique [Fang 2003], cosmétique [Bremecker 1991], énergétique (désacidification d'effluents gazeux [Faramarzi 2010, Zahedi 2009]), *etc.*. Les alcanolamines sont très utilisées pour la séparation du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et du sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) du gaz naturel [Perdu 2012]. C'est grâce à l'adaptation de cette dernière application que les alcanolamines ont

## CHAPITRE 1

- 1.1 Contexte socio-économique
- 1.2 Captage et stockage du dioxyde de carbone
- 1.3 Captage en postcombustion



également montré un fort potentiel pour le captage du CO<sub>2</sub> dans les effluents post-combustion [Lecomte 2009]. Elles font, à ce titre, l'objet de recherches intensives dans le but d'optimiser les procédés de captage. En effet, l'opinion publique et les politiques prennent conscience de l'évolution du climat, et particulièrement du lien entre le réchauffement climatique et les émissions anthropiques de gaz à effet de serre, qui est maintenant sans équivoque. Cette prise de conscience conduit, industriels et scientifiques, à rechercher des solutions pour lutter contre les rejets de gaz dans l'atmosphère. C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail décrit dans cette thèse. Les résultats des études effectuées sur le phénomène de réchauffement climatique sont détaillés pour dresser un bilan des constats et des prédictions des climatologues, afin de justifier la problématique traitée dans ce travail.

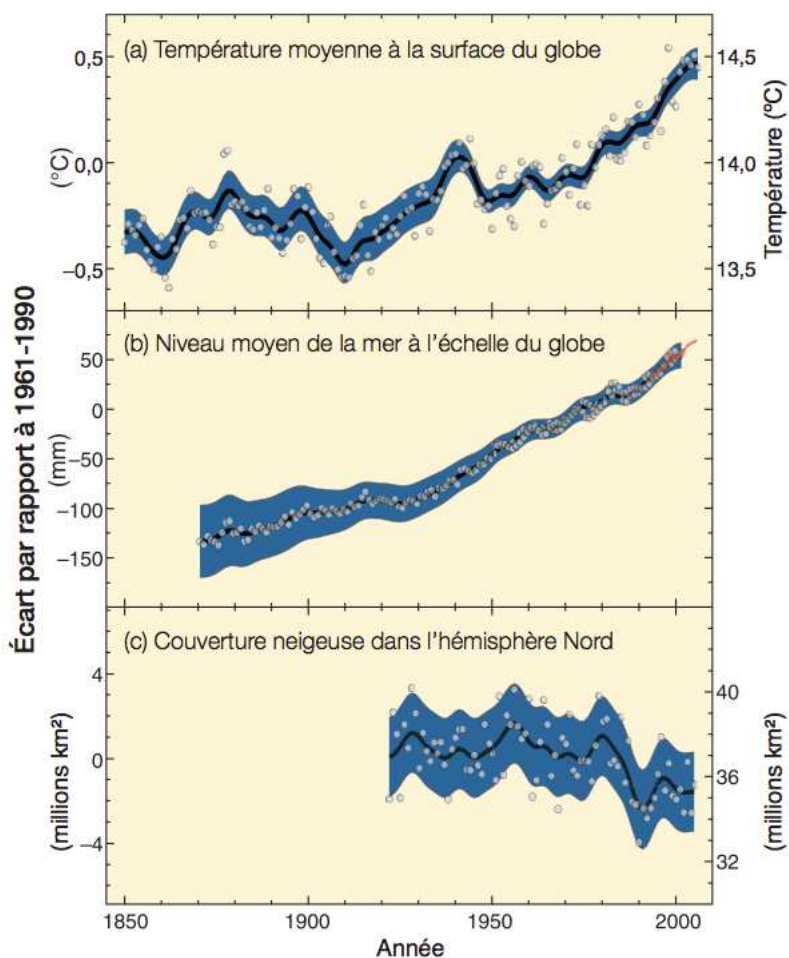
### 1.1 Contexte socio-économique

Les discussions environnementales actuelles concernent des phénomènes ayant généralement une influence à l'échelle planétaire. De nombreux débats traitent de l'évolution du climat, et notamment du phénomène d'effet de serre. Ce processus naturel résulte de l'influence de l'atmosphère d'une planète et explique les températures observées à la surface de la Terre. Les rayonnements solaires sont la seule source d'énergie thermique externe d'une planète qui, en absence d'atmosphère, rayonne à la manière d'un corps noir. L'atmosphère terrestre absorbe et réfléchit une partie de ces rayonnements et contribue ainsi à l'établissement d'un équilibre thermique. L'atmosphère isole la Terre du vide spatial telle une serre isolant des plantes de l'air extérieur. Cette terminologie d'*effet de serre* s'est étendue au phénomène de réchauffement climatique causée par l'évolution des concentrations en gaz présents dans l'atmosphère.

L'influence de l'activité humaine sur l'évolution du climat est étudiée depuis de nombreuses années par l'Organisation météorologique mondiale et le Programme des Nations Unies pour l'environnement, qui ont fondé, en 1988, le Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC). Ce groupe a pour but de mettre à disposition des responsables politiques, des évaluations scientifiques et techniques fiables et objectives.

Les différents rapports d'évaluation proposés par ce groupe d'experts, permettent une compréhension et une analyse du changement climatique. En 1990, le premier rapport a confirmé les informations scientifiques sur lesquelles étaient fondées les préoccupations relatives à l'évolution du cli-

## 1.1. Contexte socio-économique



**FIGURE 1.1** – Variations de la température et du niveau de la mer à l'échelle du globe et de la couverture neigeuse dans l'hémisphère Nord. Source : *GIEC : Bilan 2007 des changements climatiques : Rapport de synthèse - Résumé à l'intention des décideurs*. Variations observées a) de la température moyenne à la surface du globe, b) du niveau moyen de la mer à l'échelle du globe, selon les données recueillies par les marégraphes (en bleu) et les satellites (en rouge), et c) de la couverture neigeuse dans l'hémisphère Nord en mars-avril. Tous les écarts sont calculés par rapport aux moyennes pour la période 1961-1990. Les courbes lissées représentent les moyennes décennales, et les cercles correspondent aux valeurs annuelles. Les zones ombrées représentent les intervalles d'incertitude qui ont été estimés à partir d'une analyse poussée des incertitudes connues (a et b) et à partir des séries chronologiques (c).

mat. Ce rapport déclarait que « la détection grâce aux différentes observations d'une augmentation sans ambiguïté de l'effet de serre est peu probable dans les prochaines décennies ou plus »<sup>1</sup>. En 1997, un second document propose différents scénarios concernant les évolutions climatiques possibles, ainsi que des propositions pour limiter ces dérèglements. Il dresse un bilan sur les émissions de gaz à effet de serre (GES), leurs concentrations, et de leurs effets sur la température et le niveau de la mer. Il étudie les propositions de limitation d'émissions de chaque pays. Ce rapport précise que « l'étude des preuves suggère une influence détectable de l'activité humaine sur le climat planétaire »<sup>2</sup>.

Ces rapports sont à la base des réflexions politiques entraînant la signature du protocole de Kyoto, au Japon, le 11 décembre 1997. Ce protocole visait à réduire, entre 2008 et 2012, les émissions de six gaz à effet de serre

1. The unequivocal detection of the enhanced greenhouse effect from observations is not likely for a decade or more

2. The balance of evidence suggests a discernible human influence on global climate

(CO<sub>2</sub>, méthane (CH<sub>4</sub>), protoxyde d'azote, et trois substitués des chlorofluorocarbones) de 5.2% par rapport au taux de 1990. Cependant, son entrée en vigueur n'est réellement observée que le 16 février 2005 après réunion des différentes conditions nécessaires à son application. L'adoption formelle de ses premières modalités de fonctionnement lors de la Conférence des Nations Unies, permet une réelle entrée en action de ce protocole au niveau mondial le 30 Novembre 2005.

En février 2007, le quatrième rapport d'évaluation du GIEC conclut que l'essentiel de l'accroissement constaté de la température moyenne de la planète depuis le milieu du xx<sup>e</sup> siècle est « *très probablement* »<sup>3</sup> dû à l'augmentation observée des émissions anthropiques de GES. Selon ce rapport, le réchauffement du système climatique est sans équivoque. Une hausse des températures moyennes de l'atmosphère et de l'océan, une fonte massive de la neige et de la glace et une élévation du niveau moyen de la mer est déjà observée à l'échelle du globe, comme le montre la figure 1.1.

Les causes de l'évolution du climat sont maintenant mieux évaluées. Les émissions mondiales de GES liées aux activités humaines ont augmenté depuis l'époque préindustrielle. Depuis 1750, l'effet de l'activité humaine est corrélée à une augmentation importante des concentrations atmosphériques en CO<sub>2</sub>, en CH<sub>4</sub> et en dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>). Elles sont de nos jours bien supérieures aux valeurs historiques déterminées par l'analyse de carottes de glace portant sur de nombreux millénaires. Comme le montre la figure 1.2 a), entre 1970 et 2004, une hausse de 70% des émissions mondiales de GES d'origine anthropique a été observée. Il est *probable* que tous les continents à l'exception de l'Antarctique aient subi un réchauffement anthropique marqué. Il est également *probable* que celui-ci soit fortement lié aux modifications observées dans de nombreux systèmes physiques et biologiques.

Selon ce même rapport, les émissions mondiales de gaz à effet de serre continueront d'augmenter au cours des prochaines décennies. La figure 1.3 montre les évolutions attendues en termes d'émissions en fonction de plusieurs modèles de prévision. Même si certains scénarios tendent à une stabilisation voir une diminution des émissions de GES à long terme, tous s'accordent sur une augmentation de ces émissions durant les 40 prochaines années.

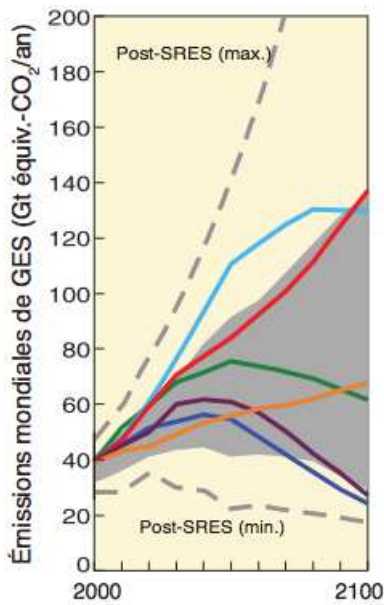
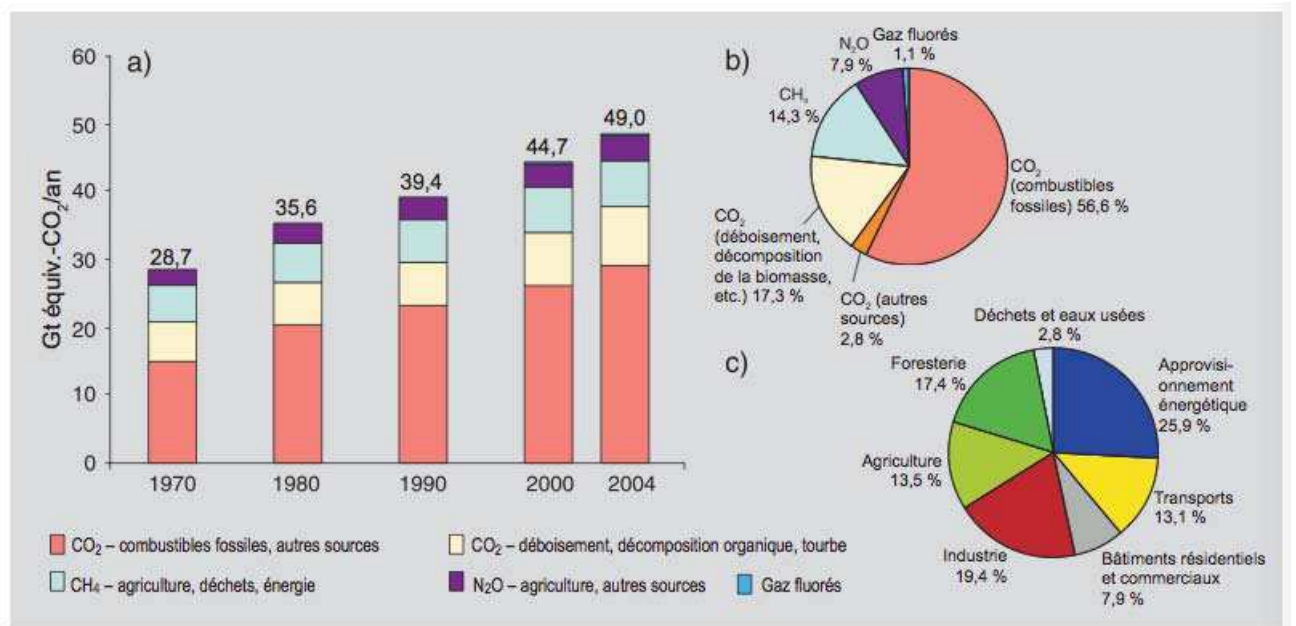


FIGURE 1.3 – Émissions mondiales de GES (en Gt équiv.-CO<sub>2</sub>) en l'absence de politiques climatiques : six scénarios illustratifs pour la période 2000-2100. Source : GIEC : Bilan 2007 des changements climatiques : Rapport de synthèse - Résumé à l'intention des décideurs.

3. Selon la terminologie officielle concernant l'incertitude employée dans le quatrième Rapport d'évaluation, « *très probablement* » indique une probabilité d'occurrence évaluée à plus de 90 %.

## 1.1. Contexte socio-économique



**FIGURE 1.2** – Émissions mondiales de gaz à effet de serre d'origine anthropique. Source : *GIEC : Bilan 2007 des changements climatiques : Rapport de synthèse - Résumé à l'intention des décideurs*. a) Émissions annuelles de GES anthropiques dans le monde, 1970-2004. b) Parts respectives des différents GES anthropiques dans les émissions totales de 2004, en équivalent-CO<sub>2</sub>. c) Contribution des différents secteurs aux émissions totales de GES anthropiques en 2004, en équivalent-CO<sub>2</sub>. (La foresterie inclut le déboisement).

Le maintien ou l'accroissement des émissions de GES devrait *probablement* accentuer le réchauffement climatique au  $xxi^e$  siècle et modifier profondément les écosystèmes. Les changements prévus sont plus importants que ceux observés au  $xx^e$  siècle. Dans ce quatrième rapport, le GIEC accorde un degré de confiance plus élevé aux projections sur l'évolution du climat. Il analyse en détail les incidences associées à la variation de la température moyenne de la surface du globe sur : l'eau, les écosystèmes, la production alimentaire, les côtes ou encore la santé. Une analyse géographique est aussi proposée. Les experts affirment que le réchauffement climatique pourrait avoir des conséquences brusques et irréversibles. Plusieurs conclusions concernant les possibilités d'adaptation et d'atténuation sont aussi discutées dans ce rapport. Afin de réduire la vulnérabilité face aux changements climatiques annoncés, l'intensification de leur mise en oeuvre semble primordiale.

La figure 1.2 c) détaille les contributions des différents secteurs d'activité aux émissions totales de GES anthropiques en 2004. Les secteurs particulièrement concernés sont ceux de l'industrie et de l'énergie. Malgré la mise en place de politiques gouvernementales destinées à stimuler la mise en oeuvre de solutions d'atténuation, leur application est toutefois fortement dépendante du secteur visé. Différents scénarios intégrant les coûts de traitement prévisionnels envisagent une réduction allant jusqu'à 50% des émissions de GES de serre actuelles (scénario BLUE Map – figure 1.4). Les divers niveaux de stabilisation des émissions de gaz à effet de serre peuvent être atteints en déployant un éventail de technologies déjà commercialisées ou en cours d'étude de commercialisation, à condition que des mesures adaptées et efficaces stimulent leur mise au point et leur application. La figure 1.4 montre la répartition de l'efficacité des différentes solutions envisagées estimées à l'horizon 2050 selon le scénario BLUE Map, comparé au scénario de référence.

Dans un rapport spécial de 2011, le GIEC analyse particulièrement les sources d'énergie renouvelable et l'atténuation du changement climatique. Il apparaît maintenant évident que la lutte contre le réchauffement climatique va nécessiter le développement et la mise en place de manière conjointe de plusieurs solutions, adaptées aux divers secteurs d'activité et aux multiples particularités géographiques. Une analyse de l'AIE (Energy Technology Perspectives 2008) prévoit que les émissions attribuables au secteur de l'énergie vont augmenter de 130% d'ici à 2050 en l'absence de nouvelles réglementations ou de contraintes d'approvisionnement. Une ré-



## 1.2. Captage et stockage du dioxyde de carbone

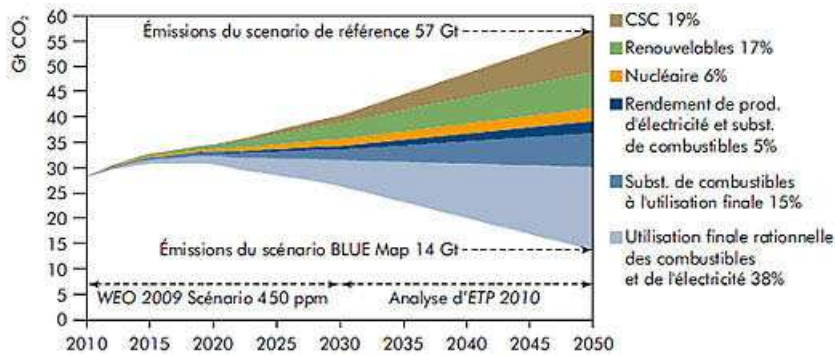


FIGURE 1.4 – Options de réduction des émissions de CO<sub>2</sub>, 2010-2050. Source : Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie - Données : AIE. Le scénario BLUE Map est comparé au scénario de référence.

duction de la moitié des émissions de CO<sub>2</sub> liées à l'énergie est nécessaire d'ici à 2050 afin de limiter l'augmentation de température à une valeur inférieure à 3 degrés. Pour atteindre cet objectif, une révolution technologique est nécessaire afin d'améliorer l'efficacité énergétique, d'augmenter l'utilisation des énergies renouvelables et nucléaires, et de mettre en place des solutions de décarbonatation des unités de production utilisant des sources d'énergies fossiles.

## 1.2 Captage et stockage du dioxyde de carbone

Une option technologique capable d'atténuer les émissions de gaz à effet de serre à court terme est le captage et stockage du dioxyde de carbone (CSC). Ce processus consiste à séparer le CO<sub>2</sub> des effluents industriels et à le transporter dans un lieu de stockage stable sur le long terme ou à le valoriser. Dans les simulations du scénario BLUE Map, le CSC permettrait une réduction comprise entre 15 et 19% des émissions de CO<sub>2</sub> en 2050 (figure 1.4).

Selon le Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie plus de 8000 installations à travers le monde peuvent être adaptées pour intégrer le captage du CO<sub>2</sub>. Ce type de solution concerne uniquement les installations fixes. Il n'est pour l'instant pas envisageable de capter le CO<sub>2</sub> émis par des sources diffuses telles que des véhicules. Ce type d'installation concerne toutes les industries produisant de l'énergie : centrales électriques, cimenteries, raffineries, etc..

Vingt projets de démonstration à grande échelle devraient être mis en place d'ici à 2020 afin de permettre de tester et développer la technologie du CSC. L'augmentation du coût de la mise en place de cette solution en raison de l'absence de mécanismes financiers supportant le CSC, a toutefois empêché de nombreux projets d'être réalisés.

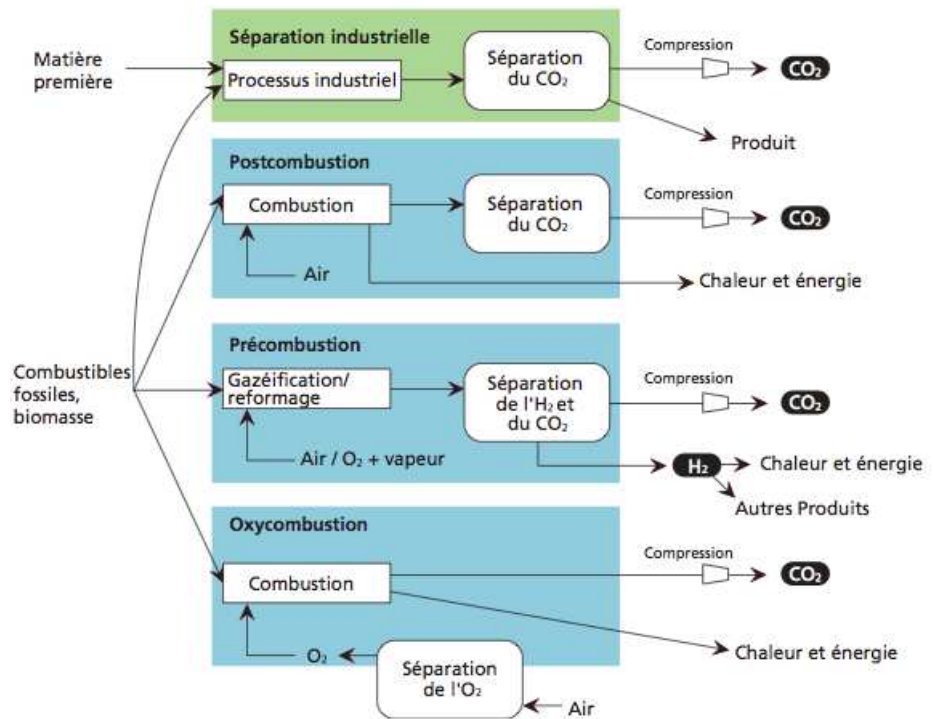


FIGURE 1.5 – Schémas des systèmes de captage. Source : *Rapport Spécial du GIEC : Piégeage et stockage du dioxyde de carbone 2005*.

Une des problématiques importantes de la solution CSC reste la destination du  $\text{CO}_2$  capté. Les effluents industriels contiennent généralement entre 5 et 20% de  $\text{CO}_2$ . Un stockage de l'ensemble des fumées industrielles n'est pas possible pour des questions de volume, ce qui implique la nécessité d'un traitement des effluents.

Les techniques de traitement actuellement proposées sont très onéreuses et reposent sur 3 principes illustrés par la figure 1.5 : la postcombustion, la précombustion et l'oxycombustion. La postcombustion récupère le  $\text{CO}_2$  dilué dans les fumées de combustion. L'oxycombustion consiste à réaliser une combustion par l'oxygène pur et non à l'air permettant ainsi d'obtenir des fumées concentrées en  $\text{CO}_2$ . La précombustion consiste en une transformation des combustibles permettant ainsi d'extraire le  $\text{CO}_2$  à la source avant combustion.

Le transport du  $\text{CO}_2$  du lieu de captage vers le lieu de stockage est une phase délicate. Compte tenu des volumes à déplacer, les seules solutions pouvant être mises en place à grande échelle sont les gazoducs et les navires. Dans le cas d'un transport maritime, les bateaux sont les mêmes que ceux utilisés dans le transport de gaz de pétrole liquéfié. Le  $\text{CO}_2$  est transporté sous forme liquide à pression modérée et basse température. Pour le transport par gazoducs, le  $\text{CO}_2$  est en phase supercritique maintenue par

## 1.2. Captage et stockage du dioxyde de carbone

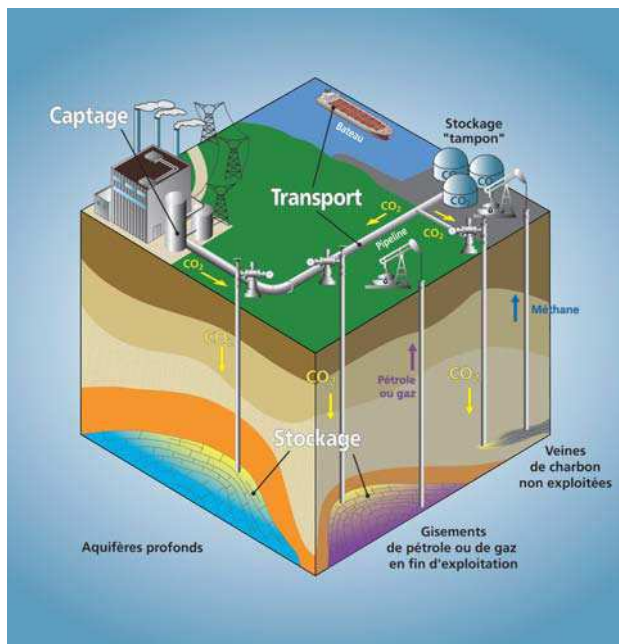


FIGURE 1.6 – Schéma de principe du captage, transport et stockage géologique du CO<sub>2</sub>. Source : Metstor : Système d'information géographique sur le captage et stockage géologique du CO<sub>2</sub> en France .

une pression importante. Ce type de transport implique, en France, la modification des infrastructures déjà existantes.

Pour le stockage, plusieurs solutions sont envisagées : la fixation sous forme d'un composé stable comme la formation de carbonates, la biofixation du CO<sub>2</sub> par photosynthèse de micro-algues ou encore la production de méthane grâce à des bactéries méthanogènes. Toutefois, les recherches les plus prometteuses permettant un stockage en grande quantité portent sur le stockage géologique du CO<sub>2</sub>. La figure 1.6 illustre un processus envisageable de CSC mettant en jeu ce type de traitement. Plusieurs possibilités de stockage géologique sont envisagées parmi lesquelles le stockage dans des aquifères salins profonds, dans d'anciens gisements de pétrole ou de gaz déplétés, dans des veines de charbon inexploités ou encore dans des roches basiques. Certaines de ses solutions montrent un intérêt de valorisation en permettant l'extraction d'hydrocarbures ou de gaz. Le stockage océanique fut un temps envisagé, puis abandonné en raison des grandes incertitudes concernant l'impact à long terme du CO<sub>2</sub> sur l'écosystème et le temps de résidence dans l'océan.

D'un point de vue socio-économique, selon le *Rapport sur l'industrie des énergies décarbonées en 2011* diffusé par le *Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie*, la filière CSC connaît « un développement ralenti par la conjoncture économique et par les difficultés d'acceptabilité des stockages dans plusieurs pays ». Après une année 2011

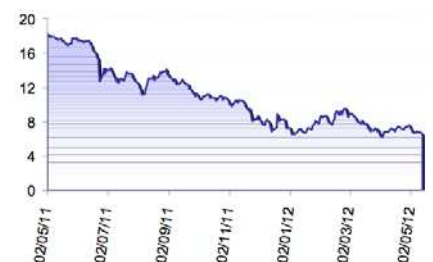


FIGURE 1.7 – Évolution du prix de la tonne de CO<sub>2</sub> (euro/tonne). Source : Thomson Reuters, contrat à terme décembre 2012.



difficile, la période 2012-2014 s'annonce particulièrement décisive pour le développement mondial de cette filière. Le surcoût de la mise en place d'une installation CSC sur une centrale à charbon est estimé entre 500 et 1 000 millions d'euros. Le marché du carbone, synonyme de valorisation, étant en baisse (figure 1.7), les investisseurs ne peuvent pas absorber une telle dépense seuls. Des décisions politiques et économiques doivent être prises afin de développer cette filière. Les efforts de Recherche et Développement (R&D) sont toujours poursuivis mais un décalage des calendriers de mise en place est constaté. Aucune décision finale n'a été prise concernant les démonstrateurs devant démarrer en 2015. Certains projets ont déjà été abandonnés : Longannet (Ecosse), Janschwalde (Allemagne).

La France est particulièrement active dans le domaine, notamment par l'intermédiaire du *Club CO<sub>2</sub>*, de l'ANR, de l'ADEME et des pôles de compétitivité. Des efforts en R&D sont engagés malgré les réticences économiques. Plusieurs pilotes de démonstration sont en cours de développement, parmi eux, celui du groupe TOTAL à Lacq/Rousses, le projet de captage d'EDF au Havre, la centrale à charbon d'ALSTOM et le projet ULCOS/LIS porté par ArcelorMittal.

### 1.3 Captage en postcombustion

Ce travail s'inscrit dans le développement d'un procédé de captage en postcombustion déjà mis en oeuvre au niveau industriel dans le traitement du gaz naturel. La technique est *mature* et peut être intégrée aux centrales énergétiques et aux industries. La plupart de procédés de captage existants sont basés sur une absorption chimique associée à une récupération du CO<sub>2</sub> par chauffage. L'utilisation d'un solvant chimique à base de 2-amino-éthane-1-ol (MEA) [Maddox 1987] pouvant être régénéré permet un fonctionnement en cycles. Ce composé (figure 1.8) en solution aqueuse est considéré comme le solvant de référence pour le captage du CO<sub>2</sub> en postcombustion, puisque d'ores et déjà utilisé dans le traitement du gaz naturel.

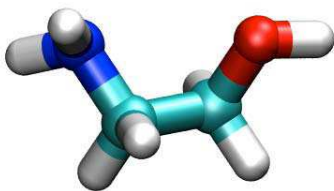


FIGURE 1.8 – Monoéthanolamine : alcanolamine de référence pour le captage en postcombustion.

Le schéma simplifié du procédé de captage par lavage aux amines est représenté sur la figure 1.9. Le solvant se *charge* en CO<sub>2</sub> dans l'absorbeur. Il est ensuite chauffé dans le stripper pour être régénéré et réinjecté dans le procédé. Le CO<sub>2</sub> récupéré est conditionné pour être transporté sur le lieu de stockage. Dans le cas d'une absorption chimique, les liaisons créées entre l'absorbant et le CO<sub>2</sub> sont d'une grande intensité. Cela facilite le captage

### 1.3. Captage en postcombustion

---

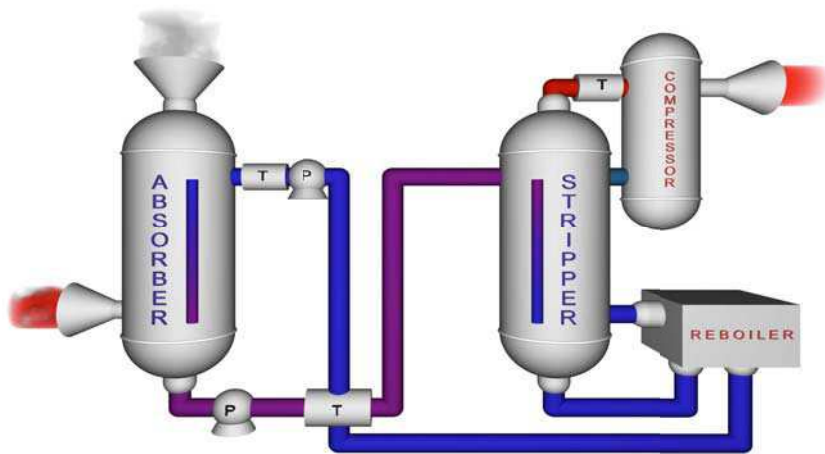


FIGURE 1.9 – Schéma simplifié du procédé de captage par lavage aux amines. Le solvant pauvre en CO<sub>2</sub> est représenté en bleu et le solvant riche en CO<sub>2</sub> est représenté en violet. Le CO<sub>2</sub> est lui représenté en rouge.

mais demande une énergie importante lors de l'étape de régénération. Pour mettre en place ce type de traitement des fumées industrielles, une amélioration du procédé est nécessaire afin d'en réduire le coût. Les recherches portent donc sur de nouveaux solvants nécessitant une énergie de désorption plus faible, et sur une optimisation des conditions de traitement. Dans ces développements, la thermodynamique s'impose comme un outil incontournable.



---

## Rôle de la thermodynamique

---

## CHAPITRE 2

### 2.1 Une science au service du procédé

Le procédé de captage en post-combustion décrit précédemment peut être décomposé en plusieurs étapes. La figure 2.1 montre une représentation du procédé à partir des propriétés thermodynamiques et de transport qu'il met en jeu. L'étape d'absorption sélective du  $\text{CO}_2$  par la solution aqueuse d'amine, étape ①, est réalisée à des températures et pressions modérées, proches des conditions d'entrée des fumées ( $40\text{ }^\circ\text{C}$ , inférieure à  $0.5\text{ MPa}$ ). Ce processus d'absorption est exothermique et il convient donc de connaître l'énergie dégagée (enthalpie de solution,  $\Delta_s H$ ) pour maîtriser le procédé. De plus il est nécessaire de connaître la quantité de  $\text{CO}_2$  pouvant être absorbée, taux de charge ( $\alpha$ ).

Le mécanisme d'absorption du  $\text{CO}_2$  dans des solutions aqueuses d'amines primaires fait intervenir une absorption dite *chimique* par formation de composés ioniques dérivés du  $\text{CO}_2$  : carbamates ( $\text{RNHCO}_2^-$ ), hydrogénocarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) et carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Il engage aussi une

- 2.1 Une science au service du procédé
- 2.2 Modélisation thermodynamique
- 2.3 État de l'art
  - 2.3.1 Description des alcanolamines
  - 2.3.2 Structure et interactions dans les mélanges {amine+eau}
- 2.4 Objectifs et Stratégie

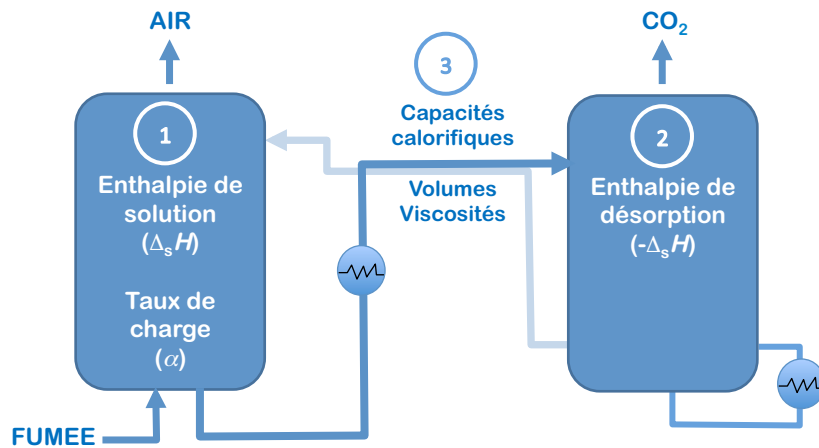


FIGURE 2.1 – Propriétés thermodynamiques mises en jeu dans le procédé de captage par lavage aux amines.

absorption du  $\text{CO}_2$  moléculaire, dite absorption *physique*. La réaction acido-basique entre le  $\text{CO}_2$  et l'amine implique la protonation de celle-ci, qui met en jeu l'amine moléculaire et l'amine protonée. En considérant l'eau moléculaire et les ions hydroxydes ( $\text{HO}^-$ ) et hydroniums ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), 9 espèces interviennent finalement dans la réaction d'absorption.

L'étape ② de la figure 2.1 correspond à l'étape de désorption du  $\text{CO}_2$  qui est réalisée par *stripping* à des températures plus élevées (environ  $120^\circ\text{C}$ ). Ce processus consiste à augmenter la température par diffusion de vapeur d'eau. Le  $\text{CO}_2$  est alors entraîné pour être ensuite comprimé. Cette étape est endothermique, et l'énergie nécessaire correspond à l'énergie d'absorption dans les mêmes conditions de pression et de température. Le coût énergétique de cette étape représente 40% du coût total du procédé [Raynal 2011]. Elle est économiquement défavorable à l'implantation de ce type de traitement. La diminution de l'énergie de régénération du solvant est donc un objectif prioritaire dans l'optimisation du procédé de captage. La recherche de nouvelles amines à d'ailleurs mis en lumière des solutions à base d'amines démixantes [Raynal 2011], qui pourraient diviser par deux le volume à traiter pour la récupération du  $\text{CO}_2$ , impliquant un coût de traitement fortement diminué.

L'étape ③ est une étape de chauffage et de transport comme le montre la figure 2.1. La connaissance très précise des capacités calorifiques des différents fluides, à des températures et pressions spécifiques, est primordiale au dimensionnement du procédé. La mesure de ces capacités calorifiques est aisée pour des liquides à pression atmosphérique, mais peut s'avérer plus complexe sous pression, pour des solutions chargées en  $\text{CO}_2$ . Des informations concernant les volumes et les viscosité sont aussi nécessaires.

## 2.2. Modélisation thermodynamique

---

Enfin, ce procédé fonctionnant en cycles, il est essentiel de pouvoir recycler la solution absorbante en limitant les pertes. La stabilité thermique et chimique des solutions en présence de  $\text{CO}_2$  et d'impuretés, présentes dans les fumées, est donc une propriété cruciale. De même, les matériaux utilisés pour concevoir les installations doivent pouvoir résister dans le temps, ce qui implique la connaissance des effets de corrosion.

La thermodynamique, avec sa capacité à représenter et à prévoir l'évolution de mécanismes et de systèmes complexes, est donc un acteur majeur pour l'optimisation ou le développement de modèles de prévision de propriétés et de simulation de procédés. Des mesures expérimentales doivent être menées pour caractériser les systèmes binaires {amine+eau} et ternaires {eau+amine+ $\text{CO}_2$ } en parallèle du développement de modèles thermodynamiques.

## 2.2 Modélisation thermodynamique

Avant d'envisager le dimensionnement d'une unité de captage, la modélisation thermodynamique du système {eau+amine+ $\text{CO}_2$ } est primordiale car elle permet une meilleure compréhension des mécanismes d'absorption. La modélisation des grandeurs thermodynamiques permet une extrapolation des résultats expérimentaux à des conditions particulières non accessibles expérimentalement. Enfin, dans le but de trouver de nouveaux solvants et de permettre d'orienter les recherches, la modélisation a un rôle prédictif qui permet un gain de temps considérable et évite ainsi le *screening* très coûteux de nombreuses molécules.

La mise en place de modèles rigoureux, pour une prédiction de propriétés thermodynamiques précise, doit tenir compte de la non-idéalité des systèmes en prenant en considération la spécificité des interactions moléculaires

Les modèles thermodynamiques utilisés pour les systèmes {eau+amine+ $\text{CO}_2$ } sont généralement basés sur un système d'équations représentant les équilibres chimiques et physiques, et les conservations de la matière et de la charge [Arcis 2009]. Une approche  $\gamma$ - $\phi$  est généralement utilisée pour décrire les équilibres liquide-vapeur [Arcis 2009, Kim 2009]. Les coefficients de fugacité  $\phi$  sont déterminés à partir d'une équation d'état, et les coefficients d'activité  $\gamma$  sont calculés à partir d'un modèle prenant en compte des interactions *molécule-molécule*, *ion-ion* et *molécule-ion*, tel que le modèle de Pitzer modifié [Edwards 1978], par exemple. L'optimisation

des paramètres d'interaction des modèles se fait généralement à partir de données d'équilibre liquide-vapeur et permet une prédiction des enthalpies de dissolution de  $\text{CO}_2$ . Afin de limiter le nombre de paramètres ajustables de ce type de modèle, des approximations doivent être faites (amine non volatile, sélection de certaines interactions, *etc.*). Bien que fondées sur des principes chimiques connus, ces approximations sont arbitraires. En faisant ce travail, le chimiste se confronte à un problème de taille : combien de paramètres sont réellement nécessaires à l'ajustement du modèle ? Quel est le bon ratio entre le nombre de paramètres théoriques et le nombre de paramètres empiriques ? Plusieurs solutions mathématiques existent-elles ? Sont-elles cohérentes d'un point de vu chimique ? Ce travail d'analyse est très délicat car chaque approximation peut influencer l'ajustement du modèle, et donc ses performances de prédiction.

Dans le cas de la modélisation de systèmes binaires de type {alcanolamine+eau}, il a été montré que la spécificité de chaque amine et le caractère non-idéal de ces mélanges rend la corrélation des grandeurs thermodynamiques complexe. La description des interactions moléculaires est délicate. L'utilisation de modèles de concentration locale (NRTL, UNIQUAC) est possible pour la corrélation des données expérimentales, mais la capacité prédictive de ces derniers est limitée par la non transférabilité des paramètres, en raison de la spécificité des systèmes. En effet, par exemple, l'ajout de substituants aux molécules entraîne des modifications de comportement en solution aqueuse très importantes, limitant ainsi le caractère transférable des paramètres d'interaction de ces modèles. Les modèles de contributions de groupes comme le modèle UNIFAC développé pour la prédiction sont, eux, aussi mal adaptés à la représentation de ces systèmes [Mundhwa 2007a]. Dans les alcanolamines, les interactions entre les groupes fonctionnels des molécules sont très marquées, éloignant fortement ces systèmes de l'idéalité. Aussi, on constate que les groupements hydroxyle et amine ont un comportement différent dans les alcanolamines que dans les alcools et les amines. La proximité des groupes fonctionnels alcool et amine dans les alcanolamines entraîne des interactions moléculaires spécifiques qui n'existent pas dans les alcools ou les amines. La paramétrisation du modèle UNIFAC ne permet pas de prendre en compte les interactions intramoléculaires spécifiques de ces groupements, puisque absentes dans les alcools et les amines. Cette spécificité moléculaire est à la base des difficultés rencontrées par l'utilisation de ces modèles de contribution de groupes pour la prévision des propriétés physico-chimiques de ces

## 2.3. État de l'art

---

systèmes. La création de nouveaux groupes structuraux pour ce modèle est alors nécessaire. Toutefois, le même problème survient : comment choisir ces groupes ? Comment ne pas influencer l'étude par un choix arbitraire ?

L'expérience du *groupe CO<sub>2</sub>* de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) dans le domaine de la modélisation met en avant une limite des modèles classiques pour décrire de tels systèmes. Une compréhension du comportement de ceux-ci est nécessaire à l'amélioration des modèles thermodynamiques. C'est dans ce contexte exigeant qu'une vision microscopique représente un atout majeur. Elle permet d'appréhender le système d'une manière plus fondamentale en orientant le choix des approximations faites dans les modèles thermodynamiques. Pour cela, ce travail met en oeuvre les outils de la simulation moléculaire pour prédire des grandeurs thermodynamiques, mais aussi pour mieux les comprendre, afin de guider les réflexions sur l'amélioration des modèles classiques. A ce titre, l'étude proposée dans cette thèse vise à simuler le comportement des alcanolamines primaires en phases pure et en phase aqueuse, afin de comprendre les interactions moléculaires prédominantes dans ces systèmes.

## 2.3 État de l'art

Pour mieux appréhender les interactions moléculaires et la structure des molécules d'alcanolamines, des études expérimentales et théoriques ont été menées durant les quarante dernières années, particulièrement sur la *MEA*. Ces études concernent majoritairement les phases pures. Les mélanges de type {amine+eau} sont plus rarement décrits et les mécanismes d'interaction sont, eux, encore largement incompris.

### 2.3.1 Description des alcanolamines

Krueger et Mettee [Krueger 1965] ont utilisé la spectroscopie infrarouge et les mesures calorimétriques pour mieux comprendre la compétition entre les liaisons hydrogène intramoléculaires de type O-H...N et N-H...O dans la *MEA*. Cette structure de liaison hydrogène a aussi été étudiée par micro-ondes par Penn et Curl [Penn 1971] et par Penn et Olsen [Penn 1976]. Ces auteurs ont montré que la conformation stable de la *MEA* était la conformation dite *gauche* mettant en jeu une liaison intramoléculaire de type O-H...N. L'angle de torsion N-C-C-O prend alors une valeur qui minimise la distance entre le proton hydroxyle et le doublet électronique



de l'atome d'azote. La figure 2.2 montre les différentes conformations possibles de la MEA selon la torsion du dièdre N-C-C-O.

Des études théoriques basées sur des calculs *ab initio* ont été mises en oeuvre, tant sur des molécules isolées que sur des dimères, explorant le comportement conformationnel et les caractéristiques en terme de liaisons hydrogène intramoléculaires des alcanolamines [Chang 1997, Raudino 1979, van Alsenoy 1986, Rasanen 1982, Maruyama 2004, Wang 2009, Silva 1999, Radom 1973, Vanquickenborne 1989, Kelterer 1991, Vorobyov 2002]. Des méthodes théoriques ont aussi été utilisées pour déterminer des propriétés thermodynamiques. Da Silva et Svendsen [da Silva 2003] ont combiné les méthodes *ab initio* et de perturbation par Monte Carlo pour prédire des constantes de protonation de plusieurs amines ( $pK_a$ ). Les valeurs de  $pK_a$  en fonction de la température sont essentielles pour obtenir les propriétés énergétiques de la dissolution des gaz dans des solutions d'amine [Simond 2012a]. Da Silva [da Silva 2005] a aussi étudié la basicité des phases gazeuses et l'énergie de formation des dimères d'amines, d'alcools, et d'alcanolamines. L'accord des données théoriques avec les valeurs expérimentales est bon pour la majorité des espèces mais plus incertain pour les alcanolamines.

Différents modèles ont été proposés pour prédire les propriétés thermodynamiques des alcanolamines comme, par exemple, des équations d'état [Chapman 1989, Avlund 2011], des modèles de coefficient d'activité [Mundhwa 2007a], ou encore des champs de force de simulation moléculaire [Rizzo 1999, Alejandro 2000, Gubskaya 2004a, da Silva 2007, López-Rendón 2006, Orozco 2013]. La multiplicité des liaisons hydrogène (inter- et intramoléculaires), combinée avec l'existence de différentes conformations stables et les perturbations induites par les substituants, sont autant de facteurs qui font que la description des interactions moléculaires dans ces systèmes est complexe. Ceci explique les difficultés rencontrées pour trouver des règles générales décrivant le comportement d'un ensemble de molécules appartenant à une famille d'alcanolamines (degré de substitution de l'amine, structure linéaire, ramifiée, ou cyclique, polyfonctionalisation, etc.). La représentation des propriétés d'une amine particulière en utilisant un modèle thermodynamique phénoménologique est possible, mais l'absence de réalité physique des paramètres exclut une transférabilité à d'autres amines ou à d'autres propriétés. Même les équations d'état sophistiquées comme SAFT [Avlund 2011] rencontrent des difficultés en termes de transférabilité de paramètres et en termes de règles de mélange, ce qui

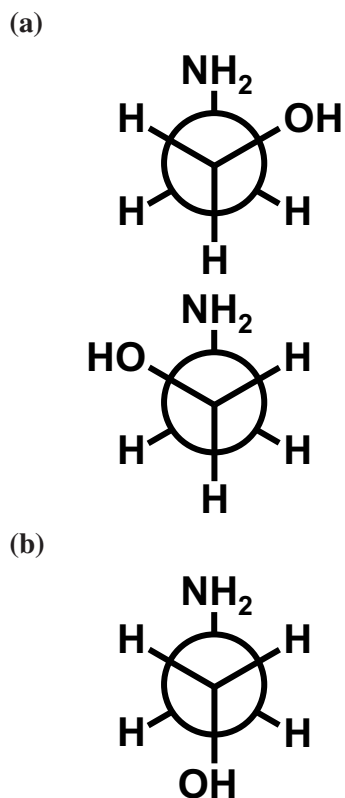


FIGURE 2.2 – Conformations possibles de la MEA selon la torsion du dièdre N-C-C-O.  
 (a) deux conformations dites *gauche*  
 (b) conformation dites *trans*

### 2.3. État de l'art

---

compromet grandement leur pouvoir prédictif. Les modèles de contribution de groupes tel qu'UNIFAC Dortmund [Gmehling 1993], qui proposent des paramètres décrivant les fonctions alcool et amine, ne produisent pas de résultats satisfaisants pour les systèmes contenant des alcanolamines. L'explication de cet échec provient sûrement du fait que le modèle n'a pas été paramétré pour prendre en compte les interactions entre les fonctions alcool et amine placées de manière très proches dans une même molécule.

La simulation moléculaire apporte une approche plus fondamentale qui part d'une représentation explicite des interactions *site-site* (*i.e atome-atome*) sous la forme d'un champ de force moléculaire. Ce champ de force contient de manière détaillée des distributions de charges électrostatiques, des termes répulsifs et dispersifs, mais aussi des composantes intramoléculaires qui permettent une bonne représentation des conformères et une prise en compte explicite des différents termes de l'énergie potentielle intra- et intermoléculaire sous forme de paramètres avec un sens physique clair. Les effet de température, de pression ou de composition sont pris en compte par des éléments de mécanique statistique sous la forme d'algorithmes de Monte Carlo ou de dynamique moléculaire. Ils permettent une description d'un système dans un ensemble statistique défini avec des approximations contrôlées. Même si la mise en oeuvre de méthodes de simulation représente toujours une tâche lourde, les éclaircissements qu'elles apportent au niveau moléculaire en terme de structure, de propriétés énergétiques ou dynamiques, peuvent délivrer de précieuses informations pour l'amélioration des modèles thermodynamiques classiques. Par exemple, la simulation moléculaire combinée à des méthode de chimie quantique pourrait aider à identifier les groupes caractéristiques d'une famille de molécules, permettant ainsi de paramétrer des méthodes de contribution de groupes de manière transférable.

Le champ de force *Optimized Potentials for Liquid Simulations considering all atoms* (OPLS-AA [Jorgensen 1996, Rizzo 1999]), est largement utilisé pour la modélisation de liquides organiques, solutions aqueuses et biomolécules. La simulation moléculaire de phases condensées a déjà été appliquée à l'étude des amines, pures et en solution, en essayant particulièrement de prédire les propriétés d'hydratation de ces composés [Rizzo 1999]. Les études par simulation des alcanolamines sont plus rares. Vraisemblablement, Button *et al.* [Button 1996] furent les premiers à étudier la MEA par simulation moléculaire en combinant les paramètres du champ de force OPLS-AA [Jorgensen 1986] existants pour les alcools et

les amines. Leur étude traite particulièrement les énergies de liaison et les fonctions de distribution de paires. Alejandro *et al.* [Alejandro 2000] ont développé un champ de force spécifique pour la MEA en utilisant un modèle d'atomes unifiés pour les groupes CH<sub>2</sub>. Ces auteurs ont utilisé des résultats de calculs *ab initio* pour paramétrer les profils de torsion des trois dièdres de la molécule : H-O-C-C, H-N-C-C et N-C-C-O. Le champ de force proposé permet une bonne représentation de la densité expérimentale de la MEA pure et aussi de la tension de surface, en fonction de la température, le long de la ligne de saturation. En revanche, ce champ de force n'est pas capable de décrire l'enthalpie de vaporisation de manière correcte [Gubskaya 2004a]. Les simulations prévoient une valeur de 35 kJ · mol<sup>-1</sup> pour une valeur expérimentale de 56 kJ · mol<sup>-1</sup>. Da Silva [da Silva 2004] a calculé l'énergie libre de solvation pour la MEA en utilisant un champ de force OPLS-AA. Ce modèle décrit difficilement les coefficients d'activité à dilution infinie dans l'eau et la pression de vapeur des mélanges. Dans une étude plus récente [da Silva 2007], cet auteur a développé des paramètres spécifiques pour décrire les profils de torsion et les charges électrostatiques atomiques de la MEA. Le modèle proposé permet une bonne description de la densité et de l'enthalpie de vaporisation de cette molécule.

Seulement deux modèles de la littérature proposent une description complète pour une famille d'alcanolamines. López-Rendón *et al.* [López-Rendón 2006] proposent des paramètres de champ de force pour la MEA, la 2-(2-hydroxyéthylamino)éthanol (DEA), la tris(2-hydroxyéthyl)amine (TEA) et la 2-[2-hydroxyéthyl(méthyl)amino]éthanol (MDEA), qui sont utilisés pour calculer des propriétés volumiques des amines pures et en mélange avec l'eau. Les liaisons hydrogène présentes dans ces systèmes sont étudiées mais les enthalpies de vaporisation des composés purs ne sont pas calculées. Orozco *et al.* [Orozco 2013] donnent de nouveaux paramètres d'un champ de force de type *Anisotropic United Atoms* (AUA) permettant la description de six alcanolamines primaires, secondaires ou tertiaires. Cette étude inclut la description de grandeurs structurales et énergétiques à différentes températures. Les valeurs obtenues par des simulations de Monte-Carlo sont en bon accord avec les données de la littérature. La détermination des charges partielles de ce modèle semble devoir être effectuée pour chaque amine, mais malgré la volonté de ces auteurs de proposer un champ de force transférable, la méthode utilisée n'est pas explicitée. Il est ainsi difficile d'envisager simuler d'autres amines à partir des paramètres ou de la méthode proposés dans leurs travaux.

## 2.3. État de l'art

---

### 2.3.2 Structure et interactions dans les mélanges {amine+eau}

Les études concernant les mélanges {amine+eau} sont plus rares. Les aspects volumiques de ces mélanges sont plutôt bien décrits, alors que les aspects énergétiques restent peu abordés. Plusieurs études structurales alliant spectroscopie et calculs théoriques ont été menées. Tubergen *et al.* [Tubergen 2003] ont utilisé la spectroscopie micro-onde et des calculs *ab initio* en phase gazeuse, pour étudier les clusters de van der Waals de la MEA avec l'Argon et l'eau. Ils ont mis en avant une configuration inchangée de la MEA avec l'argon, alors que l'angle de torsion N-C-C-O prendrait une valeur plus importante ( $75^\circ$  au lieu de  $57^\circ$ ) pour permettre la formation du dimère eau+MEA. Haufa et Czarnecki [Haufa 2010] ont proposé la même approche en utilisant la spectroscopie proche-infrarouge et la *Density functional theory* (DFT) pour étudier la structure de plusieurs alcanolamines primaires avec l'eau. Huang *et al.* [Huang 2011] ont utilisé la même méthode pour étudier les complexes eau-MEA en analysant de nombreuses possibilités structurales intégrant jusqu'à quatre molécules d'eau autour de l'amine. Ils ont démontré que les interactions par liaisons hydrogène entre l'eau et la MEA jouent un rôle clé dans la conformation de la MEA en solution, en provoquant une rupture de la liaison intramoléculaire du type O-H...N. La conformation *gauche* reste toutefois majoritaire. Smith *et al.* [Smith 2007] avaient déjà avancé cette hypothèse en utilisant la *Résonance magnétique nucléaire* (RMN) du proton pour démontrer que quelle que soit la polarité du solvant, la MEA adoptait préférentiellement une conformation *gauche*, sans effet de concentration notable proche de la dilution infinie.

En ce qui concerne les approches par simulation moléculaire, peu d'auteurs ont étudié les systèmes {amine+eau}. López-Rendón *et al.* [López-Rendón 2006] ont limité leur étude à un aspect structural incluant les volumes d'excès et les liaisons hydrogènes. Boutard *et al.* [Boutard 2005] ont proposé des paramètres d'un champ de force AUA permettant l'étude d'amines, d'amides et d'alcools. La simulation d'équilibres liquide-vapeur de l'acétone et de la butyramide conduit à une bonne prédiction des pressions de vapeur et des enthalpies de vaporisation. Les constantes de Henry pour différents gaz dans l'éthanol sont prédits avec une incertitude de 15%. Les enthalpies de mélange calculées du système {heptane+butylamine} sont en bon accord avec les données expérimentales. En revanche, le mélange {eau+butylamine} est lui mal décrit. Les auteurs

mettent en cause une mauvaise description des liaisons hydrogène de type *eau-amine*. Pour eux, une solution serait une meilleure paramétrisation des charges électrostatiques ou l'utilisation d'un champ de force polarisable. Gubskaya et Kusalik [Gubskaya 2004b] ont proposé une étude structurale des solutions aqueuses de monoéthanolamine, d'éthylènediamine et d'éthylène glycol. Ils utilisent des fonctions de distributions radiales et spatiales afin de visualiser les liaisons hydrogène présentes au sein de ces mélange. Concernant la monoéthanolamine, ils mettent en avant un mélange hydrophile à haute concentration en amine, une conservation de la coordination tétraédrique de l'eau à faible concentration, et une tendance à l'association des molécules d'eau en phase riche en amine. Ces auteurs accordent qu'il est difficile d'étudier la structure de tel composés en raison de la flexibilité configurationnelle des molécules. Orozco *et al.* [Orozco 2013] sont les premiers à réellement tenter de prédire les enthalpies d'excès de certains systèmes {amine+eau}, et ainsi en aborder une vision énergétique. Toutefois leurs résultats montrent des enthalpies d'excès largement surestimées ne permettant pas de considérer leur champ de force comme prédictif pour cette propriété.

De manière générale, la simulation de grandeurs énergétiques de mélange par simulation moléculaire semble délicate. Dai *et al.* [Dai 2010] ont étudié les enthalpies de mélange de 15 systèmes binaires par dynamique moléculaire à partir des champs de force OPLS et TIP4P [Jorgensen 1983]. Un travail important concernant les conditions de simulation et les erreurs qui leurs sont liées a été effectué. Les résultats obtenus révèlent un accord qualitatif uniquement. De larges différences sont observées entre les valeurs simulées et les données expérimentales, particulièrement pour le système {éthanol+diéthylamine} présentant des interactions entre les groupes *alcohol* et *amine*.

### 2.4 Objectifs et Stratégie

Il apparaît donc que de nombreuses études ont été menées pour mieux comprendre les systèmes intégrant des alcanolamines. Les apports de la simulation moléculaire permettent d'entrevoir des solutions à la paramétrisation des modèles. Toutefois, les discussions sur les structures et les liaisons hydrogène portent principalement sur la MEA et ne reflètent pas forcément une réalité physique. En effet de nombreuses conclusions sont données à partir de champs de force décrivant uniquement des propriétés structurales

## 2.4. Objectifs et Stratégie

---

et non énergétiques. Aussi, la différenciation des alcanolamines n'est pas abordée. Or elle est à la base des discussions pour optimiser les modèles thermodynamiques. Les expérimentalistes ne comprennent pas encore certains comportements moléculaires : effet d'un groupement substituant, effet de la température, *etc.* Les incompréhensions portent notamment sur les différences d'évolutions des enthalpies d'excès des systèmes {amine+eau}.

Dans ce travail, une attention particulière sera donnée à la description et à la prédiction de grandeurs physiques structurales et énergétiques. C'est uniquement après avoir validé les résultats de simulation sur ces deux types de grandeurs que des analyses structurales seront menées. La différenciation des systèmes sera à la base des réflexions apportées par cette étude. L'objectif de ce travail est de comprendre les évolutions des propriétés des alcanolamines en solution aqueuse. Pour permettre une bonne analyse de ces systèmes, des mesures expérimentales sont nécessaires pour valider et compléter les données disponibles dans la littérature. D'un point de vue théorique, le développement d'un champ de force capable de décrire et de prédire le comportement des alcanolamines et leur propriétés physiques est incontournable. Cette double approche a été menée par étape afin de décrire dans un premier temps des amines pures en phase condensée, puis dans un deuxième temps en solution aqueuse.

Le premier objectif de ce travail est de développer un champ de force permettant la description d'une famille d'alcanolamines en phase pure. Les molécules d'intérêt sont basées sur la structure de la **MEA** et présentent un squelette commun N-C-C-O, comme le montre la figure 2.3. Les molécules considérées sont : la **MEA**, la 1-aminopropane-2-ol (**MIPA**), la 2-aminopropane-1-ol (**2A1P**), la 2-amino-butane-1-ol (**ABU**), la 1-aminobutane-2-ol (**1A2B**), la 2-amino-2-méthyl-propane-1-ol (**AMP**) et la 1-amino-2-méthyl-propane-2-ol (**AMP2**).

Comme expliqué précédemment, les champs de force existants, comme **OPLS-AA** [Jorgensen 1996, Rizzo 1999], peuvent être utilisés pour modéliser les alcanolamines, mais les paramètres généraux pour les alcools et les amines ne sont pas paramétrés spécifiquement pour ces molécules. Aussi, des modes internes, comme la torsion autour du dièdre N-C-C-O, ne sont pas paramétrés dans **OPLS-AA** [Jorgensen 1996, Rizzo 1999]. Ce travail est mené pour combler cette lacune en proposant un modèle détaillé capable de distinguer les propriétés de différentes molécules de la famille des alcanolamines primaires. Un équilibre doit être trouvé entre la transférabilité et le détail de description. Comme la structure des amines étudiées ici est très

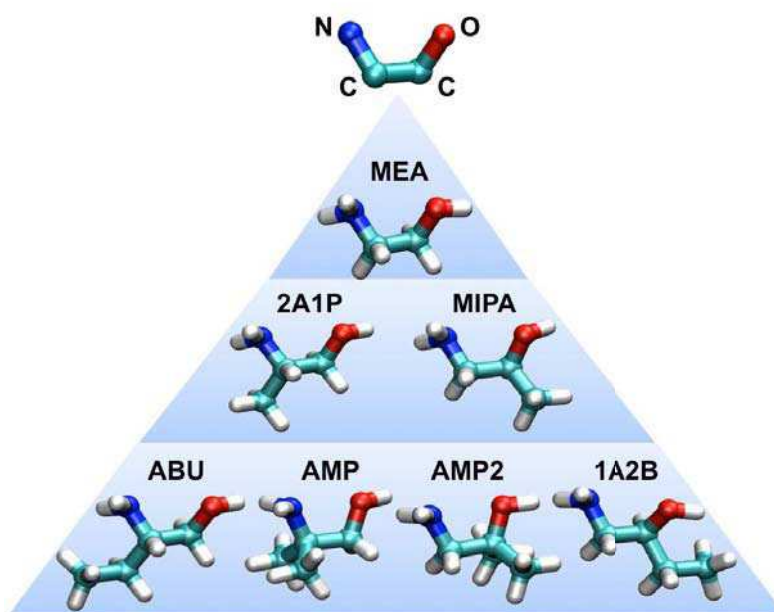


FIGURE 2.3 – Alcanolamines étudiées dans ce travail, basées sur une structure N-C-C-O.

proche, le modèle a d'abord été paramétré de façon à favoriser une transférabilité directe des paramètres entre molécules. Cette stratégie n'a pas permis de décrire à la fois les propriétés structurales et énergétiques. Aussi, aucune possibilité de prédiction n'a été identifiée. C'est pourquoi, une méthode transférable de détermination des paramètres de champ de force de ces molécules a été proposée, en lieu et place de paramètres uniques transférables. Celle-ci permet de déterminer, lorsque l'étude le nécessite, les paramètres de champ de force nécessaires à la simulation d'alcanolamines primaires disposant du squelette N-C-C-O.

Dans le but d'évaluer les capacités prédictives du champ de force proposé, seulement deux amines ont été utilisées comme *training set*, afin d'optimiser les paramètres : la MEA (la molécule la plus simple de la famille étudiée) et la 2A1P (qui contient un seul groupe méthyle). Les paramètres du champ de force sont ajustés pour décrire les propriétés de ces deux amines et ensuite utilisés pour prédire celles des autres amines, qui composent le *test set* : la MIPA, la ABU, la 1A2B, la AMP et la AMP2. Pour le développement de ce champ de force, des données expérimentales de densités et d'enthalpies de vaporisation ont été utilisées. Lorsque ces données n'étaient pas disponibles dans la littérature, elles ont été mesurées au laboratoire.

Le second objectif de ce travail est la simulation de systèmes binaires {amine+eau}. Pour cela le champ de force développé pour les amines



## 2.4. Objectifs et Stratégie

---

pures a été testé, conjointement avec le modèle TIP4P [Jorgensen 1983] qui permet de décrire l'eau. Pour l'étude des mélanges binaires, les systèmes {MEA+eau} et {ABU+eau} sont utilisées comme *training set* et les systèmes {AMP+eau} et {MIPA+eau}, comme *test set*. L'objectif étant la description et la prédiction de grandeurs énergétiques de mélange pour ces systèmes, une attention particulière est portée à l'étude des enthalpies d'excès. Les valeurs simulées sont comparées à la littérature et à des données expérimentales déterminées au laboratoire. Le but du travail expérimental proposé ici est d'enrichir les bases de données disponibles dans la littérature, notamment en explorant une gamme de températures plus large et de permettre une analyse structurale plus riche. Une étude plus poussée des systèmes est faite dans le but de comprendre les interactions moléculaires contrôlant le comportement des alcanolamines dans l'eau. La question de la compréhension de la différenciation de ces comportements est au coeur des analyses proposées.





*L'honneur*

*C'est d'être fidèle à parole donnée*

名誉

---

## Méthodes

---

## CHAPITRE 3

Ce chapitre détaille les méthodes expérimentales et théoriques utilisées dans ce travail.

### 3.1 Mesure de propriétés thermodynamiques

#### 3.1.1 Densités

La connaissance de données volumiques est essentielle dans ce travail. Ces données permettent tout d'abord de tester et ajuster les modèles théoriques. Ensuite, elles sont nécessaires au traitement des mesures effectuées par calorimétrie à écoulement, pour la conversion des débits volumiques en débits molaires. Les données non-disponibles dans la littérature sont déterminées expérimentalement.

Les densités des solutions étudiées sont mesurées en fonction de la température et de la pression à l'aide d'un densimètre à tube vibrant de type *Anton Paar DMA HPM* (figure 3.1). Cet appareil permet de mesurer des masses volumiques entre 0 et  $3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . La plage de mesure en pression

#### 3.1 Mesure de propriétés thermodynamiques

##### 3.1.1 Densités

##### 3.1.2 Enthalpies de vaporisation

##### 3.1.3 Enthalpies de mélange

#### 3.2 Simulation moléculaire

##### 3.2.1 Calculs *ab initio*

##### 3.2.2 Dynamique moléculaire classique



FIGURE 3.1 – Cellule de mesure externe de densité Anton Paar DMA HPM.

s'étend de 0 à 140 MPa, et en température, de  $-10$  à  $+200$  °C. L'incertitude obtenue est de  $0.00001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . La cellule de mesure de 2 mL environ est en *Hastelloy C-276*.

Le liquide étudié est thermorégulé dans le densimètre à l'aide d'un liquide caloporteur contrôlé par un thermostat *JULABO F 12*. La température est maintenue constante durant la mesure avec une précision de  $0.01$  °C. La pression est contrôlée par un déverseur de pression *Swagelock* et mesurée par un capteur de pression *Druck* à  $0.01$  MPa près.

La mesure est effectuée en écoulement [Ballerat-Busserolles 1995]. Le liquide est injecté à débit constant ( $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) au moyen d'une micro-pompe *ISCO 100 DM*. Dans le cas de liquides corrosifs, une boucle d'injection est ajoutée sur le circuit entre la pompe et le densimètre. Le liquide étudié s'écoule dans un tube vibrant en *U* activé par un dispositif électromagnétique. La fréquence de vibration imposée correspond à la fréquence de résonance du tube sous vide, et ce, quelque soit le contenu du tube. La période de vibration résultante du tube plein de liquide est mesurée et enregistrée par l'appareil. Cette période de vibration ( $\tau$ ) est reliée à la masse volumique ( $\rho$ ) du liquide par l'équation (3.1)

$$\rho = A + K\tau^2 \quad (3.1)$$

Les grandeurs  $A$  et  $K$  sont des constantes pour un système mécanique donné à une température et une pression fixées. Ces constantes sont déterminées expérimentalement, pour chaque température et chaque pression d'utilisation, à partir de fluides de masses volumiques connues et proches des densités à mesurer, en général l'eau et le chlorure de sodium en solution.

L'équation (3.2) exprime la constante  $K$  en fonction des périodes de vibration et des densités de deux systèmes étalons.

$$K = \frac{\rho_{\text{et1}} - \rho_{\text{et2}}}{\tau_{\text{et1}}^2 - \tau_{\text{et2}}^2} \quad (3.2)$$

La détermination de la constante  $A$  n'est pas systématiquement nécessaire si la masse volumique de la solution à étudier est déterminée par comparaison à un fluide de référence comme l'eau. L'équation (3.3) exprime la masse volumique du fluide mesuré.

$$\rho = \rho_{\text{H}_2\text{O}} + K(\tau^2 - \tau_{\text{H}_2\text{O}}^2) \quad (3.3)$$

### 3.1. Mesure de propriétés thermodynamiques

#### 3.1.2 Enthalpies de vaporisation

De même que pour la densité, l'enthalpie de vaporisation est une grandeur clé lors de la validation des résultats obtenus par des modèles théoriques.

Les enthalpies de vaporisation des amines étudiées sont mesurées par calorimétrie différentielle à balayage de température en utilisant les appareils commerciaux de types *Mettler Toledo DSC-82<sup>e</sup>* et *TA-instrument mDSC-2920* (figure 3.2).

Deux cycles successifs de chauffage et refroidissement sont effectués à une vitesse de balayage de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , de 293 à 523 K. Une atmosphère inerte est maintenue par flux d'azote au dessus des creusets en aluminium non-hermétiquement fermés pour permettre une vaporisation à pression de saturation (figure 3.3). Le deuxième cycle permet de s'assurer que le constituant a été vaporisé entièrement durant le premier cycle. Par ailleurs, la masse du creuset vide est mesurée avant et après vaporisation.

Les températures de vaporisation sont déterminées en utilisant la méthode *onset*. Elles correspondent à l'intersection entre la ligne de base et la tangente de pente maximale du pic de vaporisation. Les enthalpies de vaporisation sont calculées par intégration de ce pic.

La calibration des calorimètres est effectuée à partir de métaux standards par mesure des enthalpies de fusion de l'indium et de l'étain.

Les incertitudes sur les enthalpies de vaporisation sont déterminées par reproductibilité et estimées dans le cas des mesures effectuées dans ce travail à 5 %.

#### 3.1.3 Enthalpies de mélange

Les enthalpies de mélange de deux liquides sont mesurées par calorimétrie de mélange à écoulement. Cette technique est schématiquement représentée sur la figure 3.4. La figure 3.5 est une photographie d'un des calorimètres utilisés dans ce travail.

Le signal calorimétrique est basé sur le flux thermique échangé entre la cellule de mélange et le bloc calorimétrique durant le mélange. Celui-ci est effectué dans une unité de mélange spécialement conçue au laboratoire pour être intégrée à des calorimètres à conduction différentiels de type Calvet *Setaram C80* ou *BT 2.15*. L'écoulement des fluides est assuré par deux micro-pompes haute pression *ISCO 100 DM*. Les deux fluides circulent dans deux tubes inox *Swagelock* de diamètre 1.58 mm, et se rencontrent au



FIGURE 3.2 – Calorimètre DSC TA-instrument mDSC-2920.



FIGURE 3.3 – Intérieur du four du calorimètre TA-instrument mDSC-2920. Le creuset de mesure est hermétiquement fermé puis percé.

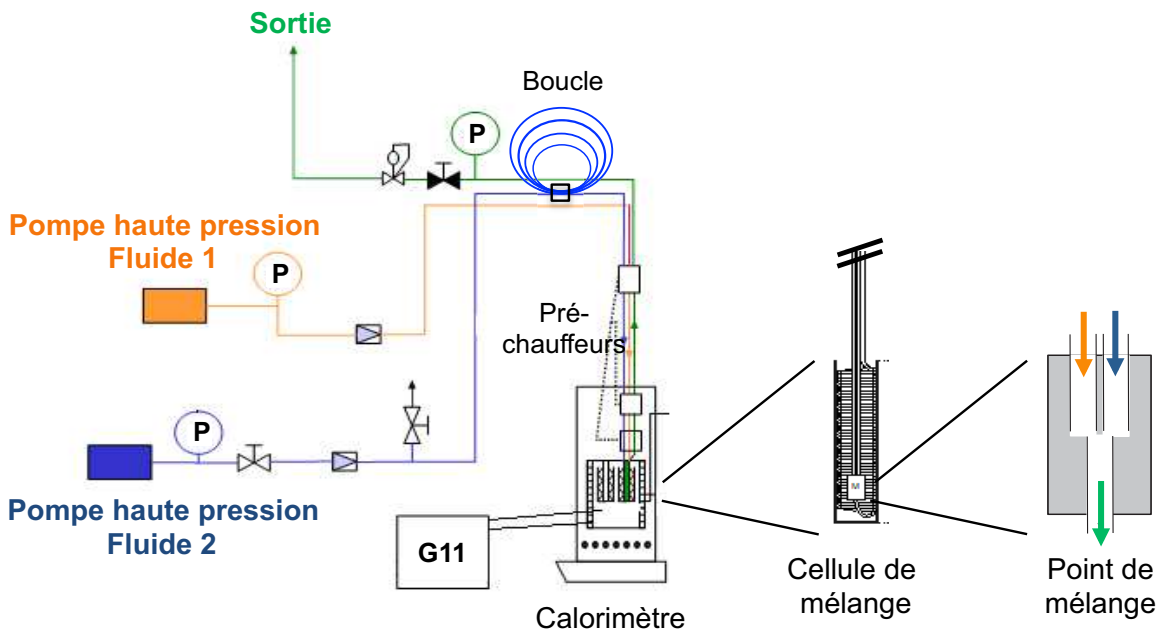


FIGURE 3.4 – Représentation schématique de la ligne calorimétrique.



FIGURE 3.5 – Photographie de la ligne calorimétrique. La boucle d'injection et le bain d'air ne sont pas visibles sur cette photographie.

### 3.1. Mesure de propriétés thermodynamiques

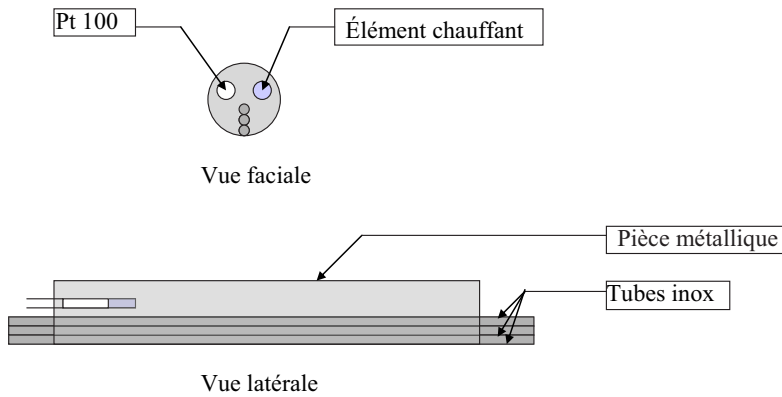


FIGURE 3.7 – Pré-chauffeur : Une pièce métallique garantit un échange de chaleur constant entre la résistance chauffante et les tubes d’injection. La température est mesurée par une résistance *PT 100* et contrôlée par un contrôleur PID à 0.01 °C près.

point de mélange ( $M$ ). Le mélange circule ensuite dans un tube inox enroulé en spires en contact thermique avec l’intérieur de la cellule de mélange (figure 3.6).

Des pré-chauffeurs (figure 3.7) sont placés le long de la ligne d’écoulement pour contrôler la température des fluides entrants. Elle doit être maintenue constante, à la même valeur que celle de la cellule de mélange. Ainsi, les fluides sont injectés à la même température que la température d’équilibre du bloc calorimétrique. Le nombre de pré-chauffeurs et la température de consigne de ceux-ci sont ajustés de façon à contrôler la température des fluides entrants quelque soit la vitesse d’écoulement.

La pression est mesurée en entrée et en sortie de la cellule de mélange pour détecter tout problème de sur-pression, particulièrement lors du travail avec des fluides visqueux (détection à 0.01 MPa).

Afin de préserver les pompes haute pression de la corrosion, une boucle d’injection est insérée entre les pompes et la cellule de mélange. La température de la boucle est maintenue constante à l’aide d’un bain d’air thermostaté. Les pompes sont alors remplies avec de l’eau qui est utilisée pour pousser le fluide corrosif.

Différentes compositions de mélange peuvent être obtenues en modifiant le rapport des débits des pompes haute pression.

Le signal des thermopiles ( $S$ ) entourant la cellule de mélange (figures 3.8 et 3.9) est converti en chaleur à partir d’une constante de calibration ( $k$ ). L’enthalpie ( $H$ ) de mélange est proportionnelle à la différence de signal électrique entre la ligne de base et la ligne de mesure et au débit molaire ( $\dot{n}$ ). Elle est déterminée à partir de l’équation (3.4).

$$\Delta H = \frac{S_{\text{Mélange}} - S_{\text{LdB}}}{k(\dot{n})} \quad (3.4)$$

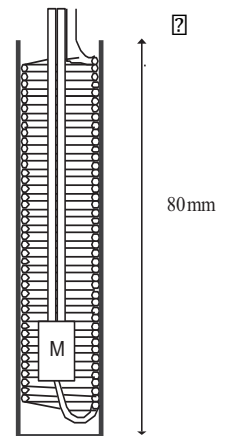


FIGURE 3.6 – Cellule de mélange en *Hastelloy C22*.

FIGURE 3.8 – Bloc calorimétrique et système de détection.

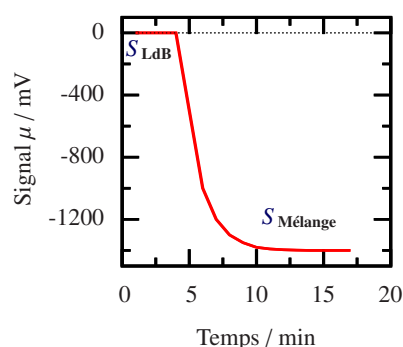
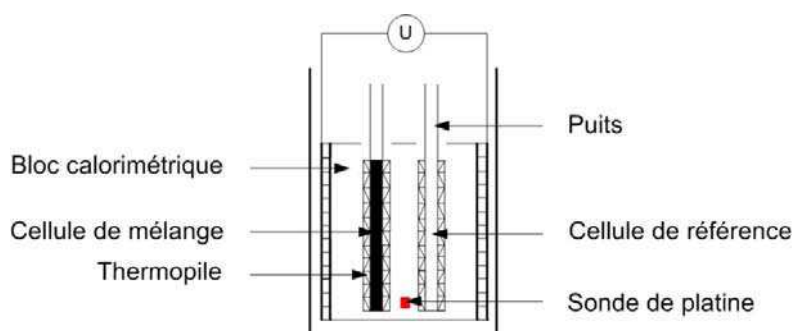
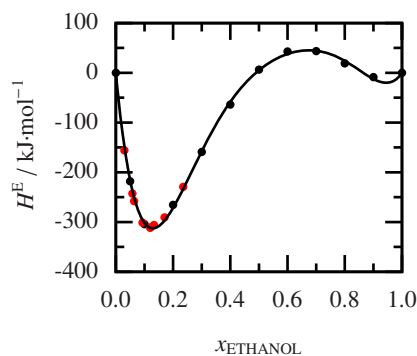


FIGURE 3.9 – Flux thermique en fonction du temps.


 FIGURE 3.10 – Calibration chimique utilisant le système {eau-éthanol} à 333.15 K. La ligne pleine est une corrélation des données de Ott *et al.* [Ott 1986]

- : Expérimental
- : Expérimental littérature [Ott 1986]

La calibration du calorimètre se fait par ajustement de la constante  $k$ . Elle est déterminée par calibration à effet joule. La valeur de cette constante est validée par une calibration chimique en mesurant la chaleur de mélange d'un système de référence. La figure 3.10 montre la cohérence des points expérimentaux mesurés avec les données de la littérature [Ott 1986] pour le système de référence {eau-éthanol} à 333.15 K et 0.5 MPa. L'incertitude expérimentale des points mesurés est estimée à 10% du signal calorimétrique mais la reproductibilité des mesures permet de réduire l'incertitude sur l'enthalpie de mélange à la taille des points de la figure 3.10.

Le mode de mesure dynamique présente les avantages suivants. Il n'engendre pas d'erreur suite à l'intégration de pics. Il permet un calcul facile des compositions de mélange. Il limite les effets de corrosion. Le temps de mesure est relativement court (20 minutes par composition). Il n'y a pas de perturbations liées à l'agitation. En contre partie, cette technique ne permet pas l'étude de la dissolution des solides. La régulation des débits doit être optimale (limite à faibles débits, *e.i.*, inférieur à  $0.03 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ). La connaissance des propriétés volumiques des fluides étudiés est nécessaire.

Les incertitudes reportées dans les différents tableaux de ce travail sont calculées à partir d'une estimation statistique par propagation de l'incertitude [Arcis 2008] à partir de l'erreur estimée sur  $k$ , sur les débits molaires  $\dot{n}$ , et sur le signal calorimétrique. En tenant compte de la reproductibilité des mesures, l'incertitudes relative sur les valeurs mesurées peut être estimée à partir de l'écart type des données expérimentales par rapport à une corrélation de type Redlich-Kister, équation (3.5).

$$f(x) = x(1-x) \sum_0^k A_i (1-2x)^i \quad (3.5)$$

Afin de conserver une cohérence dans la corrélation, dans ce travail, les ajustements ont été effectués avec au maximum 3 paramètres. L'écart type

## 3.2. Simulation moléculaire

---

observé permet une détermination de l'incertitude prenant en compte la notion de répétabilité et conduit à des erreurs similaires aux erreurs estimée par statistique, *i.e.* entre  $\pm 10$  et  $40 \text{ J.mol}^{-1}$  pour les systèmes mesurés dans cette étude.

### Produits chimiques utilisés

La **MEA** provient de chez Riedel de Haën et présente une pureté de 99%. La **MIPA**, la **2A1P** et la **ABU** ont été fournies par Aldrich et leurs puretés respectives sont 98%, 98% and 97%. La **1A2B**, pure à 98%, provient de TCI. La **AMP**, pure à 97%, a été fournis par Fluka. Toutes les amines ont été utilisées sans purification supplémentaire. Certaines d'entre elles, n'ont pu être fournies qu'en faibles quantités, car très difficilement synthétisables ou purifiables, et n'ont donc pu être étudiées qu'en phase pure.

## 3.2 Simulation moléculaire

La simulation moléculaire, peut être considérée comme une expérience *virtuelle* complémentaire et/ou substitutive des techniques expérimentales classiques. Cette chimie *in silico* basée sur la simulation des interactions à l'échelle moléculaire, permet la prédiction de propriétés thermodynamiques macroscopiques.

### 3.2.1 Calculs *ab initio*

Afin de garantir une cohérence théoriques forte, le modèle repose sur des calculs quantiques de type *ab initio*. Ils garantissent la transférabilité de la méthode entre molécules de la même famille. Les calculs quantiques ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 09 [Frisch 2009]. Comme cela est généralement le cas dans le développement des champs de force, les géométries moléculaires ont été optimisées au niveau de théorie HF/6-31G(d) [Rizzo 1999, Jorgensen 1996]. Les calculs d'énergie sont effectués au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ(-f) à partir de la géométrie optimisée.

### 3.2.2 Dynamique moléculaire classique

La simulation par dynamique moléculaire consiste à générer des configurations d'un système de molécules, selon les théories de la mécanique statistique, à partir d'un modèle qui décrit les structures moléculaires et les



interactions entre atomes. Sa spécificité reside dans le calcul de la trajectoire d'un ensemble de molécules au cours du temps, typiquement quelques nanosecondes. Elle permet d'obtenir des grandeurs énergétiques, structurales et dynamiques.

Les simulations moléculaires de phases liquides et gazeuses ont été effectuées avec le logiciel de dynamique moléculaire DL\_POLY [Smith 1996].

### Conditions de simulation

Les phases liquides sont simulées à nombre de particules ( $N$ ), température ( $T$ ), et pression ( $p$ ) constants en utilisant un thermostat et un barostat de type Nosé-Hoover. Dans le cas des systèmes d'amine purs, les simulations sont menées sur des boîtes périodiques contenant 500 molécules (figure 3.11). Pour les mélanges, le nombre de molécules est calculé de manière à correspondre à la fraction molaire désirée. Il respecte un nombre de particules quasi-constant proche du nombre de particules engagées dans un système de 500 molécules d'amine pure. Les phases gazeuses sont simulées avec une seule molécule dans une large boîte de simulation à  $N$ , volume ( $V$ ), et  $T$  constants. Les paramètres de Lennard-Jones entre deux sites non-liés sont obtenus par une moyenne géométrique pour les diamètres  $\sigma$  et les profondeurs de puits  $\varepsilon$ . Dans une même molécule, les interactions entre sites séparés par 3 liaisons, *interactions 1-4*, sont aussi décrites avec des potentiels Lennard-Jones et des potentiels électrostatiques mais atténuées d'un facteur  $1/2$ . Les interactions à longue distance dans les phases liquides sont prises en charge par une sommation d'Ewald, paramétrée pour calculer les énergies avec une erreur relative de  $10^{-3}$ , ce qui correspond à 5 vecteurs d'ondes dans chaque direction de l'espace. Les forces intermoléculaires sont annulées à partir de  $12 \text{ \AA}$  (cutoff) et des corrections à longues distances sont appliquées. Les phases gazeuses sont, elles, considérées comme idéales, et les forces de Coulomb sont calculées directement.

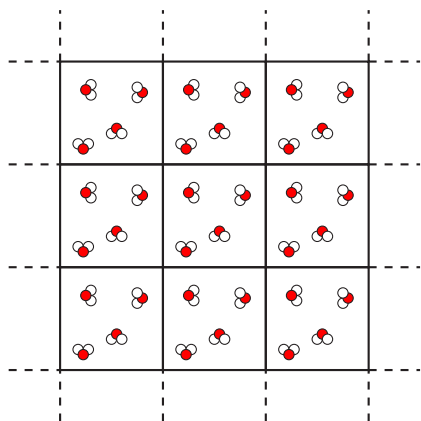


FIGURE 3.11 – Représentation des conditions périodiques à deux dimensions.

Les phases liquides sont simulées à 1 bar pour différentes températures avec une période d'acquisition de 2.5 ns après une période d'équilibration de 400 ps, en utilisant un pas de temps de 2 fs. Pour la simulation de la molécule isolée de l'échantillon de gaz, 200 phases d'acquisition sont exploitées. Un recuit simulé est effectué à 1000 K durant 50ps, suivi d'une équilibration à la température de travail. S'ensuit une période d'acquisition de 50 ps. Cette méthodologie permet une exploration de l'espace des

### 3.2. Simulation moléculaire

---

phases satisfaisante. Les propriétés sont ensuite calculées par une moyenne sur les différents blocs. Les incertitudes sur les quantités simulées pour les liquides sont déterminées par la procédure de *moyenne par blocs* décrite par Allen and Tildesley [Allen 1989]. Pour les propriétés des phases gazeuses, les 200 blocs sont considérés comme indépendants et les écarts types permettent d'estimer les incertitudes. Ce type de calcul met généralement en avant des erreurs importantes. Dans le cas de calculs de propriétés thermodynamiques leur estimation rigoureuse, peut conduire à un ordre de grandeur équivalent à la quantité mesurée. Il apparaît qu'en analysant la reproductibilité des grandeurs calculées à partir de simulations indépendantes, ces incertitudes peuvent être réestimées. Dans le cas de grandeurs d'excès, il est admis ici qu'elles correspondent à l'écart type entre la corrélation Redlich-Kister, équation (3.5), et les données simulées (utilisation de maximum 3 paramètres). Dans ce travail les incertitudes sur les grandeurs d'excès simulées sont estimées à  $\pm 30 \text{ J.mol}^{-1}$ .



*La modestie*

*C'est de parler de soi-même sans orgueil*

謙虛

---

## Champ de force pour les alcanolamines primaires

---

Travaux publiés : [Simond 2012b]

### 4.1 Modèle de champ de force

Un champ de force dit *classique* représente l'énergie potentielle d'un système moléculaire par combinaison de différents termes spécifiés selon les lois de la mécanique classique. Les paramètres de ces termes sont ajustés à partir de calculs de mécanique quantique ou obtenus à partir de données expérimentales de spectroscopie, de thermodynamique ou de grandeurs de transport. L'avantage des modèles classiques est la rapidité d'exécution et donc la possibilité de représenter  $10^4$  atomes ou plus, explicitement. Par contre, certains effets électroniques sont absents ou très approximatifs.

L'énergie potentielle d'un système moléculaire est décrite intégralement par la somme des énergies potentielles de liaison, d'angle, de torsion et d'interactions de sites non-liés.

Les liaisons chimiques entre deux atomes sont décrites de manière explicite par un potentiel harmonique qui est uniquement fonction de la

## CHAPITRE 4

- 4.1 **Modèle de champ de force**
- 4.2 **Stratégie et paramétrisation du champ de force**
  - 4.2.1 Paramétrisation des charges partielles
  - 4.2.2 Détermination des paramètres de torsions
- 4.3 **Corrélation des grandeurs thermodynamiques du *training set***
- 4.4 **Prédictions des grandeurs thermodynamiques du *test set***
- 4.5 **Interactions moléculaires**
  - 4.5.1 Décomposition de l'enthalpie de vaporisation
  - 4.5.2 Statistiques de liaisons hydrogène
- 4.6 **Bilan sur la méthodologie**

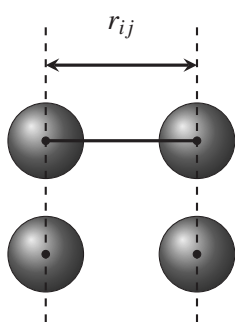


FIGURE 4.1 – Distance interatomique  $r_{ij}$ .

distance interatomique ( $r_{ij}$ ) (figure 4.1). Ce potentiel  $U(r_{ij})$  est donné par l'équation (4.1) où  $r_0$  est la distance d'équilibre de la liaison et  $k$  la constante de rigidité.

$$U(r_{ij}) = \frac{k}{2}(r_{ij} - r_0)^2 \quad (4.1)$$

Le pliage des angles de valence formés par trois atomes liés par des liaisons covalentes est décrit par un potentiel harmonique d'angle de liaison. Il dépend uniquement de l'angle décrit par les deux liaisons engagées  $\theta_{ijk}$  (figure 4.2). Ce potentiel  $U(\theta_{ijk})$  est donné par l'équation (4.2) où  $\theta_0$  est l'angle d'équilibre et  $k$  la constante de rigidité.

$$U(\theta_{ijk}) = \frac{k}{2}(\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (4.2)$$

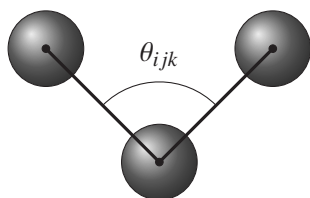


FIGURE 4.2 – Angle de valence  $\theta_{ijk}$ .

Les interactions dites *liées* intègrent les angles dièdres représentant les torsions. Le potentiel associé  $U(\phi_d)$  dépend uniquement de l'angle dièdre considéré  $\phi_d$  (figure 4.3) et est donné par l'équation (4.3). Les paramètres  $V_m$  sont les coefficients de Fourier.

$$U(\phi_d) = \sum_m \frac{V_m}{2} [1 + (-1)^{m+1} \cos(m\phi_d)] \quad (4.3)$$

Les interactions dites *non-liées* sont décrites par un potentiel électrostatique et un potentiel de Lennard-Jones. Le potentiel électrostatique  $U_E(r_{ij})$  est fonction uniquement de la distance entre les atomes considérés (figure 4.4). Il est donné par l'équation (4.4) où  $q_i$  et  $q_j$  sont les charges partielles ponctuelles associées à chaque site considéré.

$$U_E(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (4.4)$$

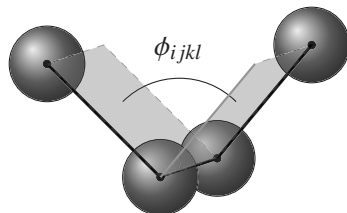


FIGURE 4.3 – Angle de torsion  $\phi_d$ .

Le potentiel de Lennard-Jones  $U_{LJ}(r_{ij})$  dépend lui aussi uniquement de la distance interatomique  $r_{ij}$  (figure 4.1). Il met en jeu un paramètre représentant les rayons de van der Waals ( $\sigma_{ij}$ ), et un paramètre représentant l'énergie de l'interaction  $\epsilon_{ij}$  (figure 4.4). L'équation (4.5) donne ce potentiel.

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.5)$$

Le terme à la puissance 6 est un terme attractif persistant à grande distance explicitant les interactions dites de van der Waals. Il se démontre

## 4.1. Modèle de champ de force

rigoureusement par les lois de la physique à partir des interactions entre dipôles induits, ainsi que d'autres contributions entre multipôles permanents et induits. Le terme à la puissance 12 est répulsif et est, lui, empirique. Il rend compte de la répulsion qui empêche la pénétration mutuelle des nuages électroniques.

Les interactions non-liées à trois corps ou plus sont décrites par la somme des interactions entre paires. Ce champ de force correspond donc au principe d'additivité de paires. L'énergie globale d'un système  $U_{\text{Tot}}$  correspond à la somme de tous les potentiels d'interaction, équation (4.6). La seule différence entre cette équation et la forme fonctionnelle du champ de force OPLS-AA [Jorgensen 1996, Rizzo 1999] est que la valeur des constantes harmoniques pour les liaisons et les angles correspond ici au terme  $k/2$ .

$$\begin{aligned}
 U_{\text{Tot}} = & \sum_{\text{liaisons}} \frac{k}{2} (r_{ij} - r_0)^2 + \\
 & \sum_{\text{angles}} \frac{k}{2} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 + \\
 & \sum_{\text{diedres}} \sum_m \frac{V_m}{2} [1 + (-1)^{m+1} \cos(m\phi_d)] + \\
 & \sum_i \sum_j \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\}
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Les termes de champ de force correspondant aux descriptions des liaisons et des angles proviennent intégralement de la littérature (champ de force AMBER [Cornell 2013] et OPLS-AA [Jorgensen 1996, Rizzo 1999]). Pour les calculs des propriétés thermodynamiques de systèmes condensés, la description des vibrations intramoléculaires peut être traitée avec une rigueur moindre que pour le calcul de propriétés spectroscopiques. Pour la description de ces phases, il est alors courant de considérer les forces de vibration comme transférables entre molécules de même famille. Les paramètres associés aux profils de torsion, qui contrôlent la conformation de molécules, les paramètres de Lennard-Jones et les distributions de charge électrostatique, qui affectent les forces intermoléculaires, sont considérés avec attention. Ils sont pour certains, choisis dans la littérature, et pour d'autres, optimisés dans ce travail.

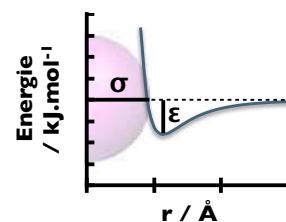


FIGURE 4.4 – Potentiel de Lennard-Jones. Le paramètre  $\sigma$  correspond à la valeur de rayon  $r$  qui annule l'énergie (pointillés). Ce paramètre est très lié au rayon de la sphère de Lennard-Jones. Le paramètre  $\epsilon$  représente la profondeur du puit de potentiel à la distance d'équilibre.

### 4.2 Stratégie et paramétrisation du champ de force

Pour les amines étudiées dans ce travail, les groupes alcool et amine sont trop proches pour être considérés comme indépendants, particulièrement à cause de la liaison hydrogène intramoléculaire. Un nouveau jeu de paramètres de simulation adapté à ces systèmes doit être proposé car les paramètres OPLS-AA [Jorgensen 1996, Rizzo 1999] pour les amines et les alcools ne peuvent pas être directement transposés à ce type d'alcanolamines. Les paramètres les plus importants dans le champs de force pour le calcul de propriétés thermodynamiques sont les paramètres de torsion, de charges partielles, et de Lennard-Jones.

Dans ce chapitre, seuls les paramètres optimisés seront reportés. Tous les autres paramètres utiles pour décrire ces systèmes proviennent des champs de force AMBER [Cornell 2013] et OPLS-AA [Jorgensen 1996, Rizzo 1999].

La principale difficulté pour définir ce nouveau champ de force est la prise en compte de la polarisation des molécules dans un environnement polaire. L'objectif est de simuler des alcanolamines en phase pure ou en solution aqueuse. Dans de tels systèmes, les interactions intermoléculaires sont contrôlées par un large réseau de liaisons hydrogènes. Dans ce travail, une procédure a été développée pour évaluer la polarisation respective des charges électrostatiques des atomes d'amine en solution. Elle est basée sur la prise en considération du caractère donneur et accepteur de liaisons hydrogène des groupes alcool et amine. Ce modèle de champ de force doit pouvoir être utilisé facilement. C'est pourquoi il a été choisi d'optimiser un modèle de charges fixes ne contenant pas de polarisation explicite. En effet, les modèles polarisables à fluctuations de charges d'oscillateurs de Drude [Lopes 2009] sont plus complexes à mettre en oeuvre. Pour conforter ce choix, il a été montré qu'une paramétrisation judicieuse de charges fixes permettait une description précise des propriétés d'hydratation des amines [Rizzo 1999].

#### 4.2.1 Paramétrisation des charges partielles

Les calculs *ab initio* sont utilisés pour obtenir les charges électrostatiques utilisées en dynamique moléculaire. A partir d'une géométrie optimisée correspondant à un minimum d'énergie, la méthode de Mulliken permet d'attribuer des charges ponctuelles localisées sur les atomes. Ces charges atomiques partielles sont calculées par une méthode basée sur une

## 4.2. Stratégie et paramétrisation du champ de force

répartition de densité électronique sur chaque atome (analyse de population).

Une autre méthode peut être utilisée pour estimer les charges partielles atomiques. Il s'agit de la méthode dite *ChelpG*. Les charges partielles calculées permettent de reproduire le champ électrostatique autour de la molécule (figure 4.5). Il est donc plus pertinent d'utiliser ce type de calcul lors du développement de potentiels intermoléculaires.

Les distributions de charges obtenues par calcul *ab initio* d'une molécule dans le vide ne sont pas nécessairement valides dans un environnement polaire, particulièrement à cause de la présence de liaisons hydrogène. C'est pourquoi, dans ce travail, selon une méthode proposée par Rizzo et Jorgensen [Rizzo 1999], l'effet de polarisation a été pris en compte en calculant les distributions de charges en présence de molécules de solvant. Les effets de polarisation sur la MEA ont été simulés par l'ajout de 4 molécules d'eau entourant l'amine (figure 4.6). Ces molécules ont été fixées à proximité des deux groupes fonctionnels mettant en jeu des caractères à la fois donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène. Par comparaison à la distribution obtenue pour la molécule dans le vide, un effet de polarisation peut être estimé. Il est supposé que cet effet est représentatif de l'amine en solution aqueuse, mais aussi en phase pure. Il a été envisagé d'entourer la MEA par d'autres molécules d'amines, mais le nombre de configurations énergiquement stable d'un tel système, et le temps de calcul engagé ne permettait pas une mise en place rapide de la méthode. Aussi l'objectif final étant la description des alcanolamines en solution aqueuse, la méthode choisie se justifie.

Les molécules d'eau sont contraintes par un angle dièdre en position d'accepteur de liaison hydrogène sur le groupe amine, et en position de donneur sur le groupe hydroxyle. La géométrie du cluster est optimisée au niveau de théorie HF/6-31G. Ensuite, la densité électronique est calculée au niveau MP2/cc-pVTZ(-f). Les charges atomiques obtenues à partir de la méthode d'analyse de population de Mulliken ( $q_i^M$ ) sont comparées à celles obtenues pour une molécule dans le vide. La différence observée est l'effet de polarisation engendré par les molécules d'eau. Afin de pouvoir transposer cet effet de polarisation sur d'autres alcanolamines, les valeurs des écarts ( $\delta$ ) ont été arrondies et attribuées seulement aux atomes mis en jeu dans des liaisons O-H, N-H, C-N, et C-O, en laissant les charges des autres atomes inchangées dans le champ de force. Les écarts correspondants aux atomes restants sont généralement faibles ( $\pm 0.02 e$ ). Aussi, une compen-

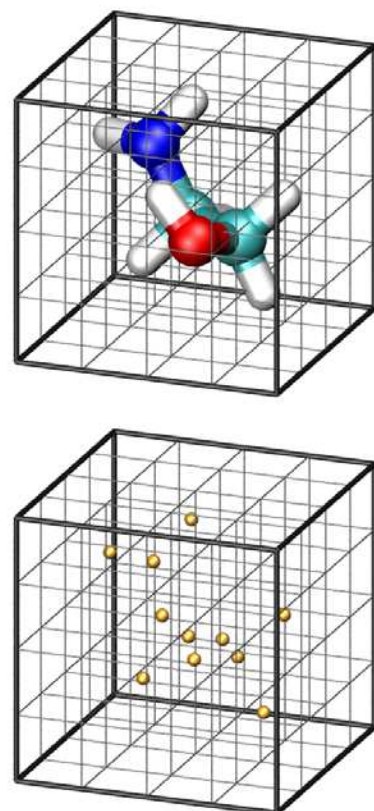


FIGURE 4.5 – Illustration de la méthode *ChelpG* : un calcul de champ électrostatique est effectué pour chaque cube du maillage. Les charges partielles sont optimisées de manière à décrire le même champ de potentiel que les orbitales moléculaires obtenues en *ab initio*.

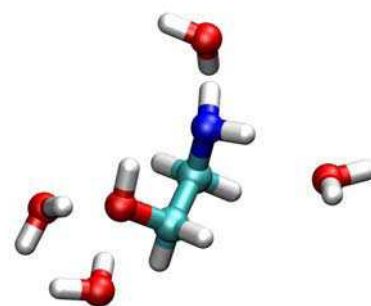


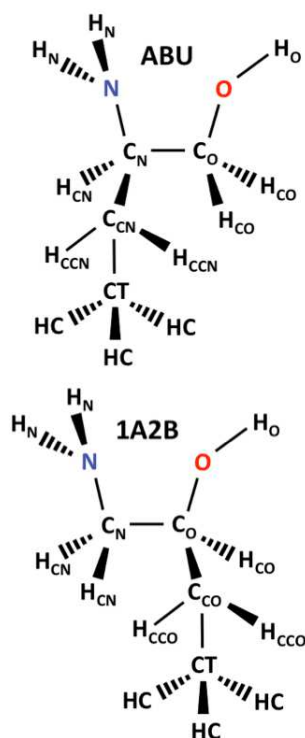
FIGURE 4.6 – Monoéthanolamine entourée par 4 molécules d'eau.



## Chapitre 4. Champ de force pour les alcanolamines primaires

Type d'atome	$q_i^M / e$	$q_i^M / e$	$\delta / e$	$q_i^C / e$	$q_i^{Cpol} / e$
	MEA	MEA+eau		MEA	MEA
N	-0.338	-0.377	-0.04	-0.87	-0.982
C <sub>N</sub>	-0.133	-0.104	0.04	0.26	0.372
C <sub>O</sub>	0.041	0.003	-0.04	0.20	0.088
O	-0.347	-0.411	-0.06	-0.57	-0.738
H <sub>N</sub>	0.127	0.133	0.02	0.33	0.386
H <sub>N</sub>	0.138	0.143	0.02	0.33	0.386
H <sub>CN</sub>	0.079	0.081	0.00	-0.02	-0.020
H <sub>CN</sub>	0.106	0.099	0.00	-0.02	-0.020
H <sub>O</sub>	0.177	0.196	0.06	0.34	0.508
H <sub>CO</sub>	0.099	0.104	0.00	0.01	0.010
H <sub>CO</sub>	0.051	0.104	0.00	0.01	0.010

**TABLE 4.1** – Polarisation observée sur les charges Mulliken,  $q_i^M$ , de la MEA due à la présence des quatre molécules d'eau, charges *ChelpG*,  $q_i^C$ , et charges *ChelpG* modifiées,  $q_i^{Cpol}$ .



**FIGURE 4.7** – Noms utilisés pour l'identification des atomes dans le champ de force. Exemple de ABU et 1A2B. Les types CT et HC correspondent aux standards utilisés dans OPLS-AA [Jorgensen 1996, Rizzo 1999].

sation doit être effectuée afin de maintenir la somme des écarts nulle. Les valeurs adoptées sont référencées dans le tableau 4.1. La figure 4.7 explique les noms utilisés pour identifier les atomes dans le champ de force, à partir de l'exemple de ABU et 1A2B.

Il a été choisi d'étudier l'effet de polarisation de la MEA liée par des liaisons hydrogène à l'eau avec la méthode d'analyse de population de Mulliken car les charges de Mulliken sont reliées à la densité électronique locale de chaque atome ( $q_i^M$ ). Toutefois pour paramétrer un champ de force, il est préférable d'utiliser des charges provenant d'une méthode de potentiel électrostatique de surface. En effet, de telles charges sont représentatives du champ électrostatique présent autour de la molécule. Ainsi, elles permettent de mieux considérer les interactions électrostatiques intermoléculaires. Les charges partielles utilisées dans le champ de force sont obtenues à partir de la méthode ChelpG appliquée à la molécule dans le vide ( $q_i^C$ ). Elles sont ensuite affectées par les deltas de polarisation donnés dans le tableau 4.1 multipliés par un facteur d'échelle de 2.8 ( $q_i^{Cpol}$ ). Cette constante empirique a été déterminée à partir de la comparaison des densités et des enthalpies de vaporisation simulées et expérimentales pour la MEA pure. Sans ce facteur d'échelle, l'enthalpie de vaporisation de la MEA est sous estimée d'environ  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La valeur obtenue par simulation est de  $38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , contre  $56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  expérimentalement.

Cette constante empirique de 2.8 est l'un des deux seuls paramètres de ce modèle qui dérive d'une corrélation de données expérimentales. Les écarts de polarisation obtenus pour la MEA ajustés par le facteur d'échelle

## 4.2. Stratégie et paramétrisation du champ de force

Type d'atome	$q_i^{\text{Cpol}} / e$						
	MEA	2A1P	MIPA	1A2B	ABU	AMP	AMP2
N	-0.982	-1.042	-1.012	-1.002	-1.052	-1.112	-1.052
C <sub>N</sub>	0.372	0.532	0.332	0.332	0.362	0.722	0.352
C <sub>O</sub>	0.088	0.088	0.318	0.118	0.068	0.148	0.578
O	-0.738	-0.758	-0.788	-0.778	-0.758	-0.778	-0.848
H <sub>N</sub>	0.386	0.396	0.396	0.386	0.396	0.396	0.406
H <sub>CN</sub>	-0.020	-0.050	-0.010	-0.010	-0.010	-	-0.030
H <sub>CO</sub>	0.010	-0.010	-0.040	0.000	0.010	-0.020	-
C <sub>CN</sub>	-	-0.320	-	-	0.090	-0.340	-0.370
C <sub>CO</sub>	-	-	-0.340	0.080	-	-	-
H <sub>CCN</sub>	-	0.070	-	-	-0.020	0.070	-
H <sub>CCO</sub>	-	-	0.080	-0.010	-	-	0.070
H <sub>O</sub>	0.508	0.528	0.518	0.518	0.528	0.528	0.538

TABLE 4.2 – Charges atomiques partielles du champ de force des alcanolamines.

sont directement utilisés pour déterminer les charges partielles des autres alcanolamines. Les charges partielles des atomes de chaque amine sont calculées à partir d'une simulation de la molécule dans le vide combinée à la méthode ChelpG et additionnés aux écarts de polarisations obtenus pour la MEA. Le tableau 4.2 donne les charges déterminées pour les alcanolamines de cette étude.

### 4.2.2 Détermination des paramètres de torsions

En utilisant ce nouveau jeu de paramètres de charges pour les alcanolamines, les profils de torsion sont affectés. En effet dans le champ de force choisi, les interactions de type 1-4 sont contrôlées par un potentiel de Lennard-Jones, un potentiel électrostatique et un potentiel de torsion. La moindre modification de charges d'un atome d'un dièdre va donc perturber la torsion. Il est donc nécessaire de paramétrer à nouveau les coefficients de Fourier associés aux dièdres concernés. Le champ de force OPLS-AA [Jorgensen 1996, Rizzo 1999] ne propose pas de paramètres pour le dièdre de type N-C-C-O. En effet il est restreint aux amines et aux alcools. Aussi les paramètres donnés pour les dièdres H-N-C-C et H-O-C-C ne sont plus adaptés du fait de la modification importante des charges des atomes. Dans ce travail un nouveau jeu de paramètres de torsion a donc été optimisé pour ces 3 dièdres. Pour les autres dièdres, les

paramètres de OPLS-AA [Jorgensen 1996, Rizzo 1999] ont été conservés. Il est supposé que les erreurs engendrées par la modification des charges des atomes de ces dièdres sont corrigées par l'optimisation des 3 nouveaux dièdres, prépondérants dans la torsion de la molécule. L'optimisation de ces 3 dièdres a été effectuée sur la MEA dans le vide. Ce type de travail nécessite la mise en oeuvre de calculs *ab initio* et de dynamique moléculaire.

Pour obtenir le profil énergétique correspondant à la torsion autour d'un dièdre spécifique A-B-C-D par calculs *ab initio*, une optimisation de géométrie contrainte est effectuée au niveau de théorie HF/6-31G(d) en fixant la valeur de l'angle dièdre considéré. Ainsi les autres atomes de la molécule se réarrangent pour atteindre une position d'équilibre contrainte par la valeur du dièdre. Un calcul d'énergie est effectué au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ(-f) avec la géométrie optimisée. En modifiant la valeur du dièdre fixé de 0 à 360°, il est ainsi possible de tracer le profil énergétique voulu. Plusieurs conformations de la molécule peuvent ainsi être observées. Dans la pratique, la valeur absolue d'énergie du dièdre n'importe pas : seul l'écart énergétique entre deux conformations est significatif. Par conséquent, le profil énergétique peut être ramené à un niveau énergétique de référence nul en soustrayant la valeur de l'énergie minimum à l'ensemble des énergies calculées. La figure 4.8 montre le profil de torsion obtenu pour l'angle N-C-C-O de la MEA dans le vide. Pour permettre une cohérence dans les calculs *ab initio* les angles dièdres de type H-N-C-C et H-O-C-C ont été gelés en position symétrique pendant l'exploration du profil du dièdre N-C-C-O ( $\phi_{\text{HNCC}} = 120$  ou  $240^\circ$  et  $\phi_{\text{HOCC}} = 180^\circ$ ).

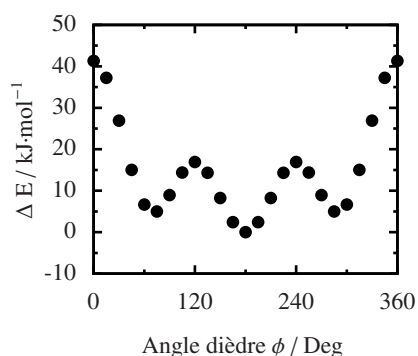
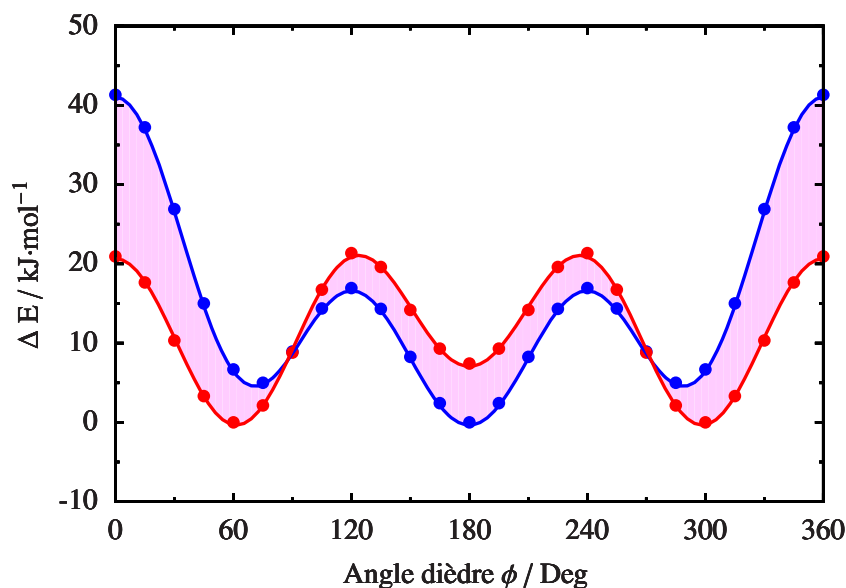


FIGURE 4.8 – Profil de torsion de l'angle dièdre N-C-C-O obtenu par calcul *ab initio* de la MEA dans le vide. Les trois conformations stables visibles ne doivent pas être assimilées aux conformations stables de la molécule puisque les autres dièdres sont gelés.

Les calculs des profils énergétiques de torsion par dynamique moléculaire se font par une procédure similaire aux calculs *ab initio*. L'angle dièdre à explorer est contraint de manière à conservé la valeur choisie. Dans la pratique, un potentiel harmonique extrêmement fort permet de maintenir l'angle dièdre dans une position fixe. Un recuit simulé est effectué sur une molécule seule de manière à laisser relaxer les positions des atomes soumis aux autres potentiels d'interaction. L'énergie du système est ainsi calculée pour différentes valeurs de dièdre allant de 0 à 360°. Pour les mêmes raisons qu'en *ab initio* et de manière à comparer les profils obtenus entre eux, la valeur minimale du potentiel est considérée comme la référence des énergies. La figure 4.9 montre le profil obtenu pour l'angle N-C-C-O de la MEA dans le cas où les coefficients de Fourier de ce dièdre sont fixés à une valeur nulle. Dans ce cas, d'autres potentiels harmoniques sont également intégrés pour fixer les dièdres H-N-C-C et H-O-C-C.

## 4.2. Stratégie et paramétrisation du champ de force

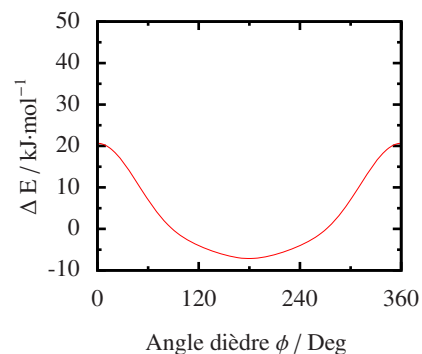


**FIGURE 4.9** – Profil de torsion de l'angle dièdre N-C-C-O.  
● : obtenu par calcul *ab initio* de la MEA dans le vide.  
● : obtenu par simulation moléculaire sans paramètre de dièdre N-C-C-O  
La différence entre les deux corrélations est représentée en violet.

Le calcul des coefficients de la série de cosinus ne peut pas se faire directement par ajustement au profil de torsion obtenu par *ab initio*. Cette impossibilité provient de la présence d'interactions *non-liées* dans le champ de force qui doivent être prises en compte. En effet, dans le champ de force OPLS-AA [Jorgensen 1996, Rizzo 1999], les sites séparés par trois liaisons, *sites 1-4*, interagissent par des potentiels Lennard-Jones et électrostatiques avec un facteur  $1/2$ . Les atomes plus éloignés dans une même molécule interagissent pleinement par leurs termes Lennard-Jones et électrostatiques. Dans certains cas, particulièrement avec des molécules chargées, ces interactions *non-liées* contribuent grandement à l'énergie de torsion. Ce qui veut dire que dans ce champ de force, la fonction de potentiel de dièdre utilisée ne représente pas l'intégralité du potentiel de torsion observé par calcul quantique, et ce, en raison de la présence d'effet stériques, engendrés par les interactions entre atomes *non-liés 1-4* et au delà.

La figure 4.9 montre la différence observée lors de l'optimisation des paramètres de dièdre de l'angle N-C-C-O de la MEA entre le profil obtenu par calcul *ab initio* et le profil obtenu par dynamique moléculaire. Ensuite, les coefficients du Fourier associés au dièdre sont optimisés afin de parfaitement décrire cette différence. La figure 4.10 montre la fonction finale de potentiel de dièdre obtenue pour le dièdre N-C-C-O de la MEA et utilisée dans ce champ de force.

Lors de la mise en place de cette procédure, une attention particulière doit être portée sur les conformations moléculaires simulées. La comparai-



**FIGURE 4.10** – Fonction de potentiel de torsion de l'angle dièdre N-C-C-O de la MEA obtenue après optimisation.

## Chapitre 4. Champ de force pour les alcanolamines primaires

**TABLE 4.3** – Paramètres de Fourier  $V_m$  optimisés pour les dièdres N-C-C-O, H-N-C-C et H-O-C-C de la MEA.

Dièdres	$V_{1,d}$	$V_{2,d}$	$V_{3,d}$	$V_{4,d}$
N-C-C-O	25.91130	6.99693	1.89446	
H-N-C-C	3.89533	-5.29703	0.94209	
H-O-C-C	-0.82125	-0.68675	0.44033	-0.10022

son énergétique des profils obtenus par méthode quantique et par simulation moléculaire doit se faire sur des structures moléculaires décrivant les mêmes conformations. Du fait de la présence de minimums locaux dans les fonctions de potentiel de dièdre, il peut être imposé de diminuer les degrés de liberté de la molécule étudiée, afin de limiter le bruit engendré par des comparaisons de molécules simulées dans des conformations différentes. Ainsi, dans ce travail les dièdres secondaires ont été *gelés*.

Les paramètres de torsion des dièdres H-N-C-C et H-O-C-C sont déterminés selon la même méthodologie. Les valeurs des coefficients de Fourier obtenus ont été directement utilisés pour la description des autres amines (tableau 4.3). Cette optimisation a donc une visée prédictive, et n'est pas à effectuer pour chaque amine. Toutefois à titre de vérification, les dièdres de la molécule AMP ont été calculés *ab initio* et les dièdres obtenus par optimisation sur la MEA sont en bon accord avec les profils théoriques.

Comme il sera montré par la suite, les paramètres de ce nouveau champ de force permettent une très bonne description de la densité et de l'enthalpie de vaporisation de la MEA. En revanche les densités calculées pour la 2A1P sont surestimées de 5%. Cette différence est attribuée à la conservation des paramètres de Lennard-Jones de OPLS-AA [Jorgensen 1996, Rizzo 1999] pour le groupement méthyle connecté au carbone  $C_N$  de la 2A1P. Les paramètres de ce groupe donnés par OPLS-AA [Jorgensen 1996, Rizzo 1999] sont les mêmes que ceux utilisés pour décrire des alcanes et d'autres molécules organiques. Ils ne semblent pas transposables aux alcanolamines en raison de la présence de groupements polaires adjacents et de liaisons intramoléculaires fortes. Il est donc proposé d'améliorer la description des groupes  $CH_3$  dans la 2A1P en augmentant la valeur du paramètre de Lennard-Jones  $\sigma$  de l'atome  $C_{CN}$ . Elle passe de 3.5 Å à 4.0 Å et ce nouveau paramètre est utilisé pour décrire toutes les amines concernées par un groupement  $C_{CN}$  ou  $C_{CO}$ .

## 4.3 Corrélation des grandeurs thermodynamiques du *training set*

Les propriétés thermodynamiques obtenues par simulation sont dans un premier temps comparées aux données expérimentales pour les alcanolamines du *training set* (figure 4.11). Les densités des phases liquides sont directement calculées en utilisant le volume moyen de la boîte de simulation. Les enthalpies de vaporisation sont obtenues à partir des énergies de configuration des phases liquides ( $U_{\text{liq}}^{\text{cfg}}$ ) et gazeuses ( $U_{\text{gaz}}^{\text{cfg}}$ ) et données par l'équation (4.7).

$$\Delta_{\text{vap}}H = U_{\text{gaz}}^{\text{cfg}} - U_{\text{liq}}^{\text{cfg}} + RT \quad (4.7)$$

Pour la **MEA** et la **2A1P**, les densités sont calculées à 298,15 K, 323,15 K, et 348,15 K. Les résultats sont détaillés dans le tableau 4.4. L'incertitude sur le calcul des densités simulées est estimé à 1% à partir des variations de volume de la boîte de simulation. La comparaison graphique avec les valeurs de la littérature est donnée dans la figure 4.12. Dans tous les graphiques représentant des densités simulées et expérimentales, les valeurs expérimentales sont indiquées avec des symboles ouverts, et les valeurs simulées avec des symboles pleins. Pour la **MEA**, l'accord avec les données expérimentales est de 1% proche de la température ambiante, et va jusqu'à une différence de 1.5% à plus haute température. La dépendance de la densité avec la température est bien reproduite. Les valeurs simulées avec ce nouveau champ de force sont plus proches des résultats simulés de Alejandro *et al.* [Alejandro 2000], particulièrement à haute température. Elles sont aussi en meilleur accord avec la littérature que les données simulées à 333 K par Da Silva *et al.* [da Silva 2007], qui surestiment les densités expérimentales. Pour la **2A1P**, seulement une donnée de densité est connue – celle donnée par le fournisseur –  $0.965 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  à température ambiante. Il est donc difficile d'estimer le degré de validité des valeurs simulées ; elle sont toutefois en bon accord avec cette donnée.

Les enthalpies de vaporisation expérimentales et calculées sont reportées dans le tableau 4.5, en parallèles des données de la littérature [Kapteina 2005, Gubskaya 2004a, da Silva 2007], pour la **MEA**. Pour les autres amines, aucune donnée de la littérature n'a été trouvée. Les larges incertitudes données pour les enthalpies de vaporisation simulées proviennent du calcul en phase gazeuse qui est effectué sur une molécule seule qui est donc sujette à de grandes fluctuations statistiques. Les incer-

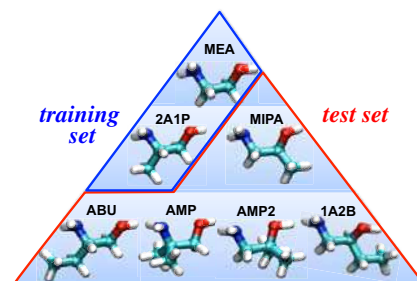


FIGURE 4.11 – Alcanolamines du *training set* et du *test set* utilisées pour l'étude des systèmes purs.

T / K	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$							
	ABU exp.	training set		test set				
		MEA	2A1P	MIPA	1A2B	ABU	AMP	AMP2
298.15	0.94672	1.00	0.96	0.95	0.94	0.95	-	0.93
308.15	-	-	-	-	-	-	0.93	-
318.15	0.92875	-	-	-	-	-	-	-
323.15	-	0.98	0.94	0.93	0.92	0.93	0.92	0.91
338.15	0.91188	-	-	-	-	-	-	-
348.15	-	0.95	0.92	0.91	0.90	0.91	0.89	0.89

TABLE 4.4 – Densités expérimentales pour la molécule ABU et densités simulées pour les alcanolamines du *training set* et du *test set* pour des températures allant de 298.15 K à 348.15 K.

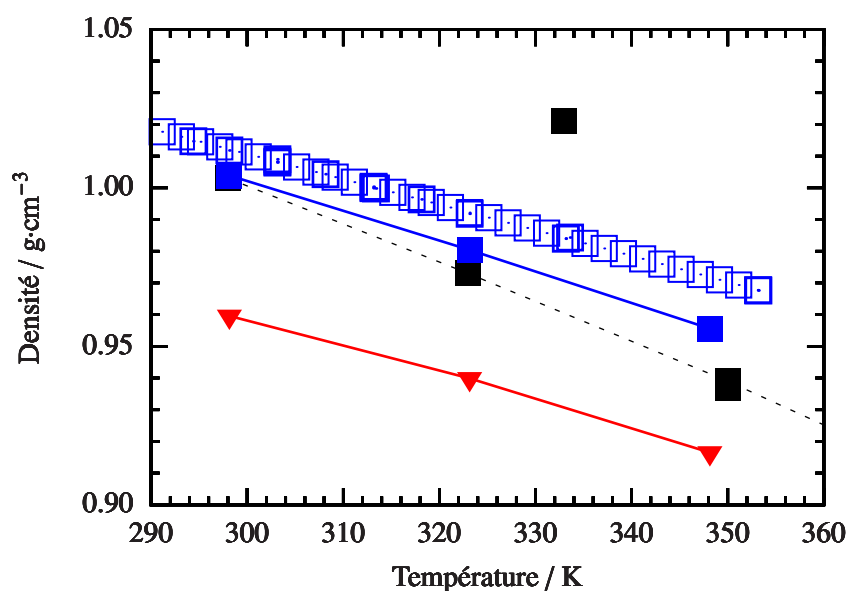


FIGURE 4.12 – Densités en fonction de la température des alcanolamines du *training set* :

□ : MEA expérimentales [Maham 1994] [Kapadi 2002, Lee 1995, Digullio 1992] [Valtz 2005]

■ : MEA simulées [Alejandro 2000, Button 1996, da Silva 2007] (corrélacion de Alejandro *et al.* en ligne pointillée)

■ : MEA simulées

▼ : 2A1P simulées

#### 4.4. Prédiction des grandeurs thermodynamiques du *test set*

		$T_b / \text{K}$	Sim.	$\Delta H_{\text{vap}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Exp.	Exp. lit.
				Sim. lit.		
<i>training set</i>	MEA	443.15	$55 \pm 5$	34.7 <sup>b</sup> et 57.7 <sup>c</sup>	$56 \pm 2$	54.8 à 60.8 <sup>a</sup>
	2A1P	447.70	$62 \pm 3$	-	$62 \pm 2$	-
<i>test set</i>	MIPA	433.00	$64 \pm 3$	-	$65 \pm 2$	-
	1A2B	442.15	$60 \pm 4$	-	$56 \pm 2$	-
	ABU	453.15	$65 \pm 3$	-	$64 \pm 2$	-
	AMP	438.00	$64 \pm 7$	-	$64 \pm 2$	-
	AMP2	424.15	$67 \pm 5$	-	-	-

**TABLE 4.5** – Enthalpies de vaporisation des alcanolamines du *test set* et du *training set* ;  
<sup>a</sup> Etude de la littérature effectuée par Kapteina *et al.* [Kapteina 2005].  
<sup>b</sup> [Gubskaya 2004a].  
<sup>c</sup> [da Silva 2007].

titudes reportées reflètent donc d’une imprécision statistique qui doit être différenciée de la justesse des résultats, qui est assurément meilleure. Afin de pouvoir comparer directement les enthalpies de vaporisation mesurées et simulées, les calculs ont été effectués à la température expérimentale de vaporisation et à pression atmosphérique. L’écart observé entre les données simulées et les valeurs expérimentales pour la MEA et la 2A1P, est au maximum de  $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Pour la MEA, les enthalpies de vaporisation simulées avec d’autres champs de force ont été publiées dans la littérature [Gubskaya 2004a, da Silva 2007]. Les valeurs les plus proches des données expérimentales montrent un écart de  $1.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### 4.4 Prédiction des grandeurs thermodynamiques du *test set*

Concernant les alcanolamines du *test set* (figure 4.11), le champ de force a été utilisé comme un modèle totalement prédictif : aucune corrélation n’a été effectuée sur des grandeurs thermodynamiques expérimentales. Les comparaisons des données simulées avec l’expérience ont aussi été effectuées pour les densités et les enthalpies de vaporisation. L’absence de données expérimentales de densités, sur la gamme de température étudiée, pour la molécule ABU, a été comblée par des mesures effectuées au laboratoire. Les densités de cette amine à différentes températures sont données dans le tableau 4.4. Les données simulées des densités des amines du *test set* sont aussi reportées dans le tableau 4.4. Les figures 4.13 et 4.14 montrent



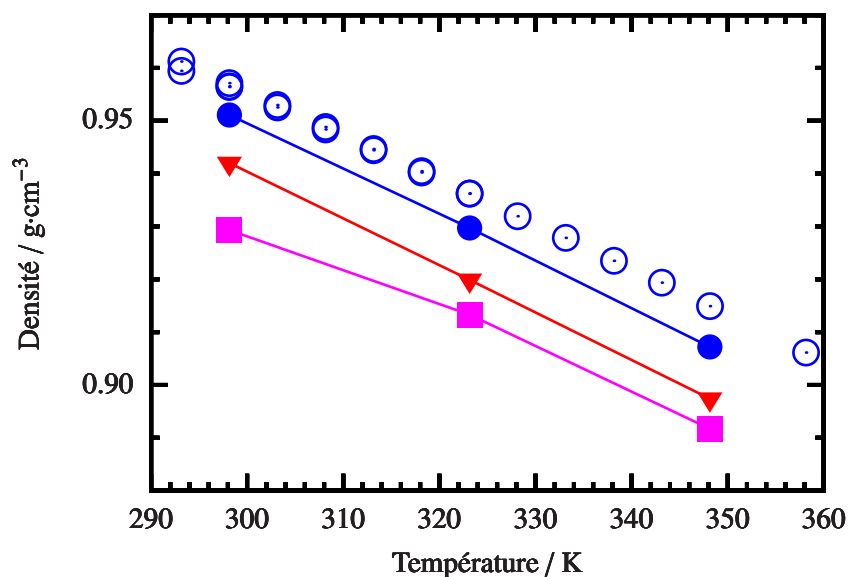


FIGURE 4.13 – Densités en fonction de la température des alcanolamines du *test set* :  
 ○ : MIPA expérimentales [Mokraoui 2006]  
 ● : MIPA simulées  
 ▼ : 1A2B simulées  
 ■ : AMP2 simulées

la comparaison entre les valeurs simulées et les valeurs expérimentales, si disponibles.

Les densités prédites par ce champ de force diffèrent des données expérimentales d'au maximum 1.5% et les dépendances en température sont bien reproduites.

Les enthalpies de vaporisation simulées et expérimentales de MIPA, 1A2B, ABU, AMP et AMP2 sont reportées dans le tableau 4.5. Le champ de force est capable de prédire les enthalpies de vaporisation de ces alcanolamines avec un écart de  $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à l'exception de 2A1B qui présente un écart de  $4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 4.5 Interactions moléculaires

L'analyse des enthalpies de vaporisation à partir de la structure moléculaire n'est pas aisée. Il ne semble pas y avoir de lien entre les masses moléculaires et les enthalpies de vaporisation. De plus, la présence de substituants (un ou deux méthyle(s), ou un éthyle) liés aux atomes  $C_N$  et  $C_O$ , ne semble pas engendrer de modification identifiable de cette propriété. L'absence d'une relation directe entre la structure moléculaire et les forces de cohésion est probablement due à un équilibre, ou une compétition, entre les interactions électrostatiques (liaisons hydrogène) et de van der Waals. Les amines les plus lourdes, disposant de groupes alkyles sont plus à même d'interagir selon des forces de van der Waals. Toutefois il paraît normal de

## 4.5. Interactions moléculaires

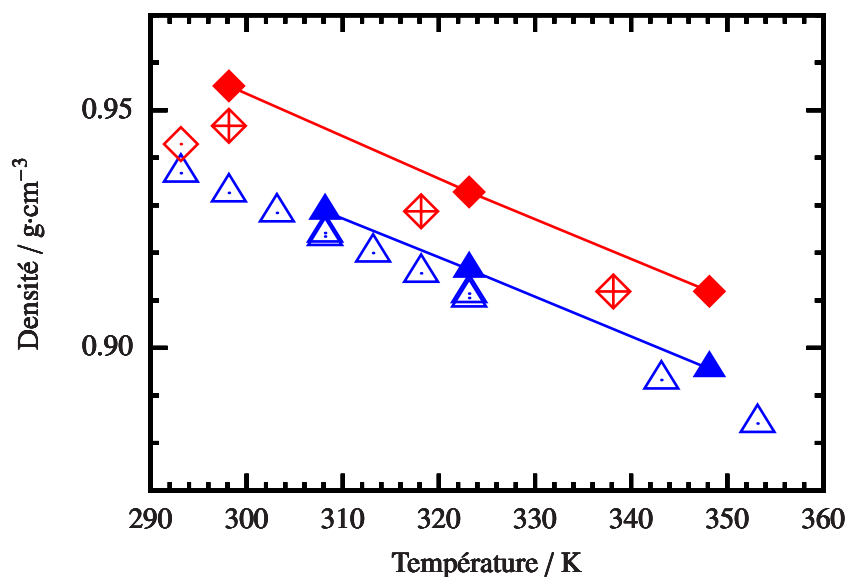


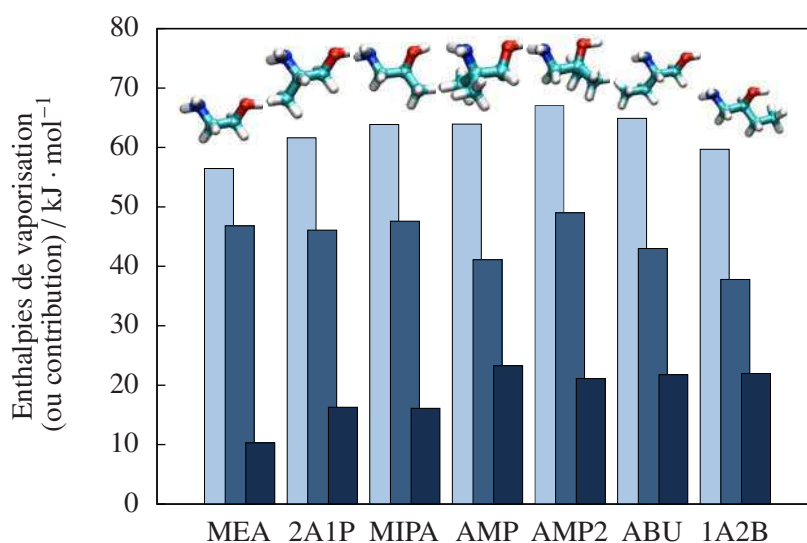
FIGURE 4.14 – Densités en fonction de la température des alcanolamines du *test set* :  
△ : AMP expérimentales [Chan 2002] [Álvarez 2013]  
▲ : AMP simulées  
◇ : ABU expérimentales [Herba 1995]  
◆ : ABU simulées

supposer que le potentiel d'interaction de type liaison hydrogène est diminué, de part la gêne stérique engendrée par ces groupements.

### 4.5.1 Décomposition de l'enthalpie de vaporisation

L'étude et l'analyse des différents types d'interactions est impossible expérimentalement. Un avantage de la simulation moléculaire est la possibilité d'examiner le rôle et l'importance des différentes contributions des interactions présentes dans les systèmes simulés. Une décomposition de l'enthalpie de vaporisation en terme de composantes électrostatique et *dispersive-repulsive* a été effectuée. Les termes purement intramoléculaires comme les potentiels de liaisons covalentes, les angles de valence et les torsions de dièdres sont similaires pour toutes les amines considérées, entre  $-3.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Les contributions cinétiques à l'enthalpie de vaporisation (terme en  $RT$ ) sont aussi très proches pour toutes les alcanolamines du fait de températures de vaporisation proches ( $3.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Les deux contributions décrites précédemment n'interviennent pas de manière prépondérante dans l'enthalpie de vaporisation des systèmes étudiés. Leur ordre de grandeur est en effet moindre comparé aux contributions intermoléculaires. De plus, aucun lien avec la structure des différentes molécules ne peut être établi à partir de ces deux termes. C'est pourquoi l'analyse proposée ici se concentre sur les termes intermoléculaires.

La figure 4.15 montre les contributions coulombiques et de van der Waals des enthalpies de vaporisation des systèmes étudiés. Il apparaît que



**FIGURE 4.15** – Décomposition énergétique des enthalpies de vaporisation calculées par simulation pour les alcanolamines de cette étude.

- : enthalpie totale
- : contribution électrostatique
- : contribution de van der Waals

l'ajout d'un groupement méthyle sur une alcanolamine augmente la contribution de van der Waals. Ajouter un groupement méthyle à la **MEA**, quelle que soit la position choisie,  $C_N$  ou  $C_O$ , provoque une augmentation de la contribution de van der Waals sans diminution parallèle de la contribution coulombique. Une augmentation de la contribution de van der Waals est aussi observée après l'ajout d'un deuxième groupement méthyle sur  $C_N$  ou  $C_O$ , ou lors de la présence d'un groupement éthyle. Il semble que l'ordre de grandeur de l'augmentation soit proportionnelle à la masse du(des) groupe(s) alkyle(s) impliqué(s). L'analyse de la contribution électrostatique est plus complexe. Alors que l'ajout d'un groupement méthyle sur l'atome  $C_N$  entraîne une diminution du terme électrostatique, l'ajout sur l'atome  $C_O$  produit un effet opposé. Les conséquences de l'ajout d'un groupe éthyle sont aussi différentes lorsque celui-ci est lié à l'atome  $C_N$  ou l'atome  $C_O$ . La diminution observée de la contribution électrostatique est plus importante pour la substitution en  $C_O$ . Cette analyse montre que l'équilibre entre ces différentes contributions intermoléculaires est très particulier, et que l'établissement d'une relation *structure-propriété* pour ces systèmes est complexe.

#### 4.5.2 Statistiques de liaisons hydrogène

La simulation numérique est un outil puissant pour analyser les structures des systèmes à l'échelle moléculaire. A partir des configurations moléculaires enregistrées au cours des simulations, la position et l'orientation des molécules les unes par rapport aux autres peut être étudiée. Particu-

## 4.5. Interactions moléculaires

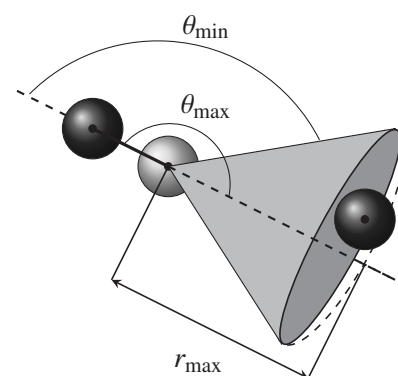
Type de liaison	MEA	2A1P	MIPA	ABU	1A2B	AMP	AMP2
N-H...N	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2
N-H...O	2.0	2.0	1.9	2.0	1.7	1.9	1.8
O-H...N	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O-H...O	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0

**TABLE 4.6** – Nombre moyen de liaisons hydrogène de différents types par molécule dans les alcanolamines étudiées à 323 K.

lièrement, il est possible d'estimer et de quantifier le nombre de liaisons hydrogène présentes au sein d'un système. Aussi une différenciation par type de liaison peut facilement être considérée. L'aspect subjectif de ce type de calcul provient de la définition du critère de liaison hydrogène X-H...Y. Celui-ci peut être différent entre plusieurs auteurs et dépend souvent des systèmes étudiés. Dans ce travail, pour définir une liaison hydrogène, la distance H...Y doit être inférieure à  $r_{\max}$  (figure 4.16) et intégrer le premier pic de la fonction de distribution radiale *site-site*,  $g_{\text{H}\dots\text{Y}}(r)$ , correspondante. Le critère de distance est fixé à  $r_{\max} = 2.5$  ou  $3.0$  Å. L'angle X-H...Y doit être compris entre  $\theta_{\min}$  et  $\theta_{\max}$  (figure 4.16). Dans les cas de l'étude de liaisons intermoléculaires, les critères d'angle sont  $\theta_{\min} = 150^\circ$  et  $\theta_{\max} = 180^\circ$ . Ces critères ont été déterminés à partir des travaux de Zielkiewicz [Zielkiewicz 2005]. Pour l'étude de liaisons hydrogène intramoléculaires, ces angles doivent être ajustés afin d'intégrer des phénomènes de distortions intramoléculaires ( $\theta_{\min} = 90^\circ$  et  $\theta_{\max} = 180^\circ$ ).

La caractéristique subjective de ce type de calculs n'exclue pas une analyse structurale dans le but de différencier les systèmes étudiés. En effet, en considérant des calculs effectués avec les mêmes critères, et dans des conditions judicieusement choisies, les comparaisons sont possibles. Pour guider le choix des critères mais aussi pour mieux comprendre les interactions de type liaison hydrogène, il peut être intéressant d'observer les contours de probabilité de présence des atomes donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène en fonction des critères, comme le montre la figure 4.17. Ce type d'images permet une meilleure compréhension des données chiffrées et vient en complément des statistiques permettant une quantification de l'information.

Afin d'interpréter les décompositions énergétiques précédentes, une analyse des statistiques de liaisons hydrogène a été menée pour les sept systèmes purs. Les résultats obtenus à 333 K sont donnés dans le tableau 4.6



**FIGURE 4.16** – Critères de liaison hydrogène. Les hétéro-atomes X et Y sont représentés en noir. L'atome d'hydrogène H est représenté en gris.

en fonction du type de liaison étudié (critères :  $r_{\max} = 3.0 \text{ \AA}$ ,  $\theta_{\min} = 150^\circ$  et  $\theta_{\max} = 180^\circ$ ).

Le nombre de liaisons hydrogène intermoléculaires par molécule d'amine est comparable entre les systèmes étudiés. Le type N-H...O est majoritairement présent, et constitue donc la base du réseau de liaisons intermoléculaires présent au sein des systèmes étudiés. Cette prédominance est similaire pour toutes les molécules. Les statistiques ont aussi été obtenues à 298 K et 348 K. Comme attendu, le nombre de liaisons hydrogènes par molécules diminue lorsque la température augmente. Toutefois, le schéma de répartition par type reste inchangé. Une étude plus détaillée a été effectuée sur l'exemple de la MEA et celle-ci est transposable aux autres alcanolamines étudiées. La figure 4.17 montre les contours de probabilité de présence des atomes donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène en fonction de la distance et de l'orientation des molécules. Comme dans le calcul précédent, seules les liaisons intermoléculaires sont considérées.

La relative importance des liaisons de type N-H...O est directement visible, suivit par les liaisons de type N-H...N, O-H...O, puis enfin O-H...N. La liaison intermoléculaire de type O-H...N n'est pas observée sur cette figure. Il a été montré que la liaison hydrogène intramoléculaire de ce type était prédominante pour une molécule isolée [Chang 1997] (phase gazeuse). Cette caractéristique est conservée en phase liquide.

#### 4.6 Bilan sur la méthodologie

Le champ de force développé dans ce travail a été paramétré sur deux alcanolamines et sa capacité de prévision a été testée en calculant les densités en fonction de la température et les enthalpies de vaporisation de cinq autres molécules plus complexes. Cette bonne prévision des grandeurs thermodynamiques permet de valider la méthode utilisée et la stratégie de transférabilité proposée ici. L'ajout des molécules de solvant explicites dans les calculs quantiques est donc un moyen simple et rapide de prendre en compte les effets de polarisation. L'utilisation d'autres méthodes impliquant un niveau de théorie supérieur n'est donc pas nécessaire pour la paramétrisation d'un champ de force de molécules fortement polarisables.

L'établissement d'un champ de force pouvant être directement applicable à l'ensemble des alcanolamines d'une même famille était inenvisageable du fait de la spécificité des interactions intra- et intermoléculaires présentes dans ce type de systèmes. Dans ce travail, des calculs quantiques

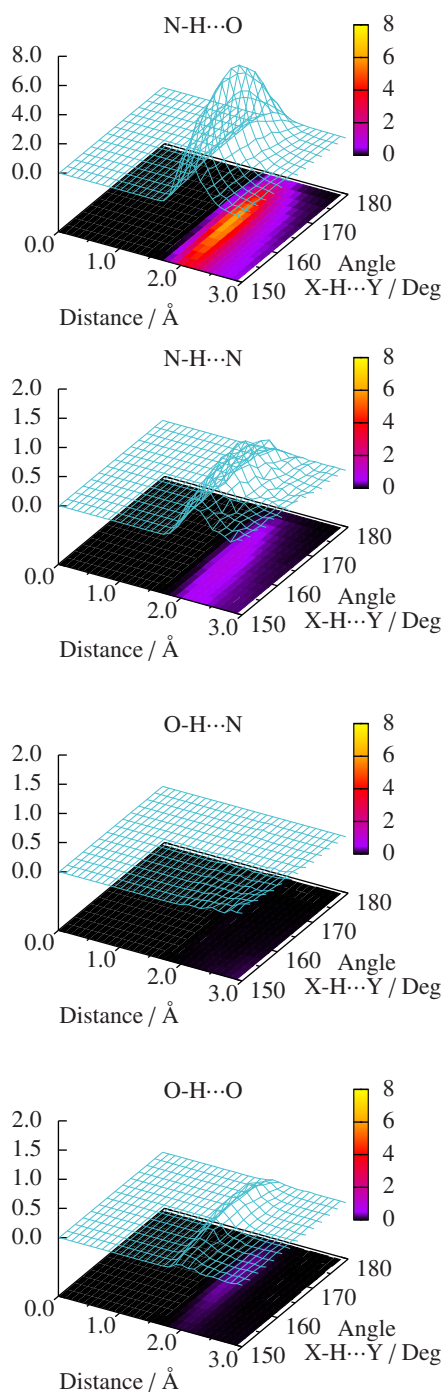


FIGURE 4.17 – Contours de liaisons hydrogène pour la MEA pure en fonction de l'angle X-H...Y et de la distance H...Y à 298 K, pour les quatre types de liaisons : N-H...O, N-H...N, O-H...O et O-H...N.

#### 4.6. Bilan sur la méthodologie

---

sont effectués pour chaque molécule dans le vide afin de déterminer un jeu de charges électrostatiques adapté. L'effet de polarisation est étudié sur la molécule représentative de la famille d'amine (ici la **MEA**) par perturbation des charges électrostatiques. Cette perturbation est faite de manière à simuler la présence d'un environnement polaire. Dans ce travail, quatre molécules d'eau ont été placées en position de liaisons hydrogène en sites donneurs et accepteurs. Cet effet de polarisation est ensuite directement transféré à l'ensemble des molécules d'une même famille et ne nécessite pas d'être ajusté à chaque composé.

Cette étude propose donc un moyen de contourner la problématique de la spécificité de polarisation des molécules en mettant à contribution des outils théoriques et informatiques plus performants. En effet, il est de nos jours possible de mener des calculs de chimie quantique de manière simple et rapide. Il n'est donc plus obligatoire de considérer que certains termes d'un champ de force ne puissent pas être paramétrés pour chaque système. C'est dans ce contexte que la méthodologie décrite précédemment a été développée. Elle a été testée sur les alcanolamines primaires composées du squelette N-C-C-O. Toutefois, il est totalement envisageable de la mettre en oeuvre sur d'autres types de molécules, comme par exemple des alcanolamines secondaires ou tertiaires. Dans ce cas, l'effet de polarisation devrait sans doute être estimé par l'étude approfondie de la **DEA** ou de la **TEA**.

Le modèle développé peut maintenant être appliqué à l'étude des alcanolamines en solution, de manière à décrire et comprendre les grandeurs thermodynamiques impliquées dans de tels systèmes.



*Le respect*

*Sans respect aucune confiance ne peut naître*

敬道

---

## Simulation des mélanges {amine+eau}

---

## CHAPITRE 5

Travaux en cours de publication.

L'étude des mélanges binaires porte sur l'analyse des effets des différentes interactions moléculaires. Les données de la littérature traitant des systèmes {alcanolamine+eau} concernent essentiellement des grandeurs volumiques [Lee 1995, Zhang 1995, Mokraoui 2006, Chan 2002, Álvarez 2013] alors que les données énergétiques sont plus rares [Touhara 1982, Mathonat 1997a, Mundhwa 2007a]. Ce constat montre à la fois la nécessité de mettre en oeuvre des études expérimentales, mais aussi d'avoir une approche prédictive par simulation moléculaire afin d'analyser les travaux expérimentaux. En plus de prévoir des grandeurs thermodynamiques, la simulation peut permettre de représenter les mécanismes d'interaction au sein de tels systèmes.

### 5.1 Calcul des enthalpies d'excès à partir du champ de force optimisé sur les corps purs

Cette partie vise à répondre à la question suivante : est-il possible de prédire les propriétés de mélange, et particulièrement les enthalpies d'ex-

- 5.1 Calcul des enthalpies d'excès à partir du champ de force optimisé sur les corps purs
- 5.2 Adaptation du champ de force aux interactions amine-eau
- 5.3 Prédiction des enthalpies d'excès
- 5.4 Solvatation des alcanolamines
  - 5.4.1 Fonctions de distribution
  - 5.4.2 Analyse des distributions de dièdres
  - 5.4.3 Liaisons hydrogène intramoléculaires
- 5.5 Énergies d'interaction
  - 5.5.1 Décomposition énergétique par potentiel d'interaction
  - 5.5.2 Décomposition énergétique par type d'interaction
- 5.6 L'effet hydrophobe en question



cès, à partir d'une optimisation des paramètres effectuée uniquement sur les composés purs ?

L'enthalpie d'excès  $H^E$ , correspondant à la différence entre l'enthalpie du mélange réelle,  $\Delta_{\text{mix}}H$ , et l'enthalpies du mélange idéal,  $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{id}}$  est donnée par l'équation (5.1). Les grandeurs correspondant aux corps purs sont identifiées par une étoile.

$$H_x^E = \Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{mix}}H^{\text{id}} = \Delta_{\text{mix}}H - \sum_i x_i \Delta H_i^* \quad (5.1)$$

Les enthalpies d'excès sont donc calculées à partir des simulations du mélange binaire à une fraction molaire définie et des corps purs correspondants. Les enthalpies pour chaque fraction molaire sont calculées à partir de l'équation (5.2).

$$H = U^{\text{cfg}} + K + pV \quad (5.2)$$

Avec, pour chaque fraction molaire :  $U^{\text{cfg}}$ , l'énergie configurationnelle du système calculée à partir de l'équation (4.6) ;  $K$ , l'énergie cinétique du système ;  $p$  et  $V$ , la pression et le volume du système.

L'énergie cinétique du mélange peut être obtenue à partir de la moyenne des énergies cinétiques des composés purs pondérée par les fractions molaires des constituants du mélange. Selon les équations (5.1) et (5.2), pour des conditions isothermes, la contribution de l'énergie cinétique à l'enthalpie d'excès est considérée comme nulle. Il vient alors l'équation (5.3).

$$H^E = U^{\text{cfg}} - \sum_i x_i U_i^{\text{cfg}*} + pV^E \quad (5.3)$$

Le calcul de l'enthalpie d'excès par simulation met donc en jeu l'énergie potentielle du mélange binaire ( $U^{\text{cfg}}$ ) et les énergies des corps purs ( $U_i^{\text{cfg}*}$ ). Le terme de volume d'excès,  $V^E$ , provient d'une équation similaire à l'équation (5.1), intégrant les volumes molaires des systèmes simulés. Les valeurs observées dans ce travail pour les volumes d'excès n'excèdent pas quelques centimètres cube par mole. A pression constante de 0.1 MPa, le terme  $pV^E$  est donc toujours inférieur à  $1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , et est donc négligeable. Dans ce travail, l'enthalpie d'excès est donc calculée uniquement à partir des énergies configurationnelles du mélange et des corps purs selon l'équation (5.4).

$$H^E = U^{\text{cfg}} - \sum_i x_i U_i^{\text{cfg}*} \quad (5.4)$$

## 5.1. Calcul des enthalpies d'excès à partir du champ de force optimisé sur les corps purs

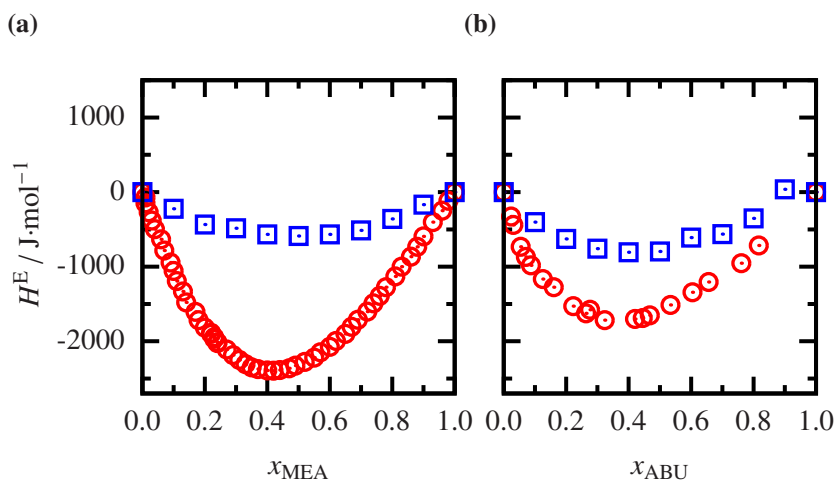


FIGURE 5.1 – Enthalpies d'excès.

□ : simulées

○ : expérimentales.

(a) système {MEA+eau} à 298 K [Touhara 1982]

(b) système {ABU+eau} à 303 K

L'incertitude sur chaque valeur d'énergie estimée à partir des fluctuations observées au cours de la simulation est déterminée par la procédure de *moyenne par blocs* décrite par Allen and Tildesley [Allen 1989]. L'incertitude calculée pour les enthalpies d'excès par propagation d'incertitude dépend de la taille du système simulé et de la durée de la simulation [Dai 2010]. L'évaluation des incertitudes se fait préférablement par des calculs de reproductibilité à partir de la simulation de systèmes indépendants de tailles différentes, ce qui donne des écarts d'environ 3% pour les enthalpies d'excès.

Le champ de force spécifique développé pour les alcanolamines peut directement être utilisé pour prédire des propriétés de mélange avec l'eau. De nombreux champs de force ont été proposés dans la littérature pour décrire la molécule d'eau. Dans ce travail le modèle choisi pour l'eau est le modèle TIP4P [Jorgensen 1983] largement utilisé pour décrire les solutions aqueuses [Dai 2010]. En effet les propriétés énergétiques simulées par les différents modèles de l'eau ne justifient pas l'utilisation d'un modèle plutôt qu'un autre. Dans l'étude des systèmes binaires, les systèmes {MEA+eau} et {ABU+eau} sont utilisés comme *training set*, et les mélanges {AMP+eau} et {MIPA+eau}, comme *test set* (figure 5.2).

Les simulations des mélanges {MEA+eau} et {ABU+eau} ont donc été effectuées à 298 K et 303 K respectivement, sans aucune modification des paramètres optimisés précédemment sur les amines pures. Les interactions binaires entre les molécules d'amine et les molécules d'eau sont calculées par les mêmes règles de combinaisons géométriques que dans les corps purs. Aucun paramètre d'interaction empirique n'est utilisé. Les enthalpies prédites sont comparées aux données expérimentales dans la fi-

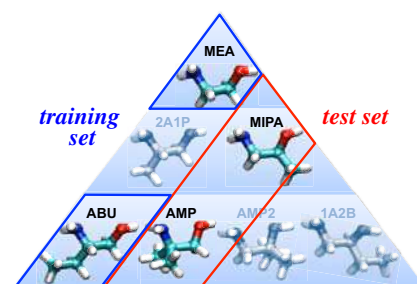


FIGURE 5.2 – Alcanolamines du *training set* et du *test set* utilisées pour l'étude des systèmes binaires.

$x_{ABU}$	$H^E$ J · mol <sup>-1</sup>	$\pm\sigma H^E$	$x_{ABU}$	$H^E$ J · mol <sup>-1</sup>	$\pm\sigma H^E$	$x_{ABU}$	$H^E$ J · mol <sup>-1</sup>	$\pm\sigma H^E$
0.023	-327	±3	0.223	-1528	±11	0.467	-1653	±7
0.030	-440	±2	0.264	-1625	±12	0.534	-1513	±11
0.054	-733	±6	0.276	-1577	±17	0.604	-1344	±4
0.070	-869	±5	0.323	-1717	±20	0.656	-1206	±7
0.087	-982	±2	0.421	-1700	±11	0.761	-953	±19
0.125	-1165	±6	0.445	-1687	±10	0.817	-715	±14
0.160	-1274	±13						

**TABLE 5.1** – Enthalpies d’excès du système {ABU+eau} à 303 K et 0.5 MPa mesurées par calorimétrie à écoulement.

gure 5.1. L’enthalpie de mélange du système {ABU+eau} n’étant pas disponible dans la littérature, a été l’objet d’une étude expérimentale par calorimétrie à écoulement (3.1.3) à 303 K et 0.5 MPa. Le tableau 5.1 donne les valeurs d’enthalpie obtenues dans ces conditions.

L’enthalpie de mélange est qualitativement bien prédite. La position du minimum est respectée et l’accord sur l’effet exothermique est bien observé. En revanche, à la fois pour le système {MEA+eau} et le système {ABU+eau}, les enthalpies de mélange sont grandement sous-estimées en terme de valeurs absolues. De plus, aucune différenciation ne peut être faite entre ces deux systèmes à partir des données simulées. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Dai *et al.* [Dai 2010] pour le système {éthylamine+éthanol}. Il apparaît donc que les interactions dans ce type de systèmes sont incorrectement reproduites par le champ de force. Or, les interactions moléculaires des systèmes purs étaient bien décrites, aussi bien pour les amines que pour l’eau. Les différences observées entre les données expérimentales et simulées sont donc probablement dues aux interactions entre l’eau et l’amine, mal décrites par le champ de force.

## 5.2 Adaptation du champ de force aux interactions amine-eau

Dans le but de prédire les enthalpies d’excès des systèmes étudiés, le champ de force est adapté pour mieux décrire les interactions moléculaires. La notion de transférabilité de la méthode de détermination des paramètres est conservée.

Il est normal de penser que dans ce type de système, les liaisons hydrogènes jouent un rôle primordial. En observant la structure des amines, il est attendu que les liaisons hydrogène entre l’eau et l’amine ne seront pas

## 5.2. Adaptation du champ de force aux interactions *amine-eau*

similaires à celles observées entre composés identiques (*eau-eau* et *amine-amine*). C'est à partir de cette analyse que le champ de force a été amélioré en modifiant les interactions entre l'amine et l'eau. Une attention particulière a été portée sur les liaisons hydrogène dans le but de décrire les enthalpies d'excès.

Les liaisons hydrogène entre l'amine et l'eau ont été modifiées par l'ajout d'un site d'interaction de Lennard-Jones. Le champ de force OPLS-AA [Jorgensen 1996, Rizzo 1999] décrit les liaisons hydrogène avec des charges partielles et des paramètres de Lennard-Jones. Les atomes d'hydrogène des groupes amine et hydroxyle sont décrits uniquement par une charge ponctuelle et sans aucun paramètre de Lennard-Jones. Ces atomes sont considérés comme inclus dans la sphère de Lennard-Jones des atomes d'azote et d'oxygène. Le modèle TIP4P [Jorgensen 1983] décrit l'eau de la même manière à partir d'un seul site Lennard-Jones pour l'atome d'oxygène et de trois charges partielles. Il a été décidé de changer cette représentation en modifiant la description des liaisons hydrogènes.

L'objectif est de modifier les interactions entre l'eau et l'amine sans perturber les interactions *eau-eau* et *amine-amine* qui sont bien décrites. Pour cela le site de Lennard-Jones ajouté à la description du système est un terme dit *croisé*, c'est à dire qu'il n'intervient que dans les mélanges. Il met en jeu un atome de la molécule d'eau et un atome de la molécule d'amine. Quatre possibilités ont été étudiées ; ajouter un site sur l'hydrogène du groupe amine interagissant seulement avec l'oxygène de l'eau ( $H_N \cdots O_w$ ) ; ajouter un site sur l'hydrogène du groupe hydroxyle de l'amine interagissant seulement avec l'oxygène de l'eau ( $H_O \cdots O_w$ ) ; ajouter un site sur les hydrogènes de l'eau interagissant seulement avec l'oxygène de l'amine ( $H_w \cdots O_A$ ) ; ajouter un site sur les hydrogènes de l'eau interagissant seulement avec l'azote de l'amine ( $H_w \cdots N_A$ ). Pour chacune de ses possibilités une optimisation des paramètres de Lennard-Jones ( $\epsilon$  et  $\sigma$ ) correspondant à ces nouveaux sites croisés a été effectuée dans le but de corrélérer les enthalpies d'excès des deux systèmes {MEA+eau} et {ABU+eau} à température ambiante conjointement. La figure 5.3 montre le nouveau site de Lennard-Jones ajouté sur l'hydrogène du groupement hydroxyle de l'amine. Il interagit uniquement avec la sphère de Lennard-Jones de l'oxygène de l'eau ( $H_O \cdots O_w$ ). Ainsi seules les interactions *eau-amine* sont modifiées. Ce nouveau site est le seul à permettre une corrélation des données enthalpiques des deux systèmes simultanément.

Toutes les alcanolamines étudiées disposent de ce même site . Le po-

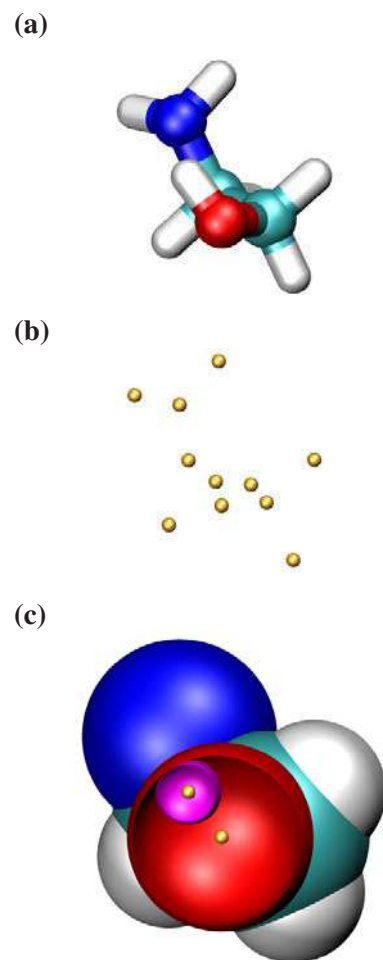
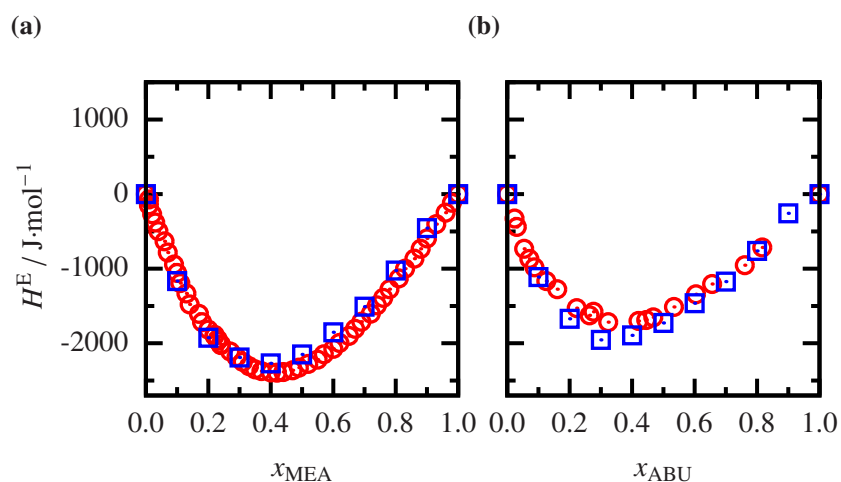


FIGURE 5.3 – Représentation de la MEA.  
(a) schéma moléculaire  
(b) charges partielles  
(c) charges et sphères de Lennard-Jones. En violet le site ajouté



**FIGURE 5.4** – Enthalpies d’excès corrélées avec le nouveau site.

□ : simulées

○ : expérimentales.

(a) système {MEA+eau} à 298 K [Touhara 1982]

(b) système {ABU+eau} à 303 K

tentiel de Lennard-Jones ( $U_{\text{H}_0\cdots\text{O}_w}$ ) associé à cette nouvelle interaction entre l’atome d’oxygène de l’eau et l’atome d’hydrogène de l’hydroxyle de l’amine est le même pour tous les systèmes étudiés.

Les paramètres  $\sigma_{\text{H}_0\cdots\text{O}_w}$  et  $\varepsilon_{\text{H}_0\cdots\text{O}_w}$  sont optimisés pour corrélérer les enthalpies d’excès des systèmes {MEA+eau} et {ABU+eau}. La table 5.2 donne les paramètres obtenus après optimisation. La représentation de la figure 5.3 est à l’échelle. On remarque que le site ajouté pour l’hydrogène est inclus dans le site de Lennard-Jones de l’oxygène. Il ne perturbe donc pas significativement la densité du système.

$\sigma_{\text{H}_0\cdots\text{O}_w} / \text{Å}$	$\varepsilon_{\text{H}_0\cdots\text{O}_w} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1.9	6.0

**TABLE 5.2** – Paramètres de Lennard-Jones décrivant l’interaction  $\text{H}_0\cdots\text{O}_w$ .

Les enthalpies corrélées pour les systèmes {MEA+eau} et {ABU+eau} à 298 K et 303 K respectivement sont reportées dans la figure 5.4. La modification apportée au champ de force permet une bonne représentation des enthalpies d’excès des systèmes {MEA+eau} et {ABU+eau}. La valeur d’enthalpie d’excès obtenue à la fraction molaire correspondant au minimum d’énergie est comparable à la valeur expérimentale ; l’écart maximum observé avec ABU est de l’ordre de  $0.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (+10%). L’ajout de ce site d’interaction permet aussi de différencier des deux systèmes.

### 5.3 Prédiction des enthalpies d’excès

Dans le but de généraliser la validité de la modification du champ de force, l’ajout du même site d’interaction a été testé pour les systèmes {AMP+eau} et {MIPA+eau}. Les simulations ont été effectuées à 298 K pour la molécule MIPA et à 308 K pour la molécule AMP (température de fusion). Ces valeurs d’enthalpies simulées sont comparées aux données expérimentales dans la figure 5.5

### 5.3. Prédiction des enthalpies d'excès

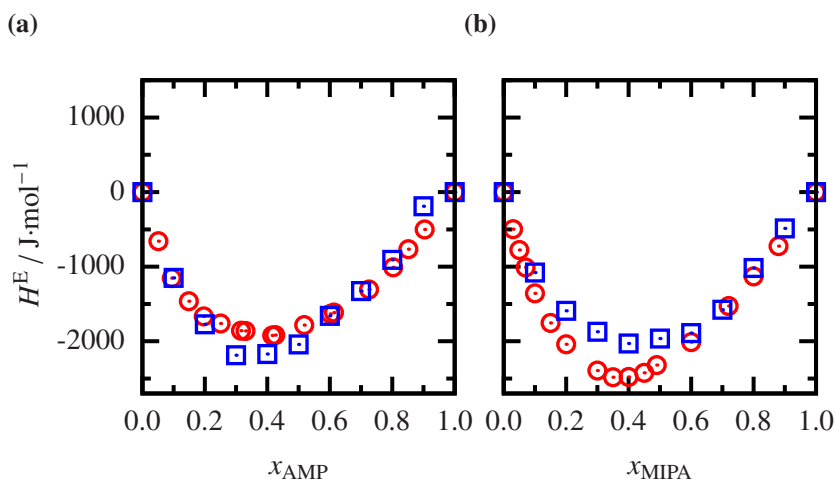


FIGURE 5.5 – Enthalpies d'excès prédites avec le nouveau site.

□ : simulées

○ : expérimentales.

(a) système {AMP+eau} à 308 K [Mathonat 1997b]

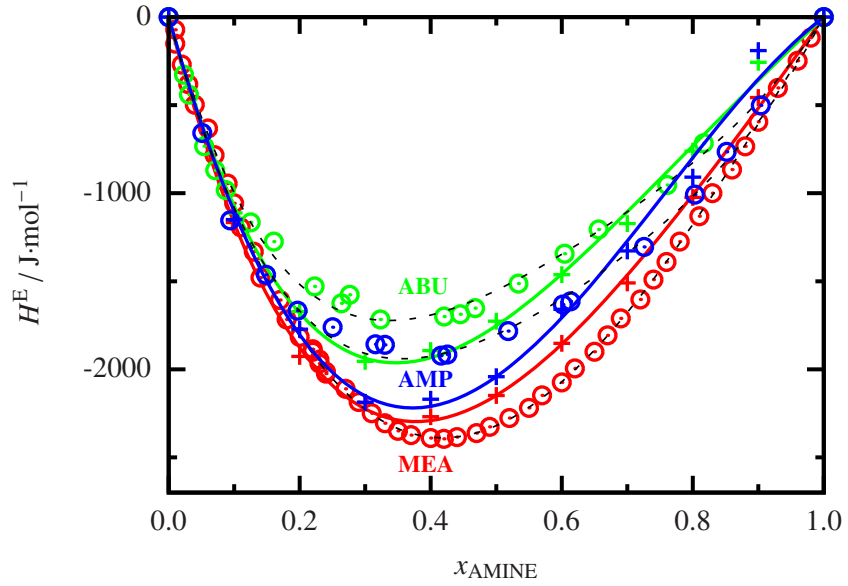
(b) système {MIPA+eau} à 298 K [Mundhwa 2007a]

Les enthalpies d'excès prédites pour le système {AMP+eau} sont en bon accord avec les données de la littérature. La prédiction du système {MIPA+eau} montre une différence d'enthalpie au minimum d'énergie de  $0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Le choix d'ajouter un site Lennard-Jones à la molécule d'amine sur l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle peut paraître arbitraire, mais une multitude de tests effectués avec les autres sites a montré une réelle impossibilité de différencier les systèmes étudiés. Dans les autres tests, lorsqu'une différenciation était visible, l'ordre de grandeur des enthalpies n'était plus respecté. Le choix représenté en figure 5.3 reste donc l'unique possibilité permettant une bonne prédiction des enthalpies d'excès de ces mélanges.

Les comportements en milieu aqueux des systèmes substitués sur l'atome de carbone proche du groupement amine ( $C_N$ ) sont très bien décrits. Les enthalpies d'excès des mélanges {MEA+eau}, {ABU+eau} et {AMP+eau} sont correctement prédites et différenciables : la figure 5.6 compare ces trois systèmes. L'évolution en fonction de la substitution observée expérimentalement est respectée par simulation. Les différences énergétiques observées sont trop importantes pour être liées aux faibles différences de température. Le faible décalage de minimum d'énergie entre le système {MEA+eau} et {ABU+eau} est aussi observable par simulation. La bonne prédiction des enthalpies d'excès de ces systèmes, permet d'envisager que la description de la solvation de ces amines par dynamique moléculaire est réaliste. La même analyse pour les amines substituées en  $C_O$  est impossible en raison du manque de données expérimentales.

La bonne prédiction de grandeurs énergétiques garantit la pertinence de la représentation des systèmes. En effet, il faut s'assurer de la validité des



**FIGURE 5.6** – Enthalpies d'excès des systèmes substitués en  $C_N$ .

- : {MEA+eau} à 298 K
- : {ABU+eau} à 303 K
- : {AMP+eau} à 308 K

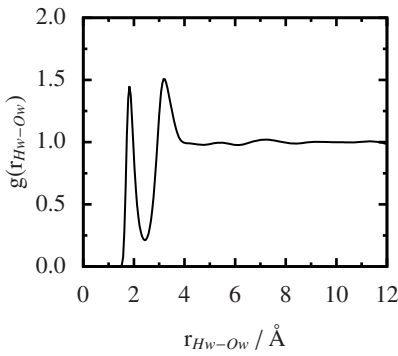
Les données expérimentales sont représentée par des  $\odot$  et les valeurs simulées par des  $+$ . Les lignes sont des corrélations Redlich-Kister, à 3 paramètres. (simulation : lignes pleines – expérimental : lignes pointillées).

données macroscopiques calculées avant de pouvoir en extraire des informations microscopiques.

## 5.4 Solvatation des alcanolamines

### 5.4.1 Fonctions de distribution

Pour mener à bien une étude structurale d'un système liquide, il est pertinent d'étudier la structuration locale autour d'un atome ou d'un groupement d'atomes. Pour cela, la fonction de distribution radiale  $g(r_{ij})$  est généralement utilisée. Elle représente la probabilité de présence d'un atome situé à une distance  $r_{ij}$  d'un autre atome. Elle est calculée à partir du rapport entre la densité locale  $\rho(r_{ij})$  et la densité moyenne observée sur tout le système  $\langle \rho \rangle$ , selon l'équation (5.5). La figure 5.7 montre la fonction de distribution radiale de l'atome d'hydrogène de l'eau autour de l'atome d'oxygène de l'eau en phase pure à 298 K.



**FIGURE 5.7** – Fonction de distribution radiale de l'atome d'hydrogène de l'eau autour de l'atome d'oxygène de l'eau en phase pure à 298 K.

$$g(r_{ij}) = \frac{\rho(r_{ij})}{\langle \rho \rangle} \quad (5.5)$$

Cette fonction est moyennée sur tous les atomes et sur toutes les configurations de la simulation, et est donc significative si elle est calculée à partir d'un échantillonnage statistique important. Dans un fluide isotrope, loin du point critique, les corrélations moléculaires diminuent à longue distance. Ainsi, lorsque  $r$  tend vers l'infini, la densité locale tend vers la densité



## 5.4. Solvatation des alcanolamines

moyenne et  $g(r_{ij})$  tend vers l'unité. Il faut interpréter cette fonction avec prudence, particulièrement lorsque l'on souhaite comparer des systèmes de compositions différentes.

Les fonctions de distribution radiales  $g(r_{ij})$  permettent une étude structurale selon une seule variable de distance  $r_{ij}$ . Il est impossible à partir de ces courbes de discriminer deux particules du même type, séparées de la même distance d'une troisième, et ayant des arrangements spatiaux différents. Les fonctions de distribution spatiales sont alors une aide précieuse. En effet l'objectif de telles représentations est d'observer la localisation d'une particule autour d'une autre dans l'espace. Cette technique peut être appliquée également à l'observation de la position d'une molécule autour d'une autre.

Dans la pratique, lors de l'étude de systèmes chimiques, trois atomes de la molécule de référence sont choisis pour établir un repère local autour de celle-ci. La probabilité de présence d'un élément (atome, molécule, charge) autour de ces trois atomes de base est enregistrée en explorant toutes les molécules de toutes les configurations simulées. Les éléments de volume servant de réseau à l'établissement de ces probabilités sont des cubes fixes dans le repère local dont la taille peut être ajustée. Cette taille est choisie pour obtenir une résolution d'image suffisante à l'exploitation. Le logiciel VMD [Humphrey 1996] permet de représenter des surfaces d'isoprobabilité dont un exemple est donné en figure 5.8.

Lorsque l'on veut observer la position d'une molécule autour d'une autre dans un système, on considère la position du centre de masse (COM) de la molécule. Dans le cas de molécules présentant une flexibilité conformationnelle, l'étude de la position du centre de masse peut se révéler maladroite. Dans ce cas l'étude par types d'atomes ou sites est préférable.

Le caractère bruité de certaines images provient d'une insuffisance de statistique qui peut être un manque de configurations, ou de paires étudiées dans le système. Par exemple l'étude de la distribution spatiale d'ions  $\text{Cl}^-$  autour de d'ions  $\text{Na}^+$  en solution aqueuse diluée est difficile en raison du faible nombre de couples  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$  présents. Pour palier à ce manque de statistiques un lissage peut être effectué. Cette méthode a très peu été utilisée dans ce travail et est signalée par le mot *lisse* dans les valeurs d'isosurfaces.

L'analyse de ces représentations en fonction de la composition est très délicate. Plusieurs considérations sont primordiales à leur bonne compréhension. Tout d'abord il est essentiel de garder à l'esprit que la molécule représentée n'est qu'une conformation possible de l'espèce moléculaire servant

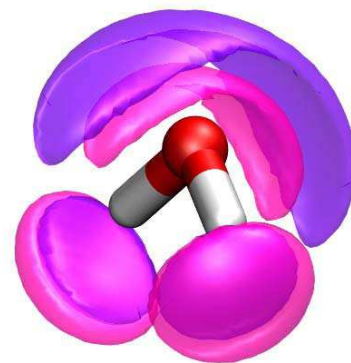


FIGURE 5.8 – Distribution spatiale de probabilité de présence de l'eau autour de l'eau dans le mélange {MEA+eau} ( $x_{\text{MEA}} = 0.1$ ).  
● : oxygène de l'eau ( $\text{O}_w$ ) –  $iso = 2.5$   
● : hydrogène de l'eau ( $\text{H}_w$ ) –  $iso = 2.5$



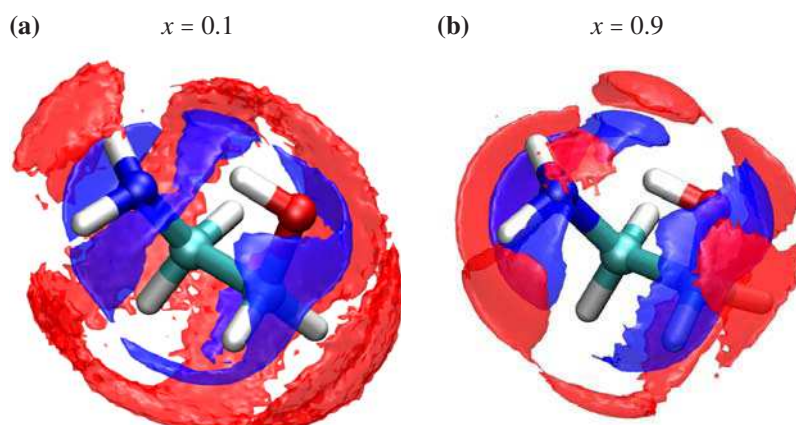


FIGURE 5.9 – Fonctions de distribution spatiales autour de la MEA.

● : COM de la MEA

● : COM de l'eau

(a) Mélange riche en eau ( $x = 0.1$ )

$iso^{MEA} = 1.81$  lisse ;  $iso^{eau} = 2.77$

(b) Mélange riche en amine ( $x = 0.9$ )

$iso^{MEA} = 2.86$  ;  $iso^{eau} = 4.73$

de référence au repère spatial. Ainsi, il est normal d'observer un nuage de probabilité en lieu et place d'un atome. En effet, statistiquement l'élément observé peut se retrouver à cette position de l'espace, mais, dans ce cas, la molécule adopte une conformation différente de celle représentée sur la figure. Seul les trois atomes servant de base au repère sont fixes, les autres peuvent adopter des conformations différentes.

Une approche qualitative par observation des fonctions de distribution spatiale permet une première analyse structurale des systèmes étudiés. Une étude approfondie est effectuée pour le mélange de référence {MEA+eau} à 298 K. L'étude de la position des zones de densités de présence fortes permet de comparer le comportement des molécules dans un milieu riche en amine et dans un milieu riche en eau. Il est choisi, à ce titre, d'observer les structures à 0.1 et 0.9 en fraction molaire d'amine.

#### 5.4.1.1 Distributions spatiales des centres de masse

Une première approche est effectuée à partir de la localisation des COM de l'amine et de l'eau l'une par rapport à l'autre à 298 K. Les isosurfaces choisies sont volontairement différentes afin de comparer les positions des fortes densités de présence. La figure 5.9 montre la probabilité de présence de l'eau et de la MEA autour de la MEA.

La position du COM de l'eau autour du groupement amine de la MEA ne change pas en fonction de la fraction molaire. Autour du groupement alcool, il semble toutefois qu'en solutions diluées, l'eau adopte un position plus localisée autour de l'oxygène de l'amine. La sphère de solvation de l'amine autour de l'amine semble, elle, plus impactée. Dans les phases riches en eau, la densité de présence de la MEA autour d'elle même se dé-

## 5.4. Solvatisation des alcanolamines

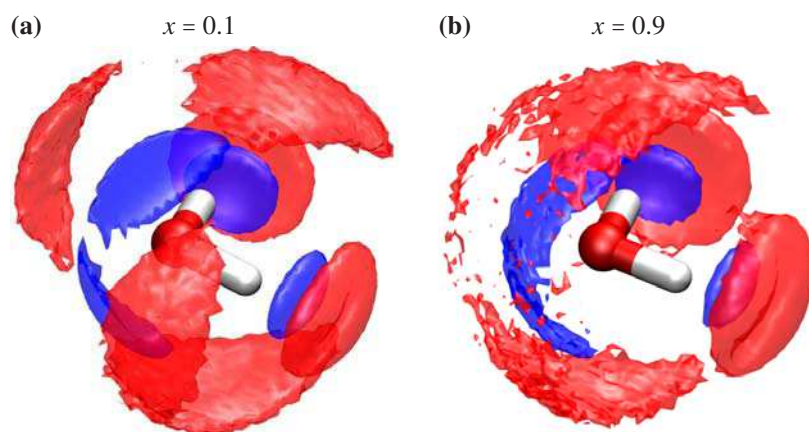


FIGURE 5.10 – Fonctions de distribution spatiales autour de l'eau.

● : COM de la MEA

● : COM de l'eau

(a) Mélange riche en eau ( $x = 0.1$ )

$iso^{MEA} = 2.20$  ;  $iso^{eau} = 4.09$

(b) Mélange riche en amine ( $x = 0.9$ )

$iso^{MEA} = 2.68$  ;  $iso^{eau} = 6.68$

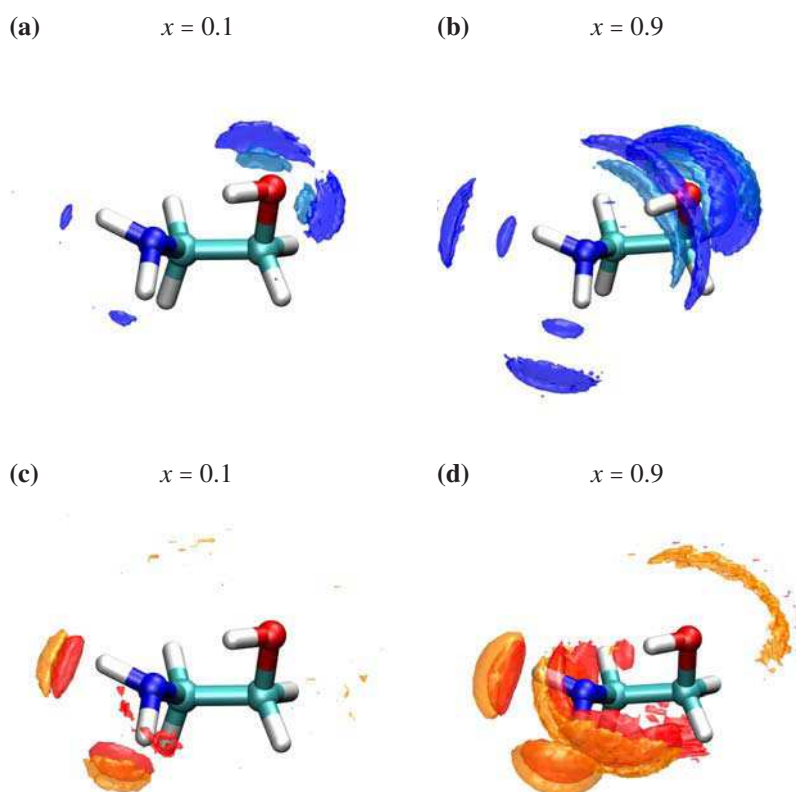
place. L'encombrement stérique et l'intensité des charges électrostatiques présentes dans le système ne permet pas un tel déplacement *sans contrepartie*. Il est donc envisagé qu'un changement de conformation de la molécule ait lieu en fonction de la fraction molaire du mélange.

La figure 5.10 montre la probabilité de présence de l'eau et de la MEA autour de l'eau. La localisation du COM de l'eau autour de l'eau reste inchangée en présence d'amine. En revanche, en solution diluée, l'amine accède à une nouvelle localisation autour de l'eau. Il semble que la solvatisation de la MEA par l'eau entraîne une modification des interactions de l'amine avec son environnement.

### Distribution spatiale par type d'atome

Afin d'explorer plus précisément le comportement des espèces au sein du mélange, une étude de densité de probabilité de présence est menée par type d'atome. La figure 5.11 montre la position des groupements accepteurs et donneurs de liaisons hydrogène autour de l'amine. Il est rappelé que la conformation de la molécule centrale représentée n'est qu'un support visuel. Les densités autour du groupement hydroxyle et autour du groupement amine ont été calculées indépendamment avec les atomes de référence N, H<sub>N</sub>, H<sub>N</sub>, et O, H<sub>O</sub>, C<sub>O</sub>, respectivement. Les probabilités ont été rassemblées *a posteriori*.

Selon la même méthodologie, la position des atomes O<sub>w</sub> et H<sub>w</sub> de l'eau autour de l'amine est représentée dans la figure 5.12. La figure 5.13 montre la position des atomes N, H<sub>N</sub>, O et H<sub>O</sub> de l'amine autour de l'eau. La figure 5.14 montre la position des atomes O<sub>w</sub> et H<sub>w</sub> de l'eau autour de l'eau. Pour les mélanges riches en amine, la statistique de population de l'eau est



**FIGURE 5.11** – Fonctions de distribution spatiales des atomes de la MEA autour de la MEA.

- : azote de l'amine (N)
- : hydrogène lié à l'azote de l'amine ( $H_N$ )
- : oxygène de l'amine (O)
- : hydrogène lié à l'oxygène de l'amine ( $H_O$ )

(a) Mélange riche en eau ( $x = 0.1$ )

$iso = 2.0$

(b) Mélange riche en amine ( $x = 0.9$ )

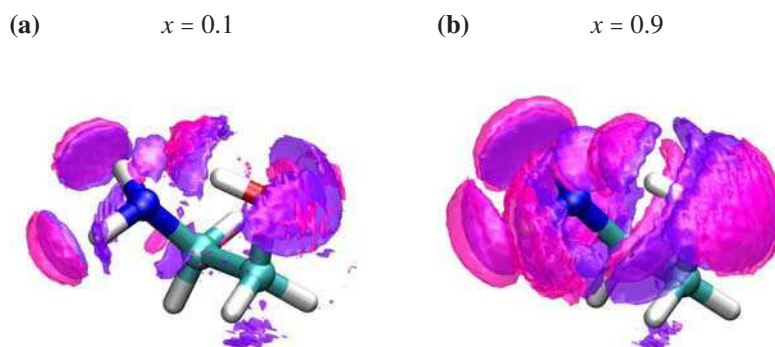
$iso = 2.5$

(c) Mélange riche en eau ( $x = 0.1$ )

$iso = 2.0$

(d) Mélange riche en amine ( $x = 0.9$ )

$iso = 2.5$



**FIGURE 5.12** – Fonctions de distribution spatiales des atomes de l'eau autour de la MEA.

- : oxygène de l'eau ( $O_w$ )
- : hydrogène de l'eau ( $H_w$ )

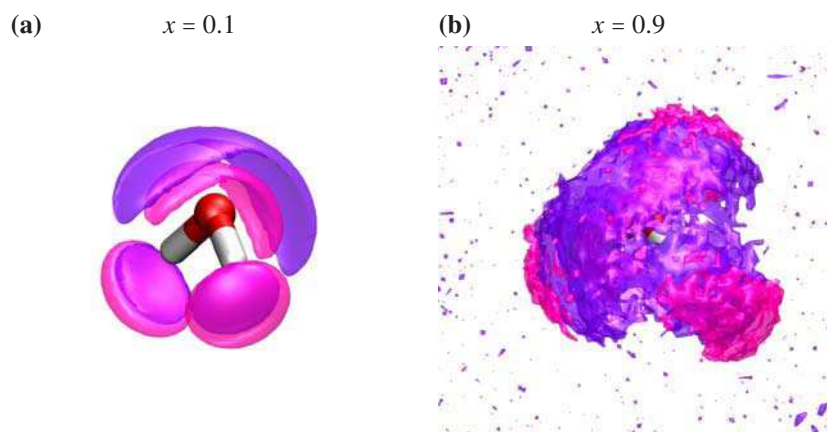
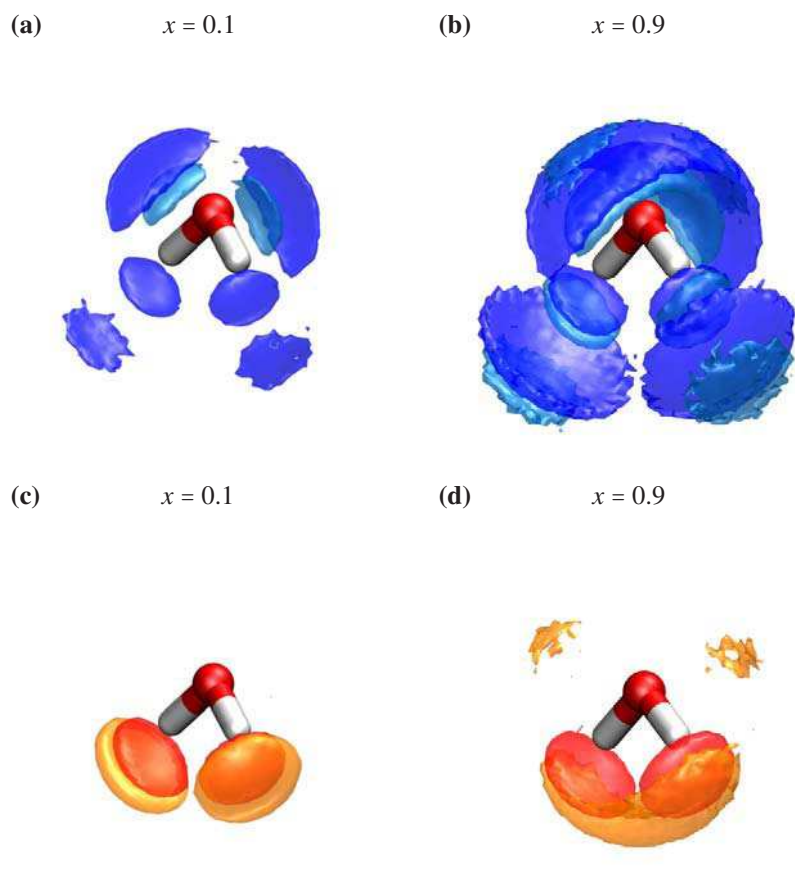
(a) Mélange riche en eau ( $x = 0.1$ )

$iso = 2.5$

(b) Mélange riche en amine ( $x = 0.9$ )

$iso = 2.5$

## 5.4. Solvatation des alcanolamines



**FIGURE 5.13** – Fonctions de distribution spatiale des atomes de la MEA autour de l'eau.

● : azote de l'amine (N)  
 ● : hydrogène lié à l'azote de l'amine ( $H_N$ )  
 ● : oxygène de l'amine (O)  
 ● : hydrogène lié à l'oxygène de l'amine ( $H_O$ )

(a) Mélange riche en eau ( $x = 0.1$ )  
 $iso = 2.5$

(b) Mélange riche en amine ( $x = 0.9$ )  
 $iso = 2.5$

(c) Mélange riche en eau ( $x = 0.1$ )  
 $iso = 2.5$

(d) Mélange riche en amine ( $x = 0.9$ )  
 $iso = 2.5$

**FIGURE 5.14** – Fonctions de distribution spatiales des atomes de l'eau autour de l'eau.

● : oxygène de l'eau ( $O_w$ )  
 ● : hydrogène de l'eau ( $H_w$ )

(a) Mélange riche en eau ( $x = 0.1$ )  
 $iso = 2.5$

(b) Mélange riche en amine ( $x = 0.9$ )  
 $iso = 2.5$

pauvre et entraîne du *bruit* sur la figure.

Il est constaté que des zones de probabilité importante *chevauchent* les atomes de la conformation représentée. Il s'avère donc que cette conformation n'est pas forcément celle adoptée favorablement par la molécule de **MEA**. En raison de la normation particulière de ces probabilités, liée au nombre d'atomes et donc à la composition du mélange, il est difficile d'aller plus loin dans l'analyse de ces images. La modification des localisations des zones de probabilité forte invite à effectuer une analyse plus précise de la structure de ces systèmes.

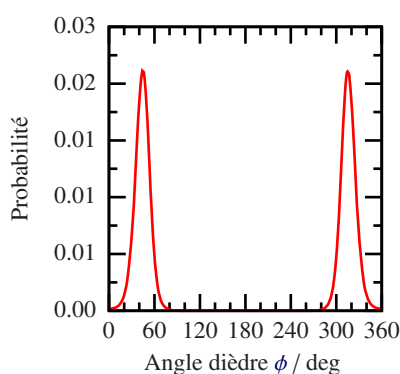


FIGURE 5.15 – Distribution de la population du dièdre N-C-C-O en fonction de l'angle  $\phi$ .

#### 5.4.2 Analyse des distributions de dièdres

Les analyses de population de dièdres permettent de compléter la caractérisation structurale des systèmes et de décrire la conformation des molécules. Par exemple, la figure 5.15 montre la probabilité que la molécule de **MEA** en phase pure adopte une conformation avec dièdre N-C-C-O dans un angle  $\phi$ . On remarque que l'angle dièdre N-C-C-O se distribue autour de deux valeurs prépondérantes (environ  $45^\circ$  et  $315^\circ$ ). Ces deux angles correspondent à deux conformations stables de la molécule.

Il est souvent difficile d'appréhender la structure à partir d'un seul dièdre, et donc une étude combinée de plusieurs dièdres est nécessaire. La représentation des probabilités doit dans certains cas mettre en oeuvre des diagrammes tridimensionnels. En effet, dans certains cas, la symétrie de la molécule empêche une lisibilité correcte sur des diagrammes à une ou deux dimensions. La figure 5.16 montre les combinaisons possibles des trois principaux dièdres de la **MEA** en phase pure.

Afin de comprendre la solvataion de l'amine par l'eau, l'étude des populations des trois dièdres N-C-C-O, H-N-C-C et H-O-C-C est primordiale. La figure 5.17 montre l'évolution des populations du dièdre N-C-C-O en fonction de la fraction molaire du mélange pour les systèmes, {**MEA**+eau} et {**ABU**+eau} à 298 K et 303 K, respectivement. Dans les deux systèmes, le dièdre N-C-C-O présente deux maxima correspondant aux conformations mettant en jeu une liaison intramoléculaire de type O-H...N. La non-symétrie observée pour la molécule **ABU** provient de la gêne stérique engendrée par le groupe éthyle, qui favorise l'angle dièdre positionnant le groupe hydroxyle à l'opposé de celui-ci. La solvataion de la molécule d'amine par l'eau entraîne une légère modification du maximum de distribution du dièdre N-C-C-O, et un décalage des pics correspondants aux

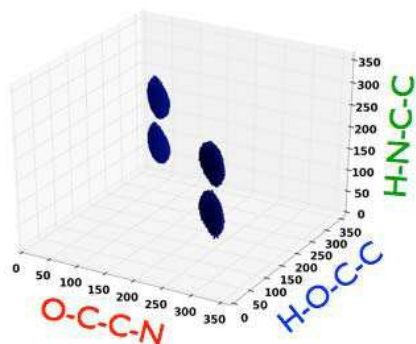


FIGURE 5.16 – Distributions de la population des dièdres N-C-C-O, H-N-C-C et H-O-C-C dans la **MEA** pure à 298 K.



## 5.4. Solvatation des alcanolamines

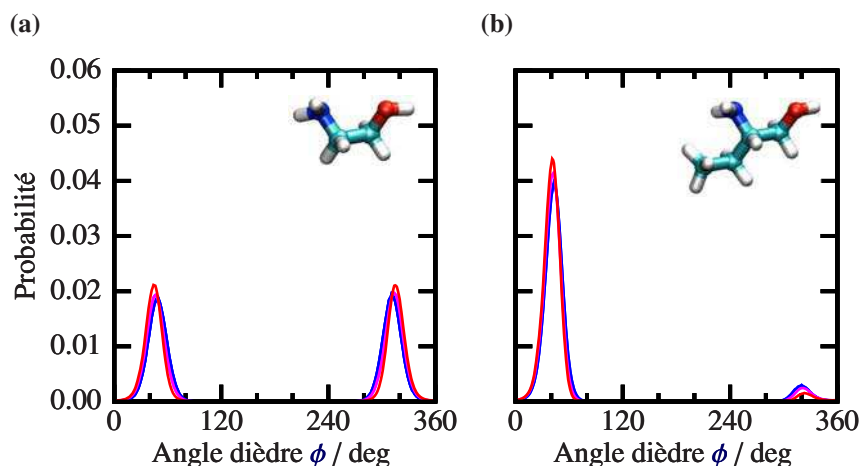


FIGURE 5.17 – Distribution de la population du dièdre N-C-C-O de l'amine en fonction de la fraction molaire.

● :  $x = 0.1$     ● :  $x = 0.5$     ● :  $x = 1.0$

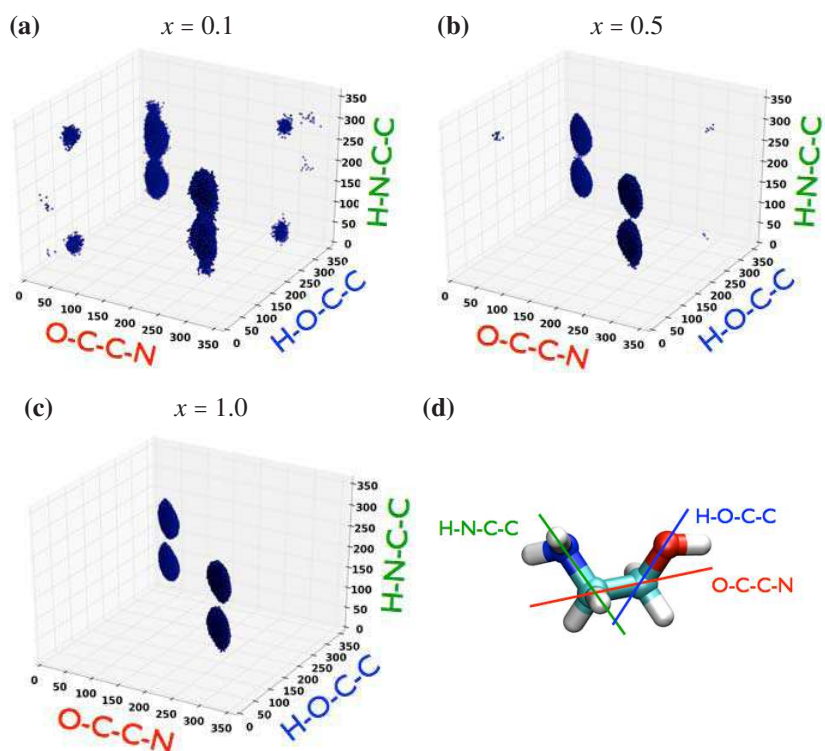
(a) {MEA+eau} à 298 K

(b) {ABU+eau} à 303 K

maximum d'intensité. En solution diluée, l'angle dièdre N-C-C-O prend une valeur plus importante qu'en phase pure en amine. Ce résultat est à corrélérer aux travaux de Tubergen *et al.* [Tubergen 2003] qui ont démontré le même phénomène pour des dimères eau-MEA par spectroscopie. L'étude des deux autres dièdres H-N-C-C et H-O-C-C ne permet pas d'interpréter ce décalage.

Une analyse combinée des trois torsions est donnée dans la figure 5.18, qui montre les populations des 3 dièdres N-C-C-O, H-N-C-C et H-O-C-C à plusieurs fractions molaires pour le système {MEA+eau} à 298 K. L'isovaleur de probabilité a été choisie de manière à permettre l'observation des différences de distribution en fonction de la fraction molaire.

Il est visible que la conformation où la MEA forme une liaison hydrogène intramoléculaire de type O-H...N est prépondérante quelle que soit la fraction molaire considérée. Il apparaît toutefois, qu'en solution aqueuse, l'ouverture de cette liaison hydrogène soit possible. En effet, lorsque l'amine est solubilisée en faible quantité dans l'eau, la liaison de type O-H...N laisse en partie place à une liaison hydrogène intramoléculaire de type N-H...O. Cette observation peut expliquer les densités de probabilités observées sur les distributions spatiales à proximité de l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle. Ne participant plus à une liaison hydrogène intramoléculaire, ce groupement peut former des liaisons hydrogène intermoléculaires, et ainsi présenter un caractère donneur (en plus du caractère accepteur).



**FIGURE 5.18** – Distribution de la populations des trois dièdres principaux de la MEA en fonction de la fraction molaire pour le système {MEA+eau} à 298 K.

(a)  $x_{MEA} = 0.1$

(b)  $x_{MEA} = 0.5$

(c)  $x_{MEA} = 1.0$

(d) Représentation schématique de la molécule de MEA

### 5.4.3 Liaisons hydrogène intramoléculaires

Ce phénomène *d'ouverture* de la liaison hydrogène intramoléculaire du type O-H...N peut être quantifié par un calcul de statistique de liaison hydrogène. Dans le cas de liaisons intramoléculaires, les calculs décrits en 4.5.2 sont menés avec des critères d'angle et de distance différents, pour prendre en compte les liaisons hydrogène intramoléculaires pouvant contraindre la géométrie de la molécule.

La figure 5.19 montre la répartition des liaisons hydrogène intramoléculaires entre les types O-H...N et N-H...O en fonction de la fraction molaire de mélange pour le système {MEA+eau}. Il apparaît que le critère de liaison est peu modifié, mais que l'angle de liaison est contraint par une distorsion importante. Les critères utilisés pour définir la liaison hydrogène intramoléculaire sont :  $r_{\max} = 2.5$ ,  $\theta_{\min} = 90^\circ$  et  $\theta_{\max} = 180^\circ$ . Qualitativement, il est observé que le nombre de liaisons intramoléculaires de type O-H...N diminue lorsque la concentration en amine dans la solution diminue. Cette information est cohérente avec la conclusion du travail théorique mené sur les clusters eau-MEA par Huang *et al.* [Huang 2011], qui a fait l'hypothèse que la *rupture* de la liaison hydrogène intramoléculaire O-H...N jouait un

## 5.4. Solvatisation des alcanolamines

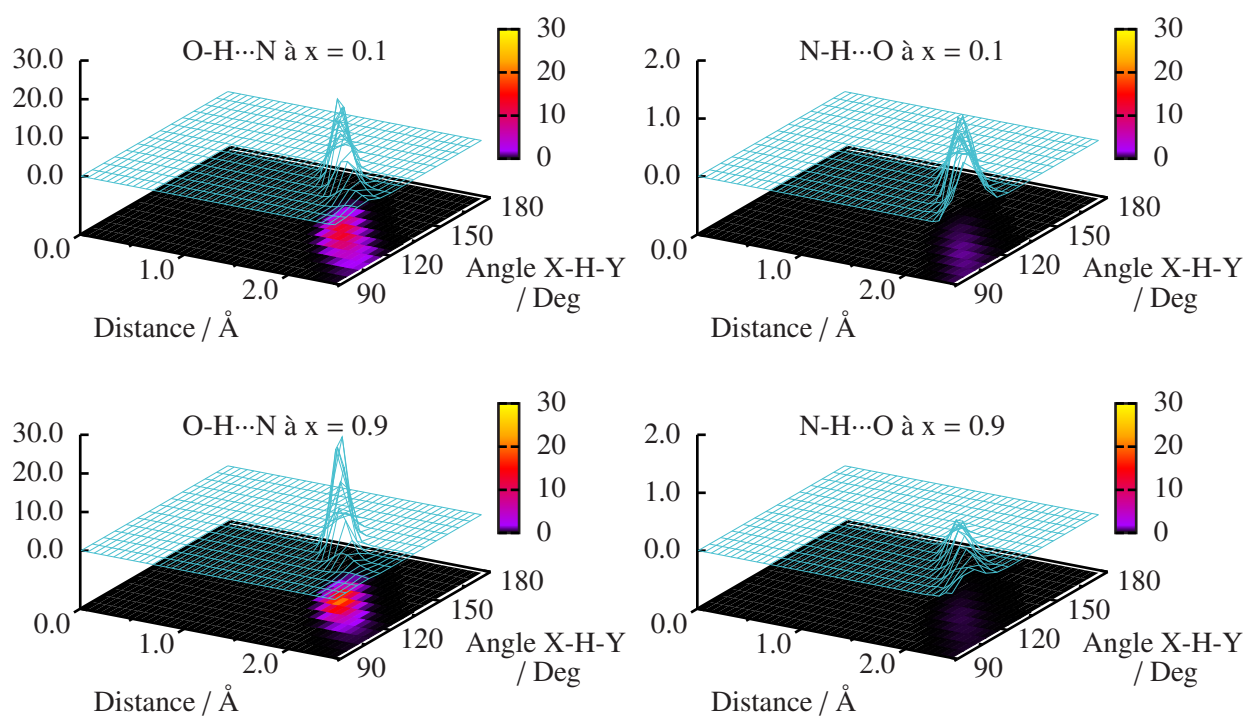


FIGURE 5.19 – Répartition des liaisons hydrogène intramoléculaires entre les types O-H...N et N-H...O en fonction de la fraction molaire de mélange pour le système {MEA+eau}.



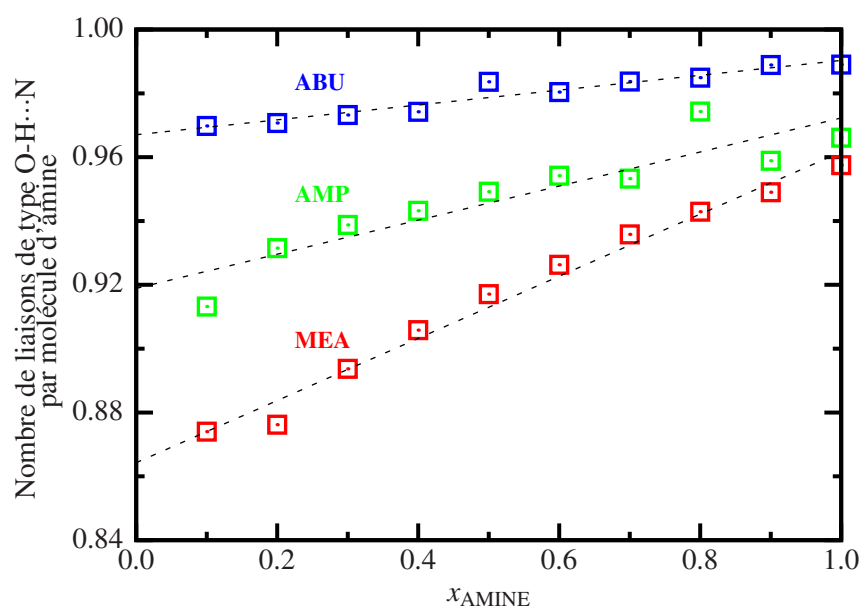


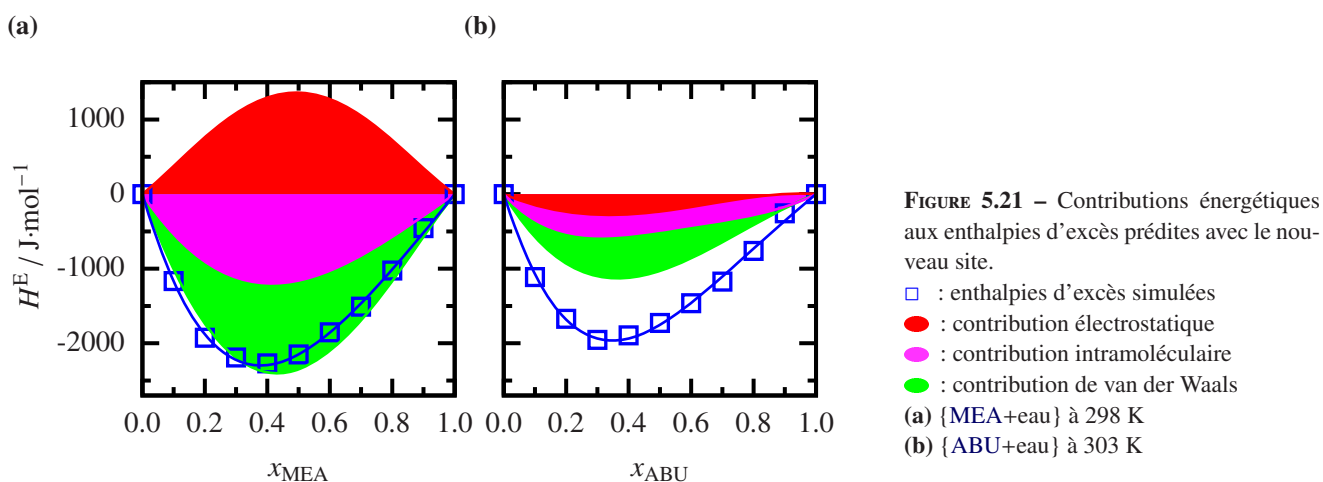
FIGURE 5.20 – Nombre de liaisons hydrogène intramoléculaires de type O-H...N par molécule d'amine en fonction de la fraction molaire. Les lignes pointillés sont des corrélations linéaires.

- : {MEA+eau} à 298 K
- : {AMP+eau} à 308 K
- : {ABU+eau} à 303 K

rôle clé dans la conformation de la MEA en solution. Il est observé sur la figure 5.19 que ces liaisons font place à des liaisons de type N-H...O.

Une étude quantitative des liaisons intramoléculaires de type O-H...N est effectuée pour les systèmes {MEA+eau}, {ABU+eau} et {AMP+eau}. Il a été vérifié que les critères de liaison hydrogène utilisés sont adaptés à l'étude des molécules de ABU et de AMP. La figure 5.20 reporte le nombre de liaisons hydrogène intramoléculaires de type O-H...N par molécule d'amine en fonction de la fraction molaire pour les trois mélanges cités précédemment. Pour chaque système le nombre de liaisons intramoléculaires de type O-H...N diminue lorsque la concentration en amine diminue. L'ouverture de la liaison intramoléculaire est bien vérifiée pour les trois alcanolamines. Une différence est observée : le nombre de liaisons intramoléculaires diminue plus vite avec la MEA qu'avec la AMP, et qu'avec la ABU. Cette observation peut être corrélée avec la valeur des minima d'enthalpie d'excès observés. En effet, la molécule de ABU présente une enthalpie d'excès faiblement énergétique, provenant d'un mélange {amine+eau} moins favorable que celui de la AMP, et que celui de la MEA. Parallèlement, le nombre de liaisons intramoléculaires de type O-H...N est peu modifié pour la ABU, alors qu'il l'est faiblement pour la AMP, et plus fortement pour la MEA. La *qualité de mélange* peut donc être associée à l'ouverture de la liaison intramoléculaire de type O-H...N. L'ordre de grandeur des différences, et le classement des systèmes avec cette propriété est similaire au classement en terme d'enthalpie d'excès. Cette observation consti-

## 5.5. Énergies d'interaction



tue donc la première relation *structure-propriété* établie pour les solutions aqueuses d'alcanolamines.

## 5.5 Énergies d'interaction

Outre l'analyse structurale fine, la simulation permet une estimation des différentes contributions énergétiques des sous-systèmes à l'énergie globale d'un système. Plusieurs types de *découpages* peuvent être envisagés. Cette division d'une propriété en plusieurs contributions peut être à l'origine d'une meilleure compréhension des interactions moléculaires.

### 5.5.1 Décomposition énergétique par potentiel d'interaction

Lorsque l'on simule un système chimique il est utile de décomposer les grandeurs thermodynamiques calculées en différentes contributions liées à chaque terme d'énergie potentielle utilisé. Cela permet de décomposer l'enthalpie d'excès en la somme des contributions électrostatique, Lennard-Jones (van der Waals) et intramoléculaire. Ces dernières peuvent éventuellement se décomposer en termes de liaisons, angles, et dièdres, mais ici, elles sont représentées ensemble.

La figure 5.21 montre la décomposition des enthalpies d'excès des systèmes {MEA+eau} et {ABU+eau} à 298 K et à 303 K respectivement. Il apparaît que, malgré des structures moléculaires proches et des enthalpies d'excès similaires, les contributions énergétiques observées sont très différentes. En effet, la contribution électrostatique dans le système {MEA+eau} est endothermique alors que celle dans le système {ABU+eau} est exothermique. La contribution de type van der Waals est deux fois moins impor-

tante dans le système {ABU+eau} que dans le système {MEA+eau} alors que la molécule de ABU présente un groupement éthyle supplémentaire. L'étude des deux autres systèmes {AMP+eau} et {MIPA+eau} montre les mêmes disparités. Ces comportements inattendus montrent qu'il est difficile de prévoir le comportement des grandeurs d'excès. Ce type de décomposition ne fait pas apparaître de relation *structure-propriété* tangible. Il est n'a pas été possible de différencier les systèmes étudiés par cette méthode. L'effet des différents groupements ne peut pas être directement attribué aux différences de potentiel observées.

### 5.5.2 Décomposition énergétique par type d'interaction

Pour améliorer la construction de modèles de contribution de groupes, il est important de caractériser les interactions moléculaires. La simulation moléculaire permet de décomposer les interactions entre espèces. Il est ainsi possible de calculer indépendamment les contributions énergétiques liées aux interactions de type *amine-amine*, *eau-amine* ou *eau-eau* qui constituent les enthalpies d'excès des systèmes binaires {amine+eau}.

Dans la pratique, les interactions *amine-amine* et *eau-eau* sont directement accessibles. Pour estimer l'énergie d'interaction d'une espèce *i* avec elle-même, il suffit de *retirer* toutes les autres espèces présentes dans le système et de recalculer l'énergie du système constitué uniquement de l'espèce *i*. Pour cela, pour chaque configuration enregistrée au cours de la simulation, les molécules d'eau sont *effacées*, les molécules d'amine sont conservées dans leurs positions dans le mélange, et un unique pas de simulation est effectué avec le logiciel DL\_POLY [Smith 1996]. L'énergie d'interaction entre les molécules d'amine,  $E_{amine-amine}$ , peut alors être calculée. Cette étape est réitérée en ne gardant que les molécules d'eau ce qui permet la détermination de l'énergie d'interaction entre les molécules d'eau  $E_{eau-eau}$  (figure 5.22). Le terme croisé d'interaction entre les molécules d'amine et d'eau,  $E_{eau-amine}$ , est déterminé par différence à partir de l'énergie totale du système  $E_{totale}$  selon l'équation (5.6).

$$E_{eau-amine} = E_{totale} - (E_{eau-eau} + E_{amine-amine}) \quad (5.6)$$

Les énergies  $E_{eau-eau}$  et  $E_{amine-amine}$  intègrent les termes intramoléculaires alors que le terme  $E_{eau-amine}$  ne considère que les interactions intermoléculaires. Ce calcul est effectué pour chaque fraction molaire du mélange, et permet d'obtenir les différentes contributions énergétiques de l'

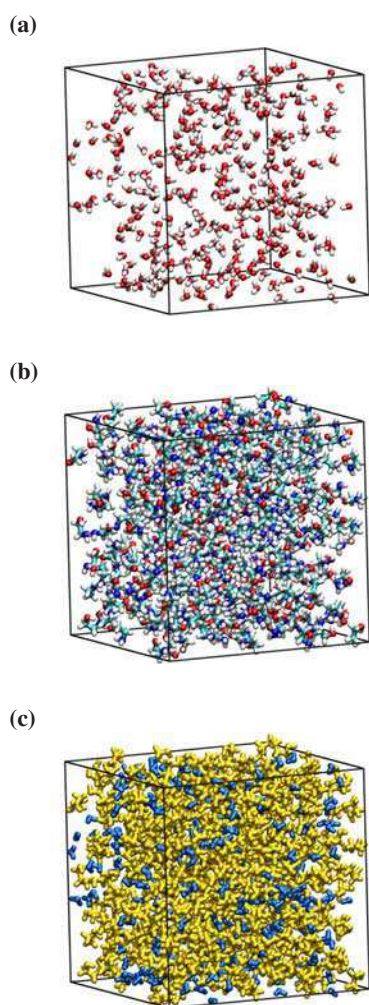


FIGURE 5.22 – Exemple d'une configuration du système {MEA+eau} simulé à  $x_{MEA} = 0.5$ .

(a) eau : calcul de  $E_{eau-eau}$

(b) amine : calcul de  $E_{amine-amine}$

(c) mélange : calcul de  $E_{totale}$ . L'eau est représentée en bleu et l'amine en jaune

## 5.5. Énergies d'interaction

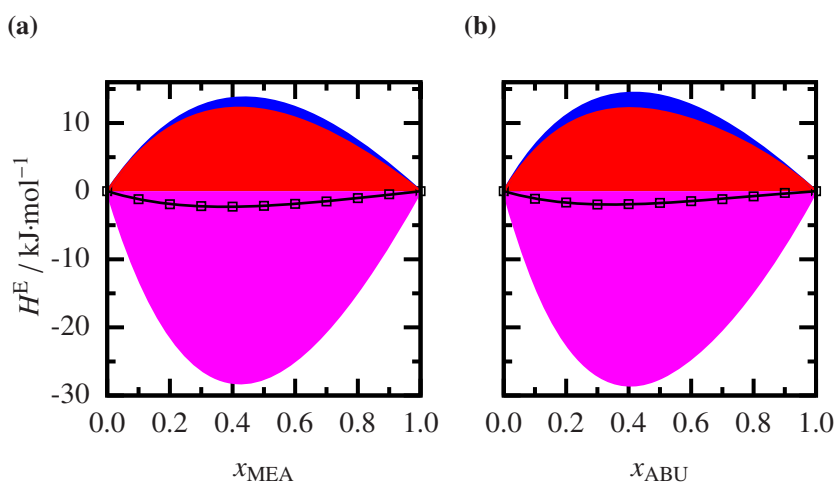


FIGURE 5.23 – Contributions énergétiques aux enthalpies d'excès prédites avec le nouveau site.

□ : enthalpies d'excès totale simulées

● : contribution *amine-amine*

● : contribution *eau-amine*

● : contribution *eau-eau*

(a) système {MEA+eau} à 298 K

(b) système {ABU+eau} à 303 K

enthalpies d'excès. La figure 5.23 montre ces contributions pour les systèmes {MEA+eau} et {ABU+eau}.

Les décompositions énergétiques sont similaires pour les deux mélanges. Les contributions de type *amine-amine* et *eau-eau* sont, comme attendu, positives. Le mélange place les molécules d'eau et d'amine dans des orientations différentes de celles des systèmes purs. Cette contrainte de positionnement apparaît comme une contribution positive sur les enthalpies d'excès. Les interactions de type *eau-amine* sont favorables et apportent une contribution négative, qui compense les contributions *amine-amine* et *eau-eau*. Au regard des ordres de grandeur des énergies engagées, il est maintenant facile de comprendre que l'ajustement d'un champ de force permettant de prédire des grandeurs énergétiques de mélange est une tâche très complexe. L'enthalpie d'excès résulte d'une différence d'énergie faible entre des énergies très grandes. La comparaison des systèmes entre eux entraîne des questions d'un ordre plus détaillé. Une explication précise du comportement des systèmes {alcanolamine+eau} à partir de ce type de décomposition est donc délicate.

La différence entre les deux systèmes {MEA+eau} et {ABU+eau} est observée sur la figure 5.24 à partir des différences entre les contributions enthalpiques représentées dans la figure 5.23 ( $H_{\{\text{MEA+eau}\}}^E - H_{\{\text{ABU+eau}\}}^E$ ). Il est complexe d'extraire une relation *structure-propriété* de cette comparaison. Toutefois plusieurs informations essentielles à la compréhension des systèmes {alcanolamine+eau} peuvent être mises en lumière. L'enthalpie totale en valeur absolue est plus faible pour le système {ABU+eau} que pour le système {MEA+eau} sur toute la gamme de concentrations. Les contributions montrent, elles, des différences entre les deux systèmes

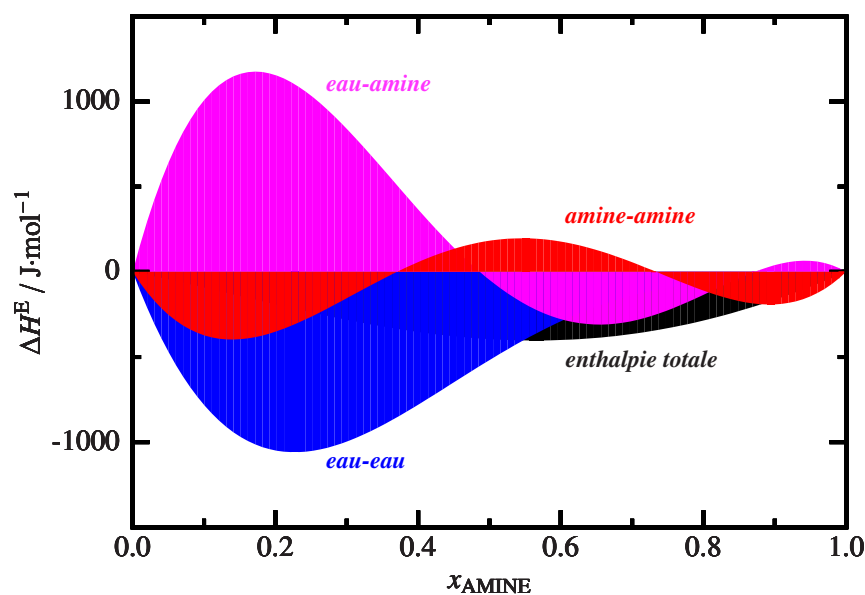


FIGURE 5.24 – Différences des contributions énergétiques entre les systèmes {MEA+eau} à 298 K et {ABU+eau} à 303 K :  $H_{\{\text{MEA+eau}\}}^E - H_{\{\text{ABU+eau}\}}^E$ .  
 ● : enthalpies totale  
 ● : contribution amine-amine  
 ● : contribution eau-amine  
 ● : contribution eau-eau

qui dépendent de la composition. Ces calculs permettent aussi de montrer que la différenciation des systèmes ne provient pas exclusivement des interactions *eau-amine* et *amine-amine*, même si seule la molécule d'amine considérée est différente. En effet, dans les mélanges riches en eau, la différence des contributions *eau-eau* est très importante. Il est donc supposé que la structuration de l'eau en présence de MEA peut être différente de celle en présence de ABU. La simulation permet donc de démontrer l'existence d'un *effet hydrophobe* : la substitution de la MEA par un groupe éthyle a pour effet de modifier les interactions *eau-amine*, mais aussi les interactions *eau-eau*. Le comportement du mélange n'est que le résultat de la compétition entre ces deux contributions.

Pour le développement des modèles de contribution de groupes, ce résultat est très important. Il conduit à l'interrogation suivante : les algorithmes utilisés dans ces modèles, notamment concernant le calcul de composition locale, permettent-ils de décrire ce type de comportement, ou, est-ce nécessaire, pour décrire ces systèmes, de proposer des paramètres d'interaction dépendant de la composition ?

## 5.6 L'effet hydrophobe en question

Au vu de l'importance des groupements donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène dans les alcanolamines et dans l'eau, il est attendu que ce type d'interaction dirige la structure des mélanges {alcanolamine+eau}.

## 5.6. L'effet hydrophobe en question

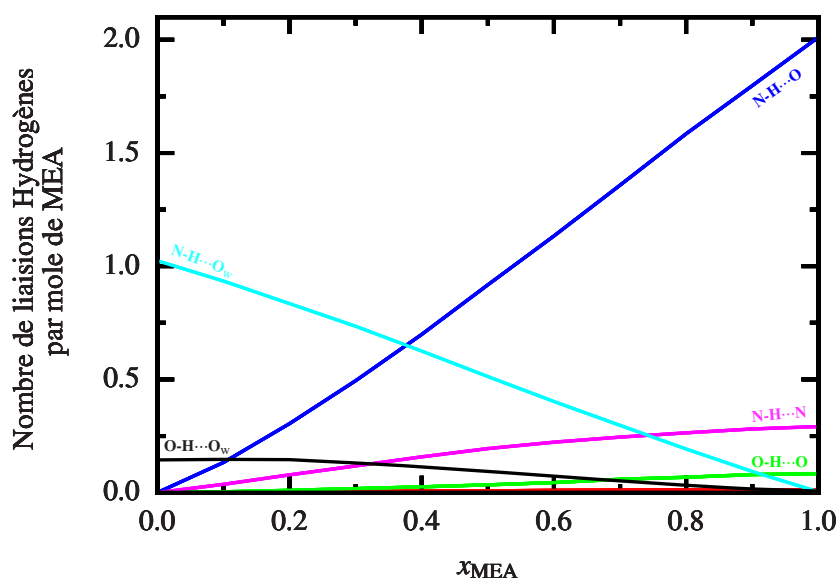


FIGURE 5.25 – Nombres de liaisons hydrogène intermoléculaires par molécule de MEA en fonction du type de liaison et de la fraction molaire  $x_{\text{MEA}}$ .

● : O-H...N    ● : O-H...O    ● : N-H...O  
● : N-H...N    ● : N-H...O<sub>w</sub>    ● : O-H...O<sub>w</sub>

Les statistiques de liaisons hydrogène permettent de quantifier ce phénomène. La figure 5.25 montre l'évolution du nombre de liaisons hydrogène intermoléculaires de chaque type par molécule de MEA en fonction de la fraction molaire du mélange (critères :  $r_{\text{max}} = 2.5 \text{ \AA}$ ,  $\theta_{\text{min}} = 150^\circ$  et  $\theta_{\text{max}} = 180^\circ$ ). Une corrélation polynomiale permet d'extrapoler les statistiques à dilution infinie.

Avec la dilution de la MEA dans l'eau, le nombre de liaisons par molécule de MEA de types N-H...O, N-H...N et O-H...O diminue. Inversement, le nombre de liaisons par molécule de MEA des types N-H...O<sub>w</sub> et O-H...O<sub>w</sub> augmente. Le nombre de liaisons par molécule de MEA de type O-H...N est négligeable quelque soit le domaine de concentration. Comme attendu, l'environnement de la molécule de MEA change de l'amine pure vers la solution diluée. Le même comportement peut être observé pour les molécules de AMP et de ABU. Il est important de remarquer que le nombre de liaisons de type O-H...O<sub>w</sub> augmente fortement avec la dilution de l'amine. Cette observation confirme l'ouverture de la liaison intramoléculaire. Elle apparaît moins prononcé pour les deux autres amines.

La notion de changement de comportement en solution est directement liée à l'enthalpie d'excès. En effet, cette grandeur compare les interactions moléculaires dans le mélange à celles dans les phases pures. Sans interactions binaires spécifiques les courbes de la figure 5.25 seraient des droites car le nombre de liaisons hydrogène de chaque type évoluerait linéairement avec le nombre de molécules des espèces du mélange. Pour estimer cette

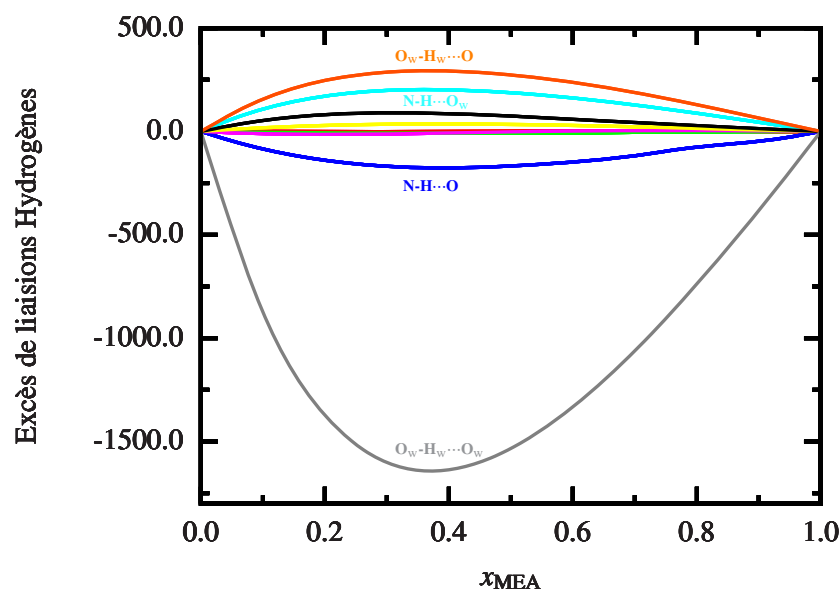


FIGURE 5.26 – Excès de liaisons hydrogène intermoléculaires dans le système {MEA+eau} à 298 K en fonction du type de liaison et de la fraction molaire  $x_{\text{MEA}}$ .

- : O-H...N      ● : O-H...O
- : N-H...O      ● : N-H...N
- : N-H...O<sub>w</sub>    ● : O-H...O<sub>w</sub>
- : O<sub>w</sub>-H<sub>w</sub>...N    ● : O<sub>w</sub>-H<sub>w</sub>...O
- : O<sub>w</sub>-H<sub>w</sub>...O<sub>w</sub>

non-idéalité la notion de *grandeur d'excès de liaisons hydrogène* est introduite avec le but d'identifier le type de liaisons hydrogène ayant le plus d'impact au sein du mélange. La déviation à l'idéalité des courbes de la figure 5.25 peut être directement représentée par des fonctions de la concentration calculées à partir d'une équation d'excès classique, équation (5.7). La variable  $X$  peut être directement remplacé par le nombre de liaisons hydrogène calculé.

$$X^E = X^{\text{mix}} - (1 - x_{\text{Amine}})X_{\text{Eau}}^* - x_{\text{Amine}}X_{\text{Amine}}^* \quad (5.7)$$

En considérant le nombre de liaisons par molécule, l'impact d'un type de liaison peut ne pas être représentatif. En effet, si un type de liaisons est grandement modifié mais très peu présent au sein du mélange, son impact sur les variations d'énergie d'interaction est moindre. Inversement, un type très peu modifié dans le mélange mais présent en grande quantité peu avoir un impact énergétique important. Cette remarque invite donc à travailler sur des grandeurs extensives en considérant le nombre de liaisons hydrogène total dans le système. La figure 5.26 montre les grandeurs d'excès associées aux nombres de liaisons hydrogène absolus de chaque types dans le mélange en fonction de la fraction molaire en MEA.

Les liaisons hydrogène présentes uniquement dans le mélange telles que N-H...O<sub>w</sub>, O<sub>w</sub>-H<sub>w</sub>...O et O<sub>w</sub>-H<sub>w</sub>...N, sont plus nombreuses dans le mélange qu'elles seraient dans un système *idéal*. Cette observation est cohérente avec ce qui a été expliqué précédemment concernant les interac-

## 5.6. L'effet hydrophobe en question

---

tions favorables entre l'amine et l'eau. Les liaisons de type N-H...O et  $O_w-H_w...O_w$  sont moins nombreuses dans le mélange que ce qu'il serait attendu dans un mélange *idéal*, ce qui est cohérent avec la remarque précédente. Les autres types de liaisons hydrogène ne sont pas impactés par le mélange. Une analyse quantitative reliant ces grandeurs à l'enthalpie d'excès ne peut pas être effectuée sans la connaissance précise des énergies de chaque liaison hydrogène. Pour la même raison, une comparaison des systèmes étudiés à partir de ces grandeurs n'est pas immédiate. En revanche, l'intensité du bouleversement du nombre de liaisons hydrogène du type  $O_w-H_w...O_w$  vient conforter l'hypothèse de l'*effet hydrophobe*. Ces observations confirment la conjecture impliquant les interactions *eau-eau* dans la différenciation des systèmes {alcanolamine+eau}.





*Le contrôle de soi*

*C'est de savoir se taire lorsque monte la colère*

克己

---

## Étude en fonction de la température

---

## CHAPITRE 6

Travaux en cours de publication.

Peu d'études sont consacrées à la mesure de l'enthalpie d'excès des alcanolamines primaires, et de manière générale, des alcanolamines, avec l'eau. Lorsque des données sont disponibles dans la littérature [Mundhwa 2007a], elles concernent souvent des températures proches de 25 °C, or, dans les procédés industriels, les températures envisagées sont comprises entre 40 et 120 °C. Des informations sur les interactions moléculaires dans ces conditions de température sont nécessaires. Une compréhension de l'évolution de ces grandeurs en fonction de la température est souhaitable afin d'optimiser les modèles nécessaires à la mise au point des procédés de captage.

### 6.1 Enthalpies d'excès mesurées en fonction de la température

Des mesures d'enthalpies d'excès ont été réalisées pour les quatre systèmes {MEA+eau}, {AMP+eau}, {ABU+eau} et {MIPA+eau} à 45,

- 6.1 Enthalpies d'excès mesurées en fonction de la température
- 6.2 Évolution des enthalpies d'excès prédites par simulation
- 6.3 Liaisons hydrogène intramoléculaires
- 6.4 Décomposition par type d'interaction
- 6.5 Liaisons hydrogène dans les mélanges en fonction de la température

60, 90 et 120°C afin de compléter les données de la littérature. Les tableaux 6.1, 6.2, 6.3 et 6.4, reportent les valeurs des enthalpies d'excès mesurées par calorimétrie à écoulement (3.1.3). Toutes les mesures ont été effectuées à 0.5 MPa pour permettre des conditions expérimentales optimales (qualité de mélange, contrôle des débits, *etc.*). Il a été vérifié que l'effet de pression sur les enthalpies d'excès est négligeable entre 0.1 et 2 MPa pour ces systèmes (inférieur à  $10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  – inclus dans l'incertitude expérimentale). Les données mesurées dans ce travail seront directement comparées aux données de la littérature, mesurées à pression atmosphérique.

Les résultats obtenus sont comparés aux données de la littérature dans la figure 6.1. Les incertitudes expérimentales sur les valeurs mesurées dans ce travail, estimées à partir des corrélations Redlich-Kister, ne sont pas représentées sur les graphiques : elles sont de l'ordre de la taille du symbol. L'évolution des enthalpies d'excès des quatre systèmes en fonction de la température est similaire. Dans tous les cas, les mélanges {amine+eau} tendent vers un comportement de mélange idéal à haute température. En valeur absolue, l'enthalpie d'excès<sup>1</sup> diminue en fonction de la température et l'abscisse du minimum d'énergie se rapproche de l'équimolarité. Cette observation est particulièrement notable pour les systèmes {AMP+eau} et {ABU+eau} dont les enthalpies à basse température sont inférieures à  $2000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dans le cas du système {MEA+eau}, les données mesurées sont cohérentes avec les données de la littérature de Touhara *et al.* [Touhara 1982] à 298 K (écart compris dans l'incertitude expérimentale). L'enthalpie d'excès reste quasi-constante en fonction de la températures jusqu'à 333 K. Les données de la littérature à 298 K [Touhara 1982] et les données à 318 et 333 K sont confondues, à l'incertitude expérimentale près. La diminution de l'enthalpie d'excès avec la température n'est visible que pour les trois dernières températures.

Pour le mélange {ABU+eau}, aucune donnée n'a été trouvées dans la littérature. L'évolution en fonction de la température des enthalpies d'excès de ce mélange est comparable à celle des autres systèmes. Le décalage du minimum d'énergie à haute température est particulièrement observable pour ce système.

Pour le mélange {AMP+eau}, l'ordre de grandeur des enthalpies mesurées dans ce travail est cohérent avec les données de la littérature [Mathonat 1997a] mesurées à 308 K. Toutefois, en considérant ces don-

---

1. La discussion sur l'évolution des enthalpies d'excès est faite en valeur absolue.

## 6.1. Enthalpies d'excès mesurées en fonction de la température

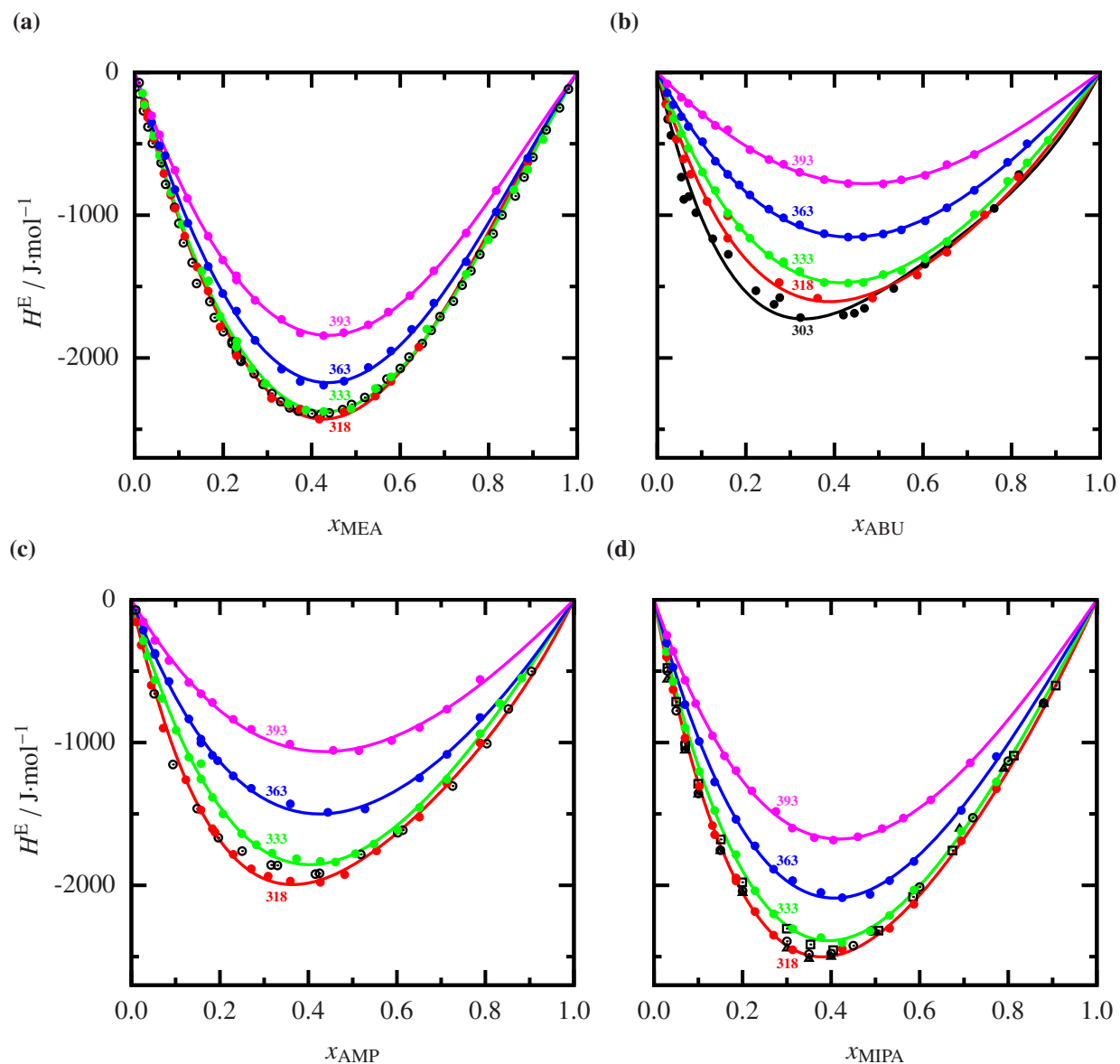


FIGURE 6.1 – Enthalpies d'excès expérimentales en fonction de la température. Les lignes correspondent à une régression de type Redlich-Kister à 3 paramètres.

- : 318 K    ● : 333 K
- : 363 K    ● : 393 K
- (a) système {MEA+eau}
- ⊙ : 298 K [Touhara 1982]
- (b) système {ABU+eau}
- : 303 K
- (c) système {AMP+eau}
- ⊙ : 308 K [Mathonat 1997a]
- (d) système {MIPA+eau}
- ⊙ : 298 K [Mundhwa 2007a]
- △ : 313 K [Mundhwa 2007a]
- □ : 323 K [Mundhwa 2007a]

nées, l'évolution en fonction de la température n'est pas cohérente entre 308 et 333 K. Les données de Mathonat *et al.* [Mathonat 1997a] ont été obtenues par calorimétrie de titration, à 308 K, proche de la température de fusion de l'amine. La courbe d'enthalpie donnée par ces auteurs semble linéaire pour des fractions molaires comprises entre 0.2 et 0.4. Ce comportement a déjà été observé au laboratoire pour des amines démixantes visqueuses. Il peut être lié à une mauvaise qualité de mélange, entraînant une sous-estimation de l'énergie dégagée par le système. Ce phénomène pourrait donc expliquer l'incohérence de l'évolution en température observée entre les données de Mathonat *et al.* [Mathonat 1997a], et celles de cette étude. Pour ce mélange, la technique de mesure par calorimétrie à écoulement a été modifiée avec l'installation d'un système de préchauffage de l'amine à une température supérieure à la température de fusion (bain d'air à 313 K). L'objectif de ce chauffage était de garantir l'absence de point froid pouvant faire cristalliser l'amine dans les tubes d'injection. La mesure de l'enthalpie d'excès de ce système pour des températures inférieures à 318 K était impossible par cette technique. Ainsi les valeurs proposées par Mathonat *et al.* [Mathonat 1997a] n'ont pas pu être vérifiées directement, mais aux vues des valeurs mesurées à d'autres températures, elles semblent sous-estimées. Cette incertitude sur ces mesures expliquerait aussi l'écart observé avec les valeurs obtenues par simulation à cette température (figure 5.6).

Pour {MIPA+eau}, l'accord avec les données de la littérature disponibles à des températures différentes [Mundhwa 2007a] est bon. Bien que difficilement visible sur le graphique, l'évolution en fonction de la température de l'enthalpie d'excès en dessous de 333 K est logique. Le même comportement que pour {MEA+eau} est observé : la diminution de l'enthalpie d'excès en fonction de la température est plus marquée à haute température.

Pour tester la validité des enthalpies d'excès mesurées par calorimétrie à écoulement, les capacités calorifiques d'excès sont calculées à partir de l'équation (6.1).

$$C_p^E = \left( \frac{\partial H^E}{\partial T} \right)_p \quad (6.1)$$

La comparaison entre les capacités calorifiques d'excès calculées et celles obtenues dans la littérature représente un test de confiance pour les données enthalpiques mesurées.

Les données d'enthalpies d'excès mesurées à différentes températures

## 6.1. Enthalpies d'excès mesurées en fonction de la température

$x_{\text{AMINE}}$	$H^E$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\pm\sigma H^E$	$x_{\text{AMINE}}$	$H^E$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\pm\sigma H^E$	$x_{\text{AMINE}}$	$H^E$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\pm\sigma H^E$
<b>MEA</b>								
0.022	-234	$\pm 7$	0.082	-850	$\pm 26$	0.309	-2283	$\pm 68$
0.022	-213	$\pm 6$	0.082	-859	$\pm 26$	0.374	-2358	$\pm 71$
0.029	-314	$\pm 9$	0.091	-951	$\pm 29$	0.417	-2429	$\pm 73$
0.029	-286	$\pm 9$	0.113	-1148	$\pm 34$	0.473	-2380	$\pm 71$
0.035	-335	$\pm 10$	0.141	-1363	$\pm 41$	0.544	-2268	$\pm 68$
0.043	-464	$\pm 14$	0.166	-1532	$\pm 46$	0.579	-2165	$\pm 65$
0.056	-523	$\pm 16$	0.193	-1783	$\pm 53$	0.642	-1924	$\pm 58$
0.066	-708	$\pm 21$	0.23	-1985	$\pm 54$	0.888	-631	$\pm 19$
<b>AMP</b>								
0.011	-155	$\pm 5$	0.183	-1604	$\pm 48$	0.427	-1979	$\pm 59$
0.022	-317	$\pm 10$	0.189	-1628	$\pm 49$	0.482	-1925	$\pm 58$
0.045	-598	$\pm 18$	0.23	-1783	$\pm 54$	0.554	-1759	$\pm 53$
0.072	-899	$\pm 27$	0.271	-1885	$\pm 57$	0.651	-1523	$\pm 46$
0.123	-1261	$\pm 38$	0.309	-1936	$\pm 58$	0.713	-1286	$\pm 39$
0.157	-1473	$\pm 44$	0.359	-1971	$\pm 59$	0.788	-1003	$\pm 30$
<b>ABU</b>								
0.019	-223	$\pm 7$	0.112	-903	$\pm 27$	0.486	-1581	$\pm 47$
0.028	-320	$\pm 10$	0.159	-1004	$\pm 30$	0.587	-1420	$\pm 43$
0.043	-468	$\pm 14$	0.159	-1161	$\pm 35$	0.654	-1260	$\pm 38$
0.059	-607	$\pm 18$	0.275	-1472	$\pm 44$	0.739	-998	$\pm 30$
0.075	-713	$\pm 21$	0.362	-1582	$\pm 47$	0.815	-733	$\pm 22$
<b>MIPA</b>								
0.028	-399	$\pm 12$	0.185	-1969	$\pm 59$	0.532	-2302	$\pm 69$
0.043	-630	$\pm 19$	0.185	-1949	$\pm 58$	0.587	-2133	$\pm 64$
0.07	-969	$\pm 29$	0.228	-2184	$\pm 66$	0.694	-1689	$\pm 51$
0.102	-1307	$\pm 39$	0.27	-2350	$\pm 70$	0.773	-1324	$\pm 40$
0.132	-1582	$\pm 47$	0.313	-2452	$\pm 74$			
0.137	-1646	$\pm 49$	0.425	-2445	$\pm 73$			

**TABLE 6.1** – Enthalpies d'excès des systèmes {MEA+eau}, {AMP+eau}, {ABU+eau} et {MIPA+eau} à 318 K et 0.5 MPa mesurées par calorimétrie à écoulement.

$x_{\text{AMINE}}$	$H^E$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\pm\sigma H^E$	$x_{\text{AMINE}}$	$H^E$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\pm\sigma H^E$	$x_{\text{AMINE}}$	$H^E$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\pm\sigma H^E$
<b>MEA</b>								
0.018	-145	±4	0.23	-1924	±58	0.579	-2133	±64
0.022	-227	±7	0.231	-1884	±57	0.66	-1799	±54
0.043	-446	±13	0.264	-2075	±62	0.749	-1413	±42
0.056	-583	±17	0.295	-2180	±65	0.799	-1171	±35
0.082	-841	±25	0.347	-2322	±70	0.857	-822	±25
0.107	-1063	±32	0.387	-2365	±71	0.888	-680	±20
0.152	-1391	±42	0.427	-2375	±71	0.923	-469	±14
0.167	-1460	±44	0.489	-2356	±71			
0.193	-1709	±51	0.544	-2215	±66			
<b>AMP</b>								
0.157	-1148	±34	0.218	-1362	±41	0.506	-1778	±53
0.027	-287	±9	0.249	-1638	±49	0.548	-1711	±51
0.036	-394	±12	0.282	-1716	±51	0.602	-1613	±48
0.053	-561	±17	0.309	-1592	±48	0.651	-1455	±44
0.069	-690	±21	0.318	-1775	±53	0.713	-1258	±38
0.101	-915	±27	0.373	-1814	±54	0.788	-938	±28
0.13	-1103	±33	0.388	-1693	±51	0.832	-726	±22
0.157	-1255	±38	0.427	-1832	±55	0.882	-549	±16
0.183	-1384	±42	0.461	-1712	±51			
0.207	-1500	±45	0.461	-1837	±55			
<b>ABU</b>								
0.028	-238	±7	0.252	-1280	±38	0.551	-1388	±42
0.036	-323	±10	0.285	-1338	±40	0.605	-1304	±39
0.054	-429	±13	0.285	-1326	±40	0.654	-1185	±36
0.07	-531	±16	0.321	-1394	±42	0.716	-995	±30
0.102	-699	±21	0.321	-1397	±42	0.791	-763	±23
0.131	-828	±25	0.377	-1472	±44	0.835	-633	±19
0.159	-986	±30	0.431	-1476	±44	0.883	-476	±14
0.185	-1086	±33	0.465	-1472	±44			
0.209	-1161	±35	0.51	-1416	±42			
<b>MIPA</b>								
0.028	-363	±11	0.228	-2038	±61	0.532	-2211	±66
0.043	-572	±17	0.27	-2201	±66	0.587	-2033	±61
0.07	-896	±27	0.313	-2304	±69	0.694	-1622	±49
0.102	-1202	±36	0.377	-2367	±71	0.773	-1275	±38
0.137	-1476	±44	0.425	-2402	±72			
0.185	-1785	±54	0.488	-2319	±70			

**TABLE 6.2** – Enthalpies d'excès des systèmes {MEA+eau}, {AMP+eau}, {ABU+eau} et {MIPA+eau} à 333 K et 0.5 MPa mesurées par calorimétrie à écoulement.

## 6.1. Enthalpies d'excès mesurées en fonction de la température

$x_{\text{AMINE}}$	$H^E$ J · mol <sup>-1</sup>	$\pm\sigma H^E$	$x_{\text{AMINE}}$	$H^E$ J · mol <sup>-1</sup>	$\pm\sigma H^E$	$x_{\text{AMINE}}$	$H^E$ J · mol <sup>-1</sup>	$\pm\sigma H^E$
<b>MEA</b>								
0.038	-349	±10	0.23	-1672	±50	0.579	-1951	±59
0.056	-514	±15	0.272	-1877	±56	0.626	-1800	±54
0.069	-582	±17	0.332	-2079	±62	0.676	-1616	±48
0.091	-821	±25	0.374	-2165	±65	0.749	-1326	±40
0.12	-1056	±32	0.427	-2191	±66	0.817	-977	±29
0.166	-1359	±41	0.473	-2163	±65	0.888	-601	±18
0.199	-1549	±46	0.528	-2067	±62			
<b>AMP</b>								
0.027	-213	±6	0.157	-1003	±30	0.444	-1489	±45
0.053	-384	±12	0.183	-1090	±33	0.528	-1465	±44
0.053	-375	±11	0.195	-1127	±34	0.651	-1248	±37
0.085	-572	±17	0.23	-1234	±37	0.713	-1083	±32
0.13	-835	±25	0.271	-1321	±40	0.788	-825	±25
0.157	-976	±29	0.359	-1430	±43			
<b>ABU</b>								
0.022	-143	±4	0.209	-858	±26	0.551	-1103	±33
0.036	-226	±7	0.252	-958	±29	0.605	-1040	±31
0.054	-309	±9	0.285	-1019	±31	0.654	-949	±28
0.07	-378	±11	0.321	-1068	±32	0.716	-826	±25
0.102	-485	±15	0.377	-1130	±34	0.791	-630	±19
0.131	-622	±19	0.431	-1154	±35	0.835	-500	±15
0.159	-714	±21	0.465	-1152	±35			
0.185	-788	±24	0.51	-1132	±34			
<b>MIPA</b>								
0.028	-301	±22	0.228	-1724	±57	0.532	-1967	±55
0.043	-473	±9	0.27	-1887	±59	0.587	-1833	±44
0.07	-734	±38	0.313	-1967	±63	0.694	-1475	±33
0.102	-992	±14	0.377	-2050	±30	0.773	-1098	20
0.137	-1276	±46	0.425	-2087	±59			
0.185	-1538	±52	0.488	-2064	±60			

**TABLE 6.3** – Enthalpies d'excès des systèmes {MEA+eau}, {AMP+eau}, {ABU+eau} et {MIPA+eau} à 363 K et 0.5 MPa mesurées par calorimétrie à écoulement



$x_{\text{AMINE}}$	$H^E$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\pm\sigma H^E$	$x_{\text{AMINE}}$	$H^E$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\pm\sigma H^E$	$x_{\text{AMINE}}$	$H^E$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\pm\sigma H^E$
<b>MEA</b>								
0.038	-303	±9	0.23	-1454	±44	0.528	-1768	±53
0.056	-437	±13	0.272	-1597	±48	0.573	-1679	±50
0.091	-685	±21	0.332	-1730	±52	0.622	-1563	±47
0.119	-882	±26	0.374	-1825	±55	0.676	-1390	±42
0.166	-1148	±34	0.427	-1844	±55	0.749	-1125	±34
0.199	-1314	±39	0.472	-1823	±55	0.817	-827	±25
0.23	-1425	±43						
<b>AMP</b>								
0.027	-154	±5	0.183	-720	±22	0.514	-1057	±32
0.053	-284	±9	0.23	-837	±25	0.588	-986	±30
0.085	-425	±13	0.271	-907	±27	0.651	-895	±27
0.13	-579	±17	0.358	-1011	±30	0.713	-766	±23
0.157	-658	±20	0.456	-1055	±32	0.788	-558	±17
<b>ABU</b>								
0.022	-80	±10	0.209	-542	±18	0.51	-781	±17
0.054	-175	±7	0.252	-610	±19	0.551	-753	±19
0.07	-217	±9	0.285	-643	±21	0.605	-721	±23
0.102	-297	±11	0.321	-700	±23	0.654	-646	±30
0.131	-371	±12	0.377	-751	±15	0.716	-575	±25
0.159	-402	±15	0.431	-778	±2			
<b>MIPA</b>								
0.029	-249	±7	0.185	-1197	±36	0.46	-1660	±50
0.043	-360	±11	0.221	-1339	±40	0.515	-1603	±48
0.07	-563	±17	0.275	-1483	±45	0.563	-1529	±46
0.094	-727	±22	0.312	-1599	±48	0.625	-1402	±42
0.132	-952	±29	0.362	-1666	±50	0.714	-1142	±34
0.159	-1093	±33	0.405	-1684	-51			

**TABLE 6.4** – Enthalpies d'excès des systèmes {MEA+eau}, {AMP+eau}, {ABU+eau} et {MIPA+eau} à 393 K et 0.5 MPa mesurées par calorimétrie à écoulement.

## 6.1. Enthalpies d'excès mesurées en fonction de la température

et différentes fractions molaires ont été corrélées avec une équation de type Redlich-Kister, équation (3.5), de manière à pouvoir recalculer les enthalpies d'excès pour chaque fraction molaire. L'évolution en fonction de la température des enthalpies d'excès calculées pour chaque fraction molaire (de 0.0 à 1.0 par pas de 0.1) est corrélée grâce à un polynôme de degré 2, équation 6.2. Cette corrélation peut inclure les données de la littérature lorsque celles-ci sont disponibles.

$$H_x^E(T) = a_x T^2 + b_x T + c_x \quad (6.2)$$

Cet ajustement polynomial sur peu d'isothermes (entre 5 et 7) entraîne des incertitudes mais permet une détermination des capacités calorifiques d'excès à partir de la dérivée du polynôme (équation (6.3)). Ce calcul permet rapidement d'estimer l'ordre de grandeurs des capacités calorifiques d'excès, et constitue un test de cohérence.

$$C_{p,x}^E(T) = 2a_x T + b_x \quad (6.3)$$

Les incertitudes sur les capacités calorifiques d'excès calculées dépendent des erreurs sur les paramètres d'une équation, ajustés sur les enthalpies d'excès. Pour la corrélation quadratique considérée, elles sont données par l'équation (6.4). L'incertitude sur la température étant inférieure à 0.1 K, son effet sur l'incertitude de  $C_{p,x}^E$  est négligeable, puisque inférieure à 0.02 J.

$$\sigma C_{p,x}^E = \sqrt{(2 * T * \sigma a_x)^2 + (\sigma b_x)^2} \quad (6.4)$$

La figure 6.2 montre qu'une corrélation quadratique est suffisante pour corréler ce type de données ({MEA+eau} à 298 K (seules trois fractions molaires sont représentées pour des raisons de clarté)). Elle permet un lissage des points expérimentaux. Toutefois, des précautions doivent être prises concernant les zones où l'enthalpie d'excès semble linéaire en fonction de la température. En effet, dans ces zones, la corrélation quadratique peut présenter une courbure n'ayant pas de sens physique, et entraîner une mauvaise estimation des capacités calorifiques d'excès.

La figure 6.3 (a) compare les capacités calorifiques d'excès obtenues par calcul, aux capacités calorifiques mesurées expérimentalement par Chui et Li [Chiu 1999] pour le système {MEA+eau} à 313 K, 333 K et 363 K.

Les incertitudes sur les paramètres  $a_x$  et  $b_x$  de la corrélation quadratique sont importantes du fait du faible nombre d'isothermes. Ceci en-

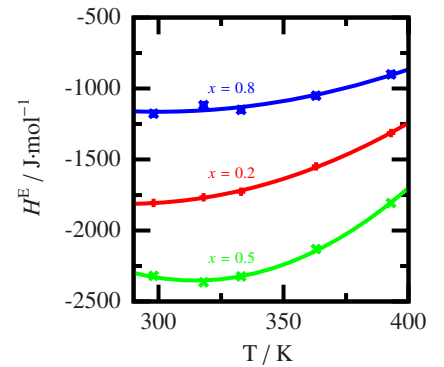


FIGURE 6.2 – Enthalpies d'excès du système {MEA+eau} en fonction de la température. Les incertitudes sont de l'ordre de grandeur du point.

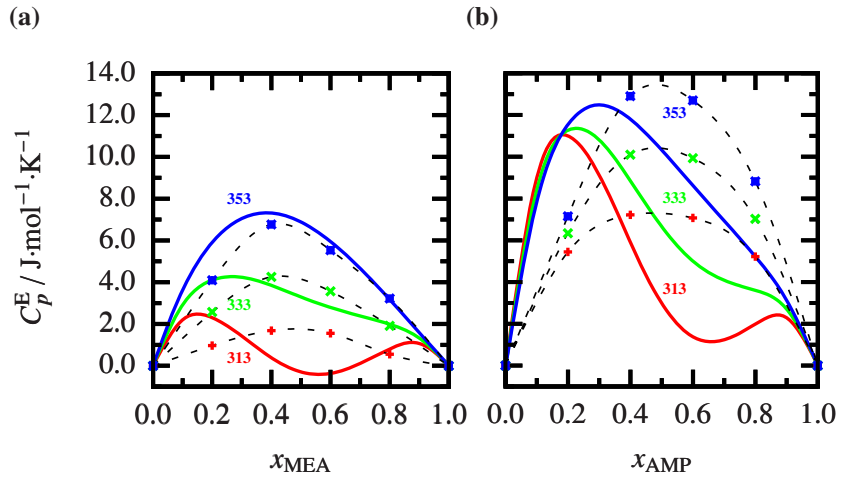
● : x = 0.2    ● : x = 0.5    ● : x = 0.8

FIGURE 6.3 – Capacités calorifiques d'excès. Les lignes pleines correspondent aux valeurs calculées. Les lignes pointillées avec des points correspondent aux données de la littérature [Chiu 1999] (spline cubique).

● : 313 K ● : 333 K ● : 353 K

(a) : {MEA+eau}

(b) : {AMP+eau}



traine des erreurs sur les capacités calorifiques d'excès comprises entre 2 et  $10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . L'analyse de la figure 6.3 (a) doit donc être menée avec précaution. L'incertitude sur les enthalpies d'excès et leur faible dépendance avec la température, aux basses températures, fait que les courbes de capacité calorifiques correspondantes sont déformées (courbe en W). Il est toutefois observable que le signe des capacités calorifiques d'excès est respecté, ainsi que l'ordre de grandeur des valeurs. Les courbes de  $C_p^E$  sont plus cohérentes à haute température du fait d'une plus grande variation de l'enthalpie d'excès en fonction de la température dans ce domaine. La cohérence entre les  $C_p^E$  expérimentales de la littérature et les enthalpies mesurées dans ce travail est donc vérifiée pour le système {MEA+eau}.

La figure 6.3 (b) montre cette même étude de cohérence pour le système {AMP+eau}. L'ordre de grandeur des capacités calorifiques d'excès estimées par le calcul est respecté. Celles-ci sont en accord avec celles mesurées par Chui et Li [Chiu 1999]. L'intégration des données d'enthalpie mesurées à 298 K par Mathonat *et al.* [Mathonat 1997a] dans la corrélation des enthalpies ne modifie pas les formes des courbes de capacité calorifique d'excès, ni l'ordre de grandeur des valeurs calculées pour des températures supérieures à 323 K. En cas d'absence des ces données dans la corrélation, la forme de la courbe de  $C_p^E$  obtenue à 313 K se rapproche de celle obtenue à 333 K. La figure 6.4 montre les corrélations des enthalpies d'excès en fonction de la température intégrant les données de Mathonat *et al.* [Mathonat 1997a]. Les erreurs estimées par la méthode de propagation des incertitudes sont, pour ce système, comprises entre 4 et  $16 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . En considérant ces incertitudes, les données de  $C_p^E$  calculées sont comparables aux données expérimentales mesurées par Chui et Li [Chiu 1999], ce

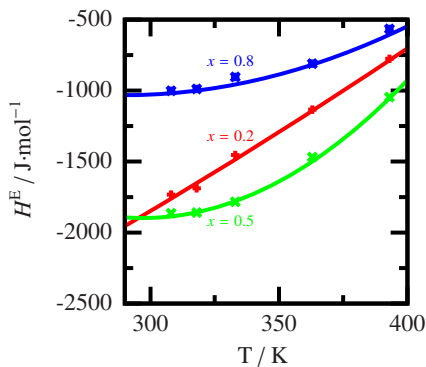


FIGURE 6.4 – Enthalpies d'excès du système {AMP+eau} en fonction de la température. Les incertitudes sont de l'ordre de grandeur du point.

● :  $x = 0.2$  ● :  $x = 0.5$  ● :  $x = 0.8$

## 6.1. Enthalpies d'excès mesurées en fonction de la température

qui valide ainsi les données enthalpiques de ce système.

Le test de cohérence est aussi effectué pour le système {MIPA+eau}. Les capacités calorifiques d'excès ont été mesurées par Mundhwa *et al.* [Mundhwa 2007b].

En considérant l'intégralité des données enthalpiques (ce travail et la littérature [Mundhwa 2007a]), une dispersion des points autour de la corrélation polynomiale est observée pour l'ensemble des fractions molaires, entre 298 et 333 K (exemple des fraction molaires 0.2, 0.5 et 0.8 : figure 6.5). Trois tests de cohérence ont donc été effectués : un à partir des données de la littérature uniquement, un à partir des mesures de ce travail uniquement, et un à partir de l'ensemble des données. La figure 6.6 montre les résultats obtenus pour les capacités calorifiques d'excès de {MIPA+eau} calculées à partir des données enthalpiques de ce travail uniquement. L'ordre de grandeur des capacités calorifiques d'excès calculées ne correspond pas aux capacités mesurées par Mundhwa *et al.* [Mundhwa 2007b], et ce particulièrement à hautes températures. A partir des enthalpies publiées par ces mêmes auteurs [Mundhwa 2007a] les capacités calorifiques d'excès n'ont pu être calculées qu'autour de 313 K. A cette température, les valeurs de  $C_p^E$  calculée à partir de leurs enthalpies, ne sont pas en accord avec celles mesurées directement par ces mêmes auteurs (en magenta sur figure 6.6). Une incohérence entre les capacités calorifiques d'excès et les enthalpies d'excès est donc observée pour l'ensemble des données à notre disposition. Les capacités calorifiques du système {MIPA+eau} seront donc mesurées dans de futurs travaux afin de vérifier les données enthalpiques de cette étude et les  $C_p^E$  de la littérature.

Concernant le système {ABU+eau}, aucune donnée de capacités calorifiques n'est disponibles dans la littérature.

Une étude approfondie des enthalpies molaires à dilution infinie a été menée afin de poursuivre la validation des données expérimentales proposées dans ce travail.

L'enthalpie molaire partielle d'un composé  $i$  s'exprime à partir de l'équation (6.5).

$$H_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (6.5)$$

A partir de la combinaison de l'équation (6.5) et de la définition de l'enthalpie d'excès  $H^E$ , équation (6.6), on obtient les équations (6.7) et (6.8) exprimant les enthalpies molaires partielles de l'eau ( $H_1$ ) et de l'alcanolamine

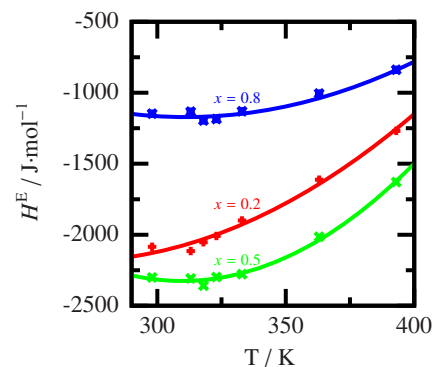


FIGURE 6.5 – Enthalpies d'excès du système {MIPA+eau} en fonction de la température. Les incertitudes sont de l'ordre de grandeur du point.

● :  $x = 0.2$    ● :  $x = 0.5$    ● :  $x = 0.8$

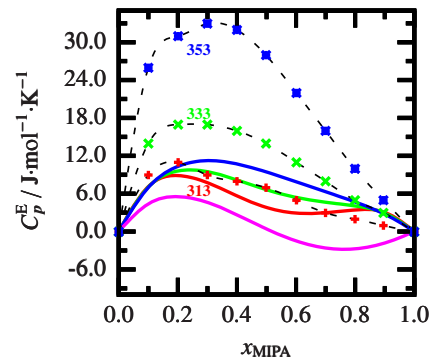


FIGURE 6.6 – Capacité calorifique d'excès du système {MIPA+eau}. Les lignes pleines correspondent aux valeurs calculées. Les lignes pointillées avec points correspondent aux données de la littérature [Mundhwa 2007b] (spline cubique).

Données calculées à partir des mesures de ce travail uniquement :

● : 313 K   ● : 333 K   ● : 353 K

Données calculées à partir des données expérimentales de Mundhwa *et al.* [Mundhwa 2007a]

● : 313 K

( $H_2$ ) avec la fraction molaire.

$$H^E = H - x_1 H_1^* - x_2 H_2^* \quad (6.6)$$

$$H_1 = H^E + H_1^* - x_2 \left( \frac{\partial H^E}{\partial x_2} \right)_{T,p} \quad (6.7)$$

$$H_2 = H^E + H_2^* + (1 - x_2) \left( \frac{\partial H^E}{\partial x_2} \right)_{T,p} \quad (6.8)$$

Les enthalpies molaires partielles peuvent être exprimées à partir d'une corrélation Redlich-Kister des enthalpies d'excès, équation (3.5). Les détails mathématiques correspondants sont décrits par Maham *et al.* [Maham 1994] ainsi que par les auteurs des références citées. A dilution infinie de l'eau dans l'alcanolamine ( $x_1 = 0$  et  $x_2 = 1$ ), l'enthalpie molaire de solution à dilution infinie s'exprime selon l'équation (6.9).

$$(H_1 - H_1^*) = \Delta H_1^\infty = \sum_{n=0} A_n (-1)^n \quad (6.9)$$

A dilution infinie de l'alcanolamine dans l'eau ( $x_2 = 0$  et  $x_1 = 1$ ), l'enthalpie molaire de solution à dilution infinie s'exprime selon l'équation (6.10)

$$(H_2 - H_2^*) = \Delta H_2^\infty = \sum_{n=0} A_n \quad (6.10)$$

Les paramètres Redlich-Kister optimisés pour décrire les enthalpies d'excès permettent donc un calcul direct des enthalpies de solution à dilution infinie.

Le tableau 6.5 reporte les différentes valeurs obtenues pour ces enthalpies de solution à dilution infinie pour les systèmes {MEA+eau}, {ABU+eau}, {AMP+eau} et {MIPA+eau} aux températures d'étude. Les valeurs calculées sont cohérentes avec les données de la littérature déterminées à d'autres températures pour les systèmes {MEA+eau} [Touhara 1982] et {AMP+eau} [Mathonat 1997a]. Pour le système {MIPA+eau}, les données recalculées à partir des mesures de Mundhwa *et al.* [Mundhwa 2007a] diffèrent de 1 à 2  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  des valeurs calculées par ce même auteur. Mundhwa *et al.* [Mundhwa 2007a] ont choisi de corréliser leur enthalpies avec entre 4 et 6 paramètres Redlich-Kister. Mathématiquement, plus le nombre de paramètres est grand, plus la reproduction de l'enthalpie d'excès est précise. Mais, l'ajout de paramètres à la régression ajoute des courbures

## 6.1. Enthalpies d'excès mesurées en fonction de la température

T K	Alcanolamine				Eau			
	$\Delta H_2^\infty$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\pm\sigma\Delta H_2^\infty$	$\Delta H_2^\infty(\text{lit.})$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\pm\sigma\Delta H_2^\infty$	$\Delta H_1^\infty$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\pm\sigma\Delta H_1^\infty$	$\Delta H_1^\infty(\text{lit.})$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\pm\sigma\Delta H_1^\infty$
<b>MEA</b>								
298			-12.7 <sup>a</sup>	±0.1			-6.1 <sup>a</sup>	±0.1
318	-11.6	±0.3			-4.8	±0.3		
333	-11.5	±0.2			-5.4	±0.2		
363	-10.0	±0.2			-4.8	±0.2		
393	-8.5	±0.1			-4.2	±0.1		
<b>ABU</b>								
303	-13.3	±0.8			-6	±0.8		
318	-10.2	±0.6			-5	±0.6		
333	-8.2	±0.1			-4.3	±0.1		
363	-5.7	±0.1			-3.4	±0.1		
393	-3.1	±0.1			-2.2	±0.3		
<b>AMP</b>								
308			-13.9 <sup>b</sup>	±0.5			-7.0 <sup>b</sup>	±0.5
318	-13.7	±0.3			-6.4	±0.3		
333	-10.7	±0.3			-4.9	±0.3		
363	-8.1	±0.2			-4.7	±0.2		
393	-5.3	±0.2			-3.1	±0.2		
<b>MIPA</b>								
298			-16.6 <sup>c</sup>	±0.2			-6.8 <sup>c</sup>	±0.2
			-18 <sup>d</sup>				-6 <sup>d</sup>	
313			-16.8 <sup>c</sup>	±0.4			-6.6 <sup>c</sup>	±0.4
			-19 <sup>d</sup>				-5 <sup>d</sup>	
318	-15.9	±0.2			-6.9	±0.2		
323			-15.7 <sup>c</sup>	±0.4			-7.1 <sup>c</sup>	±0.4
			-18 <sup>d</sup>				-7 <sup>d</sup>	
333	-14.1	±0.2			-6.1	±0.2		
363	-11.6	±0.2			-5.2	±0.2		
393	-8.9	±0.1			-3.5	±0.1		

**TABLE 6.5** – Enthalpies de solution à dilution infinie calculées par corrélation Redlich-Kister.

Valeurs recalculées à partir des données expérimentales :

<sup>a</sup>[Touhara 1982]

<sup>b</sup>[Mathonat 1997a]

<sup>c</sup>[Mundhwa 2007a].

Valeurs calculées par les auteurs :

<sup>d</sup>[Mundhwa 2007a]

aux enthalpies qui ne sont pas basées sur des phénomènes physiques mais sur des conséquences d'incertitudes expérimentales. Dans ce travail, seuls 3 paramètres ont été utilisés pour corrélérer les enthalpies d'excès, favorisant ainsi le *lissage* des mesures. Ceci explique les différences observées sur le calcul des enthalpies de solution à dilution infinie.

Une autre approche pour calculer ces enthalpies de solution à dilution infinie fait intervenir les enthalpies molaires apparentes. Ces calculs sont décrits par Maham *et al.* [Maham 1994]. Perron *et al.* [Perron 1992] procèdent à un calcul similaire à partir d'une extrapolation linéaire de l'enthalpie d'excès divisée par le produit  $x_1 x_2$ , équation (6.11).

$$(H_2 - H_2^*) = \Delta H_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{H^E}{x_1 x_2} \quad (6.11)$$

Cette méthode ne fait pas intervenir de corrélation, et permet de déterminer les enthalpies de solution à dilution infinie directement à partir des données d'enthalpie. Il est choisi de ne considérer ici que les fractions molaires inférieures à 0.2 pour le calcul. Il est difficile de calculer, avec précision, à partir de cette procédure, les enthalpies de solution à dilution infinie de l'eau, car la méthode expérimentale de calorimétrie à écoulement ne permet pas de mesurer les chaleurs de mélange pour des fortes concentrations d'amines (supérieur à 0.8). La méthode utilisant la corrélation Redlich-Kister est donc préférée dans le cas de la dilution infinie de l'eau dans l'amine.

Le tableau 6.6 montre les résultats obtenus avec cette deuxième méthode de calcul. L'incertitude sur la valeur calculée est estimée à partir de l'incertitude sur l'ordonnée à l'origine de la corrélation linéaire de la fonction  $H^E/x_1 x_2$ . Celle-ci est plus faible que celle obtenue par la méthode des corrélations Redlich-Kister. Les valeurs obtenues diffèrent légèrement de celles calculées à partir des corrélations Redlich-Kister, présentant un écart avec celles-ci n'excédant pas  $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (sauf pour {ABU+eau}). Les données recalculées à partir des mesures calorimétriques de Mundhwa *et al.* [Mundhwa 2007a] correspondent à celles publiées par ces auteurs, aux incertitudes près. La figure 6.7 représente visuellement l'évolution de  $H^E/x_1 x_2$  dans le domaine proche de la dilution infinie. Ce type de graphique a aussi été utilisé pour valider visuellement les points expérimentaux mesurés à faible concentration en amine. Certaines valeurs trop éloignées de la corrélation n'ont pas été prises en compte dans le calcul des enthalpies à dilution infinie. Elles sont toutefois représentées sur les graphiques par un

## 6.1. Enthalpies d'excès mesurées en fonction de la température

Alcanolamine				
T	$\Delta H_2^\infty$	$\pm\sigma\Delta H_2^\infty$	$\Delta H_2^\infty$ (lit.)	$\pm\sigma\Delta H_2^\infty$
K	kJ · mol <sup>-1</sup>		kJ · mol <sup>-1</sup>	
<b>MEA</b>				
298			-13 <sup>a</sup>	±0.3
318	-11.2	±0.1		
333	-10.9	±0.2		
363	-9.4	±0.2		
393	-8.3	±0.05		
<b>ABU</b>				
303	-15.9	±0.3		
318	-12.5	±0.2		
333	-9.2	±0.2		
363	-6.6	±0.1		
393	-3.7	±0.1		
<b>AMP</b>				
308			-15 <sup>b</sup>	±0.6
318	-14.8	±0.2		
333	-11.7	±0.2		
363	-7.8	±0.1		
393	-6.0	±0.02		
<b>MIPA</b>				
298			-17.6 <sup>c</sup>	±0.2
313			-19.4 <sup>c</sup>	±0.6
318	-15.6	±0.2		
323			-16.7 <sup>c</sup>	±0.3
333	-14.2	±0.2		
363	-11.6	±0.2		
393	-9	±0.03		

**TABLE 6.6** – Enthalpies de solution à dilution infinie calculées par corrélation de la fonction  $H^E/x_1x_2$ .

Valeurs recalculées à partir des données expérimentales :

<sup>a</sup>[Touhara 1982]

<sup>b</sup>[Mathonat 1997a]

<sup>c</sup>[Mundhwa 2007a].



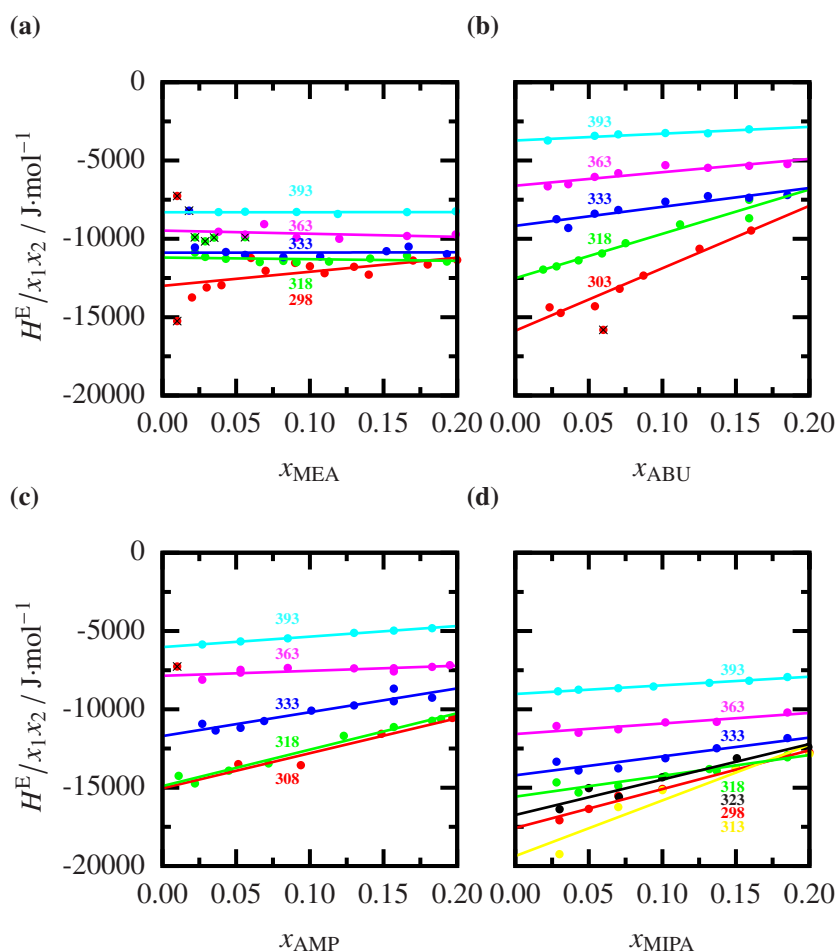


FIGURE 6.7 – Corrélation de la fonction  $H^E/x_1x_2$  en fonction de la fraction molaire en amine ( $x_2$ ) pour des fractions molaires inférieures à 0.2. Les données non prises en considération dans les corrélations sont représentées avec un point barré.

- : 318 K ● : 333 K
- : 363 K ● : 393 K
- (a) système {MEA+eau}
- : 298 K [Touhara 1982]
- (b) système {ABU+eau}
- : 303 K
- (c) système {AMP+eau}
- : 308 K [Mathonat 1997a]
- (d) système {MIPA+eau}
- : 298 K [Mundhwa 2007a]
- : 313 K [Mundhwa 2007a]
- : 323 K [Mundhwa 2007a]

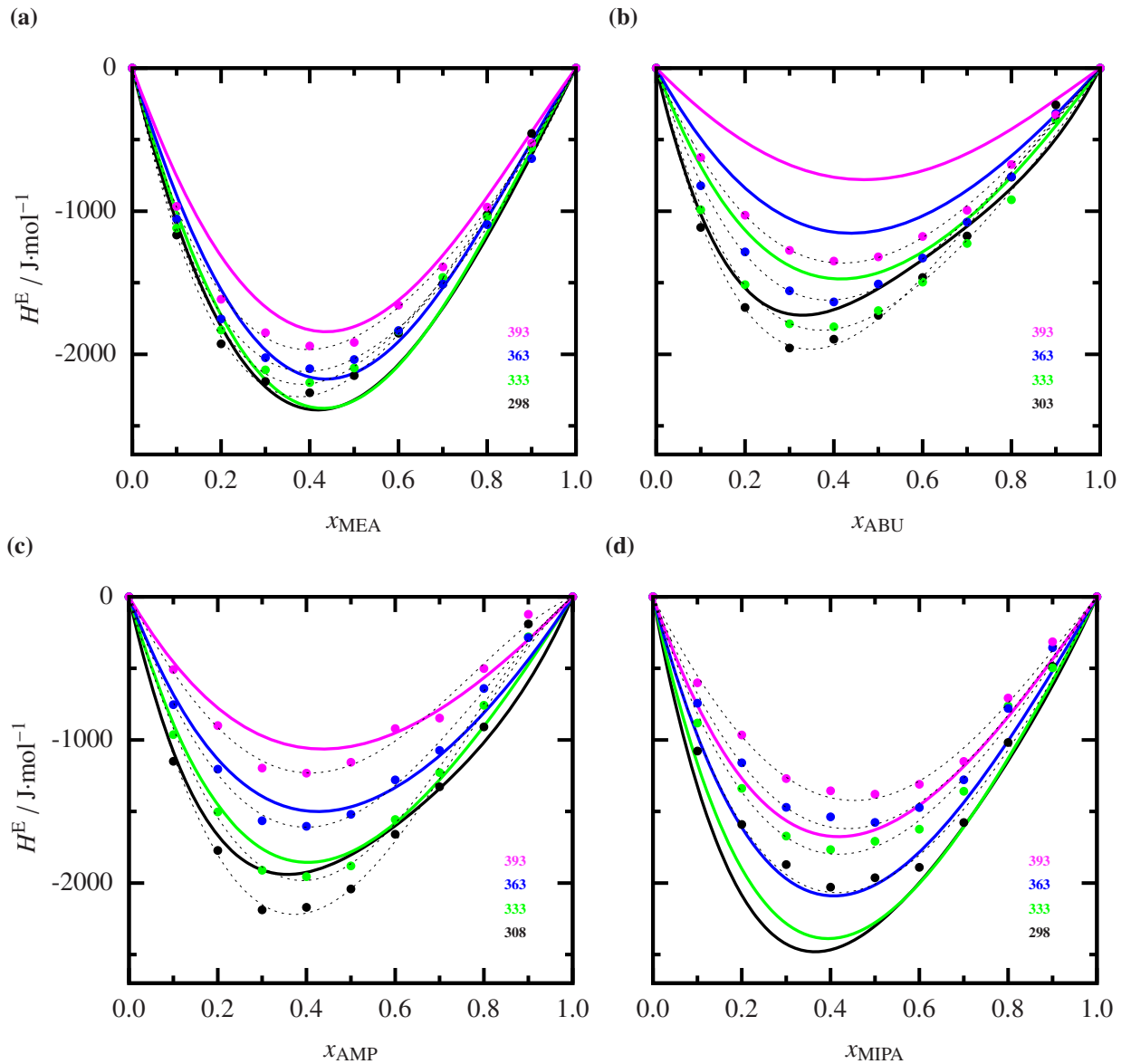
point barré.

La validation des données d'enthalpie d'excès mesurées dans ce travail a donc été effectuée par le calcul des capacités calorifiques d'excès et des enthalpies de solution à dilution infinie. La comparaison entre les grandeurs calculées et les données de la littérature valide les données expérimentales d'enthalpie mesurées dans cette étude. La méthode de calorimétrie à écoulement est donc adaptée à la mesure des enthalpies d'excès en fonction de la température.

## 6.2 Évolution des enthalpies d'excès prédites par simulation

A partir du champ de force proposé dans ce travail, il est possible de simuler les quatre systèmes étudiés précédemment. Ainsi, il est envisagé d'expliquer l'évolution en température de l'enthalpie d'excès de ces mélanges.

## 6.2. Évolution des enthalpies d'excès prédites par simulation



**FIGURE 6.8** – Comparaisons des enthalpies d'excès simulées et des enthalpies d'excès expérimentales en fonction de la température.

Lignes continues : corrélations des données expérimentales.

Points et lignes pointillés : points et corrélations des données simulées.

● : 333 K ● : 363 K ● : 393 K

(a) système {MEA+eau} ● : 298 K [Touhara 1982]

(b) système {ABU+eau} ● : 303 K

(c) système {AMP+eau}

● : 308 K [Mathonat 1997a]

(d) système {MIPA+eau}

● : 298 K [Mundhwa 2007a]

La figure 6.8 compare les enthalpies d'excès expérimentales et simulées en fonction de la température. Pour le mélange {MEA+eau}, l'évolution en température des enthalpies d'excès simulées est cohérente avec celle des enthalpies d'excès expérimentales (écart au minimum d'enthalpie inférieur à  $200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Même si les valeurs sont sous-estimées à haute température, le champ de force permet une bonne représentation de ce système sur la gamme de températures étudiée.

La variation des enthalpies simulées en fonction de la température de {ABU+eau} est plus importante que celle du système {MEA+eau}, ce qui est en accord avec les données expérimentales. Toutefois, sur la gamme de température étudiée, les enthalpies simulées du système {ABU+eau} sont sous-estimées avec un écart au minimum d'enthalpie plus important, de 200 à  $600 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le rapprochement de l'abscisse du minimum d'énergie de l'équimolarité est, lui, bien décrit.

Pour le système {AMP+eau}, l'accord entre les valeurs simulées et expérimentales est bon sur toute la gamme de température. Le champ de force décrit les enthalpies d'excès de ce système avec un écart moyen au minimum d'enthalpie de  $150 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Pour le mélange {MIPA+eau}, particulièrement à faible température, l'écart entre les enthalpies simulées et les données expérimentales est plus important (de l'ordre de  $400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  au minimum d'enthalpie). L'évolution en fonction de la température est en revanche bien décrite.

### 6.3 Liaisons hydrogène intramoléculaires

Pour essayer de comprendre l'évolution en température de ces systèmes, il est possible d'examiner les liaisons intramoléculaires de type O-H...N. C'est en effet le paramètre qui a permis de différencier les comportements enthalpiques des différents mélanges étudiés. La figure 6.9 montre le nombre de liaisons O-H...N par molécule d'amine en fonction de la fraction molaire et de la température pour les systèmes {MEA+eau} et {ABU+eau}. Comme attendu, le nombre de liaisons hydrogène de type O-H...N diminue avec l'augmentation de température. Pour les molécules MEA et ABU, l'ouverture de cette liaison intramoléculaire (pentes sur le graphique) est la même quelle que soit la température du mélange. Ceci montre que la diminution des enthalpies d'excès en fonction de la température ne peut pas être attribuée à ce phénomène.

## 6.4. Décomposition par type d'interaction

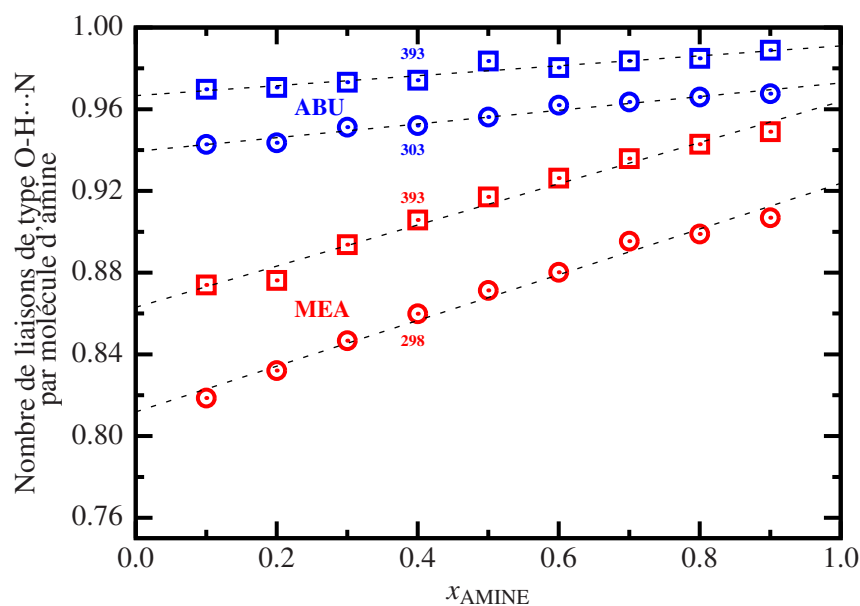


FIGURE 6.9 – Nombre de liaisons hydrogène intramoléculaires de type O-H...N par molécule d'amine en fonction de la fraction molaire et de la température. Les lignes pointillées sont des corrélations linéaires.

● : {MEA+eau}    ● : {ABU+eau}  
□ : 298 ou 303 K    ○ : 393 K

## 6.4 Décomposition par type d'interaction

La décomposition des enthalpies d'excès a montré que les interactions *eau-amine* n'étaient pas les interactions majeures, responsables de la différenciation des systèmes étudiés. Cette étude a permis de démontrer un *effet hydrophobe* impliquant les interactions *eau-eau*. L'objectif est maintenant d'observer l'évolution en température de ces différentes contributions. Les décompositions données dans la figure 5.23 sont déterminées pour chaque température dans le système {MEA+eau}. Afin de réduire la quantité d'informations et ainsi observer l'effet de température plus facilement, l'étude ne porte que sur la fraction molaire du minimum d'énergie ( $x = 0.4$ ). La figure 6.10 montre les valeurs des différentes contributions à l'enthalpie d'excès en fonction de la température pour cette fraction molaire. Le même effet est visible pour toutes les compositions et il en est de même pour les autres mélanges. Pour les trois types d'interaction, *amine-amine*, *eau-eau* et *eau-amine*, l'évolution en température est linéaire. Les interactions défavorables au mélange (*amine-amine* et *eau-eau*) diminuent légèrement avec la température. Les interactions favorables (*eau-amine*) présentent un comportement identique, mais plus marqué. Le rôle de la température est donc bien observé, le système semble se déstructurer avec l'augmentation de celle-ci. La diminution de l'enthalpie d'excès en fonction de la température provient majoritairement de la diminution des interactions de type *eau-amine*, qui compensent la diminution des interactions *amine-amine*,

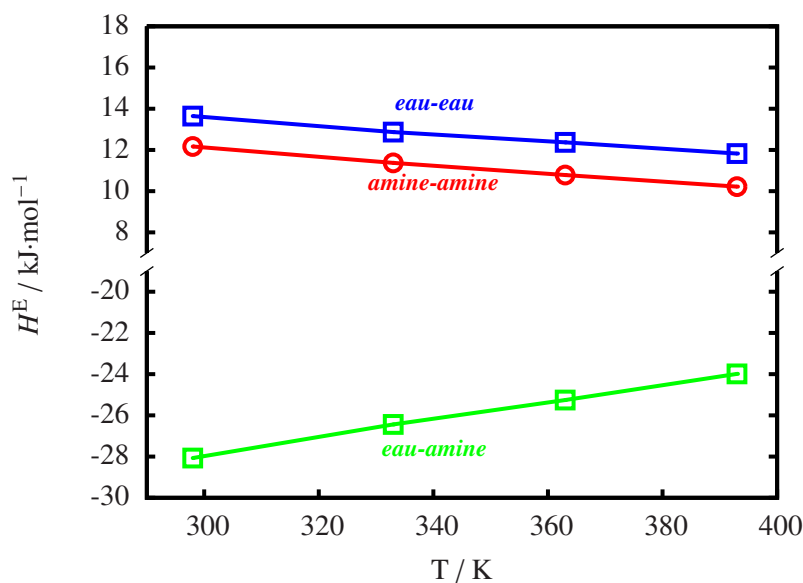


FIGURE 6.10 – Évolution des contributions énergétiques en fonction de la température pour la fraction molaire du minimum d'enthalpie d'excès ( $x = 0.4$ ).

● : amine-amine  
 ● : eau-eau  
 ● : eau-amine

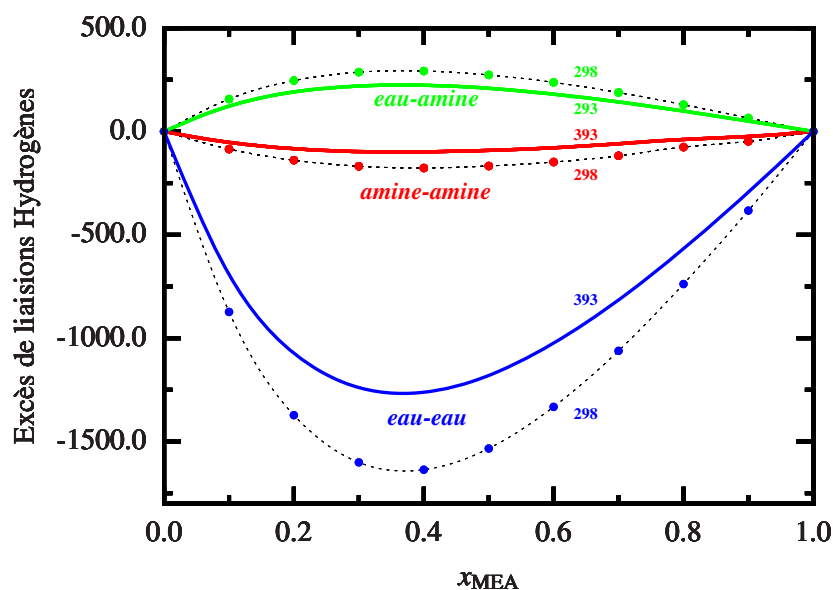
eau-eau

## 6.5 Liaisons hydrogène dans les mélanges en fonction de la température

Afin de mieux comprendre les résultats de la décomposition des interactions et de l'effet de la température, une étude des liaisons hydrogène est effectuée à partir de la notion de *liaisons hydrogène d'excès*, dans le mélange {MEA+eau}. La figure 6.11 montre les excès de liaisons hydrogène pour différents types de liaisons, représentatifs des interactions *amine-amine* ( $\text{N-H}\cdots\text{O}$ ), *eau-eau* ( $\text{O}_w\text{-H}_w\cdots\text{O}_w$ ) et *eau-amine* ( $\text{O}_w\text{-H}_w\cdots\text{O}$ ), à deux températures, 298 K (lignes pointillées), et 393 K (lignes pleines).

L'excès de liaisons hydrogène correspondant aux interactions *eau-amine* est positif. Cela indique que leur nombre dans le mélange est supérieur à celui estimé dans les corps purs à la même température. En augmentant la température, l'excès de liaisons hydrogène correspondant aux interactions *eau-amine* diminue. L'agitation thermique rend donc moins favorables les interactions de ce type, comme observé sur la figure 6.10. L'excès de liaisons hydrogène *eau-eau* et *amine-amine* est négatif. Cela indique que leur nombre dans le mélange est inférieur à celui dans les corps purs à la même température. Lors de l'augmentation de température, le nombre de liaisons hydrogène d'un même type diminue, que ce soit dans les corps purs ou dans le mélange. En augmentant la température, l'excès

## 6.5. Liaisons hydrogène dans les mélanges en fonction de la température



**FIGURE 6.11** – Évolution de l'excès de liaisons hydrogène intermoléculaires dans le système {MEA+eau} en fonction du type de liaison, de la température et de la fraction molaire  $x_{MEA}$ . Les lignes pointillées avec points correspondent aux valeurs à 298 K et les lignes continues aux valeurs à 393 K.

- : *amine-amine* (N-H...O)
- : *eau-eau* (O<sub>w</sub>-H<sub>w</sub>...O<sub>w</sub>)
- : *eau-amine* (O<sub>w</sub>-H<sub>w</sub>...O)

de liaisons hydrogènes se rapproche de zéro, favorisant ainsi les interactions *eau-eau* et *amine-amine* dans le mélange par rapport à celles observées dans les corps purs. Cette remarque est en accord avec les diminutions des contributions défavorables de ces types d'interaction, décrites dans la figure 6.10. Le mélange tend donc vers l'idéalité lorsque la température augmente. Ce phénomène est connu et largement décrit, mais du point de vue de la structure moléculaire, le fait que le nombre de liaisons hydrogène entre des composés de même nature augmente dans un mélange, comparé à celui des corps purs, est une découverte importante. L'évolution des enthalpies d'excès de ces systèmes en fonction de la température provient donc d'une compétition entre la rupture des liaisons hydrogène impliquant des molécules différentes (*eau-amine*) et la création de liaisons hydrogènes impliquant des molécules de même type (*eau-eau* et *amine-amine*). Ce point pourrait lui aussi constituer un élément essentiel permettant de comprendre la *non-efficacité* de la description des interactions dans ces systèmes, par des modèles de contribution de groupes.



*L'amitié*

*C'est le plus pur des sentiments humains*

友情

---

## Conclusion

---

## CHAPITRE 7

Ce travail avait pour premier objectif d'explorer les capacités prédictives de la simulation moléculaire dans le cadre de l'étude de mélanges binaires {alcanolamine+eau}. Dans un second temps, il avait pour but de mettre en lumière des relations *structure-interactions-propriétés*, afin d'apporter les informations nécessaires à une paramétrisation plus rationnelle des modèles thermodynamiques. Les études expérimentales disponibles dans la littérature sur les grandeurs de mélange présentent un comportement particulier, difficile à comprendre à partir de considérations simples basées sur la structure moléculaire (groupes fonctionnels, nombre de substituants, *etc.*). Dans ce travail, la combinaison de méthodes expérimentales et théoriques a permis une réelle avancée dans la compréhension de ces systèmes complexes, en associant l'analyse des structures moléculaires avec l'étude des propriétés énergétiques.

Les différents modèles d'interactions moléculaires disponibles dans la littérature ne permettaient pas une description complète de l'ensemble des mélanges binaires {alcanolamine+eau}. Les spécificités des molécules étu-



diées dans ce travail, en termes de structure et d'interactions n'étaient pas bien décrites par les champs de force proposés. Les éléments permettant la différenciation des alcanolamines, pourtant indispensables à l'optimisation des modèles thermodynamiques, n'étaient pas, ou peu, représentés.

Dans un premier temps, ce travail a permis de proposer une méthodologie robuste pour déterminer les charges partielles d'un champ de force permettant de décrire la famille des alcanolamines primaires, basées sur le squelette N-C-C-O. L'optimisation de deux paramètres empiriques – un facteur d'échelle et un paramètre Lennard-Jones – sur deux amines simples de cette famille, a permis de calculer les paramètres de champ de force de cinq autres amines, plus complexes. Le champ de force proposé est capable de prédire efficacement les propriétés structurales et énergétiques de ces sept alcanolamines. Les densités ont été prédites de la température ambiante jusqu'à 350 K avec une incertitude de 1.5% et les enthalpies de vaporisation ont été prédites avec une incertitude moyenne de  $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La bonne prévision des grandeurs thermodynamiques des alcanolamines primaires permet de valider la méthode utilisée pour paramétrer le champ de force, et démontre la capacité de la simulation moléculaire à reproduire le comportement de systèmes complexes. A travers la stratégie proposée, l'objectif prépondérant de transférabilité, visant à prédire les propriétés thermodynamiques de molécules différentes, est atteint. L'analyse des décompositions énergétiques, à partir de la simulation des liquides purs, ne permet pas de mettre en avant un lien direct entre la structure des amines et les enthalpies de vaporisation. Dans l'étude de ce type de composés, un effet des liaisons hydrogène intermoléculaires est souvent mis en avant. Les résultats de ce travail sur les corps purs ne montrent pas de relation directe entre l'enthalpie de vaporisation et le nombre de liaisons hydrogène dans les systèmes purs. Les propriétés thermodynamiques des alcanolamines dépendent de plusieurs facteurs (liaisons hydrogène, intra- et intermoléculaires, interactions entre groupes hydrophobes, *etc.*), et ceci de manière complexe.

Dans un second temps, le champ de force proposé a été utilisé pour étudier les mélanges binaires {alcanolamine+eau}. L'utilisation directe des paramètres du champ de force des composés purs n'a pas permis de prédire de manière quantitative l'enthalpie d'excès de ces systèmes. Une optimisation des interactions *eau-alcanolamine* a été effectuée par l'ajout d'un site de Lennard-Jones spécifique sur l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle de l'alcanolamine. La paramétrisation a été effectuée par corrélation des

---

enthalpies d'excès de deux systèmes : {MEA+eau} et {ABU+eau}. La description de ce nouveau type d'interaction a permis la prédiction des enthalpies d'excès de deux autres mélanges, avec une réelle différenciation des systèmes. L'étude de la structure des mélanges {alcanolamine+eau} a permis de mieux comprendre la solvatation des alcanolamines en reliant les enthalpies d'excès à des modifications structurales de ces molécules. Ce travail a montré que la dilution d'alcanolamines dans l'eau avait pour effet une *ouverture* de la liaison hydrogène intramoléculaire de type O-H...N de l'amine. Ce phénomène s'avère être la clé de la différenciation du comportement thermodynamique des systèmes {alcanolamine+eau}. Il constitue la première relation *structure-propriété* expliquant les différences de comportement, du point de vue enthalpique, de ces mélanges. Aussi, la décomposition énergétique des enthalpies d'excès simulées à mis en avant un *effet hydrophobe* pouvant être lié aux différences d'enthalpies d'excès observées entre différentes alcanolamines. Cette différenciation ne semble donc pas uniquement causée par la modification des interactions *eau-amine* et *amine-amine*, mais pourrait être en grande partie liée aux interactions *eau-eau* et aux réorganisations structurales des molécules d'eau autour de l'amine.

Une campagne expérimentale a été menée afin de compléter les données disponibles dans la littérature concernant les enthalpies d'excès en fonction de la température de quatre mélanges : {MEA+eau}, {AMP+eau}, {ABU+eau} et {MIPA+eau}. Les valeurs obtenues dans ce travail sont en accord avec les valeurs obtenues par d'autres auteurs. Un test de cohérence des données mesurées a été effectué en calculant des capacités calorifiques d'excès et des enthalpies à dilution infinie, et en comparant ces grandeurs aux données disponibles dans la littérature. Il apparaît que certaines données publiées pourraient être remises en cause, aux vues de certaines incohérences relevées. Les quatre mélanges précédemment cités ont aussi fait l'objet d'une étude par simulation. L'effet de la température sur les enthalpies d'excès est qualitativement bien reproduit pour l'ensemble des systèmes. Un accord quantitatif est observé pour {MEA+eau} et {AMP+eau}. Le phénomène d'*ouverture* de la liaison hydrogène intramoléculaire de type O-H...N est indépendant de la température, et ne semble pas à l'origine de l'effet de celle-ci. Les décompositions énergétiques démontrent le rôle des interactions *amine-eau* dans les évolutions en température des enthalpies d'excès.

Ce travail a permis d'acquérir une nouvelle vision sur les interac-

tions moléculaires responsables de la spécificité des propriétés thermodynamiques des mélanges {alcanolamine+eau}. Ces avancées en termes de connaissances et de compréhension permettent d'entrevoir de nouvelles possibilités dans le développement de modèles thermodynamiques. Un objectif serait d'intégrer les résultats obtenus par simulation dans la construction de modèles de contribution de groupes, de manière à reproduire les phénomènes précédemment décrits, responsables de la différenciation des systèmes et de l'effet de température.

Des travaux doivent encore être menés dans plusieurs directions. La méthode de paramétrisation du champ de force doit être appliquée à d'autres alcanolamines, comme des amines secondaires et tertiaires. Les paramètres empiriques déterminés à partir des alcanolamines primaires devront dans un premier temps être testés, puis optimisés si besoin. Des mesures expérimentales intégrant assurément des méthodes spectroscopiques pourront être menées dans le but de vérifier la relation *structure-propriété* proposée dans ce travail. Pour d'autres familles d'amines, comme des alcanolamines secondaires ou tertiaires, il pourrait être intéressant de se baser sur cette relation *structure-propriété* pour paramétrer le champ de force. Dans ce cas, l'optimisation des paramètres du champ de force pourrait se faire à partir de données structurales obtenues par spectroscopie, dans le but de prédire des propriétés thermodynamiques. Une stratégie inverse serait alors adoptée en cherchant à décrire le phénomène d'ouverture de liaisons, pour ensuite prédire des enthalpies d'excès. Plus généralement, il peut être envisagé de simuler des systèmes faisant intervenir des amines plus complexes (ramifiées, substituants aromatiques, *etc.*) en se basant sur la méthode ou directement sur les paramètres de champs de force, si ces dernières intègrent des groupements alcool. Ce travail a permis de montrer que l'utilisation de champ de force tenant compte du phénomène de polarisation de manière implicite, était suffisante pour la prédiction des grandeurs thermodynamiques des phases condensées. Toutefois, il pourrait être intéressant de paramétrer un champs de force *polarisable* dans le but de décrire d'autre grandeurs, telle que des constantes diélectriques.

La description des solutions {alcanolamine+eau+CO<sub>2</sub>} restant au coeur de la problématique, la simulation moléculaire de tels systèmes est maintenant envisageable à partir du champ de force développé dans ce travail. La difficulté en simulation moléculaire reste la prise en compte des réactions chimiques impliquées dans l'absorption du CO<sub>2</sub> par les solutions aqueuses d'amine. Une solution simple permettant dans un premier temps

---

de décrire la structure des solutions chargées en gaz serait de simuler ces mélanges en se basant sur une spéciation déterminée par ailleurs. Pour simuler ce type de mélange sans fixer de manière arbitraire la spéciation du système, il faudrait mettre en oeuvre des simulations dites réactionnelles. Il existe des champs de force réactionnels qui pourraient être paramétrés pour ces systèmes chimiques (Reaxff [van Duin 2013] par exemple). Aussi, des méthodes de Monte Carlo ont d'ores déjà été mises au point [Heath Turner 2008] et permettent de prendre en considération des réactions chimiques au cours de la simulation. Une première approche utilisant ces techniques pourrait être la simulation de sous-systèmes tel que le mélange {CO<sub>2</sub>+eau}. Elle pourraient être ensuite mises en oeuvre pour les systèmes d'intérêt pour le captage du CO<sub>2</sub> en se basant sur le champ de force proposé dans ce travail.



---

# Bibliographie

---

[Alejandre 2000]

J. ALEJANDRE, J. RIVERA, M. MORA ET V. DE LA GARZA.  
*Force field of monoethanolamine.*  
The Journal of Physical Chemistry B, vol. 104, no. 6, pages 1332–1337.

[Allen 1989]

M. P. ALLEN ET D. J. TILDESLEY.  
*Computer Simulation of Liquids.*  
Oxford science.

[Álvarez 2013]

E. ÁLVAREZ, F. CERDEIRA, D. GÓMEZ-DÍAZ ET J. M. NAVAZA.  
*Density, Speed of Sound, Isentropic Compressibility, and Excess Volume of Binary Mixtures of 1-Amino-2-propanol or 3-Amino-1-propanol with 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Diethanolamine, or Triethanolamine from (293.15 to 323.15) K.*  
Journal Of Chemical And Engineering Data, vol. 55, no. 7, pages 2567–2575.

[Arcis 2008]

H. ARCIS.  
*Etude thermodynamique de la dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d'alcanolamines.*  
Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal.

[Arcis 2009]

H. ARCIS, L. RODIER, K. BALLERAT-BUSSEROLLES ET J.-Y. COXAM.  
*Modeling of (vapor plus liquid) equilibrium and enthalpy of solution of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) in aqueous methyldiethanolamine (MDEA) solutions.*  
Journal Of Chemical Thermodynamics, vol. 41, no. 6, pages 783–789.

[Avlund 2011]

A. S. AVLUND, D. K. ERIKSEN, G. M. KONTAGEORGIS ET M. L. MICHELSEN.  
*Application of association models to mixtures containing alkanolamines.*  
Fluid Phase Equilibria, vol. 306, no. 1, pages 31–37.

[Ballerat-Busserolles 1995]

K. BALLERAT-BUSSEROLLES.  
*Des interactions hydrophobes aux interactions spécifiques avec formation de gels - Rôle des solutés (petites molécules et polymères hydrosolubles) en milieu micellaire anionique ou cationique - Propriétés thermodynamiques et de transport.*  
Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal.

[Boutard 2005]

Y. BOUTARD, P. UNGERER, J. M. TEULER, M. G. AHUNBAY, S. F. SABATER, J. PÉREZ-PELLITERO, A. D. MACKIE ET E. BOURASSEAU.

*Extension of the anisotropic united atoms intermolecular potential to amines, amides and alkanols : Application to the problems of the 2004 Fluid Simulation Challenge.*

Fluid Phase Equilibria, vol. 236, no. 1–2, pages 25–41.

[Bremecker 1991]

K. D. BREMECKER, J. L. NATONSKI ET A. C. EACHUS.

*The role of primary alkanolamines in cosmetic formulation.*

International Journal of Cosmetic Science, vol. 13, no. 5, pages 235–247.

[Button 1996]

J. BUTTON, K. GUBBINS, H. TANAKA ET K. NAKANISHI.

*Molecular dynamics simulation of hydrogen bonding in monoethanolamine.*

Fluid Phase Equilibria, vol. 116, no. 1-2, pages 320–325.

[Chan 2002]

C. CHAN, Y. MAHAM, A. E. MATHER ET C. MATHONAT.

*Densities and volumetric properties of the aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol, n-butyl-diethanolamine and n-propylethanolamine at temperatures from 298.15 to 353.15 K.*

Fluid Phase Equilibria, vol. 198, no. 2, pages 239–250.

[Chang 1997]

Y. CHANG, T. SU, T. LI ET I. CHAO.

*Intramolecular hydrogen bonding, gauche interactions, and thermodynamic functions of 1,2-ethanediamine, 1,2-ethanediol, and 2-aminoethanol : A global conformational analysis.*

The Journal of Physical Chemistry A, vol. 101, no. 34, pages 6107–6117.

[Chapman 1989]

W. G. CHAPMAN, K. E. GUBBINS, G. JACKSON ET M. RADOSZ.

*SAFT : Equation-of-state solution model for associating fluids.*

16th Symposium on Thermophysical Properties Proceedings of the Sixteenth Symposium on Thermophysical Properties held jointly with Nineteenth International Conference on Chemical Thermodynamics and Sixty-First Calorimetry Conference, vol. 52, no. 0, pages 31–38.

[Chiu 1999]

L.-F. CHIU ET M.-H. LI.

*Heat Capacity of Alkanolamine Aqueous Solutions.*

Journal Of Chemical And Engineering Data, vol. 44, no. 6, pages 1396–1401.

[Cornell 2013]

W. D. CORNELL, P. CIEPLAK, C. I. BAYLY, I. R. GOULD, K. M. MERZ JR, D. M. FERGUSON, D. C. SPELLMEYER, T. FOX, J. W. CALDWELL ET P. A. KOLLMAN.

*A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules.*

Journal of the American Chemical Society, vol. 117, no. 19, pages 5179–5197.

[da Silva 2003]

E. F. DA SILVA ET H. F. SVENDSEN.

*Prediction of the pKa Values of Amines Using ab Initio Methods and Free-Energy Perturbations.*

Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 42, no. 19, pages 4414–4421.

[da Silva 2004]

E. F. DA SILVA.

*Use of free energy simulations to predict infinite dilution activity coefficients.*

Fluid Phase Equilibria, vol. 221, no. 1-2, pages 15–24.

[da Silva 2005]

E. F. DA SILVA.

*Comparison of quantum mechanical and experimental gas-phase basicities of amines and alcohols.*

The Journal of Physical Chemistry A, vol. 109, no. 8, pages 1603–1607.

[da Silva 2007]

E. F. DA SILVA, T. KUZNETSOVA, B. KVAMME ET K. M. MERZ JR.

*Molecular dynamics study of ethanolamine as a pure liquid and in aqueous solution.*

The Journal of Physical Chemistry B, vol. 111, no. 14, pages 3695–3703.

[Dai 2010]

J. DAI, X. LI, L. ZHAO ET H. SUN.

*Enthalpies of mixing predicted using molecular dynamics simulations and OPLS force field.*

Fluid Phase Equilibria, vol. 289, no. 2, pages 156–165.

[Digullio 1992]

R. M. DIGULLIO, R. LEE, S. SCHAEFFER, L. L. BRASHER ET A. S. TEJA.

*Densities and Viscosities of the Ethanolamines.*

Journal Of Chemical And Engineering Data, vol. 37, no. 2, pages 239–242.

[Edwards 1978]

T. J. EDWARDS, G. MAURER, J. NEWMAN ET J. M. PRAUSNITZ.

*Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes.*

AIChE Journal, vol. 24, no. 6, pages 966–976.



[Fang 2003]

L. FANG, S. NUMAJIRI, D. KOBAYASHI ET Y. MORIMOTO.  
*The use of complexation with alkanolamines to facilitate skin permeation of mefenamic acid.*  
International journal of pharmaceutics, vol. 262, no. 1-2, pages 13–22.

[Faramarzi 2010]

L. FARAMARZI, G. M. KONTOGEOORGIS, M. L. MICHELSEN, K. THOMSEN ET E. H. STENBY.  
*Absorber Model for CO<sub>2</sub> Capture by Monoethanolamine.*  
Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 49, no. 8, pages 3751–3759.

[Frisch 2009]

M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. CARICATO, X. LI, H. P. HRATCHIAN, A. F. IZMAYLOV, J. BLOINO, G. ZHENG, J. L. SONNENBERG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, J. A. MONTGOMERY JR, J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N. STAROVEROV, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, N. REGA, J. M. MILLAM, M. KLENE, J. E. KNOX, J. B. CROSS, V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERTS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, V. G. ZAKRZEWSKI, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, Ö. FARKAS, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, J. CIOSLOWSKI ET D. J. FOX.  
*Gaussian 09 (Revision A02)* .  
Gaussian Inc. Wallingford CT.

[Ge 2011]

X. GE, A. S. WEXLER ET S. L. CLEGG.  
*Atmospheric amines – Part I. A review.*  
Atmospheric Environment, vol. 45, no. 3, pages 524–546.

[Gmehling 1993]

J. GMEHLING, J. D. LI ET M. SCHILLER.  
*A Modified Unifac Model .2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties.*  
Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 32, no. 1, pages 178–193.

[Gubskaya 2004a]

A. GUBSKAYA ET P. KUSALIK.  
*Molecular dynamics simulation study of ethylene glycol, ethylenediamine, and 2-aminoethanol. 1. The local structure in pure liquids.*  
The Journal of Physical Chemistry A, vol. 108, no. 35, pages 7151–7164.

[Gubskaya 2004b]

A. GUBSKAYA ET P. KUSALIK.

*Molecular dynamics simulation study of ethylene glycol, ethylenediamine, and 2-aminoethanol. 2. Structure in aqueous solutions.*

The Journal of Physical Chemistry A, vol. 108, no. 35, pages 7165–7178.

[Haufa 2010]

K. Z. HAUFA ET M. A. CZARNECKI.

*Molecular structure and hydrogen bonding of 2-aminoethanol, 1-amino-2-propanol, 3-amino-1-propanol, and binary mixtures with water studied by Fourier transform near-infrared spectroscopy and density functional theory calculations.*

Applied spectroscopy, vol. 64, no. 3, pages 351–358.

[Heath Turner 2008]

C. HEATH TURNER, J. K. BRENNAN, M. A. LÍŠAL, W. R. SMITH, J. KARL JOHNSON ET K. GUBBINS.

*Simulation of chemical reaction equilibria by the reaction ensemble Monte Carlo method : a review.*

Molecular Simulation, vol. 34, no. 2, pages 119–146.

[Herba 1995]

H. HERBA, G. CZECHOWSKI, B. ZYWUCKI, M. STOCKHAUSEN ET J. JADZYN.

*Excess Molar Volumes of Binary-Mixtures of Amino-Alcohols with 1,4-Dioxane.*

Journal Of Chemical And Engineering Data, vol. 40, no. 1, pages 214–215.

[Huang 2011]

Z. HUANG, Y. DAI, H. WANG ET L. YU.

*Microsolvation of aminoethanol : a study using DFT combined with QTAIM.*

Journal of Molecular Modeling, vol. 17, no. 11, pages 2781–2796.

[Humphrey 1996]

W. HUMPHREY, A. DALKE ET K. SCHULTEN.

*VMD : visual molecular dynamics.*

Journal of molecular graphics, vol. 14, no. 1, pages 33–38.

[Jorgensen 1983]

W. L. JORGENSEN, J. CHANDRASEKHAR, J. D. MADURA, R. W. IMPEY ET M. L. KLEIN.

*Comparison of simple potential functions for simulating liquid water.*

Journal Of Chemical Physics, vol. 79, no. 2, pages 926–935.

[Jorgensen 1986]

W. JORGENSEN.

*Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Alcohols.*

Journal of Physical Chemistry, vol. 90, no. 7, pages 1276–1284.

[Jorgensen 1996]

W. L. JORGENSEN, D. S. MAXWELL ET J. TIRADO-RIVES.

*Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids.*

Journal of the American Chemical Society, vol. 118, no. 45, pages 11225–11236.

[Kapadi 2002]

U. KAPADI, D. HUNDIWALE, N. PATIL ET M. LANDE.

*Viscosities, excess molar volume of binary mixtures of ethanolamine with water at 303.15, 308.15, 313.15 and 318.15 K.*

Fluid Phase Equilibria, vol. 201, no. 2, pages 335–341.

[Kapteina 2005]

S. KAPTEINA, K. SLOWIK, S. P. VEREVKIN ET A. HEINTZ.

*Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of a Series of Ethanolamines.*

Journal Of Chemical And Engineering Data, vol. 50, no. 2, pages 398–402.

[Kelterer 1991]

A. KELTERER.

*Intramolecular hydrogen bonding in 2-aminoethanol, 3-aminopropanol and 4-aminobutanol.*

Journal of Molecular Structure : THEOCHEM, vol. 232, no. 1-2, pages 189–201.

[Kim 2009]

I. KIM, K. A. HOFF, E. T. HESSEN, T. HAUG-WARBERG ET H. F. SVENDSEN.

*Enthalpy of absorption of CO<sub>2</sub> with alkanolamine solutions predicted from reaction equilibrium constants.*

Chemical Engineering Science, vol. 64, no. 9, pages 2027–2038.

[Krueger 1965]

P. KRUEGER ET H. METTEE.

*Spectroscopic Studies of Alcohols .6. Intramolecular Hydrogen Bonds in Ethanolamine and Its O- and N-Methyl Derivatives.*

Canadian Journal of Chemistry, vol. 43, no. 11, pages 2970–&.

[Lecomte 2009]

F. LECOMTE, P. BROUTIN ET E. LEBAS.

*Le captage du CO<sub>2</sub> : Des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre.*

IFP Publication.

[Lee 1995]

M. LEE ET T. LIN.

*Density and Viscosity for Monoethanolamine Plus Water, Plus Ethanol, and Plus 2-Propanol.*

Journal Of Chemical And Engineering Data.

[Lopes 2009]

P. E. M. LOPES, B. ROUX ET A. D. MACKERELL.

*Molecular modeling and dynamics studies with explicit inclusion of electronic polarizability : theory and applications.*

Theoretical Chemistry Accounts, vol. 124, no. 1-2, pages 11–28.

[López-Rendón 2006]

R. LÓPEZ-RENDÓN, M. A. MORA, J. ALEJANDRE ET M. E. TUCKERMAN.

*Molecular dynamics simulations of aqueous solutions of ethanolamines.*

The Journal of Physical Chemistry B, vol. 110, no. 30, pages 14652–14658.

[Maddox 1987]

R. N. MADDOX, G. J. MAINS ET M. A. RAHMAN.

*Reactions of carbon dioxide and hydrogen sulfide with some alkanolamines.*

Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 26, no. 1, pages 27–31.

[Maham 1994]

Y. MAHAM, T. TENG, L. HEPLER ET A. MATHER.

*Densities, excess molar volumes, and partial molar volumes for binary mixtures of water with monoethanolamine, diethanolamine, and triethanolamine from 25 to 80 °C.*

Journal Of Solution Chemistry, vol. 23, no. 2, pages 195–205.

[Maruyama 2004]

R. MARUYAMA ET K. OHNO.

*Two-Dimensional Penning Ionization Electron Spectroscopy of 2-Aminoethanol and Related Molecules by He\*(23S) Atoms : Influence of Intramolecular Hydrogen Bonding on Collisional Ionization.*

The Journal of Physical Chemistry A, vol. 108, no. 19, pages 4211–4218.

[Mathonat 1997a]

C. MATHONAT, Y. MAHAM, A. E. MATHER ET L. HEPLER.

*Excess molar enthalpies of (water+monoalkanolamine) mixtures at 298.15 K and 308.15 K.*

Journal Of Chemical And Engineering Data, vol. 42, no. 5, pages 993–995.

[Mathonat 1997b]

C. MATHONAT, V. MAJER, A. E. MATHER ET J. P. E. GROLIER.

*Enthalpies of absorption and solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of methyldiethanolamine.*

Fluid Phase Equilibria, vol. 140, no. 1-2, pages 171–182.

[Medina 2013]

M. Á. MEDINA, J. L. URDIALES, C. RODRÍGUEZ-CASO, F. J. RAMÍREZ ET F. SÁNCHEZ-JIMÉNEZ.

*Biogenic Amines and Polyamines : Similar Biochemistry for Different Physiological Missions and Biomedical Applications.*

Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology, vol. 38, no. 1, pages 23–59.

[Mokraoui 2006]

S. MOKRAOUI, A. VALTZ, C. COQUELET ET D. RICHON.  
*Volumetric properties of the isopropanolamine-water mixture at atmospheric pressure from 283.15 to 353.15 K.*  
Thermochimica Acta, vol. 440, no. 2, pages 122–128.

[Mundhwa 2007a]

M. MUNDHWA ET A. HENNI.  
*Molar excess enthalpy ( $H-m(E)$ ) for various alkanolamine (1) plus water (2) systems at  $T = (298.15, 313.15, \text{ and } 323.15) \text{ K}$ .*  
Journal Of Chemical Thermodynamics, vol. 39, no. 11, pages 1439–1451.

[Mundhwa 2007b]

M. MUNDHWA ET A. HENNI.  
*Molar Heat Capacity of Various Aqueous Alkanolamine Solutions from 303.15 K to 353.15 K.*  
Journal Of Chemical And Engineering Data, vol. 52, no. 2, pages 491–498.

[Orozco 2013]

G. A. OROZCO, V. LACHET, C. NIETO-DRAGHI ET A. D. MACKIE.  
*A Transferable Force Field for Primary, Secondary, and Tertiary Alkanolamines.*  
Journal Of Chemical Theory And Computation, vol. 9, no. 4, pages 2097–2103.

[Ott 1986]

J. B. OTT, G. V. CORNETT, C. E. STOFFER, B. F. WOODFIELD, C. GUANQUAN ET J. J. CHRISTENSEN.  
*Excess enthalpies of (ethanol+water) at 323.15, 333.15, 348.15, and 373.15 K and from 0.4 to 15 MPa.*  
The Journal of Chemical Thermodynamics, vol. 18, no. 9, pages 867–875.

[Oyenekan 2013]

B. A. OYENEKAN ET G. T. ROCHELLE.  
*Energy Performance of Stripper Configurations for CO<sub>2</sub> Capture by Aqueous Amines.*  
Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 45, no. 8, pages 2457–2464.

[Penn 1971]

R. E. PENN ET J. CURL R F.  
*Microwave Spectrum of 2-Aminoethanol : Structural Effects of the Hydrogen Bond.*  
Journal Of Chemical Physics, vol. 55, no. 2, pages 651–658.

[Penn 1976]

R. E. PENN ET R. OLSEN.  
*HD structural isotope effect in hydrogen-bonded 2-aminoethanol.*  
Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 62, no. 3, pages 423–428.

[Perdu 2012]

G. PERDU, C. MARETTO, C. WEISS ET J. MAGNE-DRISCH.  
*Solutions for the treatment of highly sour gases.*  
digitalrefining.

[Perron 1992]

G. PERRON, L. COUTURE ET J. DESNOYERS.  
*Correlation of the volumes and heat capacities of solutions with their solid-liquid phase diagrams.*  
Journal Of Solution Chemistry, vol. 21, no. 5, pages 433–443.

[Radom 1973]

L. RADOM, W. LATHAN, W. HEHRE ET J. POPLE.  
*Molecular-Orbital Theory of Electronic-Structure of Organic Compounds .17. Internal-Rotation in 1,2-Disubstituted Ethanes.*  
Journal of the American Chemical Society, vol. 95, no. 3, pages 693–698.

[Ransford 1982]

C. P. RANSFORD.  
*A role for amines in the antidepressant effect of exercise : a review.*  
Medicine and science in sports and exercise, vol. 14, no. 1, pages 1–10.

[Rasanen 1982]

M. RASANEN, A. ASPIALA, L. HOMANEN ET J. MURTO.  
*IR-induced photorotamerization of 2-aminoethanol in low-temperature matrices. Ab initio optimized geometries of conformers.*  
Journal of Molecular Structure, vol. 96, no. 1-2, pages 81–100.

[Raudino 1979]

A. RAUDINO.  
*Intramolecular hydrogen bonding and conformational preference in ethanolamine.*  
Journal of Molecular Structure, vol. 51, no. 1-2, pages 295–299.

[Raynal 2011]

L. RAYNAL, P.-A. BOUILLON, A. GOMEZ ET P. BROUTIN.  
*From MEA to demixing solvents and future steps, a roadmap for lowering the cost of post-combustion carbon capture.*  
Chemical Engineering Journal, vol. 171, no. 3, pages 742–752.

[Rizzo 1999]

R. RIZZO ET W. JORGENSEN.  
*OPLS all-atom model for amines : Resolution of the amine hydration problem.*  
Journal of the American Chemical Society, vol. 121, no. 20, pages 4827–4836.

[Silva 1999]

C. F. P. SILVA, M. L. T. S. DUARTE ET R. FAUSTO.

*A concerted SCF-MO ab initio and vibrational spectroscopic study of the conformational isomerism in 2-aminoethanol.*

Journal of Molecular Structure, vol. 482–483, no. 0, pages 591–599.

[Simond 2012a]

M. SIMOND, K. BALLERAT-BUSSEROLLES, Y. COULIER, L. RODIER ET J.-Y. COXAM.

*Dissociation Constants of Protonated Amines in Water at Temperatures from 293.15 K to 343.15 K.*

Journal Of Solution Chemistry, vol. 41, no. 1, pages 130–142.

[Simond 2012b]

M. SIMOND, K. BALLERAT-BUSSEROLLES, J.-Y. COXAM ET A. A. H. PÁDUA.

*Molecular Simulations of Primary Alkanolamines Using an Extendable Force Field.*

ChemPhysChem, vol. 13, no. 17, pages 3866–3874.

[Smith 1996]

W. SMITH ET T. R. FORESTER.

*DL\_POLY\_2.0 : a general-purpose parallel molecular dynamics simulation package.*

Journal of molecular graphics, vol. 14, no. 3, pages 136–141.

[Smith 2007]

T. D. SMITH, J. B. GERKEN, P. V. JOG ET J. D. ROBERTS.

*Conformational Equilibria of Ethanolamine and Its Hydrochloride in Solution.*

Organic Letters, vol. 9, no. 22, pages 4555–4557.

[Touhara 1982]

H. TOUHARA, S. OKAZAKI, F. OKINO, K. IKARI ET K. NAKANISHI.

*Thermodynamic Properties of Aqueous Mixtures of Hydrophilic Compounds .2. Aminoethanol and Its Methyl-Derivatives.*

Journal Of Chemical Thermodynamics, vol. 14, no. 2, pages 145–156.

[Tubergen 2003]

M. J. TUBERGEN, C. R. TOROK ET R. J. LAVRICH.

*Effect of solvent on molecular conformation : Microwave spectra and structures of 2-aminoethanol van der Waals complexes.*

Journal Of Chemical Physics, vol. 119, no. 16, page 8397.

[Valtz 2005]

A. VALTZ, C. COQUELET ET D. RICHON.

*Volumetric properties of the monoethanolamine-methanol mixture at atmospheric pressure from 283.15 to 353.15 K.*

Thermochimica Acta, vol. 428, pages 185–191.

[van Alsenoy 1986]

C. VAN ALSENOY, K. SIAM, J. EWBANK ET L. SCHÄFER.

*Ab initio studies of structural features not easily amenable to experiment : Part 49. Conformational analysis and molecular structures of ethylenediamine and aminoethanol.*

Journal of Molecular Structure : THEOCHEM, vol. 136, no. 1–2, pages 77–91.

[van Duin 2013]

A. C. T. VAN DUIN, S. DASGUPTA, F. LORANT ET W. A. GODDARD.

*ReaxFF : A Reactive Force Field for Hydrocarbon.*

The Journal of Physical Chemistry A, vol. 105, no. 41, pages 9396–9409.

[Vanquickenborne 1989]

L. VANQUICKENBORNE, B. COUSSENS, C. VERLINDE ET C. DERANTER.

*Abinitio Analysis of 2-Aminoethanol Conformers, Including Electron Correlation Corrections for the Energy.*

Theochem-Journal of Molecular Structure, vol. 60, pages 1–15.

[Vorobyov 2002]

I. VOROBYOV, M. C. YAPPERT ET D. B. DUPRÉ.

*Hydrogen Bonding in Monomers and Dimers of 2-Aminoethanol.*

The Journal of Physical Chemistry A, vol. 106, no. 4, pages 668–679.

[Wang 2009]

K. WANG, X. SHAN ET X. CHEN.

*Electron propagator theory study of 2-aminoethanol conformers.*

Journal of Molecular Structure : THEOCHEM, vol. 909, no. 1-3, pages 91–95.

[Zahedi 2009]

G. ZAHEDI, S. AMRAEI ET M. BIGLARI.

*Simulation and optimization of ethanol amine production plant.*

Korean Journal of Chemical Engineering, vol. 26, no. 6, pages 1504–1511.

[Zhang 1995]

F.-Q. ZHANG, H.-P. LI, M. DAI, J.-P. ZHAO ET J. P. CHAO.

*Volumetric properties of binary mixtures of water with ethanalamine alkyl derivatives.*

Thermochimica Acta, vol. 254, no. 3, pages 347–357.

[Zielkiewicz 2005]

J. ZIELKIEWICZ.

*Structural properties of water : Comparison of the SPC, SPCE, TIP4P, and TIP5P models of water.*

Journal Of Chemical Physics, vol. 123, no. 10, page 104501.







---

## Résumé :

Cette thèse porte sur la problématique de réduction des émissions de gaz à effet de serre par captage et stockage du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) contenu dans les effluents industriels. Les procédés de captage concernés reposent sur l'absorption sélective du CO<sub>2</sub> par des solutions aqueuses d'alcanolamines. Les mécanismes physico-chimiques d'absorption mis en jeu sont étudiés à l'aide de modèles thermodynamiques. Leur développement est complexe et la prédiction précise des données physico-chimiques, nécessaires à l'optimisation des procédés industriels de captage, reste difficile. Le développement d'outils permettant une représentation détaillée des structures microscopiques permettrait l'optimisation de ces modèles. Ces outils fourniraient également des informations pour l'établissement de relations *structure-propriété* nécessaires au design d'absorbants adaptés au captage en post-combustion.

Les travaux de recherche ont porté sur l'évaluation du pouvoir prédictif des outils de simulation moléculaire et leur capacité à établir des relations entre la structure des absorbants, les interactions moléculaires et les propriétés physico-chimiques macroscopiques. Les outils développés ont été construits afin de permettre leur transférabilité entre alcanolamines. L'étude repose sur des mesures calorimétriques et des travaux de simulation par dynamique moléculaire menés en parallèle. Elle porte sur des alcanolamines primaires, pures ou en solutions aqueuses, basées sur le squelette N-C-C-O, incluant la monoéthanolamine (MEA). La mise en évidence d'un effet d'*ouverture* des liaisons hydrogène intramoléculaires des alcanolamines en fonction de leur composition semble être à la base de la différenciation du comportement énergétique des systèmes binaires {alcanolamine + eau}. L'identification des différents types d'interactions engagés a permis de mettre en lumière un effet hydrophobe. L'ensemble des analyses explique certaines limites des modèles thermodynamiques classiques et constitue un guide pour leur amélioration, notamment par la prise en compte de l'effet de composition.

**Mots clés :** captage du CO<sub>2</sub>, calorimétrie à écoulement, dynamique moléculaire, enthalpies d'excès

## Study of molecular interactions in solvents of interest in acid gas capture

### Abstract :

This thesis focuses on the problem of reducing greenhouse gas emissions by capture and storage of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) from industrial effluents. The capture processes concerned is based on the selective absorption of CO<sub>2</sub> by aqueous solutions of alkanolamines. In industry and academia, the physico-chemical mechanisms of absorption are described using thermodynamic models. Their development is complex and the prediction of physicochemical data, which is necessary to optimize industrial capture processes, remains difficult. The development of molecular models for a detailed representation of microscopic structures would improve these models. These molecular models also provide information for the establishment of *structure-property* relationships which are necessary to design absorbants adapted to post-combustion capture.

This doctoral research project has focused on assessing the predictive power of molecular simulation methods and their ability to establish relationships between the structure of absorbents, molecular interactions and macroscopic physico-chemical properties. The molecular interaction models were built to allow their transferability between alkanolamines. The study is based on calorimetric measurements and molecular dynamics simulation run in parallel. It covers primary alkanolamines, pure or in aqueous solutions, based on the N-C-C-O skeleton, including monoethanolamine (MEA). With varying composition of the {alcanolamine + water} mixtures, there is a competition between the intramolecular hydrogen bond of the alkanolamines (between the amino and hydroxyl group) and the hydrogen bonds with water molecules. This effect of *opening* of the intramolecular hydrogen bonds is related in this work with the value of the enthalpy of mixing. Also, this effect is of different magnitude for different alkanolamines and therefore the present model represents correctly different molecules. Evidence of the role of the hydrophobic effect is also given through an analysis of the different terms in the interactions. The main results of the present work are detailed analyses at the molecular level of the interactions present in the {alcanolamine + water} mixtures and how these determine the macroscopic thermodynamics of mixing. This knowledge at the molecular scale can provide a guide to the improvement of thermodynamic models.

**Keywords :** carbon dioxide capture, flow calorimetry, molecular dynamics, excess enthalpies

---