



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES - DEPARTEMENT DE CHIMIE



Thèse en Convention de Cotutelle Internationale

présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Mention : Chimie Physique

Soutenue publiquement par

Madame Fatiha DERGAL

le 14 novembre 2013

THEME

Captage du CO₂ par les amines demixantes

M ^{me} Christelle GOUTAUDIER	Professeure-UCB-Lyon 1 (France)	Présidente
Mr. Ahmed AIT KACI	Professeur-USTHB (Algérie)	Examineur
Mr. Zoheir ARRAR	M.C.A.-UAB-Tlemcen (Algérie)	Invité
Mr. Brice BOUYSSIERE	Professeur-Université de Pau (France)	Examineur
Mr. Christophe COQUELET	M.C.(HDR)-Ecole des Mines ParisTech (France)	Examineur
Mr. Jacques JOSE	Professeur Emérite-UCB-Lyon 1 (France)	Invité
Mr. Michel GIMENEZ	Docteur-Lafarge	Invité
Mme Ilham MOKBEL	M.C.(HDR)-Université de Lyon, 42000 Saint-Etienne-UCB-Lyon 1 (France)	Co-directrice de Thèse
Mme Latifa NEGADI	Professeure-UAB-Tlemcen (Algérie)	Directrice de Thèse

Résumé

Actuellement, le captage du CO₂ par lavage aux amines est la technique la plus avancée et la plus adaptée pour répondre au besoin de tous les types d'installations industrielles émettrices de CO₂. Cependant, cette technique présente un certain nombre de problèmes. Le problème principal est la forte énergie associée à la régénération du solvant qui rend le procédé de captage très coûteux. Afin de réduire ce coût, différents procédés en rupture ont été étudiés dans le cadre du FUI « ACACIA » regroupant plusieurs entreprises (IFPEN, RHODIA/SOLVAY, ARKEMA, LAFARGE, Gaz de France, VEOLIA) et quatre laboratoires académiques (LMOPS, LSA, LTIM (ex-LTSP), IRCELyon):

- Captage par formation d'hydrates de gaz
- Utilisation d'enzymes conduisant à des procédés moins énergivores.
- Utilisation de « multiamines » en vue d'accroître la quantité de CO₂ absorbé ou d'amines « démixantes » permettant de régénérer uniquement la phase riche en CO₂ (d'où minimisation de l'énergie de régénération).

Notre contribution à ce consortium a été l'étude de sept amines ou multiamines démixantes :

- Trois amines commerciales (la N-Méthylpipéridine, la 2-Méthylpipéridine et la molécule A).
- Quatre « multiamines » de structures confidentielles synthétisées par LMOPS représentées par les sigles B, D, E, F.

Le phénomène de démixtion est influencé par de nombreux facteurs tels que la température, le taux de charge et la concentration en amine de la solution. La compréhension et l'explication de ce phénomène est l'un des objectifs de cette thèse.

La donnée essentielle qui permet d'évaluer les performances potentielles d'une solution absorbante est l'isotherme d'absorption du CO₂. Nous avons déterminé ces isothermes aux températures proches de l'absorbeur et du régénérateur (respectivement 40°C et 80°C) pour différentes concentrations en amine (26%, 30%, 50% et 66%) et pour des pressions en CO₂ variant entre 10 kPa et 200 kPa.

La modélisation thermodynamique des isothermes d'absorption permet de déduire les paramètres opératoires importants du procédé qui mettrait en œuvre ces amines (capacité

cyclique, enthalpie moyenne de réaction, débit de solvant...etc.) permettant ainsi le dimensionnement de l'unité d'absorption et l'estimation de sa consommation énergétique.

L'étude expérimentale a été complétée par la détermination des équilibres liquide-vapeur des amines pures et des différentes solutions aqueuses d'amines au moyen de la méthode statique. Ces données permettent de prévoir les pertes possibles en amine dans le régénérateur donc le coût des appoints dans le procédé.

Parmi les sept amines étudiées, l'amine nommée «F» est un bon candidat pour une application industrielle économe en énergie (bonne capacité d'absorption, faible énergie de régénération, faible volatilité).

Mot clés: CO₂, Amines, démixtion, isothermes d'absorption, équilibres liquide-vapeur, modélisation.

Abstract

Nowadays, CO₂ capture by amines solvents is the most advanced technology to reduce CO₂ industrial emissions. However, this technology presents some concerns. The major problem of this process, using monoethanolamine (MEA), is the high energy needed to regenerate the solvent and makes the process of CO₂ capture very expensive. In order to reduce the high cost associated to the energy of regeneration, various breakthrough processes have been studied within the framework of FUI «ACACIA» which include several companies (IFPEN, RHODIA/SOLVAY, ARKEMA, LAFARGE, Gas of France, VEOLIA) and four academic laboratories (LMOPS, LSA, LTIM (ex-LTSP), IRCELyon):

- CO₂ Capture with gas hydrate formation
- Use of enzymes leading to process of less energy-consuming
- Use of multiamines to increase the quantity of CO₂ absorbed or demixing amines which only allow the regeneration of the rich phase in CO₂ (low cost for regeneration energy).

Our contribution into the consortium has been the study of seven demixing amines or multiamines:

- Three commercial amines (the N-Methylpiperidine, 2-Methylpiperidine and the molecule A).
- Four « multiamines » with confidentiel structures synthesized by LMOPS and denoted by the initials B, D, E, F.

The demixing phenomenon is influenced by many factors such as temperature, the loading of the acid gas and the amine concentration of the solution. The understanding of this phenomenon is one of the objectives of this thesis.

The essential data to estimate the potentials efficiency of solvent to capture CO₂ is the isotherm of absorption. We have determined these isotherms at temperatures close to the

absorber and regenerator units (respectively 40°C and 80°C) at different concentrations of amine ((26%, 30%, 50% and 66%) and pressures of CO₂ varying between 10 kPa et 200 kPa.

The thermodynamic modelling of the isotherms of absorption allows to deduce important operating parameters of the process (cyclic capacity, average enthalpy of reaction, solvent flow...) and to dimension the absorption unit and to estimate its energy consumption.

The experimental study has been completed by the determination of vapor-liquid equilibrium of pure amines and of different aqueous solutions of amines with the static method. These data allow anticipating the possible loss in amine in the regenerator.

Among the studied amines, the one denoted with the initial « F » is a potential candidate for an industrial application energy-efficient (good CO₂ absorption capacity, low regeneration energy, low volatility).

Keywords: CO₂, Amines, demixing, absorption isotherms, vapor-liquid equilibrium, modelling.

Sommaire

Résumé	3
Abstract	5
Remerciements	7
Introduction	13
I. Les gaz à effet de serre et le contexte du changement climatique	14
II. Processus de l'effet de serre	14
III. Gaz impliqués dans l'effet de serre	15
III.1. Méthane (CH ₄)	15
III.2. Oxyde nitreux (N ₂ O)	15
III.3. Halo-carbures (HFC, PCF, et SF ₆)	16
III.4. Ozone (O ₃)	16
III.5. Dioxyde de carbone (CO ₂)	16
IV. Les Efforts réalisés pour la réduction du CO ₂	18
V. But et enjeux de la thèse	19
Chapitre I : Etat de l'art du captage du CO₂ en postcombustion	20
I. Etat de l'art du captage du CO ₂	21
I.1. Les différents procédés de captage	21
I.2. Captage du CO ₂ en postcombustion	24
I.3. Solvants utilisées pour le captage en phase liquide	27
I.3.1. Solution aqueuse d'amines	27
I.3.2. les solutions de sels d'acides aminés	29
I.3.3. Les liquides ioniques	29
II. Recherche de nouveaux solvants pour le captage du CO ₂ en postcombustion, objectif de la thèse	31
II.1. Utilisation des multiamines	31
II.2. Utilisation des amines démixantes	31
II.3. Contexte et objectif de la thèse	33
III. Les phénomènes de démixtion des systèmes eau-amine-CO ₂	34
III.1. Démixtion dans les systèmes binaires	34
III.1.1. Diagramme de phase liquide-liquide avec Température Critique Supérieure ou UCST	34
III.1.2. Diagramme de phase liquide-liquide avec Température Critique Inférieure ou LCST	35
III.1.3. Diagramme de phase liquide-liquide avec UCST et LCST	36
III.2. Equilibre liquide-liquide en présence de CO ₂	36
III.2.1. Cas d'amines sans LCST dans le domaine de température étudiée 20 à 80°C	37
III.2.2. Cas d'une amine avec LCST entre 20 et 80°C, la N,N,N',N'-tetramethyl 1,6-hexanediamine, TMHDA	38
IV. « Devenir » du CO ₂ capté	40

IV.1. Stockage sous marin du CO ₂	40
IV.2. Stockage géologique du CO ₂	41
IV.3. Valorisation du CO ₂	42
IV.3.1. Valorisation chimique du CO ₂	42
IV.3.2. Valorisation biochimique du CO ₂	43
Chapitre II : Etude expérimentale de l'absorption du dioxyde de carbone (CO₂) dans les solutions aqueuses d'amines	44
I. Introduction	45
II. Les composés étudiés	45
III. Equilibres liquide-vapeur	45
IV. Solubilité du CO ₂ dans les solvants sélectionnés	58
IV.1. Mesure de la solubilité totale du CO ₂	58
IV.1.1. Principe de fonctionnement de l'appareil - Description	59
IV.1.2. Protocole expérimental	60
IV.1.3. Détermination de la solubilité du CO ₂ dans les solvants, α	61
IV.1.4. Validation de l'appareil – Etude de la MEA	64
IV.1.5. Solubilité totale des amines commerciales	65
IV.2. Démixtion des amines-Solubilité du CO ₂ dans chacune des phases	69
IV.2.1. Description de l'appareil	70
IV.2.2. Protocole expérimental	71
IV.2.2.1. Echantillonnage du Solvant	72
IV.2.2.2. Analyse du CO ₂ par volumétrie	72
IV.2.2.3. Analyse des amines dans chacune des phases lors de la démixtion	73
IV.2.2.3.1. Analyse de la N-méthylpipéridine et de la 2- méthylpipéridine par CPG	74
IV.2.2.3.2. Analyse des amines par Spectrométrie UV	75
IV.2.2.3.2.1. Détermination de λ_{\max} – Etalonnage	75
V. Résultats expérimentaux et discussions	77
V.1. Cas de la N-méthylpipéridine	77
V.1.1. Equilibre liquide-liquide N-Méthylpipéridine-eau, LCST	77
V.1.1.1. Etude N-méthylpipéridine-eau-CO ₂ à 313 K (T < LCST)	77
V.1.1.2. Etude N-méthylpipéridine-eau-CO ₂ à 353 K (T > LCST)	79
V.2. Cas de la 2-Méthylpipéridine	81
V.2.1. Equilibre liquide-liquide 2-méthylpipéridine-eau, LCST	81
V.2.1.1. Etude 2-Méthylpipéridine-eau-CO ₂ à 313 K (T < LCST)	82
V.2.1.2. Etude 2-Méthylpipéridine-eau-CO ₂ à 353 K (T > LCST)	82
V.3. Etude de l'amine A	84
V.3.1. Equilibre liquide-liquide amine A-eau, LCST	84
V.3.1.1. Etude à 313 K, T < LCST	85
V.3.1.2. Etude à 353 K, T >LCST	86
VI. Conclusions de l'étude expérimentale des trois amines commerciales	87
Chapitre III : Modélisation thermodynamique de la solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amines	88
I. Généralités	89

II. Les différents modèles thermodynamique de la bibliographie	89
II.1. Modèles thermodynamiques simples	90
II.2. Modèles thermodynamiques plus rigoureux	91
III. Modèle thermodynamique adapté au cas des multiamines	91
III.1. Type de modèle thermodynamique	91
III.2. Modèle thermodynamique développée par El Hadri, N. (2012) adapté au cas des multiamines	92
III.2.1. Rappel du modèle de Sartori et Savage	92
III.2.2. Approche de N. El Hadri (2012)	95
IV. Modélisation thermodynamique des systèmes CO ₂ -eau-amines étudiés	104
IV.1. Amines ayant fait l'objet de nos travaux	104
IV.2. Détermination des pK_{a_i}	104
IV.2.1. Détermination des $pK_a^{1,2}$ du CO ₂	105
IV.2.2. Détermination des pK_{a_i} des différentes amines	107
IV.3. Détermination des paramètres nécessaires à la modélisation des isothermes d'absorption	112
IV.4. Résultats de la modélisation	114
IV.5. Données déduites de la modélisation des isothermes d'absorption	120
V. Conclusion	122
Conclusion générale	124
Références	127
Annexes	135
Annexe1	136
I. Modélisation de la dérivée des isothermes appartenant à la famille A sans formation de carbamate	136
II. Modélisation de la dérivée des isothermes appartenant à la famille A avec formation de carbamate	139

Introduction

I. Les gaz à effet de serre et le contexte du changement climatique

Le changement climatique est une des plus grande menace environnementale, sociale et économique que connaît le monde. La dégradation environnementale n'est pas relative à la qualité de l'air ou au smog mais concerne le réchauffement climatique de la terre. Les activités humaines ont changé la composition de l'atmosphère par l'accumulation de quantités importantes de gaz à effet de serre (GES), qui restent dans l'atmosphère pour de longues périodes en intensifiant l'effet de serre naturel. L'augmentation des concentrations des gaz à effet de serre causée par les activités humaines contribue à l'effet de serre naturel et provoque l'élévation de la température moyenne de la terre. Le dioxyde de carbone est considéré comme étant la source majeure des gaz à effet de serre responsable du réchauffement climatique. Le CO₂ provenant des activités humaines contribue approximativement à 63.5% de la totalité des gaz à effet de serre. A titre d'exemple, l'industrie de cimenterie est responsable à elle seule à environ 5% des émissions du dioxyde de carbone anthropogénique global en dégageant à peu près 900 kg de CO₂ pour chaque 1000 kg de ciment produits!

La prise de conscience de la communauté internationale et la convergence des données scientifiques autour du réchauffement climatique rendent urgent le développement, dans le monde entier, des technologies favorisant la réduction des émissions de gaz à effet de serre.

II. Processus de l'effet de serre

L'effet de serre est un phénomène naturel important pour la survie de la planète (figure 1). Il est provoqué naturellement par la vapeur d'eau, les nuages, le CO₂, le méthane et le protoxyde d'azote. Sans la présence de ces gaz dits à effet de serre, la température moyenne de la terre serait de -18°C, contre 15°C actuellement mesurés. Dès lors que la concentration de GES croît, l'énergie renvoyée vers le sol augmente entraînant un réchauffement de la planète.



Figure 1 : Le processus de l'effet de serre. (© CEA/DCOM-www.cea.fr-Les défis du CEA-Tous droits réservés).

Il a été observé au cours du XXe siècle un fort accroissement de la concentration des GES dans l'atmosphère. La concentration actuelle de CO₂ n'a jamais encore été atteinte au cours des 420 000 dernières années, et probablement pas non plus au cours des 20 millions d'années précédentes. Le taux d'augmentation actuel est sans précédent depuis au moins 20 000 ans. La concentration atmosphérique de méthane s'est accrue, quant à elle, de 151 % depuis 1750 et elle continue d'augmenter (<http://www.ipcc.ch/pub/un/giecgt1.pdf>, p. 11.). De nouveaux gaz ont, par ailleurs, fait leur apparition, tels que les CFCs.

III. Gaz impliqués dans l'effet de serre

III.1. Méthane (CH₄)

Le méthane est le constituant principal du gaz naturel, combustible d'origine fossile. Il est libéré dans l'atmosphère quand la matière organique se décompose dans des environnements avec de faibles niveaux d'oxygène. Il contribue fortement à l'effet de serre tandis que sa durée de vie dans l'atmosphère est de l'ordre de la décennie.

III.2. Oxyde nitreux (N₂O)

Le sol et les océans sont les principales sources naturelles d'oxyde nitreux. Les êtres humains contribuent aux émissions d'oxyde nitreux par la culture du sol et l'utilisation d'engrais azoté, la production de nylon et la combustion de matières organiques et de combustibles fossiles. Les pratiques agricoles peuvent stimuler les émissions d'oxyde nitreux des sols et jouer un rôle important dans l'accumulation de ces gaz dans l'atmosphère.

III.3. Halo-carbures (HFC, PCF, et SF₆)

Ils participent à 14 % de l'effet de serre additionnel et sont en quasi totalité issus des activités humaines. Cette famille de gaz est utilisée comme :

- propulseur dans les bombes aérosols,
- liquide réfrigérant dans les systèmes de climatisation,
- agent de fabrication des mousses isolantes pour bâtiment
- solvant pour l'électronique.

Les halo-carbures contenant du chlore ou du brome sont à l'origine du « trou » dans la couche d'ozone et sont contrôlés par le protocole de Montréal. Ironie du sort, les substituts introduits sur le marché (HFC, PCF et hexafluorure de soufre) sont de puissants gaz à effet de serre.

III. 4. Ozone (O₃)

Contrairement aux autres GES, l'ozone est un gaz à effet de serre issu d'une réaction naturelle. En effet, il est généré par un processus photochimique à partir de gaz précurseurs (méthane, composés organiques volatils...).

L'ozone a un effet protecteur lorsqu'il se situe dans la stratosphère (haute atmosphère) en absorbant les rayons UV-B filtrants particulièrement nocifs, alors qu'il contribue au réchauffement climatique lorsqu'il est dans la basse atmosphère

III. 5. Dioxyde de carbone (CO₂)

Le dioxyde de carbone est le plus important des gaz à effet de serre. Le réchauffement climatique actuel, admis par l'ensemble de la communauté scientifique, a induit de très nombreuses recherches ces dernières années.

L'analyse des « archives glacières » permet la détermination simultanée de la température et de la teneur en CO₂ en un point donné de la terre sur une très grande période de temps. Une étroite corrélation entre ces deux paramètres a pu ainsi être établie (figure 2), Petit, J.R. et al. (1999).

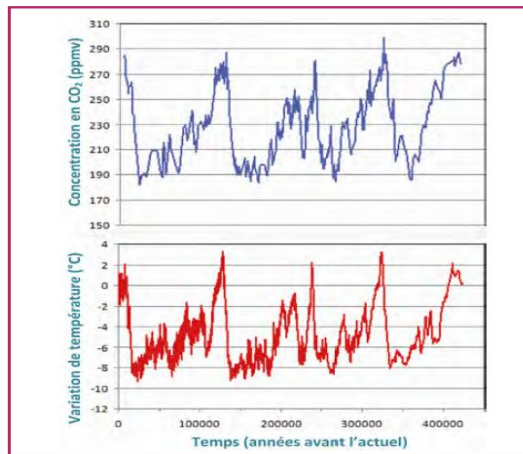


Figure 2 : variations comparées de la température et de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère au cours des 420 derniers milliers d'années enregistrées dans les carottes de glace du forage de Vostok.

Au niveau mondial, les émissions du CO_2 générées à partir des activités anthropogéniques sont considérées comme relativement faibles et en comparaison avec les gros flux de carbone provenant des systèmes naturels, elles représentent seulement une fraction de $\sim 2\%$ des émissions globales totales. Sur les 30 Gt de CO_2 émis annuellement par les activités humaines, environ 45% restent réellement dans l'atmosphère, augmentant ainsi sa teneur en CO_2 . Les 55% restants sont transférés à des réservoirs « naturels » du CO_2 par le cycle biogéochimique du carbone, Suchet, P. A. (1995). Les réservoirs concernés sont l'océan (dissolution du CO_2 suite à l'augmentation de sa pression partielle) et la biosphère terrestre (végétaux). Cependant, cette quantité additionnelle de CO_2 déséquilibre le cycle biogéochimique naturel du carbone et il en résulte une augmentation de la concentration en CO_2 atmosphérique depuis le début de « l'ère industrielle » (≈ 1800) qui s'amplifie considérablement ces dernières décennies (figure 3).

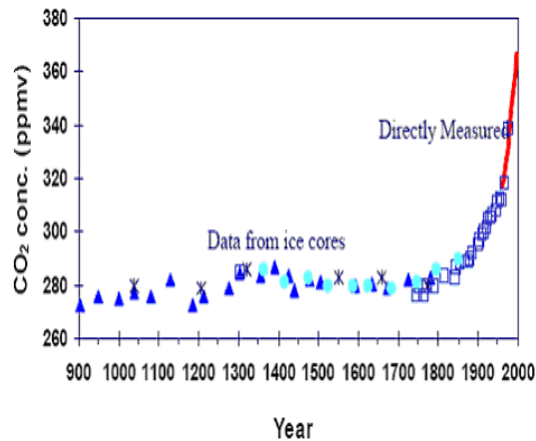


Figure 3 : Tendances de la concentration en CO₂ pour 1000 ans passés. Carbon Dioxide Information Analysis Center (<http://cdiac.esd.ornl.gov/>), (2004).

Les sources principales du CO₂ générées par les activités anthropogéniques sont la combustion des combustibles fossiles et les processus industriels tels que la production du ciment, la production d'électricité, le transport et le chauffage individuel. La disparition des régions boisées et des écosystèmes forestiers au profit de cultures accentue le phénomène, Afshin, M. et al. (2004).

IV. Les Efforts réalisés pour la réduction du CO₂

Les recherches sur la réduction des émissions des GES, par l'utilisation de sources d'énergie sans carbone, l'amélioration des rendements énergétiques, et le captage et la séquestration du CO₂ ne cessent de s'accroître ces dernières années. En 1991, l'agence internationale d'énergie (AIE) (the International Energy Agency (IEA)), financée par le consortium des organisations industrielles et gouvernementales, a lancé un programme de développement et de recherches sur les gaz à effet de serre, Matthews, B. (1996). En 1990, le ministère japonais du commerce international et de l'industrie (MCII) a établi l'Institut de Recherche des Technologies Novatrices pour la Terre (IRTT) ((Research Institute of Innovative Technology for the Earth (RITE)).

Nous pouvons également citer d'autres exemples d'instituts et organisations dont le but est de développer le captage et la séquestration du CO₂, nous trouvons ainsi:

- L'institut de recherches d'énergie électrique des EU (The US Electric Power Research Institute (EPRI).
- Le département d'énergie (DDE) (Department of Energy (DOE)).

- Les sociétés BP, Chevron, ENI, Norsk Hydro, PanCanadian, Shell, Statoil, Suncor, et Texaco ont construit un projet de captage de CO₂ (PCC) (CCP) pour le développement de technologies dédiées à la réduction des émissions des GES (GHG) Hill, G. et Moore, R.J. (2001).

V. But et enjeux de la thèse

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du FUI « ACACIA » regroupant des sociétés industrielles et des laboratoires académiques de recherches.

Le but de nos travaux de recherche est la contribution à la sélection de nouveaux solvants optimaux pour le captage du CO₂ provenant des fumées industrielles, l'enjeu étant la réduction de l'énergie de captage du CO₂ dans la technologie dite de « Postcombustion ».

Le premier chapitre de la thèse est consacré à l'état de l'art du captage du CO₂. Nous évoquons les différentes techniques de captage en détaillant celle dite en « Postcombustion ». Cette technique utilisant des solutions absorbantes à base d'amines, nous rappelons ensuite le mode de réaction des différentes classes d'amines avec le CO₂.

Une amélioration possible des bilans énergétiques étant le choix de nouveaux types d'amines tels que les amines démixantes, nous détaillons leurs propriétés particulières puisque sept amines font l'objet de nos travaux expérimentaux.

L'étude expérimentale qui fait l'objet du deuxième chapitre comporte deux parties :

- La détermination des isothermes d'absorption de ces amines à différentes concentrations et températures.
- L'étude des équilibres liquide-vapeur ou liquide-liquide-vapeur des amines pures et de leur solutions aqueuses.

Le troisième et dernier chapitre de la thèse est réservé à la modélisation thermodynamique des isothermes d'absorption du CO₂. En effet, cette modélisation permet de déduire les paramètres opératoires essentiels d'un procédé de captage utilisant l'amine considérée.

Chapitre I

Etat de l'art du captage du CO₂ en postcombustion

I. Etat de l'art du captage du CO₂

Afin de limiter le réchauffement climatique il est donc indispensable de réduire l'émission du CO₂ anthropique. Une prise de conscience internationale a conduit à la signature par 183 pays du protocole de KYOTO entré en vigueur en 1995, incitant les pays industrialisés à réduire les émissions des gaz à effet de serre par la mise en place d'un système de quotas. A titre d'exemple, les engagements pris par la France ont conduit à une émission en 2009 inférieure de 8% à celles de 1990 (Agence européenne pour l'environnement, 2011 et *Repères, Repères -Chiffres clés de l'environnement*, MEDDE, 2012).

Les émissions du CO₂ anthropique proviennent de trois sources principales :

- Production d'énergie électrique (centrales au charbon, fuel, gaz).
- Industrie (cimenteries, sidérurgie, pétrochimie... etc.)
- Transport

Les deux premières sources représentent à elles seules 60% des émissions totales du CO₂ anthropique. Comme il s'agit de sources « fixes » générant la plupart du temps d'importants débits de rejet de CO₂, son captage dans ces rejets (fumées par exemple) est une mesure efficace. Une fois capté le CO₂ peut être soit stocké en milieu géologique ou sous marin, soit valorisé en tant que matière première lors de synthèses chimiques ou biochimiques.

Le but de ce chapitre est de dresser l'état de l'art du captage du CO₂. Nous évoquerons également des diverses possibilités de stockage et de valorisation.

I.1. Les différents procédés de captage

Il existe trois principaux procédés liés à la récupération du CO₂ ayant fait l'objet d'applications au moins au niveau pilote :

- Le captage du CO₂ en postcombustion à partir des fumées émises par les cheminées des industries. Cette partie sera développée par la suite.
- L'oxy-combustion qui consiste à brûler le combustible avec l'oxygène exempt de l'azote de l'air. Ce procédé permet de concentrer le CO₂ dans les fumées et d'en faciliter la récupération par simple condensation de la vapeur d'eau (figure 4). On obtient ainsi du CO₂ très pur (≈95%).

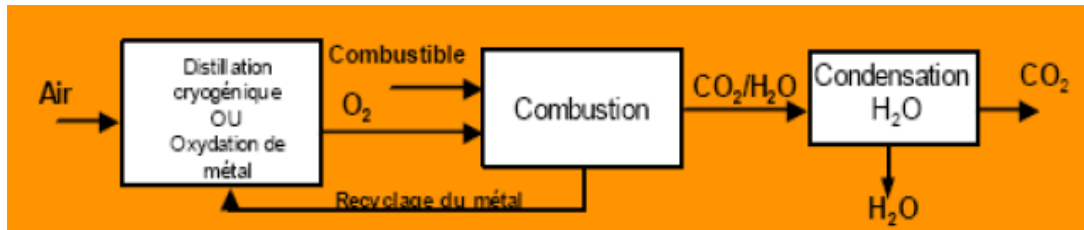


Figure 4 : technique d'oxy-combustion

La chambre de combustion doit être conçue de manière à supporter des températures de combustion élevées. Le principal inconvénient de cette technologie est le coût élevé de la séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air qui se fait par distillation cryogénique. Les autres technologies de séparation azote/oxygène moins énergivores telles que l'adsorption sélective par des zéolithes ou par perméation sélective à travers des membranes polymériques ne sont pas développées à grande échelle. Une variante du procédé qui permettant d'éviter la distillation cryogénique de l'air est la combustion en boucle chimique (figure 4) qui consiste à transporter l'oxygène dans la chambre de combustion par un matériau à base d'oxyde de cuivre, de fer, ou de manganèse. Une fois réduit, l'oxyde est régénéré en présence d'air. De nombreuses recherches sont réalisées de par le monde sur ce concept, en France par exemple dans le cadre d'une collaboration IFPEN-TOTAL. On estime que ce procédé permettrait de réduire de 50% l'énergie de captage. Un des principaux défis de cette technologie est la mise au point de matériaux de transport de l'oxygène à bas coût, résistant à l'attrition et ne s'agglomérant pas avec les cendres.

- Le captage du CO₂ en pré-combustion s'effectue en amont de la chambre de combustion. Le combustible est tout d'abord converti en gaz de synthèse (H₂+CO) suivi d'une transformation du CO en CO₂ dans un réacteur shift, (figure 5).

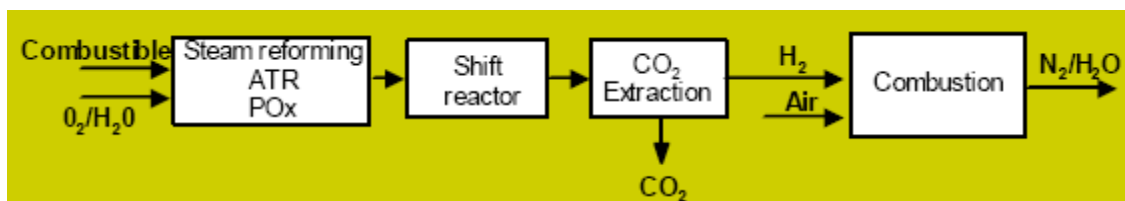
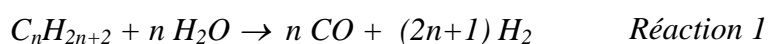


Figure 5: technique de pré-combustion

Le gaz de synthèse est obtenu par vaporéformage en présence d'eau :



Ou par oxydation partielle:



La réaction dite de « Water-gas shift » permet de transformer le CO en CO₂ avec production d'hydrogène :



Le CO₂ est ensuite éliminé par absorption chimique au moyen d'une solution aqueuse d'amine ou par absorption physique par du méthanol à basse température. L'hydrogène ainsi produit peut être utilisé comme source d'énergie.

L'oxy-combustion et le captage en précombustion qui n'ont pas encore atteint leur maturité technologique font l'objet d'actives recherches.

Captage du CO₂ par adsorption

Le captage réversible du CO₂ par voie solide fait actuellement l'objet d'actives recherches. Les molécules peuvent être adsorbées à la surface des solides par deux mécanismes :

1. La physisorption due à des interactions du type van der Waals entre l'absorbant et l'espèce adsorbée, caractérisée par une faible énergie d'interaction.
2. La chimisorption qui résulte de l'établissement de liaisons chimiques entre absorbant et espèce adsorbée. L'énergie mise en jeu au cours de ce processus peut être dix fois plus élevée que pour la physisorption.

Les inconvénients observés pour les adsorbants « classique » (influence néfaste de la vapeur d'eau pour les zéolithes et simultanément de la vapeur d'eau et de l'oxygène pour les charbons actifs) ont orienté les recherches vers les oxydes métalliques et les « MOF » (metal organic framework) qui sont des matériaux hybrides organiques/inorganiques.

L'oxyde de calcium a été un des oxydes les plus étudiés, Florin, N.H. et Harris, A.T. (2008). Il présente l'inconvénient de nécessiter des températures opératoires élevées ($450 \leq T^\circ C \leq 800$).

Les MOF sont des matériaux prometteurs pour le captage du CO₂. Ils sont habituellement composés de molécules organiques basiques, telles que les amines, déposées sur des supports minéraux à grande surface spécifique (silice, zéolithes...etc.). Leur avantage est de présenter des températures opératoires faibles ($25 \leq t^\circ C \leq 100^\circ C$).

L'objectif de cette thèse étant la contribution à l'amélioration du captage du CO₂ en postcombustion par des solvants chimiques, nous détaillerons plutôt cette technologie.

I.2. Captage du CO₂ en postcombustion

Le captage du CO₂ en postcombustion au moyen de solutions aqueuses d'amines est actuellement la technologie la plus mature car cette dernière a bénéficié de l'expérience acquise à l'occasion de l'élimination des gaz acides (CO₂, H₂S) contenus dans le gaz naturel.

Les particularités du procédé peuvent être détaillées en prenant comme exemple le cas d'une centrale thermique au charbon d'une puissance de 630 MWe. On observe (tableau1), L. Raynal et al. (2011) que le débit de fumée à traiter est très élevé (environ 400m³/h), tandis que la pression partielle du CO₂ est faible (130 mbar).

Tableau 1 : Principales caractéristiques d'une fumée dans le cas d'une centrale thermique au charbon de 630 MWe

Débit	78 840 kmol/h
Température	45 °C
Pression	1 bar
Composition	
CO ₂	13 % vol.
N ₂	75 % vol.
O ₂	5 % vol.
H ₂ O	7 % vol.

En admettant une absorption du CO₂ de 90%, ce dernier est rejeté dans l'atmosphère à une pression partielle très faible de l'ordre de 13 mbar. Pour atteindre cet objectif avec un tel débit de gaz à traiter et de faibles pressions partielles il est indispensable que la solution absorbante ait une grande « réactivité » au voisinage de 40°C, et que, de plus, la réaction soit aisément réversible afin de régénérer en boucle la solution absorbante. Il est également indispensable que la molécule absorbante soit d'un faible coût et thermiquement stable. L'utilisation d'un solvant physique (tel que le méthanol) n'est pas envisageable pour une telle application car il nécessiterait un débit de solvant dans l'unité d'absorption trop important. Les solvants chimiques tels que les solutions aqueuses de la monoéthanolamine (MEA) satisfont à ces impératifs. Cette dernière est utilisée dans les procédés dits de « référence » auxquels sont

généralement comparées les différentes variantes. Le principe du captage postcombustion repose sur l'utilisation de deux colonnes comme indiqué (figure 6).

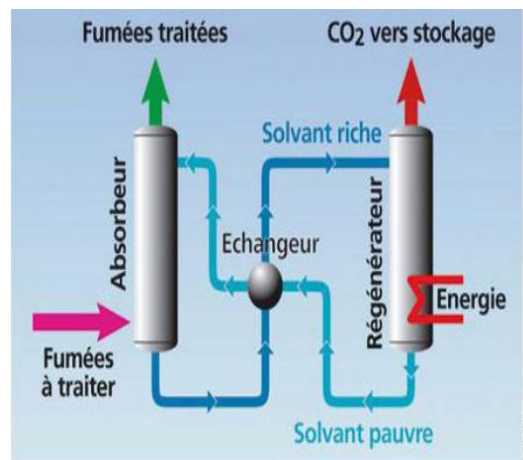


Figure 6 : Procédé de captage du CO₂ en postcombustion

L'absorbeur permet de séparer le CO₂ des autres constituants gazeux à l'aide d'un solvant chimique et le régénérateur permet de récupérer le CO₂ sous forme gazeuse et de régénérer le solvant qui sera réinjecté dans l'absorbeur. L'absorbeur, fonctionnant à contre-courant, est alimenté à sa base par la fumée à traiter. Souvent cette dernière a été pré-conditionnée par lavage afin d'éliminer les poussières et une partie des SO_x et NO_x. La circulation des fumées est favorisée par une soufflante. Le solvant chimique régénéré arrive en tête de l'absorbeur. Bien que les fumées soient généralement à une température proche de 40°C, la température de l'absorbeur peut augmenter jusque vers 80°C suite à l'exothermicité de la réaction de captage. Le solvant chargé en CO₂ en pied d'absorbeur est envoyé en tête du régénérateur après chauffage dans l'échangeur. La température de fonctionnement élevée (140°C) et l'effet de dilution par un excès de vapeur d'eau permettent d'inverser la réaction de captage. Le CO₂ libéré est récupéré en tête de régénérateur où il est séparé de la vapeur d'eau par condensation. On obtient ainsi du CO₂ très pur (99% au moins) qui est comprimé jusque vers 110 bars environ en vue de son transport à l'état liquide ou supercritique.

Les procédés de captage en postcombustion à base d'amine peuvent être utilisés dans d'autres applications (sidérurgie, cimenteries...). Il faut cependant prendre en compte les spécificités des flux à traiter (teneur en CO₂, présence d'autres constituants tels que CO...).

Dans les procédés de captage par solvants, les deux facteurs majeurs et coûteux sont la vitesse de circulation des solvants, qui affecte à la fois la taille des équipements et les frais

d'exploitation, et l'énergie requise pour la régénération du solvant. A l'heure actuelle cette énergie représente environ 80% des coûts associés à la réduction des émissions de CO₂, les 20% restants sont dus au transport et au stockage. Ainsi le coût du CO₂ évité est trop élevé et atteint les 50 euros par tonne de CO₂, Jensen, M.D. et al. (2005). D'autre part on observe que la production d'énergie nécessaire à la régénération génère 0.6 tonne de CO₂ secondaire par tonne de CO₂ capté. Pour que le procédé de lavage par solvant soit viable et pour inciter les industriels à capter le CO₂ plutôt que d'acheter des droits à émettre, il est indispensable de réduire l'énergie de régénération. Cette dernière, dissipée au rebouilleur situé au pied du régénérateur, comporte trois composantes :

1. La chaleur dite « sensible » qui correspond à l'énergie nécessaire pour chauffer le solvant chargé en CO₂ jusque vers 140°C.

2. L'énergie nécessaire pour inverser la réaction de captage du CO₂. Elle correspond en valeur absolue à l'enthalpie moyenne de réaction amine/CO₂.

3. L'énergie dite de « stripping » nécessaire à la production d'un excès de vapeur d'eau afin de diluer le CO₂ libéré, déplaçant ainsi l'équilibre chimique dans le sens de la régénération.

Ces trois composantes sont directement dépendantes des propriétés thermodynamiques et de la concentration de la molécule absorbante. Ainsi par exemple le simple fait d'augmenter la concentration en MEA de 30% à 40% massique conduit à une économie d'énergie dans le rebouilleur de 23%, Abu-Zahra, M. et al. (2007), suite à la réduction du débit de solvant, d'où gain en chaleur sensible et en énergie de stripping. Le « prix à payer » de cette modification est l'augmentation de la vitesse de dégradation du solvant. Dans ces conditions, lors de la mise au point du procédé « HiCapt+™ » mettant en œuvre une solution aqueuse à 40% de MEA, IFPEN a été amené à développer un additif anti oxydant afin de limiter la dégradation. Ce procédé permet ainsi une économie de 30% sur le coût du captage du CO₂, Lemaire, E. et al. (2011), (économie d'énergie dans le régénérateur, d'appoint en amine, économie d'investissement par réduction de taille du pilote). La deuxième voie pour économiser l'énergie dans le régénérateur est de « travailler » sur les propriétés thermodynamiques de la molécule absorbante :

1. Recherche de molécules ayant une enthalpie de réaction avec la CO₂ faible tout en ayant une cinétique de réaction suffisamment rapide.

2. Développement de nouveaux concepts tels que l'utilisation de multiamines, d'amines démixantes ou de nouveaux solvants (liquides ioniques par exemple).

Après avoir rappelé les principaux solvants utilisés pour le captage du CO₂, ces deux voies, qui constituent le cœur de nos travaux de recherche, seront exposées dans les paragraphes qui suivent.

I.3. Solvants utilisés pour le captage en phase liquide

I.3.1. Solution aqueuse d'amines

Les solvants chimiques communément utilisés pour le captage du CO₂ sont des solutions aqueuses d'amines. Selon la substitution de l'azote, elles sont classées en amine primaire, secondaire et tertiaire. Les amines sont utilisées en solutions aqueuses avec des concentrations allant approximativement de 10 à 55% massique en amine. Les amines les plus utilisées pour le captage du CO₂ sont les alcanolamines. La fonction alcool améliore la solubilité en phase aqueuse de ces amines tant en abaissant leur tension de vapeur, entraînant des pertes moindres par vaporisation dans le régénérateur. Des exemples de ces amines sont donnés (figure 7).

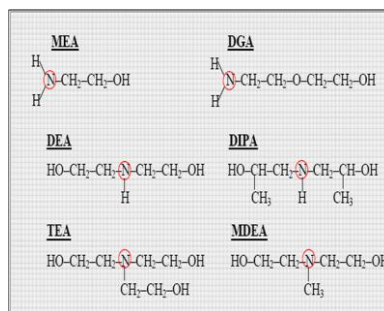
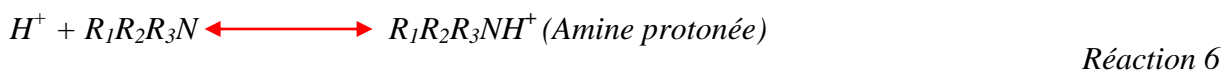
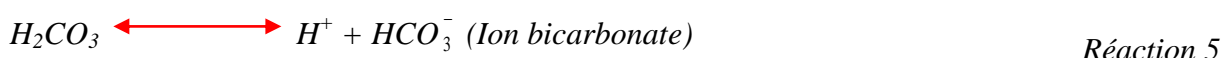
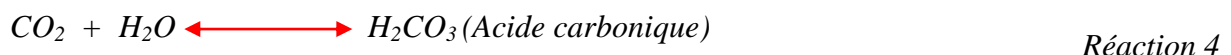


Figure 7 : Représentation abrégée et formule chimique d'amines pouvant être utilisées pour le captage du CO₂ (MEA : Monoéthanolamine ; DEA : Diéthanolamine ; TEA : Triéthanolamine ; DGA : Diglycolamine ; DIPA : Diisopropanolamine ; MDEA : Méthyldiéthanolamine).

Selon que l'amine est primaire, secondaire ou tertiaire, sa réaction avec le CO₂ est différente. Pour une amine tertiaire, le schéma des réactions est le suivant :

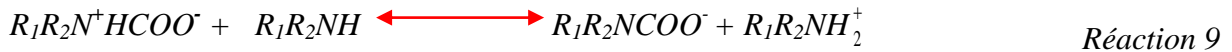
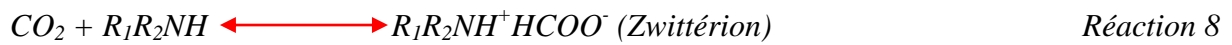


D'où la réaction bilan :

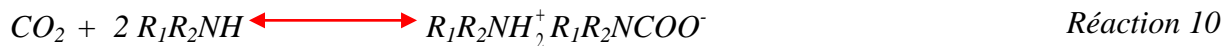


Lorsqu'il est dissout dans l'eau, le CO_2 s'hydrolyse et forme l'acide carbonique, qui se dissocie lentement en bicarbonates. Le proton formé s'engage dans une réaction acide-base avec l'amine pour donner finalement la réaction bilan 7.

Dans le cas d'une amine primaire et secondaire, le CO_2 réagit avec une molécule d'amine pour former un zwitterion intermédiaire, qui à son tour réagit avec une seconde molécule d'amine pour former le sel d'amine et l'espèce carbamate.



D'où la réaction bilan :



L'ion carbamate peut s'hydrolyser selon la réaction :



Comme elles ont également un caractère basique, en plus de la formation des carbamates, les amines primaires et secondaires peuvent réagir avec le CO_2 par réaction acide/base comme dans le cas des amines tertiaires. Dans tous les cas les ions HCO_3^- peuvent se dissocier pour former l'espèce carbonate :



Nous pouvons observer que la molécule d'eau est engagée dans la réaction bilan 7 des amines tertiaires, contrairement aux amines primaires et secondaires. La vitesse de réaction du CO_2 via la formation du carbamate est beaucoup plus rapide que la réaction d'hydrolyse du CO_2 précédant la protonation de l'amine tertiaire. La cinétique d'absorption est donc généralement plus favorable pour les amines primaires ou secondaires. Cependant, l'avantage

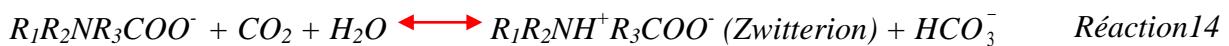
des amines tertiaires est que l'équilibre d'absorption est inversé dans le « stripper » avec une consommation énergétique moindre que dans le cas des amines primaires ou secondaires puisqu'il n'y a pas à dissocier de carbamates, plus stables thermiquement que les bicarbonates. Enfin la stœchiométrie amine-CO₂ dans un rapport 1/1 fait que les amines tertiaires possèdent un potentiel d'absorption du CO₂ plus important que les amines primaires et secondaires dont la capacité d'absorption est inférieure à l'unité (en général 0.5).

1.3.2. les solutions de sels d'acides aminés

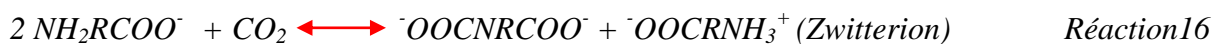
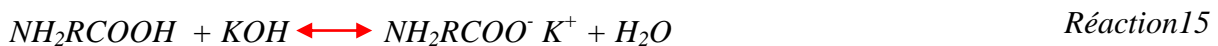
Pour les applications de captage du CO₂ les acides aminés sont utilisés en présence d'un équivalent molaire d'une base forte afin de maintenir leur forme anionique en solution.



Pour les acides aminés possédant une fonction amine tertiaire, la réaction de captage est la suivante:



Par contre si la fonction amine est primaire ou secondaire, les réactions sont les suivantes :



Dans tous les cas, le pH diminue suite au captage du CO₂ et arrivé à la limite de solubilité du zwitterion, ce dernier va précipiter. En effet la solubilité de ces espèces dans l'eau est très faible. Par conséquent la réaction va se déplacer dans le sens du captage du CO₂. La phase aqueuse subira l'étape de régénération. Ce procédé connu sous le nom de DECAB a été développé par TNO (Netherlands Organisation for Applied Scientific Research - TNO)

1.3.3. Les liquides ioniques

De nombreuses études sur la solubilité des gaz et plus particulièrement celle du CO₂ dans les liquides ioniques (LIs) ont été entreprises. En effet les liquides ioniques présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes qui font d'eux une classe de solvants très recherchée. Ils sont stables thermiquement, peuvent être miscibles avec l'eau, non inflammables, et considérés comme non toxiques.

L'absorption du CO₂ par les LI est un phénomène physique, différent de celui décrit jusqu'à présent avec les amines où de véritables réactions chimiques ont lieu. Dans le cas des liquides ioniques, l'absorption du CO₂ ne met en jeu que des interactions de faible énergie. Par conséquent la solubilité du CO₂ est généralement plus faible dans les liquides ioniques que celle obtenue par exemple avec la MEA. Les solubilités les plus élevées sont obtenues avec l'anion Tf₂N (bis (trifluorométhylsulfonyl) imide). En effet, Jeong, S. K. et al. ont étudié l'absorption du CO₂ dans différents liquides ioniques dont le liquide ionique [EMIM][Tf₂N]. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus pour l'absorption du CO₂ dans les amines MEA et AMP (AMP : 2-Amino-2-méthyl-1-propanol) (figure 8). La comparaison de l'absorption du CO₂ dans ces deux types de solvants (le liquide ionique [EMIM][Tf₂N] et l'amine MEA) montre que le liquide ionique en question possède une importante capacité d'absorption du CO₂ par rapport à l'amine MEA.

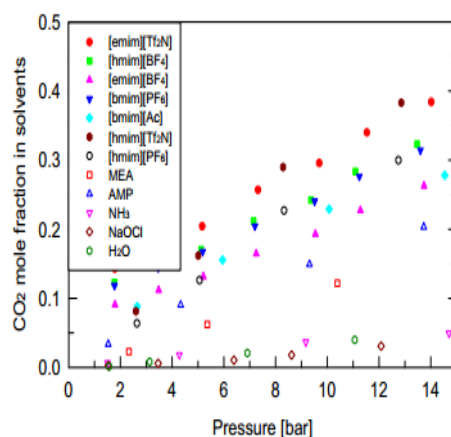


Figure 8 : Solubilité du CO₂ dans différents solvants à 298K.

D'un autre côté, l'énergie requise pour la régénération d'un liquide ionique est considérablement réduite par rapport à celle des amines puisqu'il s'agit principalement d'une absorption physique. De plus le caractère non-volatile des LI limite les pertes de solvant dans les fumées traitées. Néanmoins, la majorité des LI présentent des viscosités élevées. Elle est généralement très largement supérieure à celle des solvants organiques conventionnels. Les valeurs de viscosité des LI de type 1,3-dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 à 1000 mPa.s. A titre de comparaison, les viscosités de l'eau, de la MEA à 25°C sont respectivement : 0.89 mPa.s, Kestin, J. et al. (1978) ; 18.95 mPa.s, Maham, Y. et al. (2002), Thèse REVELLI, A.-L. (2010).

II. Recherche de nouveaux solvants pour le captage du CO₂ en postcombustion, objectif de la thèse

Dans le but de réduire le coût énergétique du captage du CO₂ en postcombustion, la recherche de nouveaux solvants tels que les « multiamines » ou les amines démixantes est une voie possible.

II.1. Utilisation des multiamines

La présence de fonctions azotées supplémentaires dans une molécule a pour conséquence l'augmentation de la capacité d'absorption du CO₂. C'est ainsi qu'en 2001, Dallos, A. et al. ont montré que la bis-(3-diméthylaminopropyl) amine (triamine) a une capacité maximale d'absorption du CO₂ de 2.9 moles de CO₂ par mole d'amine. De la même façon, Bonenfant, D. et al. (2003) puis Ma'mun, S. et al. (2006) ont observé que la 2-(2-aminoéthyl-amino) éthanol (diamine) a une capacité d'absorption de 1.35 moles de CO₂ par mole d'amine. Les multiamines ont donc un taux de charge maximal supérieur à celui de la MEA (monoamine) qui n'est que de 0.5 à 0.8 mole de CO₂ par mole de MEA.

L'augmentation du taux de charge de la solution absorbante est favorable à la réduction de l'énergie de captage puisqu'il permet la diminution du débit du solvant tout en maintenant la capacité d'absorption. Il en résulte une économie d'investissement (dimensionnement plus faible de l'unité) et de fonctionnement (pompes de circulation moins puissantes).

II.2. Utilisation des amines démixantes

Ce sont souvent des alkyl-multiamines qui lors du captage du CO₂ ou par élévation de température présentent une démixtion. Cette propriété peut être utilisée avantageusement. Le schéma de la figure 9 permet d'illustrer ce phénomène. Un courant gazeux chargé en CO₂ est injecté dans une cellule contenant le solvant. Le CO₂ est capté par la solution liquide qui se charge progressivement en sels d'amine ayant réagi chimiquement avec le CO₂. Lorsque la concentration en sels devient supérieure à une valeur seuil, la solution se trouble et une deuxième phase liquide apparaît. On observe alors l'existence d'une phase dense aqueuse riche en CO₂ en fond de la cellule, qui contient l'essentiel des sels d'amine, et d'une phase

légère surnageant riche en amine peu carbonatée. Il suffit par la suite d'envoyer au régénérateur uniquement la phase riche en CO₂ et ainsi de diminuer l'énergie de régénération par la réduction du débit.

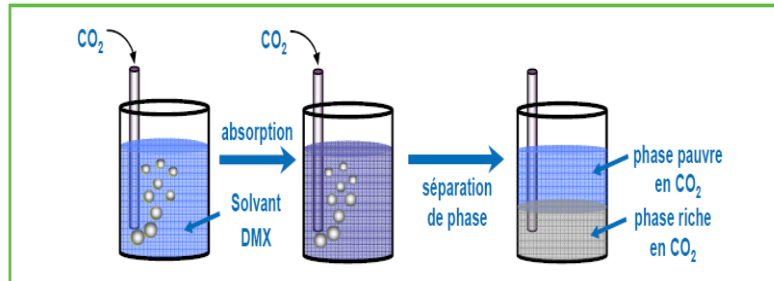


Figure 9 : Principe de la démixion (*L'actualité chimique* - février-mars 2013).

Ce concept a été proposé pour la première fois par l'IFP-EN et a fait l'objet d'un brevet, de publications Raynal, L. et al. (2011a), Raynal, L. et al. (2011), Aleixo, M. et al. (2011) et d'une thèse de Aleixo, M. (2010). Comme dans le cas des multiamines, il en résulte une économie énergétique suite à la réduction du débit de solvant. Cette technologie a permis à l'IFPEN de développer un nouveau procédé de captage dit « DMX-1TM » qui ne diffère des procédés classiques que par l'addition d'un décanteur pour séparer les phases disposé entre l'échangeur et le régénérateur (figure 10). Seule la phase riche en CO₂ est ainsi régénérée tandis que la phase pauvre en CO₂, mélangée à l'amine régénérée, est envoyée pour captage en tête d'absorbeur.

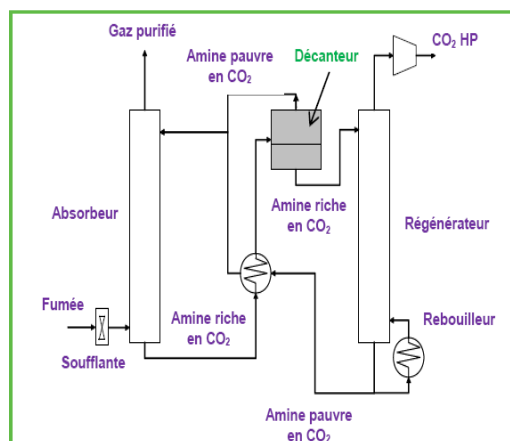


Figure 10 : Schéma simplifié du procédé DMX-1TM.

Par rapport au procédé de référence à la MEA 30% massique, le gain en coût de captage est de 25%, Raynal, L. et al. (2011a), du uniquement à une économie opératoire. En effet,

l'addition de l'échangeur compense l'économie en investissement du à la réduction de la taille du pilote.

II.3. Contexte et objectif de la thèse

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet ACACIA (Amélioration du Captage du CO₂ Industriel et Anthropogénique) regroupant l'IFPEN, plusieurs industries (RHODIA/SOLVAY, ARKEMA, LAFARGE, Gaz de France, VEOLIA) et des laboratoires académiques (LMOPS, LSA, LTIM (ex-LTSP), IRCELyon). L'objectif est de mener des travaux de recherche et développement sur de nouveaux procédés de captage du CO₂ par voie liquide afin de réduire le coût de l'étape de régénération. Différents procédés en rupture sont envisagés : utilisation des hydrates de gaz, des enzymes et des amines démixantes.

Notre contribution à ce consortium est l'étude de l'absorption chimique par des multiamines démixantes ce qui permet en principe de combiner les avantages des multiamines (capacité d'absorption élevée) avec ceux des amines démixantes (régénération de la phase riche en CO₂ uniquement).

Cette thèse fait suite à deux thèses récemment soutenues :

- La thèse de M. ALEIXO (2010) qui a permis de mieux comprendre les phénomènes de démixtion des systèmes CO₂-eau-amine
- La thèse de N. EL HADRI dont le but était de corréler la structure des amines à leurs propriétés thermodynamiques afin d'en déduire une relation structure-propriété.

Ces travaux ont permis à l'IFPEN de définir la structure de différentes amines susceptibles d'entraîner d'importantes économies énergétiques lors du captage du CO₂ en postcombustion. Cinq multiamines tertiaires de structures confidentielles désignées par les symboles A, B, D, E et F ont été synthétisées par le LMOPS. Ces multiamines se distinguent par leur nombre de fonctions aminées :

- A est une triamine
- B, D et E sont des diamines
- F est une tétra-amine

A ces cinq amines s'ajoute l'étude de deux amines commerciales connues pour présenter des phénomènes de démixtion en solution aqueuse sous l'effet de la température :

- Une amine secondaire : La 2-Méthylpipéridine.
- Une amine tertiaire : La N-Méthylpipéridine.

La donnée essentielle qui permet d'évaluer les performances potentielles d'une solution absorbante est l'isotherme d'absorption du CO₂. Nous avons déterminé ces isothermes aux températures proches de l'absorbeur et du régénérateur (respectivement 40°C et 80°C) pour différentes concentrations en amine (26%, 30%, 50%, 66% massique) et pour des pressions en CO₂ variant entre 10 kPa et 200 kPa.

L'étude expérimentale a été complétée par la détermination des équilibres liquide-vapeur des amines pures et des différentes solutions aqueuses au moyen de la méthode statique. Ces données permettent de prévoir les pertes possibles en amine dans le régénérateur donc le coût des appoints dans le procédé.

La démixtion étant un phénomène complexe, influencé par de nombreux facteurs tels que la température, la concentration de la solution et le taux de charge en CO₂, dans le paragraphe qui suit nous en rappelons les points essentiels.

III. Les phénomènes de démixtion des systèmes eau-amine-CO₂

Nous rappelons tout d'abord les principales caractéristiques des équilibres liquide-liquide des systèmes binaires avant de voir le cas plus complexe des systèmes ternaires eau-amine-CO₂.

III.1. Démixtion dans les systèmes binaires

À pression constante, les équilibres liquide-liquide sont généralement sensibles à la température. Ces diagrammes sont des constructions empiriques obtenues par la mesure (ou l'observation de l'apparition des phases) des températures de transition du binaire à différentes compositions. Il existe trois principaux diagrammes de phases pour les mélanges binaires.

III.1.1. Diagramme de phase liquide-liquide avec Température Critique Supérieure ou UCST

Pour illustrer ce cas, nous avons choisi le binaire méthanol-n-heptane (figure 11). La courbe binodale représente les limites de solubilité. Au-dessus de cette courbe le mélange ne forme qu'une seule phase. Si le point représentant la température et la composition globale du système est situé à l'intérieur de la courbe (cas du point M), le mélange va se séparer en deux phases liquides, L et L' selon la droite de conjugaison entre le point A et B. La quantité relative de chacune des deux phases liquides est obtenue par la règle dite du levier :

$$\frac{n^L}{n^{L'}} = \frac{x_B - x_M}{x_M - x_A} \quad (1)$$

Avec :

n^L : nombre de mole du liquide L

$n^{L'}$: nombre de mole du liquide L'

Avec l'augmentation de la température, les deux arcs de la courbe binodale se rejoignent au point C dont la température est dite « température critique supérieure (ou UCST, Upper Critical Solution Temperature). Tout mélange de composition globale $x_{T.C.D}$ sera diphasique pour :

$T < T_{T.C.D}$

et monophasique pour :

$T > T_{T.C.D}$

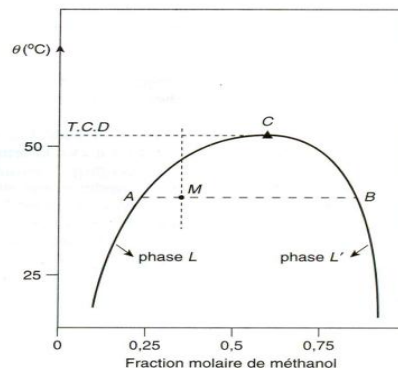


Figure11 : Diagramme d'équilibre du système méthanol, n-Heptane. (Tagliavini, G. et Arich, G. (1958)).

III.1.2. Diagramme de phase liquide-liquide avec Température Critique Inférieure ou LCST

L'allure d'un mélange présentant une température critique inférieure ou LCST (Lower Critical Solution Temperature) est représentée (figure 12). Il s'agit du mélange dipropylamine-eau. Au-dessous de la courbe binodale, les deux constituants sont miscibles en toute proportion. Avec l'augmentation de la température, les deux arcs de la courbe binodale se séparent et on observe une séparation de phase. Par exemple, un mélange de composition globale x , homogène à température ambiante et progressivement chauffé devient biphasique lorsque sa température dépasse le « point de trouble ».

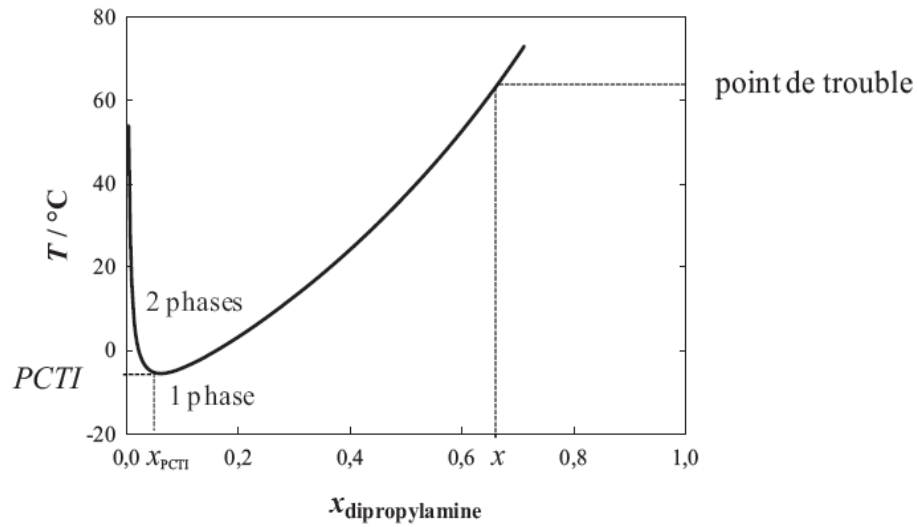


Figure 12 : Diagramme de phases du système dipropylamine, eau. (PCTI : Point Critique Terminal Inférieur), (Hobson, R.W. et al. (1941).

Un tel phénomène est très souvent observé pour les solutions aqueuses d'amines.

III.1.3. Diagramme de phase liquide-liquide avec UCST et LCST

Ces systèmes ne sont pas très courants puisqu'ils représentent 4% des mélanges partiellement miscibles, Sorensen, J.M. et al. (1979). Il s'agit d'un diagramme d'équilibre liquide-liquide « fermé » combinant les deux précédents diagrammes en présentant deux points critiques : un LCST et un UCST (figure 13). La zone biphasique se trouve à l'intérieur de la courbe.

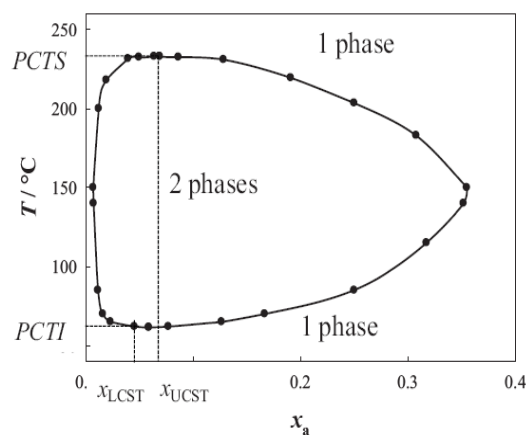


Figure 13 : Diagramme de phases du système {nicotine – eau}. (Sorensen, J.M. et Arlt, W. (1980)).

Conclusion : Certaines amines en solution dans l'eau présentent une LCST. Cela s'explique par le fait que les solutions aqueuses d'amine forment des liaisons hydrogènes. Il est connu que ces liaisons sont directionnelles et par conséquent imposent une structure ordonnée aux deux constituants, amine et eau. Avec l'augmentation de la température et le franchissement de la LCST, l'énergie thermique croissante détruit les liaisons hydrogène, Hirschfelder, J. et al. (1937). L'orientation directionnelle des composés nécessaires à la formation des liaisons hydrogènes ne peut plus avoir lieu. Le désordre, représenté par la fonction thermodynamique ΔS , augmente et explique la séparation des phases.

III.2. Equilibre liquide-liquide des solutions aqueuses d'amines en présence de CO₂

Le comportement des solutions aqueuses d'amines varie selon qu'elles présentent ou non une LCST. Nous allons détailler le cas des solutions aqueuses d'amines ne présentant pas de LCST dans le domaine de température étudiée puis le cas des amines avec LCST dans le domaine d'étude compris en général entre 20 et 80°C.

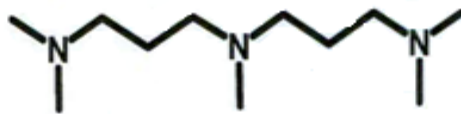
Avec les amines synthétisées qui font l'objet de cette thèse, nous rencontrerons des comportements correspondant à ces deux cas.

III.2.1. Cas d'amines dont les solutions aqueuses ne présentant pas une LCST dans le domaine de température étudiée (20 à 80°C)

Les amines considérées ici ne présentent pas de démixtion en solution aqueuse sous l'effet de la température seule. Deux cas peuvent se présenter:

- Le cas simple de solutions aqueuses d'amines ne présentant pas de démixtion avec l'élévation de température ni avec le taux de charge. Ce cas ne sera pas considéré car il ne rentre pas dans le cadre de la thèse.

- Suivant la concentration initiale en amine dans le solvant, une démixtion apparaît avec l'élévation du taux de charge. C'est le cas par exemple de la N,N,N',N'',N''-pentaméthyl dipropylenetriamine, PMDPTA dont la formule développée est la suivante :



La PMDPTA a été étudiée par M. Aleixo (2010) lors de ses travaux de thèse. C'est une triamine avec des fonctions amines tertiaires. Au cours de son étude, dans un premier temps, l'auteur cherche si la solution présente une LCST sous l'effet de la température seule. Dans ce but, il utilise une méthode qui consiste à préparer une solution aqueuse de concentration connue en amine et à augmenter sa température jusqu'à l'apparition d'un trouble dans la solution. Pour cette amine il n'observe pas de LCST dans le domaine de température explorée à savoir entre 20 et 100°C.

Du CO₂ est ensuite injecté afin d'augmenter le taux de charge de la solution. La température de l'étude est de 40°C. Ces conditions ont été appliquées à plusieurs solutions de différentes concentrations en amine. La démixtion est observée pour les taux de charge variables selon la concentration initiale en amine. Les phases formées ont été séparées et analysées par titrage acido-basique afin de déterminer le taux de charge. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 14.

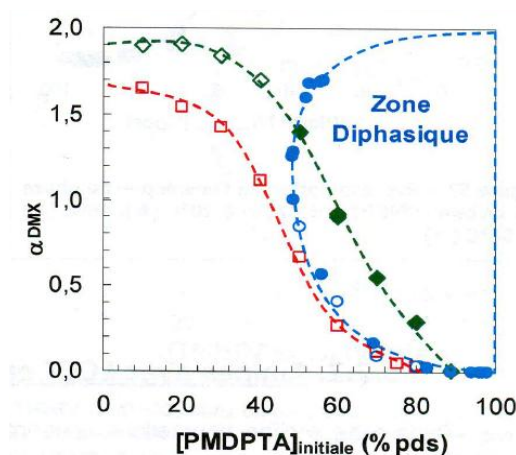


Figure 14 : Représentation de l'enveloppe de phase et des lignes de taux de charge à iso-pression partielle de CO₂ de 0.1 bar (□ - solutions monophasiques) et 0.4 bar (◇ - solutions monophasiques ; ◆ - solutions diphasiques) du système PMDPTA/H₂O/CO₂. (●) points déterminés par analyse des phases (section C) ; (○) points déterminés par analyse de la courbe de perçage. (Thèse M. Aleixo (2010)).

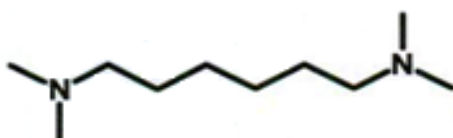
Pour une pression partielle de CO₂ inférieure à 0,1 bar, la courbe du taux de charge est en dehors de la zone diphasique et la séparation de phases n'est pas observée. Pour cette pression partielle, la courbe de taux de charge en fonction de la concentration initiale en amine a l'allure habituelle présentée par les amines tertiaires : diminution régulière du taux de charge lorsque la teneur de la solution aqueuse en amine croît. Lorsque la teneur en amine tend vers

100%, le taux de charge tend vers zéro. En effet la relation (7) montre que la présence d'eau est indispensable à la réaction avec le CO₂ dans le cas d'une amine tertiaire.

Lorsque la pression partielle de CO₂ est de 0.4 bar, la courbe de taux de charge passe par une zone monophasique aux concentrations en amine inférieures à 50%. Au-delà de cette valeur, une séparation de phases est observée. Le système diphasique est alors constitué de deux phases de composition fixe indépendante de la teneur initiale en amine car le système est invariant (T et P constantes, 3 constituants, une relation reliant ces constituants, deux phases). Seules les proportions relatives de ces deux phases varient. Dans cette zone biphasique le point représentant le taux de charge (figure 14), est alors celui d'un taux de charge « global ». la courbe bleue délimitant la zone diphasique a été obtenue par l'auteur (Thèse M. Aleixo (2010)) en utilisant deux dispositifs expérimentaux différents et des pressions partielles de CO₂ variables de manière à rendre le système monovariant.

III.2.2. Cas d'amines dont les solutions aqueuses présentent une LCST entre 20 et 80°C

C'est le cas par exemple de la N,N,N',N'-tetraméthyl 1,6-hexanediamine (TMHDA). Cette diamine tertiaire, étudiée par Aleixo, M. (2010) dont la formule développée est donnée ci-dessous présente une LSCT de 57°C. Nous allons décrire son comportement en fonction de la température (par rapport à la LCST), de la concentration initiale en amine et du taux de charge.



a) T < LCST

L'étude de cette amine à 40°C (T < LCST) indique que pour une pression partielle de CO₂ égale à 0.1 bar, les solutions faiblement concentrées en amine (au-dessous de 30 % massique) sont monophasiques. Pour des solutions d'amines de concentrations supérieures à 40%, il y a séparation de phases (figure 15).

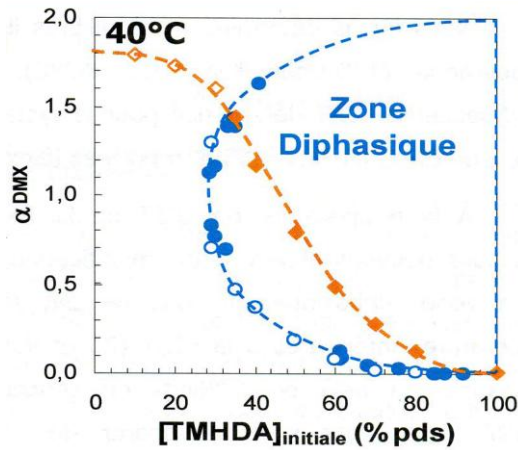


Figure 15 : Représentation de l'enveloppe de phases du système TMHDA/H₂O/CO₂ dans un diagramme taux de charge critique en fonction de la concentration initiale en amine à 40°C où les cercles pleins (●) représentent les points déterminés par analyse de phases à l'équilibre (section B) et les cercles creux (○) représentent le taux de charge critique et ◆, ◇ taux de charge à l'équilibre thermodynamique à 40°C et à une pression partielle de CO₂ de 0.1bar en fonction des concentrations de la solution de TMHDA. (Thèse M. Aleixo (2010)).

b) T = LCST

L'équilibre liquide-liquide du système TMHDA/H₂O/CO₂ a été déterminé à la température critique du TMHDA/H₂O c'est-à-dire à 57°C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 16 qui représente les points expérimentaux délimitant la zone biphasique. Dans cette zone tous les mélanges sont hétérogènes et constitués par une phase organique riche en amine et très pauvre en CO₂ et une phase aqueuse riche en CO₂.

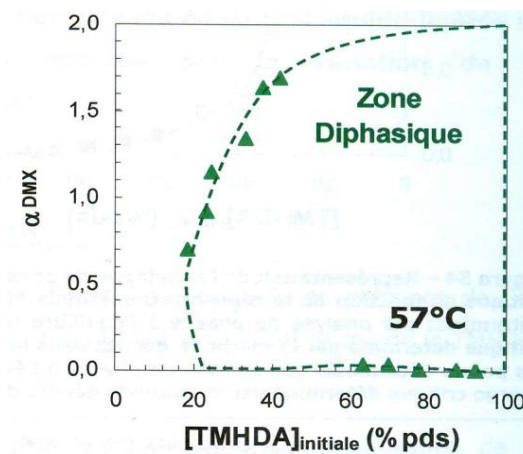


Figure 16 : Représentation de l'enveloppe de phases du système TMHDA/H₂O/CO₂ à 57°C dans un diagramme taux de charge critique en fonction de la concentration initiale en amine. (Thèse M. Aleixo (2010)).

Au-delà de 20% en amine, la solution démixe déjà sans ajout de CO₂. Pour des teneurs initiales croissantes en amine comprises entre 20% et 40% environ, le taux de charge auquel apparaît la démixtion croît régulièrement passant de 0.7 à 1.7.

Pour les teneurs initiales en amines supérieures à 60% environ, la démixtion apparaît dès les très faibles taux de charge, car le système est alors constitué par une phase organique très majoritaire toujours pauvre en CO₂.

c) T > LSCT

L'étude de l'équilibre liquide-liquide du système TMHDA/H₂O/CO₂ a été effectuée à 90°C (figure 17).

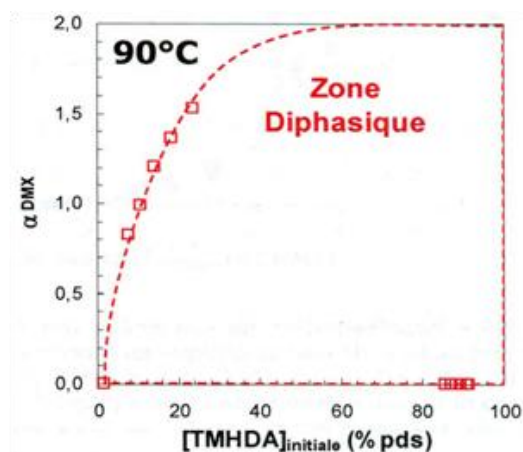


Figure 17 : Représentation de l'enveloppe de phases du système TMHDA/ CO₂/eau à 90°C (□) dans un diagramme taux de charge critique en fonction de la concentration initiale en amine. (Thèse Aleixo, M. (2010)).

A 90°C, la zone diphasique est plus étendue. La zone monophasique est observée pour des concentrations très faibles en amine et aux taux de charge élevés.

IV. « Devenir » du CO₂ capté

Dès la prise de conscience de la nécessité de capter le CO₂ anthropique, s'est posé le problème du « devenir » du CO₂ capté. Des solutions de stockage sous-marin ou géologique ont été proposées, Anderson, S. et Newell, R. (2004).

Cependant avec la raréfaction inévitable des sources carbonées « classiques » (gaz, pétrole, charbon), il n'est pas absurde d'envisager des valorisations chimiques ou biochimiques du CO₂ capté, même si à long terme la majorité du CO₂ capté devra être stocké.

IV.1. Stockage sous marin du CO₂

Basé sur des calculs de densité, Schrag, D. P. (2007), House, K. Z. et al. (2006) ont montré que dans des profondeurs océaniques de 3000 m, la densité du CO₂ est supérieure à celle de l'eau ambiante. Ainsi le CO₂ est naturellement piégé par une « barrière de gravité ». Dans des profondeurs océaniques moindres (500 m et plus) au cours des temps géologiques des hydrates de gaz se sont formés dans les sédiments des marges continentales. Ce sont des composés cristallins constitués d'eau et de gaz naturel, principalement le méthane. Ces gisements d'hydrates océaniques sont considérés comme des sources potentielles d'énergie, et constituent également un réservoir de stockage possible pour le CO₂.

Ces modes de stockages sous-marins qui semblent moins fiables que le stockage géologique n'a pas pour l'instant la faveur des décideurs, d'autant plus que l'incidence du CO₂ sur les organismes marins est inconnue.

IV.2. Stockage géologique du CO₂

Le stockage géologique du CO₂ est une voie qui est pratiquement incontournable dans un proche avenir. Il peut être réalisé dans différents types de sites (figure 18), *World Energy Outlook*, International Energy Agency (IEA), 2004:

- Gisements d'hydrocarbures (gaz ou pétrole) épuisés
- Aquifères salins profonds
- Veines de charbon non exploitables

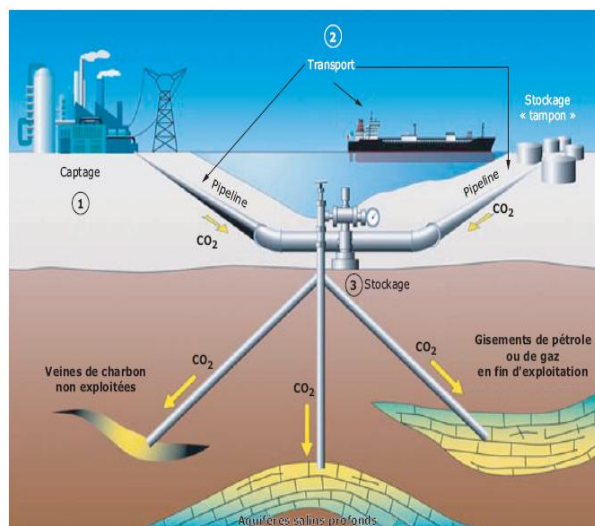


Figure 18 : Différentes possibilités pour le stockage géologique du CO₂ (doc. IFP Énergies nouvelles).

Cette technologie se heurte actuellement à un coût important de transport et de compression du CO₂ ainsi qu'aux incertitudes de l'impact géochimique résultant de l'injection du CO₂ (comportement à court et long terme du stockage, risques de pollution des aquifères potables...etc.). En effet dans le cas d'un stockage en aquifère profond, la dissolution du CO₂ dans l'eau va abaisser son pH d'une manière importante donc modifier les équilibres du système eau-roche, tout particulièrement dans le cas des formations rocheuses carbonatées (calcite, dolomite, magnésite...etc.).

En plus d'une incidence directe sur les propriétés physiques des roches du réservoir (porosité, perméabilité, résistance mécanique...etc.), la dissolution des minéraux carbonatés aura pour effet d'augmenter la teneur de l'eau en cations tels que Ca²⁺ et Mg²⁺ avec risques de transformation des argiles constituant la roche de couverture par échange cationique. De plus le balayage permanent de la zone proche du puits d'injection par du CO₂ « sec » va entraîner un assèchement de cette zone conduisant à un dépôt des espèces dissoutes avec risques de diminution de la perméabilité.

Enfin le CO₂ injecté sera accompagné d'autres gaz tels que les NO_x, SO_x, O₂ qui auront un effet sur les propriétés de la roche réservoir.

La maîtrise de l'impact du stockage sous terrain du CO₂ fait l'objet de multiples recherches expérimentales en laboratoire, Daval, D. et al. (2009), Renard, S. (2010), de modélisations numériques, Le Gallo, Y. et al. (2006), Gaus, I. et al. (2008) et également d'essais « réels » tels que ceux réalisés par TOTAL sur le site de Rousse (Sud-ouest de la France), Garcia, B. et al. (2012).

IV.3. Valorisation du CO₂

Le CO₂ est déjà largement utilisé en tant que matière première (synthèse de l'urée par exemple) ou à l'état supercritique en tant que solvant (café décaféiné, extraction d'arômes et de colorants naturels, imprégnation du bois par des fongicides...etc.). Son utilisation comme source de carbone dans des conversions chimiques ou biochimiques est envisagée. Nous évoquons brièvement ci-dessous quelques voies possibles de valorisation du CO₂ capté.

IV.3.1. Valorisation chimique du CO₂

A condition de disposer d'hydrogène produit par un processus décarboné, quelques voies possibles sont :

- La réduction de CO₂ en acide formique



Réaction 17

Le marché de l'acide oxalique est cependant limité en tonnage.

- La synthèse du méthanol :



Réaction 18

Le méthanol ainsi produit peut constituer la matière première d'un grand nombre de produits dérivés.

L'utilisation du CO₂ en tant que matière première pour la préparation de polymères tels que les polycarbonates et les polyuréthanes fait également l'objet de recherche, Decortes, A. et al. (2010), Abla, M. et al. (2004). La préparation de ces polymères à partir du CO₂ aurait comme avantage d'éviter la mise en œuvre d'intermédiaires toxiques et dangereux (polycarbonate de bisphénol et phosgène dans le cas des polycarbonates) ou cancérigène (isocyanates pour les polyuréthanes).

IV.3.2. Valorisation biochimique du CO₂

La photosynthèse, mise en œuvre par les plantes, cyanobactéries et microalgues est la source de la vie sur terre. Elle permet, grâce à l'énergie du soleil, de transformer le CO₂ et l'eau en molécules carbonées (sucres, amidon, cellulose...etc.). Alors que les travaux relatifs au développement de cyanobactéries dans un photoréacteur alimenté en CO₂ n'en sont qu'au stade de la recherche, Obst, M. et al. (2009), la culture des microalgues fait déjà l'objet de développements à petite échelle. Par exemple en France : deux petites sociétés exploitent des photobioréacteurs : Fermentalg à Libourne et Acta Alga près de Nantes.

Chapitre II

Etude expérimentale de l'absorption du dioxyde de carbone (CO₂) dans les solutions aqueuses d'amines


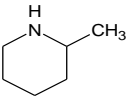
I. Introduction

Nous rappelons que la présente étude a pour objectif de développer un nouveau solvant pour diminuer la quantité d'énergie nécessaire à sa régénération, tout en conservant un flux d'absorption suffisant pour limiter la taille du pilote. Des mesures expérimentales de solubilité du CO₂ dans plusieurs solutions aqueuses d'amines ainsi que leurs pressions de vapeur ont été réalisées. Ces dernières données sont indispensables pour estimer la perte en solvant lors de l'étape de régénération.

II. Les composés étudiés

Nous avons étudié trois amines du commerce : la 2-Méthylpipéridine (mono-amine secondaire), la N-Méthylpipéridine (mono-amine tertiaire), la molécule A (tri-amine tertiaire), quatre multiamines (amine B, D, E et F) synthétisées par le laboratoire « Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques » (LMOPS, UMR 5041). La structure, la pureté et le numéro de CAS, lorsque disponible, sont fournis dans le tableau 2.

Tableau 2 : Caractéristiques chimiques des amines étudiées

Noms (Numéro de CAS)	Molécules	Pureté (%)	Source	Masse Molaire (g/mol)
N-Méthylpipéridine (626-67-5)		99	Aldrich	99.17
2-Méthylpipéridine (109-05-7)		98		99.17
Molécule A	Triamine	95		-
Amines B, D, E, F	Multiamine	> 95	LMOPS	-

Pour des raisons de confidentialité, les structures des molécules synthétisées ainsi que celle de la molécule A (amine commerciale) n'ont pas été dévoilées. Il s'agit de multiamines tertiaires.

III. Equilibres liquide-vapeur

La connaissance de la pression de vapeur des solvants d'absorption du CO₂ est une donnée essentielle car elle permet d'évaluer la volatilité du solvant et d'estimer les pertes en amine dans les différentes étapes du procédé, principalement lors de l'étape de régénération. Ces

données sont également nécessaires au calcul du taux de charge global, α_{global} , donné par la relation (8) et qui définit la capacité du solvant à absorber le CO₂.

Notre laboratoire étant spécialisé dans le domaine des équilibres liquide-vapeur, nous avons utilisé l'appareil statique existant.

La description de l'appareil statique et son mode de fonctionnement ne sera pas repris dans le présent travail car il a fait l'objet de plusieurs articles dans la littérature, Mokbel, I. et al. (1995), Bourasseau, E. et al. (2004), Sarraute, S. et al. (2006), Kara Zaitri, L. et al. (2012).

Les mesures de pressions de vapeur des solutions aqueuses ont été effectuées entre -10°C et 90°C., Nous avons également mesuré les pressions de vapeur des trois amines commerciales pures (N-Méthylpipéridine, 2-Méthylpipéridine et la molécule A).

Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau 3. Ils ont été ajustés par la relation d'Antoine, relation (2) à l'exception de la molécule A pour laquelle la relation de Clapeyron a été utilisée, relation (3):

$$\ln P/Pa = A - \frac{B}{C+T/K} \quad (2)$$

$$\ln P/Pa = A - \frac{B}{T/K} \quad (3)$$

Tableau 3 : Tensions de vapeur des amines pures et de leurs solutions aqueuses

$T / (\text{K})$	$P_{\text{exp}}/(\text{Pa})$	$100\delta P/P$
N-Méthylpipéridine		
261.93	615	0.60
261.93	613	0.18
273.02	1251	-0.22
273.04	1252	-0.29
282.97	2251	-0.22
282.97	2253	-0.18
292.96	3872	-0.26
292.96	3865	-0.42
292.97	3873	-0.24
312.93	10180	0.09
312.94	10190	0.18
332.90	23440	0.52
332.91	23450	0.50
362.82	66420	-0.16
362.84	66400	-0.23
N-Méthylpipéridine (1) + Eau (2) à $X_1 = 0.0591$		
273.13	1045	0.01
283.09	2172	0.29
283.10	2170	0.11
293.08	4223	0.38
293.08	4224	0.39
303.05	7621	-1.10
303.06	7622	-1.10
313.05	13400	-0.30
323.03	22400	0.15
333.01	36200	0.17
333.01	36170	1.15

342.96	55440	1.05
342.98	55540	0.38
352.91	82050	0.45
352.92	81990	-0.77
362.85	120400	-0.89
362.95	120580	0.11

N-Méthylpipéridine (1) + Eau (2) à $X_1 = 0.0722$

274.97	1110	0.97
284.84	2260	-0.45
294.79	4410	-0.48
304.83	8047	-1.50
314.75	14090	-0.96
325.01	24470	1.73
335.04	39240	1.63
345.06	60120	0.65
355.07	89330	-0.13
365.09	128570	-1.32

N-Méthylpipéridine (1) + Eau (2) à $X_1 = 0.1538$

274.94	1205	1.18
284.89	2411	-0.53
294.82	4598	-0.65
304.87	8270	-1.99
314.80	14480	-0.39
324.98	24690	1.49
335.00	39560	1.80
345.00	60450	0.85
355.03	89850	0.03
365.02	128740	-1.63

2-Méthylpipéridine

263.06	250	-1.94
--------	-----	-------

263.06	245	-3.91
263.20	275	6.59
273.02	540	-0.02
293.11	2054	0.02
293.06	1987	0.39
313.17	5649	-1.14
333.41	14400	0.76
343.32	21430	0.14
353.35	31430	0.28
363.33	44590	-0.36
363.33	44600	-0.34

2-Méthylpipéridine (1) + Eau (2) à $X_1 = 0.0591$

273.13	697	0.70
283.01	1426	-0.11
283.01	1424	-0.25
292.95	2779	-0.41
292.97	2778	-0.54
302.88	5193	0.45
303.10	5210	-0.50
312.89	9211	0.30
313.09	9260	-0.26
322.93	15650	-0.08
322.94	15660	-0.07
332.87	25730	0.47
342.85	40710	0.38
352.84	62370	0.06
352.85	62380	0.02
362.82	92810	-0.43
362.82	92780	-0.47

2-Méthylpipéridine (1) + Eau (2) à $X_1 = 0.0722$

274.97	779	0.61
--------	-----	------

284.81	1575	0.11
294.84	3041	-0.69
304.85	5630	-0.53
314.73	9748	-1.87
324.94	17230	1.11
334.98	28420	1.76
345.00	44730	1.05
355.03	68090	-0.09
365.05	100780	-1.33

2-Méthylpipéridine (1) + Eau (2) à $X_1 = 0.1538$

273.25	685	0.60
283.09	1401	-0.19
292.96	2717	-0.56
303.03	5056	-1.18
313.04	9126	0.30
323.05	15660	0.98
333.00	25510	0.44
343.04	40550	0.43
353.06	62040	-0.25
363.13	92900	-0.54

Amine A

323.18	1.3	6.73
333.24	2.5	-8.21
353.47	11.0	0.85
363.65	21.1	1.80

Amine A(1) + Eau (2) à $X_1 = 0.0282$

274.97	657	-1.21
284.94	1310	0.81
294.87	2479	2.44
304.80	4357	0.77

314.75	7207	-3.46
324.87	12340	-1.59
334.98	20880	2.25
345.00	32170	0.02
355.00	49880	1.03
365.02	73480	-0.76

Amine A (1) + Eau (2) à $X_1 = 0.0635$

274.94	683	-1.55
284.91	1344	0.25
294.87	2532	2.14
304.85	4552	3.21
314.59	7297	-2.22
334.72	19310	-4.16
344.91	32030	0.78
354.96	49500	1.69
364.98	72910	0.30

Amine A (1) + Eau (2) à $X_1 = 0.1163$

272.77	549	-0.24
272.78	548	-0.53
292.90	2289	0.44
292.91	2298	0.80
302.97	4262	0.92
313.06	7473	0.45
313.07	7467	0.33
323.07	12260	-1.75
333.08	19830	-1.27
343.09	31190	-0.13
343.10	31210	-0.09
353.12	47120	0.10
353.12	47100	0.04
363.14	69650	1.01

Amine B (1) + Eau (2) à $X_1 = 0.0386$

274.99	1191	-3.58
284.91	2185	1.70
294.89	3818	4.60
305.43	6380	3.16
326.03	15100	-6.26
336.03	24250	-1.62
356.07	55900	1.71
365.05	77850	1.23

Amine B (1) + Eau (2) à $X_1 = 0.0857$

275.07	1072	-3.26
284.94	2088	2.98
294.87	3693	3.69
304.87	6058	0.58
314.80	9508	-3.00
345.04	34680	-3.02
355.05	52090	0.15
365.07	75970	2.47

Amine D (1) + Eau (2) à $X_1 = 0.0266$

275.22	712	-0.26
285.17	1396	-0.05
295.06	2618	0.94
325.17	13030	-1.88
335.18	21480	0.87
345.20	33430	0.70
355.18	50280	-0.01
365.22	74330	-0.24

Amine D (1) + Eau (2) à $X_1 = 0.0600$

275.02	700	-1.01
284.91	1382	0.49

294.89	2596	1.19
305.94	4926	1.28
324.94	12830	-2.26
335.00	20830	-1.52
345.04	33510	1.32
355.00	50560	0.72
365.02	74510	-0.07

Amine E (1) + Eau (2) à X1 = 0.0248

275.30	691	-1.98
285.27	1353	0.78
295.19	2546	3.58
305.21	4584	4.84
315.06	6913	-7.56
325.24	12170	-2.84
335.27	21170	3.88
355.38	50730	1.35
365.44	75290	-0.82

Amine E (1) + Eau (2) à X1 = 0.0561

275.07	666	0.04
285.04	1321	0.18
294.99	2491	0.48
304.97	4420	-1.04
324.98	12770	-1.18
335.02	21150	1.16
345.15	33330	1.16
355.16	50380	0.27
365.20	74110	-1.01

Amine F (1) + Eau (2) à X1 = 0.0132

275.07	677	-0.15
285.02	1338	0.16
295.01	2517	0.12

305.00	4541	0.53
314.75	6783	-2.26
324.96	12690	1.10
335.16	21350	1.07
345.18	33400	0.08
355.23	50440	-0.56
365.24	74460	-0.15

Amine F (1) + Eau (2) à X1 = 0.0303

275.22	674	0.01
285.19	1336	0.33
295.11	2518	0.69
305.04	4437	-1.50
315.04	7791	-0.52
325.22	13200	-0.52
335.23	21870	1.31
345.24	34440	0.98
355.27	52800	0.57
365.26	77770	-1.28

$$\frac{\delta P}{P} = \left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right) \quad (4)$$

P_{cal} est déduit de la relation d'Antoine ajustée aux données expérimentale (relation 2).

Les paramètres d'ajustement de l'équation d'Antoine sont indiqués dans le Tableau 4. L'écart moyen de lissage pour la majorité des solvants étudiés ne dépasse pas 1%.

Tableau 4: Paramètres A, B, C de la relation d'Antoine des amines pures, des solutions aqueuses d'amines et écart type des paramètres σ

Amines	T / K	A (σ)	B(σ)	C (σ)	100* $\delta P/P$
N-Méthylpipéridine	261.93-362.85	21.20 (0.06)	3214 (30)	-45 (1)	0.3
N-Méthylpipéridine (1) + Eau (2)					
X ₁ = 0.0591	273.13-362.95	22.19 (0.13)	3021 (62)	-75 (3)	0.5
X ₁ = 0.0722	274.97-365.09	22.05 (0.32)	2916 (152)	-81 (6)	1.0
X ₁ = 0.1538	274.94-365.02	22.59 (0.40)	3213 (198)	-68 (8)	1.1
2-Méthylpipéridine (Phase liquide)	263.06-363.33	21.67 (0.43)	3479 (240)	-46 (10)	0.5
2-Méthylpipéridine (1) + Eau (2)					
X ₁ = 0.0591	273.13-362.82	23.66 (0.10)	3825 (53)	-50 (2)	0.3
X ₁ = 0.0722	274.97-365.05	24.20 (0.43)	4098 (237)	-41 (8)	0.9
X ₁ = 0.1538	273.25-363.13	23.71 (0.23)	3850 (122)	-49 (4)	0.6
Amine A	323.18-363.65	52.24 (1.94)*	18775 (664)*	-	4.4*
Amine A(1) + Eau (2)					
X ₁ = 0.0282	274.97-365.02	24.78 (0.66)	4743 (394)	-16 (12)	1.0
X ₁ = 0.0635	274.94-364.98	25.45 (1.25)	5215 (794)	1 (24)	1.8
X ₁ = 0.1163	272.77-363.14	21.78 (0.18)	3078 (85)	-74 (3)	0.6
Amine B (1) + Eau (2)					
X ₁ = 0.0386	274.99-365.05	27.70 (3.26)	7377(2611)	83 (71)	3.0
X ₁ = 0.0857	275.07-365.07	22.80 (1.36)	3918 (787)	-27 (29)	2.4
Amine D (1) + Eau (2)					
X ₁ = 0.0266	275.22-365.22	24.19 (0.49)	4427 (283)	-24 (9)	0.6
X ₁ = 0.0600	275.02-365.02	24.54 (0.64)	4624 (385)	-18 (12)	1.1

Amine E (1) + Eau (2)					
X1 = 0.0248	275.30-365.44	27.65 (2.52)	6664(1801)	41(48)	3.1
X1 = 0.0561	275.07-365.20	24.35 (0.42)	4474 (244)	-24 (8)	0.7
Amine F (1) + Eau (2)					
X1 = 0.0132	275.07-365.24	24.28 (0.47)	4446 (274)	-25 (9)	0.7
X1 = 0.0303	275.22-365.26	25.25 (0.44)	4954 (267)	-11 (8)	0.8

* : Résultats obtenus par la relation de Clapeyron.

$$\delta P/P = \sum_N \frac{1}{N} \cdot \left| \frac{P_{cal} - P_{exp}}{P_{exp}} \right| \quad (5)$$

Concernant les corps purs, les deux amines isomères, N-Méthylpipéridine et 2-Méthylpipéridine, ont des pressions de vapeur du même ordre de grandeur. En revanche l'amine A, de masse molaire plus importante, a une pression de vapeur 1000 fois plus faible que celles des deux amines précédentes (figure 19).

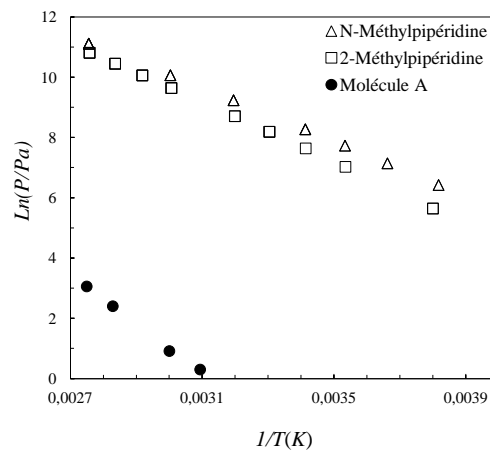


Figure 19 : Représentation de Clapeyron des amines pures.

Quant aux solutions aqueuses d'amines, les pressions de vapeur sont toutes du même ordre de grandeur car c'est l'eau, composé le plus volatil, qui détermine la pression de vapeur (figures 20 et 21).

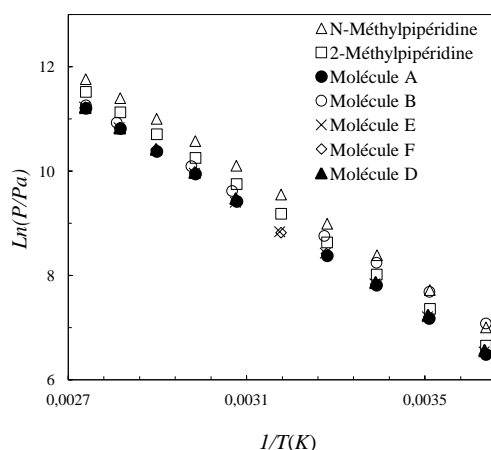


Figure 20: Représentation de Clapeyron des solutions aqueuses d'amines à 30% massique.

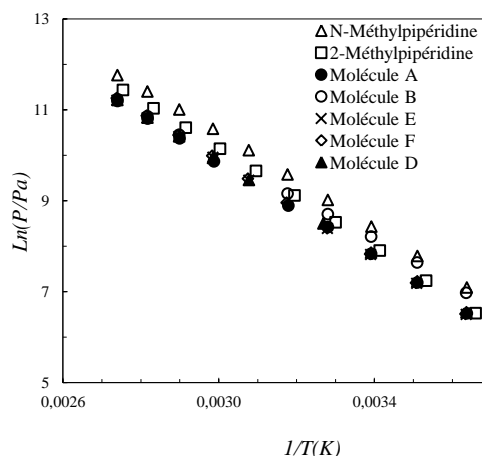


Figure 21: Représentation de Clapeyron des solutions aqueuses d'amines à 50% massique.

Les deux amines (N-Méthylpipéridine et 2-Méthylpipéridine) ont été étudiées dans la littérature. Nous avons comparé nos valeurs expérimentales à celles de la littérature (figures 22 et 23).

Dans les deux cas nous observons un écart systématique ne dépassant pas les 5%, en défaut par rapport aux données de Belaribi, F. B. et al. (1996) et 5% en excès par rapport à celles de Osborn, A. G. et Douslin, D. R. (1968).

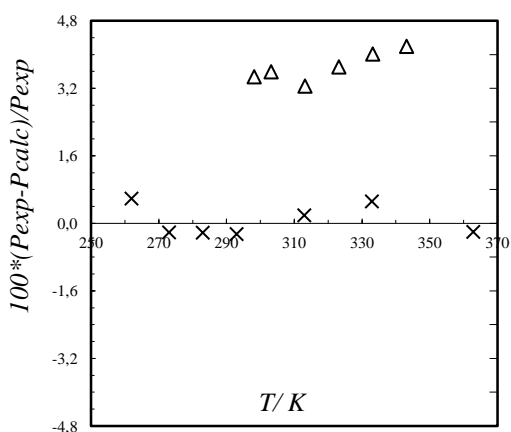


Figure 22 : Ecart relatif entre nos résultats expérimentaux (x) pour la N-Methylpiperidine et les données publiées de Belaribi et al. (1996) (Δ).

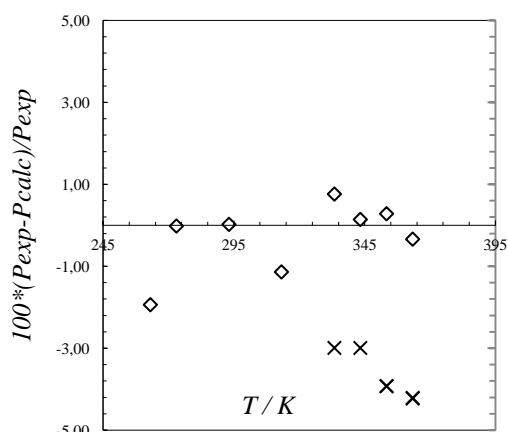


Figure 23 : Ecart relatif entre nos résultats expérimentaux (x) pour la 2-Methylpiperidine et les données publiées de Osborn, A. G. et Douslin, D. R. (1968) (x).

Nos mesures expérimentales nous permettent d'accéder à l'enthalpie de vaporisation à une température moyenne, T_m . Or dans la littérature, cette grandeur est souvent disponible à

298.15 K. Afin d'effectuer la comparaison avec la littérature, il est donc nécessaire de calculer l'enthalpie de vaporisation à la température de 298.15K à partir de la donnée expérimentale. Dans ce but nous avons utilisé la relation de Kirschoff, reprise par Chickos, J. S. et Acree Jr, W. E. (2003), en supposant que la capacité calorifique relative à chacune des phases est constante dans le domaine de température exploré:

$$\Delta_{\text{vap}}H_m(298.15 \text{ K})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = \Delta_{\text{vap}}H_m(T_m) + [10.58 + 0.26C_p(298.15 \text{ K})](T_m - 298.15) \quad (6)$$

Avec :

$\Delta_{\text{vap}}H_m(T_m)$: l'enthalpie de vaporisation à la température moyenne des essais T_m

C_p : la capacité calorifique du liquide

Cette dernière est calculée en utilisant la méthode de contribution de groupe dont les valeurs sont données par Chickos, J. S. et Acree Jr, W. E. (2003).

Les résultats obtenus ainsi que ceux de la littérature sont rassemblés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Enthalpie de vaporisation à 298.15 K des amines pures.

Amines	Domaine de température $T(\text{K})$	$\Delta_{\text{vap}}H_m(298.15\text{K}) (\sigma)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}}H_m(298.15\text{K}) (\sigma)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (littérature)
N-Méthylpipéridine	261.93 à 362.85	37.1 (0.1)	36.72 (0.08) ^a
2-Méthylpipéridine	263.06 à 363.33	41.6 (0.2)	41.51 (0.07) ^a 40.41 (1.0) ^b

^a : Berthon, G. et al (1979); ^b : Lin, C. T. et al. (1980)

Les valeurs de l'enthalpie de vaporisation calculées à partir des pressions de vapeur expérimentales sont en très bon accord avec celles publiées par Berthon, G. et al. (1979) : l'écart relatif est de 1% pour la N-Méthylpipéridine et de 0.2% pour la 2-Méthylpipéridine. Dans le cas de la 2-Méthylpipéridine l'enthalpie de vaporisation calculée présente un écart de de 3 % avec la valeur publiée par Lin, C. T. et al. (1980). Les deux enthalpies de vaporisation sont très proches car il s'agit de deux isomères.

IV. Solubilité du CO₂ dans les solvants sélectionnés

IV.1. Mesure de la solubilité totale du CO₂

Dans l'attente de la construction d'un appareil en verre qui permettra la visualisation de la démixtion éventuelle du solvant, des travaux préliminaires ont été réalisés. Il s'agit de la

détermination de la solubilité totale du CO₂ à l'aide d'un appareil existant au laboratoire et ayant servi dans le cadre de l'ANR CapCO₂.

Comme nous le verrons dans le prochain paragraphe, la cellule d'équilibre étant en inox et plongée dans un bain thermostaté, il est impossible de visualiser le comportement du solvant à l'aide de cet appareil.

Dans un premier temps il avait été convenu d'étudier les solutions d'amine à la concentration de 2.5 M qui correspond à la charge en amine utilisée dans le procédé avec la MEA (monoéthanolamine). Les études à cette concentration ont été effectuées pour les solutions aqueuses de la N-Méthylpipéridine, 2-Méthylpipéridine et de la molécule A.

IV. 1. 1. Principe de fonctionnement de l'appareil - Description

Le principe de mesure de la solubilité du CO₂ dans les solvants est basé sur l'abaissement de pression du CO₂ lorsque la réserve de CO₂ est mise en contact avec le solvant. Le dispositif permet de travailler dans des conditions de température comprises entre 20°C et 80°C et de pression comprises entre 0 et 10 bars.

La figure 24 représente schématiquement l'appareil utilisé. Les différents éléments qui composent l'appareil sont :

- la cellule d'équilibre en inox **C1**, de volume 69.6 cm³. Elle est équipée d'un thermocouple cuivre-constantan, **Th**, et d'un système d'agitation par aimant entraîné par un moteur, **AG**, pour l'homogénéisation des phases
- La réserve de gaz **C2** en inox de 292.9 cm³. Elle est reliée à la cellule d'équilibre par la vanne **V3** et à un capteur de pression Keller, **Cp**, via la vanne **V5**. Cette réserve est alimentée en CO₂ par l'intermédiaire de la vanne **V4**.
- Un système de vide constitué d'une pompe à palettes **P** et d'un piège à azote liquide **PG**. Il permet de faire le vide dans l'ensemble de l'appareil, étape nécessaire avant toute mesure. Lorsque l'expérience est en cours, le système de vide est alors isolé du reste du dispositif grâce à la vanne **V6**.
- L'ensemble de l'appareil (cellule, réserve et circuit de gaz, capteur de pression, vannes) est plongé dans un bain de glycol thermorégulé, **B**, afin d'éviter tout risque de condensation de la vapeur.

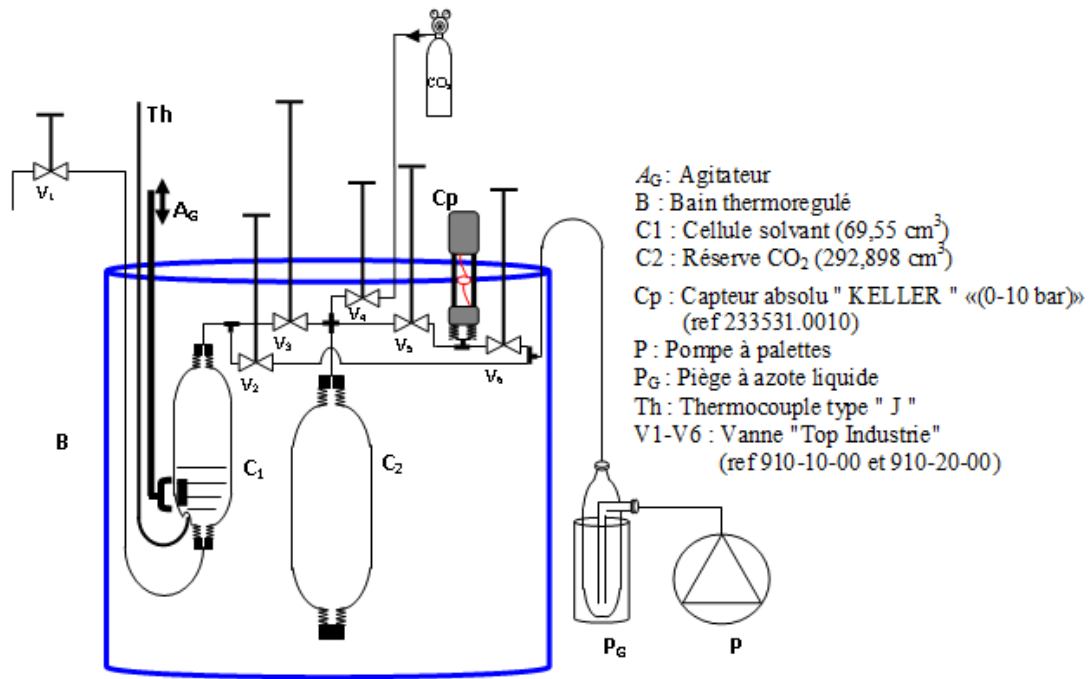


Figure 24 : Dispositif de mesure de la solubilité globale du CO₂ dans une solution aqueuse d'amine

Le capteur de pression Keller 0 - 10 bar a été étalonné à l'aide d'un manomètre étalon MKS « Baratron » 0 – 13 bars, précision 0.1 de la lecture. Les résultats de l'étalonnage sont indiqués dans le tableau 6. Le thermocouple cuivre-constantan a été calibré en utilisant un thermomètre de platine étalonné à $\pm 10^{-3}$ K près, relié à un pont de Wheatstone. L'incertitude de mesure de la température est estimée à $\pm 0.1^\circ\text{C}$ pour la température (suite aux fluctuations thermiques du bain thermostaté) et de 0.5% pour la pression.

Tableau 6 : Etalonnage du capteur de pression absolu « KELLER » utilisé dans l'appareil de mesure des isothermes de solubilité

E_V	P_{kPa}
0.042	2
0.293	22
0.518	44
0.601	56
0.906	84
1.012	98
1.946	190
2.885	284
3.914	388
4.811	478
5.679	562
6.633	658
7.695	764
8.634	856
9.968	990

(P_{kPa} : pression d'azote appliquée, E_V : tension en volt).

L'ajustement des données a été effectué par la relation :

$$P_{kPa} = a.E_V \quad (7)$$

Avec :

$$a = 99.14 \text{ kPa.V}^{-1},$$

$$\sigma_a = 0.189.10^{-2} \text{ kPa.V}^{-1}$$

P_{kPa} : pression en kPa,

E_V : Signal (Volt) délivré par l'électronique associée au capteur Keller

IV.1.2. Protocole expérimental

Avant toute détermination expérimentale, différentes étapes permettant de préparer l'appareil doivent être respectées.

IV.1.2.1. Avant introduction du CO_2

- Grâce au système de vide, l'appareil est entièrement désorbé durant la nuit, la veille des mesures.
- Dégazage du solvant et chargement de la cellule d'équilibre

L'amine et l'eau sont prélevées dans deux ballons séparés et dégazés à chaud en tirant sous vide afin d'éliminer l'air et le CO_2 dissous. Le mélange eau-amine est ensuite préparé dans un tierce ballon par pesée des deux constituants. Cette solution dégazée est ensuite introduite dans la cellule d'équilibre C1 par aspiration à travers la vanne V1 (les autres vannes sont closes). Au cours de cette étape, il est essentiel de prévenir toute introduction d'air. La quantité de solution aqueuse d'amine introduite est déterminée par pesée du ballon de mélange avant et après chargement de la cellule.

- Mise en température de l'appareil

L'appareil est ensuite plongé dans le bain thermorégulé jusqu'à stabilisation de la température d'étude fixée.

IV.1.2.2. Après introduction du CO_2

Une fois la température désirée atteinte, du CO_2 est introduit dans la réserve via la vanne V4 (V_3 et V_6 fermées). Lorsque la pression souhaitée P_0 , est atteinte dans la réserve (cette pression est lue grâce au capteur Keller), on ferme V_4 .

- Introduction du CO_2 dans la cellule de mesure

Le CO_2 est mis en contact avec le solvant par l'ouverture de la vanne V2 et le système d'agitation est mis en service. L'état de l'équilibre thermodynamique du nouveau mélange est indiqué en suivant l'évolution de la température et de la pression.

- Mesure à l'équilibre thermodynamique

Lorsque la température et la pression sont stables (l'attente moyenne de l'équilibre est de 2 à 3 heures), nous relevons la température et la nouvelle pression d'équilibre, P_1 .

Plusieurs injections croissantes en CO₂ sont ensuite effectuées. La pression obtenue à l'équilibre (*n-1*) devient la pression initiale pour l'injection *n*.

IV.1.3. Détermination de la solubilité du CO₂ dans les solvants, α

Le taux de charge α qui définit la capacité du solvant à capter le CO₂ est déterminé par la relation (8) :

$$\alpha_{global} = \frac{n_{CO_2}^{abs}}{n_{amine}} \quad (8)$$

Avec :

$n_{CO_2}^{abs}$: nombre de moles de CO₂ absorbé

n_{amine} : nombre de moles d'amine de la charge

Si une démixtion apparait au moment de la préparation de la solution aqueuse ou au cours de l'expérience, la relation (8) reste valable. Le α ainsi défini dans un tel cas est désigné par α « global » par la suite.

Le nombre de mole de dioxyde de carbone absorbé $n_{CO_2}^{abs}$ est calculé par la relation (9) :

$$n_{CO_2}^{abs} = n_{CO_2}^{initial,réserve} - n_{CO_2}^{résiduel,réserve} - n_{CO_2}^{ciel,cellule\ équilibre} \quad (9)$$

où $n_{CO_2}^{initial,réserve}$ et $n_{CO_2}^{résiduel,réserve}$ sont respectivement le nombre de moles de CO₂ initial et résiduel (après introduction dans la cellule contenant le solvant, C1) se trouvant dans la réserve C2 (Figure 24), calculés par les relations (10) et (11):

$$n_{CO_2}^{initial/résiduel} = \frac{P_{CO_2}^{résiduel} V_{C2}}{Z_{CO_2} RT} \quad (10)$$

$$n_{CO_2}^{résiduel/réserve} = \frac{P_{CO_2}^{réserve} V_{C2}}{Z_{CO_2} RT} \quad (11)$$

V_{C2} : volume de la réserve de CO₂

Le facteur de compressibilité du CO₂ est tiré des tables IUPAC, ANGUS, S. et al. (1973).

$n_{CO_2}^{ciel,cellule\ équilibre}$ est le nombre de moles de CO₂ se trouvant dans la phase vapeur de la cellule C1 à l'équilibre de dissolution et calculé par la relation (12) :

$$n_{CO_2}^{ciel \text{ cellule \acute{e}quilibre}} = \frac{P_{CO_2}^{ciel} V_{ciel}}{ZRT} \quad (12)$$

Où :

$P_{CO_2}^{ciel}$: pression partielle de CO₂ dans le ciel de la cellule C1.

V_{ciel} : est le volume de la phase vapeur dans la cellule C1.

Z : facteur de compressibilité de la phase vapeur.

Ces différents paramètres sont calculés de la façon suivante :

- La pression partielle de CO₂ est déterminée grâce à la connaissance de la pression totale et de la pression du solvant mesurée précédemment par l'appareil statique :

$$P_{CO_2}^{ciel} = P_T - P_{solvant} \quad (13)$$

Avec :

P_T : Pression de vapeur totale de la solution aqueuse.

$P_{solvant}$: Pression de vapeur du solvant.

- Compte tenu des faibles pressions, P_T , mises en jeu au cours de cette étude (inférieure à 2 bars), le facteur de compressibilité de la phase vapeur ou ciel, Z , a une valeur très proche de l'unité.

- Le volume de la phase vapeur, V_{ciel} , correspond à:

$$V_{ciel} = V_{C1} - V_{liq} \quad (14)$$

Où :

V_{C1} est le volume de la cellule d'équilibre, volume connu avec précision par étalonnage

V_{liq} est le volume occupé par le solvant après absorption du CO₂ c.à.d:

$$V_{liq} = V_{solvant} + n_{CO_2}^{liq} v_{CO_2}^{liq} \quad (15)$$

$V_{solvant} = \frac{m_{solvant}}{\rho_{solvant}}$ est connu car nous avons mesuré la masse volumique de la solution aqueuse

d'amine, $\rho_{solvant}$, aux deux températures d'équilibre, 40°C et 80°C.

$m_{solvant}$: est la masse de solvant introduite, connue par pesée.

$v_{CO_2}^{liq}$: représente le volume molaire partiel du CO₂ dissout.

- Le volume de la phase vapeur est donc :

$$V_{ciel} = V_{C1} - (V_{solvant} + n_{CO_2}^{liq} v_{CO_2}^{liq}) \quad (16)$$

Nous avons négligé $n_{CO_2}^{liq} v_{CO_2}^{liq}$ devant $V_{solvant}$ d'où :

$$V_{ciel} = V_{C1} - V_{solvant} \quad (17)$$

- En remplaçant les différents termes de l'équation (9), nous obtenons

$$n_{CO_2}^{abs} = \frac{V_{C2}}{Z_{CO_2} RT} (P_{CO_2}^{initial} - P_{CO_2}^{résiduel}) - (P_T - P_{solvant}) \frac{V_{C1} - V_{solvant}}{ZRT} \quad (18)$$

Les termes de l'équation (18) sont tous bien définis et nous pouvons ainsi calculer le taux de charge α :

$$\alpha = \frac{n_{CO_2}^{abs}}{n_{amine}} = \frac{n_{CO_2}^{abs}}{(m_{amine} / M_{amine})} \quad (19)$$

Avec

m_{amine} : masse d'amine contenue dans la cellule et obtenue par pesée de la solution d'amine

M_{amine} : masse molaire de l'amine

IV. 1. 4. Validation de l'appareil – Etude de la MEA

Après avoir décrit l'appareil, son principe et protocole de mesure ainsi que le traitement des données expérimentales acquises, nous avons contrôlé l'ensemble de ces procédures par l'étude d'une amine bien connue dans la littérature, la monoéthanolamine, MEA. La température d'équilibre explorée est 40°C et les pressions partielles de CO₂ étudiées sont comprises entre 0.02 bars et 2.2 bars. L'isotherme d'absorption déterminée correspond à une concentration en amine égale à 2.5M. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le Tableau 7 et comparés avec les données bibliographiques.

Tableau 7 : Solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA à 2.5 M à 40 °C - Comparaison avec la littérature

Injection	$P_{partielle}^{CO_2}$ (bar)	α_{exp}	$\alpha^{(1)}$ (J. I. Lee et al.)	$\alpha^{(2)}$ (J. H. Jones et al.)	$(\Delta\alpha/\alpha)^{(1)}$ (J. I. Lee et al.) (%)	$(\Delta\alpha/\alpha)^{(2)}$ (J. H. Jones et al.) (%)
1	0.043	0.498	0.501	0.5216	-0.6	-4.5
2	0.794	0.658	0.6557	0.6855	0.4	-4.0
3	1.736	0.722	0.7165	0.7521	0.7	-4.0
4	2.599	0.749	0.7525	0.7972	-0.5	-6.1
Moyenne des écarts %					0.55	4.65

⁽¹⁾: Lee, J. I. et al. (1974), ⁽²⁾: Jones, J.H. et al. (1959).

Avec :

$$(\Delta\alpha/\alpha)^{[1,2]} = \frac{\alpha_{exp} - \alpha_{(1,2)}}{\alpha_{(1,2)}}$$

On peut observer que nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec les données de Jones, J. H. et al (1959), écart moyen de 0.55 % et avec celles de Lee, J. I. et al. (1974), écart moyen de 4.65 %.

Dans le but de contrôler la reproductibilité des mesures, une seconde étude dans les mêmes conditions a été effectuée. Les résultats obtenus comparés à ceux de la première étude (tableau 7) sont indiqués dans le tableau 8.

Tableau 8 : Reproductibilité des mesures de solubilité du CO₂ dans une solution de MEA à 2.5 M à 40 °C

$P_{partielle}^{CO_2}$ (bar)	α_1	α_2	$(\Delta\alpha/\alpha)$ (%)
0.719	0.632	0.647	2.34
1.252	0.701	0.695	0.87
2.051	0.749	0.738	1.42
$(\Delta\alpha/\alpha) = \frac{\alpha_{exp} - \alpha_{cal}}{\alpha_{exp}}$			Moyenne des écarts %
			1.54

On remarque une bonne reproductibilité puisque l'écart moyen entre les deux séries de mesures n'est que de 1.54 %.

Au vu de ces résultats, l'appareil et la procédure de calcul du taux de charge sont validés. Nous estimons que l'incertitude sur α est de l'ordre de 3% (soit deux fois la reproductibilité).

IV. 1. 5. Taux de charge global des amines commerciales

Après le contrôle du bon fonctionnement de l'appareil et de la procédure de calcul du taux de charge, nous avons entrepris la détermination de α global des solutions aqueuses d'amines commerciales à la concentration de 2.5 M.

Comme nous l'avons déjà mentionné, il est nécessaire dans un premier temps de déterminer la masse volumique de ces amines dans l'eau aux températures de l'étude de la solubilité à savoir 40 et 80°C. Les résultats obtenus pour ces trois amines sont reportés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Masses volumiques des solutions aqueuses d'amines à 2.5M.

Solutions aqueuses d'amines		Masse volumique moyenne (g/cm ³)	
	x (fraction molaire)	40°C	80°C
N-Méthylpipéridine	0.0599	0.9600	0.9268
2- Méthylpipéridine	0.0599	0.9635	0.9305
Molécule A	0.1163	0.9954	0.9522

Les valeurs des solubilités obtenues sont reportées dans le tableau 10.

Tableau 10: Résultats expérimentaux des isothermes d'absorption du CO₂ dans les solutions aqueuses à 2.5M de la N-Méthylpipéridine, 2-Méthylpipéridine et de la molécule A à 2.5M à 40°C et 80°C

N-Méthylpipéridine (1) + Eau (2) à X ₁ = 0.0591 (soit 26% massique en amine (2.5M))			
40°C		80°C	
P(CO ₂) / bar	Taux de charge global	P(CO ₂) / bar	Taux de charge global
0.050	0.430	0.202	0.172
0.051	0.411	0.242	0.215
0.120	0.721	0.298	0.261
0.174	0.773	0.361	0.308
0.202	0.793	0.436	0.353
0.384	0.836	0.504	0.400
0.753	0.859	0.601	0.445
0.912	0.861	0.705	0.487
1.568	0.868	0.816	0.534
1.183	0.866	0.894	0.578
		1.024	0.622
		1.164	0.667
		1.299	0.708
		1.456	0.747
		1.729	0.766
		2.101	0.778
2-Méthylpipéridine (1) + Eau (2) à X ₁ = 0.0591 (soit 26% massique en amine (2.5M))			
40°C		80°C	
P(CO ₂)/ bar	Taux de charge global	P(CO ₂)/bar	Taux de charge global
0.031	0.598	0.046	0.283
0.047	0.661	0.052	0.315
0.048	0.676	0.058	0.351
0.080	0.737	0.067	0.394

0.095	0.746	0.076	0.447
0.263	0.818	0.095	0.518
0.332	0.827	0.134	0.600
0.653	0.853	0.233	0.691
0.797	0.860	0.552	0.781
1.132	0.860	1.122	0.828
1.255	0.864	1.305	0.829
		1.497	0.829
Molécule A (1) + Eau (2) à X1 = 0.1163 (soit 66 % massique en amine (2.5M))			
40°C		80°C	
P(CO ₂) / bar	Taux de charge global	P(CO ₂) / bar	Taux de charge global
0.190	0.402	0.382	0.141
0.426	0.642	0.531	0.180
0.541	0.724	0.544	0.182
0.829	0.837	0.772	0.230
1.032	0.915	0.804	0.238
1.405	1.002	0.973	0.264
1.804	1.076	1.108	0.285
2.399	1.131	1.202	0.296
2.716	1.167	1.431	0.322
3.098	1.195	1.473	0.330
		1.703	0.348

Sur la figure 25 nous avons illustré le taux de charge en fonction de la pression partielle du CO₂ obtenu pour la N-Méthylpipéridine et pour la 2-Méthylpipéridine aux deux températures 313 et 353 K.

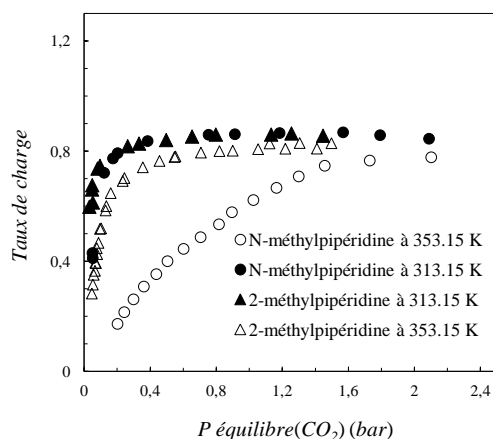


Figure 25 : Solubilité du CO₂ dans le solvant eau-N-Méthylpipéridine et eau-2-Méthylpipéridine à la concentration de 2.5M (ou 26 % massique).

A 313 K, nous observons que les deux isomères ont un comportement identique : même taux de charge en fonction de la pression partielle de CO₂. En effet à partir de P_{CO₂} = 0.5 bar, le palier correspondant à α_{\max} est atteint. Sa valeur est de 0.8.

Pour une même pression partielle en CO₂, à 353 K, la capacité d'absorption du solvant eau-N-Méthylpipéridine est nettement plus faible qu'à 313 K. En revanche, la solution de 2-Méthylpipéridine garde pratiquement la même capacité d'absorption du CO₂ qu'à 313 K.

Ces observations indiquent qu'entre les deux isomères, c'est la N-Méthylpipéridine qu'il faut privilégier si l'on souhaite utiliser le procédé de captage du CO₂ à base d'amine. En effet la N-Méthylpipéridine, amine tertiaire, possède une bonne capacité d'absorption du CO₂ à 313 K, température d'absorption du procédé existant. De plus elle sera moins énergivore lors de la régénération du solvant puisque son taux d'absorption du CO₂ est plus faible à 353 K. L'enthalpie de réaction du CO₂ avec l'amine, réaction exothermique, est donc moins importante dans le cas de cette amine. Par conséquent, l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons créées lors de l'étape de captage du CO₂ sera forcément plus faible. McCann, N. et al. (2008, 2011) ont bien mis en évidence ce phénomène lors de l'étude de la MEA (amine primaire formant des carbamates) et de la MDEA (méthyl-diéthanol-amine, amine tertiaire ne formant pas de carbamates).

La figure 26 représente l'isotherme obtenu pour la molécule A. Comme nous l'avons signalé, il s'agit d'une triamine tertiaire. Malgré cette triple fonction, sa capacité d'absorption du CO₂ à 313 K reste modeste en comparaison aux deux précédentes mono-amines : à P_{CO₂} = 0.5 bar, α n'est que de 0.7 et atteint 0.9 à P_{CO₂} = 1 bar.

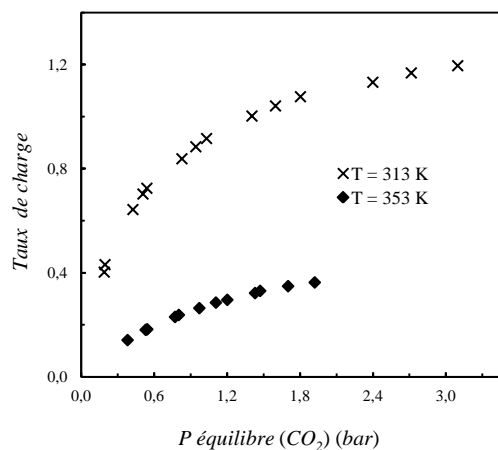


Figure 26 : Solubilité du CO₂ dans le solvant molécule A à 2.5M (ou 66 % massique).

Cependant il faut relativiser ces observations car le pourcentage massique de cette amine dans l'eau est de 66% alors que pour les deux autres amines il n'est que de 26 %. Or nous savons que lorsque le pourcentage massique du solvant de captage est trop riche en amine, son efficacité pour absorber le CO₂ diminue. De toute manière, cette amine sera réétudiée à des pourcentages massiques plus faibles et nous commenterons son comportement plus loin dans le manuscrit.

A 353 K et pour cette même concentration en amine, le taux de charge est nettement plus faible : à P_{CO₂} = 0.5 bar, α n'est que de 0.2 et atteint 0.3 à P_{CO₂} = 1 bar. Ces valeurs laissent supposer que l'étape de régénération du CO₂ exigera une énergie moindre.

IV.2. Démixtion des amines-Solubilité du CO₂ dans chacune des phases

Le Laboratoire Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques, LMOPS UMR 5041, a synthétisé plus d'une centaine d'amines en respectant le cahier des charges suivants : que les amines soient applicables industriellement c'est-à-dire une synthèse rapide et bien sûr qu'elles démixent.

Il fallait donc partir de réactifs non onéreux et disponibles en quantité supérieure à la tonne en utilisant des réactions chimiques de synthèse et de purification peu coûteuses et applicables industriellement. Pour des raisons de confidentialité nous ne détaillerons pas cette partie.

Malheureusement toutes les amines synthétisées n'étaient pas solubles dans l'eau ou ne présentaient pas de phénomène de démixtion par élévation de température ou encore, comme nous le verrons plus loin, de démixtion au contact du CO₂.

Parmi la centaine d'amines synthétisées, uniquement quatre d'entre elles ont été retenues : les molécules B, D, E et F qui ont ensuite été soumises aux tests d'écotoxicologie et de biodégradation. Cette partie de l'étude a été réalisée par le partenaire ARKEMA. Il en ressort que les amines retenues, à l'exception de la molécule F, présentent une faible toxicité vis-à-vis des organismes aquatiques et seraient non bioaccumulables (faible valeur du coefficient de partage, K_{ow}). Elles ne sont pas non plus PBT (Persistant, Bioaccumulable, Toxique).

En attendant la synthèse des amines par le laboratoire LMOPS, nous avons réalisé un deuxième appareil comportant un autoclave en verre afin de visualiser le comportement des solvants durant le captage du CO₂.

IV.2.1. Description de l'appareil

Le deuxième appareil utilisé au cours de ce travail de thèse est un dispositif de marque Büchi comportant une cellule en verre, figure 27. Il a subi différentes modifications afin de répondre à notre cahier des charges.

La cellule d'équilibre A, de volume 300 mL, est munie d'une double enveloppe, E, permettant de maintenir la température d'étude constante grâce à un bain thermorégulé. Elle supporte une pression allant jusqu'à 6 bars. Pour éviter une éventuelle surpression, le couvercle de la cellule est équipé d'une capsule de sécurité qui sert de soupape, CE. Une agitation vigoureuse du solvant est assurée par un agitateur autoaspirant, M.

La température d'équilibre est mesurée à ± 0.1 K au moyen d'un thermocouple K plongeant dans un doigt de gant, Th. Un capteur de pression de type Keller a été adapté au couvercle de la cellule, C. Il permet des mesures de pression totale de 0 à 10 bars avec une incertitude de 0.5%.

L'introduction du CO₂ se fait grâce à la vanne V2. En amont de cette vanne se trouve une réserve de CO₂ muni d'une ampoule de 500 mL qui sert à amortir la pression du gaz avant son entrée dans la cellule de verre.

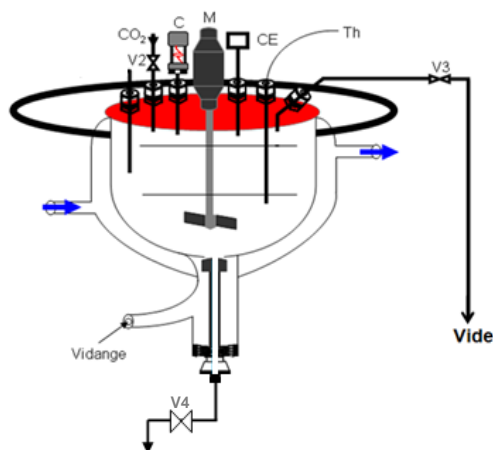


Figure 27 : Dispositif de mesure de la solubilité du solvant démixant dans chacune des phases.

La vanne de vidange d'origine, mal adaptée à nos besoins (volume mort très important) a été équipée d'une vanne en inox, V4 reliée à la partie inférieure de l'autoclave par un tube capillaire. Un prélèvement aisé du solvant (environ 0.5 ml) est ainsi possible. C'est par cette même vanne que le solvant dégazé est introduit dans la cellule par simple aspiration après avoir créé préalablement un vide primaire dans l'ensemble du dispositif.

IV.2.2. Protocole expérimental

Si les premières étapes du protocole expérimental sont identiques à celles du précédent appareil, dans le cas de ce nouveau dispositif la quantité de CO₂ absorbée par le solvant dans chacune des phases est déterminée par volumétrie et non déduite par calcul. De même, le nombre de moles d'amines dans les deux phases lors de la démixtion du solvant est également obtenu par analyse : chromatographie en phase gazeuse ou absorption UV.

Voici les différentes étapes du protocole expérimental :

- Désorption du dispositif par application d'un vide primaire
- Dégazage du solvant et chargement de la cellule d'équilibre
- Mise en température de l'appareil et agitation de l'échantillon
- Introduction de petites quantités de CO₂ dans la cellule
- Mesure de la température et de la pression, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint (au bout d'une demi-heure pour la première injection et jusqu'à 3 heures en fin d'expérience).

IV.2.2.1. Echantillonnage du Solvant

Pour chacune des amines, deux solutions aqueuses (30 et 50 % massique en amine) à deux températures (313 et 353 K) ont été étudiées. Après l'établissement de l'équilibre thermodynamique de la solution d'amine, des opérations de prélèvements d'échantillon sont effectuées pour l'analyse du CO₂ et de l'amine. Ces prélèvements ont lieu dans chacune des phases et à chaque injection de CO₂.

Les échantillons une fois prélevés sont conservés dans des flacons en verre fermés et ramenés aux conditions ambiantes.

À l'exception de la N-Méthylpipéridine et de la 2-Méthylpipéridine aux pressions de CO₂ les plus élevées (aux alentours de 2 bars), il n'a pas été observé de dégazage du CO₂ lors de l'échantillonnage, l'abaissement de température de l'échantillon "compensant" la diminution de la solubilité du CO₂ due à l'abaissement de pression.

Dans le cas où l'amine dégaze lors du prélèvement, l'échantillon est soutiré dans une ampoule contenant 3 à 4 g de solution d'amine exempte de CO₂. Cette solution vierge contient de l'amine en excès qui réagit avec le CO₂ capté par absorption physique.

Connaissant la quantité d'amine totale (par analyse) et la quantité d'amine ajoutée à l'échantillon prélevé, nous en déduisons la quantité d'amine contenue dans l'échantillon soutiré. Il suffit ensuite de déterminer le CO₂ par volumétrie pour avoir le taux de charge de l'essai.

IV.2.2.2. Analyse du CO₂ par volumétrie

Pour la détermination de la quantité de CO₂ absorbée, notre choix s'est porté sur le dosage volumétrique qui est facile à réaliser et permet l'obtention directe de la quantité de CO₂ absorbé par la solution d'amine.

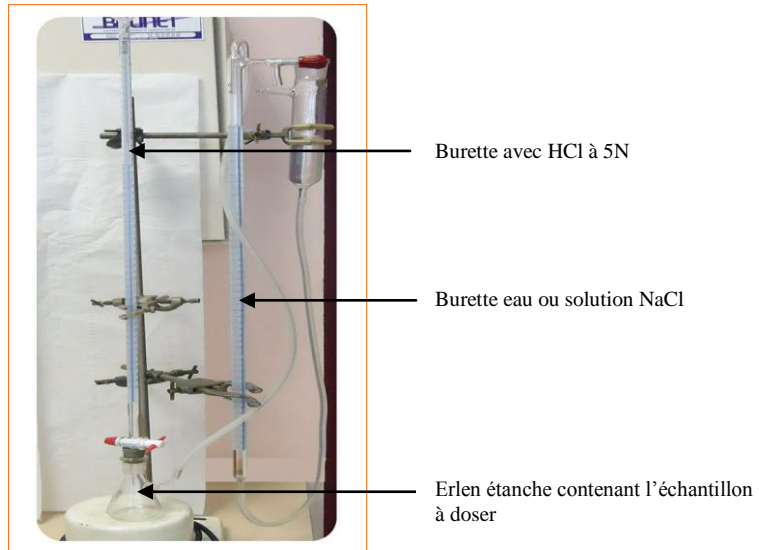


Figure 28 : Photo de l'équipement utilisé pour la détermination du volume de CO_2 absorbé par une solution d'amine.

Le dosage volumétrique de CO_2 consiste à ajouter dans un système fermé, un excès d'un acide fort à l'échantillon à analyser. L'acide fort va déplacer le CO_2 et provoquer un dégazage de la solution. Le CO_2 dégazé déplace un liquide dans une colonne graduée (figure 28), ce qui permet de déterminer la quantité de CO_2 contenue dans une masse donnée d'échantillon.

En admettant un comportement de « gaz parfait », le nombre de moles de CO_2 est alors donné par l'équation des gaz parfaits suivante :

$$n(CO_2) = \frac{P_{atm}(V_{dép} - V_{ac})}{RT} \quad (20)$$

Où :

$V_{dép}$: est le volume déplacé dans la colonne

V_{ac} : est le volume d'acide rajouté

IV.2.2.3. Analyse des amines dans chacune des phases lors de la démixtion

Dans le cas des amines démixantes il est nécessaire de déterminer le nombre de moles d'amine et de CO_2 contenus dans un échantillon de chacune des phases par analyse afin d'effectuer un bilan matière et de déterminer la phase à envoyer dans le régénérateur (riche en CO_2) et celle à retourner à l'absorbeur.

La N-Méthylpipéridine et la 2-Méthylpipéridine ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse, CPG, car ce sont des molécules de masse molaire peu élevée (99.17g/mol) facilement vaporisables.

Pour les amines lourdes, la chromatographie en phase gazeuse n'est pas adaptée car l'amine ne peut pas être vaporisée dans l'injecteur du CPG et entraînée par le gaz vecteur. Nous avons donc utilisé la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet car ces amines, de masse molaire importante, possèdent un chromophore. En effet la présence de la fonction phényle permet leur détection et leur quantification, ce qui n'est pas le cas des deux amines isomères précédentes pour lesquelles nous avons opté pour une méthode séparative, la CPG.

IV.2.2.3.1. Analyse de la N-méthylpipéridine et de la 2- méthylpipéridine par CPG

L'analyse a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse avec l'appareil Agilent « 7890 ». Il est équipé de la colonne RTX-35 amine avec une injection en mode split.

Pour quantifier l'amine nous avons utilisé la méthode de l'étalonnage interne, le butanol a été choisi comme étalon interne. Le solvant de dilution est le méthanol.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Programmation du four avec température initiale : 50°C et finale : 220°C avec rampe de température : 45°C/min
- Température de l'injecteur : 250°C
- Température du détecteur : 250°C
- Pression en tête de colonne : 10 psi
- Débit de split : 30 mL/min

Un exemple de chromatogramme est donné dans la figure 29.

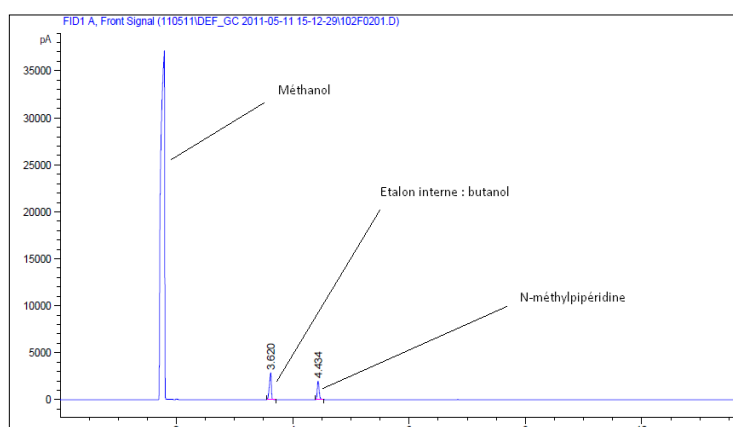


Figure 29: Chromatogramme type obtenue lors de l'analyse de la N-Méthylpipéridine

La droite d'étalonnage interne est représentée à la figure 30.

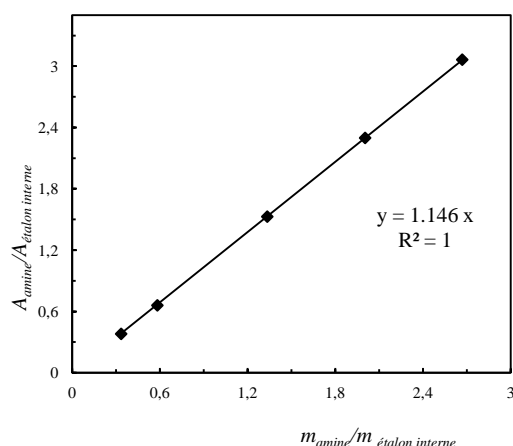


Figure 30 : Droite d'étalonnage pour l'analyse de la N-Méthylpipéridine

IV.2.2.3.2. Analyse des amines par Spectrométrie UV

La Spectrométrie UV est une méthode sensible qui permet d'étudier un grand nombre de composés. Les deux grandeurs qui caractérisent une molécule par cette technique sont sa longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) et son coefficient d'extinction molaire \mathcal{E}_λ . Le λ_{max} correspond à la longueur d'onde de sensibilité maximale, (\mathcal{E}_λ maximum).

L'absorbance, fonction de la concentration, est obtenue grâce à la loi de Beer-Lambert:

$$A = \mathcal{E}_\lambda \cdot l \cdot C \quad (21)$$

Où :

\mathcal{E}_λ : coefficient d'extinction molaire (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

λ : longueur d'onde d'absorption

l : longueur de la cuve (en cm)

C : concentration de la solution (en $mol \cdot L^{-1}$)

IV.2.2.3.2.1. Détermination de λ_{max} – Etalonnage

En spectrométrie UV, il est nécessaire d'utiliser un solvant qui n'absorbe pas dans le domaine de l'UV et dans lequel le soluté soit miscible. Dans notre cas le solvant idéal est l'eau car ce solvant n'absorbe pas dans le domaine UV et les amines, composés polaires, présentent une bonne solubilité.

Pour améliorer cette solubilité des amines et éviter une éventuelle démixtion, nous avons utilisé un tampon à pH=1. A ce pH le sens des réactions de captage est inversé, le but étant d'avoir une seule forme d'amine présente dans la solution, (amine protonée).

A pH=1 l'amine libre (A) est protonée :



Réaction 19

Les ions carbonates et bicarbonates sont neutralisés :



Réaction 20



Réaction 21

L'appareil que nous avons utilisé est de marque Waters, référence 486 Tunable Absorbance Détecteur.

Les spectres d'absorption UV des différentes amines en solution aqueuse ont été étudiés à pH=1, les longueurs d'onde d'absorption maximales trouvées sont les suivantes :

- Amine A : $\lambda_{\max} = 283 \text{ nm}$
- Amine B : $\lambda_{\max} = 271 \text{ nm}$
- Amine D : $\lambda_{\max} = 286 \text{ nm}$
- Amine E : $\lambda_{\max} = 292 \text{ nm}$
- Amine F : $\lambda_{\max} = 287 \text{ nm}$

Nous avons réalisé un étalonnage pour chacune des solutions aqueuses à pH=1 des amines afin de quantifier les concentrations en amine dans les phases démixtantes. Un exemple de droite d'étalonnage est donné à la figure 31.

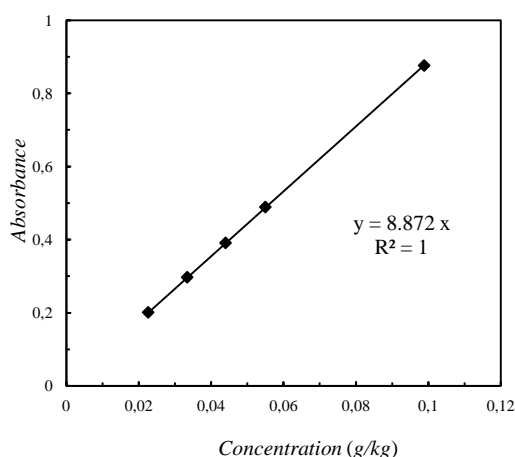


Figure 31: Analyse de l'amine A : exemple d'une courbe d'étalonnage en spectrométrie UV

IV. Résultats expérimentaux et discussions

V.1. Cas de la N-méthylpipéridine

V.1.1. Equilibre liquide-liquide N-Méthylpipéridine-eau, LCST

Le diagramme de phases du mélange N-Méthylpipéridine-eau en fonction de la température a été déterminé par Stephenson, R.M. (1993), (figure 32).

L'auteur indique la présence d'une LCST correspondant à 315 K pour une solution de 15 % massique en amine.

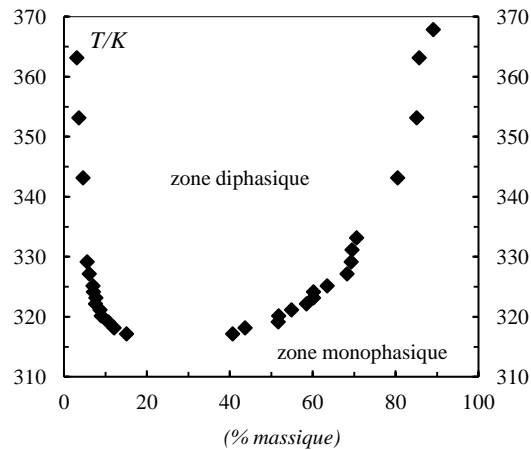


Figure 32 : Solubilité de la N-méthylpipéridine dans l'eau en fonction de la température, Stephenson, R.M. (1993).

V.1.1.1. Etude N-méthylpipéridine-eau-CO₂ à 313 K ($T < LCST$)

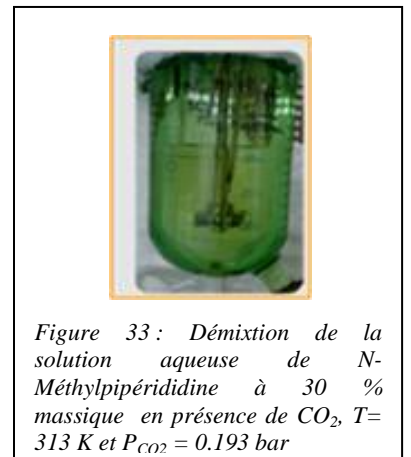
Les solutions aqueuses de la N-Méthylpipéridine (30% et 50% massique en amine) ne présentent pas de démixtion lors de la montée en température, de l'ambiante à 313 K. Ce comportement est attendu puisqu'à 313 K, la température est inférieure à la LCST du binaire qui est de 315 K.

La démixtion apparaît lors de l'injection de CO₂ comme le montre la figure 33.

L'analyse des deux phases, Tableau 11, indique que :

- la phase supérieure de faible volume (50 mL environ pour

un volume total de ≈ 250 mL) est pauvre en CO₂ ($\alpha_{sup} = 0.04$). Elle s'enrichit en amine par injection de CO₂ pour atteindre 84 % d'amine à $P_{CO_2} = 0.2$ bar (la solution aqueuse initiale est à 30%) et 97 % d'amine à $P_{CO_2} = 0.54$ bar (solution initialement à 50% d'amine).



- la phase inférieure, de volume beaucoup plus important (200 mL), est moins concentrée en amine avec des taux de charge élevés, α_{inf} varie de 0.3 à 0.6 pour la solution à 30% d'amine initial et de 0.6 à 0.9 pour la solution à 50% d'amine initial. Par conséquent la phase inférieure contient une plus grande quantité de CO₂.

Au fur et à mesure de l'augmentation de la pression partielle du CO₂, la phase supérieure, mince filet de liquide par rapport à la phase inférieure, diminue de volume pour disparaître totalement. La solution devient homogène à partir de la pression de CO₂ supérieure à 0.2 et 0.5 bar, respectivement pour la solution à 30 et 50 % d'amine dans l'eau.

Une fois la démixtion disparue, la capacité d'absorption du CO₂ des deux solutions d'amine est pratiquement équivalente: α_{global} est d'environ 0.9 à P_{CO2} = 1 bar et ne varie pratiquement pas lorsque la pression de CO₂ double.

Tableau 11 : Absorption du CO₂ par la N-Méthylpipéridine à 313 K

Solution aqueuse de N-Méthylpipéridine à T= 313 K					
30% massique					
P _{CO2} /bar	masse amine (%)		α_{sup}	α_{inf}	α_{global}
	phase supérieure	phase inférieure			
0.000	Mélange homogène				0.000
0.121	67.1	14.4	0.046	0.326	0.142
0.205	83.6	21.2	0.042	0.617	0.434
0.620	Mélange homogène				0.760
1.028	Mélange homogène				0.876
2.031	Mélange homogène				0.929
50% massique					
P _{CO2} /bar	masse amine (%)		α_{sup}	α_{inf}	α_{global}
	phase supérieure	phase inférieure			
0.000	Mélange homogène				0.000
0.117	80.8	21.5	0.032	0.609	0.167
0.311	91.9	33.7	0.034	0.780	0.430
0.542	96.8	37.4	0.033	0.888	0.709
0.808	Mélange homogène				0.827
1.217	Mélange homogène				0.895
1.522	Mélange homogène				0.916
1.773	Mélange homogène				0.933
2.095	Mélange homogène				0.938

Voici l'explication que nous pouvons avancer pour la démixtion par injection de CO₂. Nous avons vu précédemment (chapitre I) que dans les solutions aqueuses d'amines tertiaires

chargées en CO_2 , coexistaient quatre espèces majoritaires : l'amine libre et protonée, l'eau et l'ion bicarbonate (les ions carbonates CO_3^{2-} étant minoritaires devant les ions HCO_3^- aux pressions étudiées). La démixtion est due à la formation du sel d'ammonium, très soluble dans l'eau qui par « effet de sel » exclue l'amine neutre de cette phase riche en composés ioniques. La majorité de l'amine s'accumule alors dans une deuxième phase peu chargée en ions. D'autre part nous observons que l'étendue de la zone diphasique augmente lorsque la quantité d'eau diminue (cas de la solution à 50% d'amine) à cause de l'augmentation de la concentration en sel d'ammonium. La force ionique de la solution augmente et par conséquent l'amine est exclue et forme une phase indépendante.

Lorsque l'augmentation de CO_2 devient « suffisante », la solution redevient monophasique. Ce comportement est dû à une consommation quasi complète de l'amine pour former du sel d'ammonium qui est soluble en toute proportion dans l'eau.

V.1.1.2. Etude N-méthylpipéridine-eau- CO_2 à 353 K ($T > \text{LCST}$)

A 353 K, les deux solutions vierges d'amine (30 et 50% en amine) démixent, tableau 12 car la température d'étude est supérieure à la LCST (315 K).

Cette démixtion persiste avec l'augmentation de la pression partielle du CO_2 jusqu'à une pression de 0.6 bar pour le mélange à 30% d'amine et jusqu'à la pression maximale étudiée de 1.7 bar pour le mélange à 50%. La zone diphasique est toujours plus importante à 50% d'amine.

Pour la solution à 30% d'amine, l'augmentation du taux de charge rend la solution monophasique. Ce phénomène est dû à une réaction quasi-totale de l'amine avec le CO_2 pour former du sel d'ammonium soluble dans l'eau.

D'autre part nous observons que pour une pression partielle en CO_2 de 1.7 bar, la solution à 30% d'amine présente un α global de 0.8. Cette valeur passe à 0.4 lorsque le solvant est à 50% d'amine. Ce pouvoir d'absorption plus faible peut s'expliquer par des conditions non optimales d'absorption dues au fait que le mélange est biphasiques.

D'une manière générale on vérifie qu'à pression partielle de CO_2 constante, le pouvoir d'absorption du solvant diminue lorsque la température augmente.

Tableau 12 : Absorption du CO₂ par la N-Méthylpipéridine à 353 K

Solution aqueuse de la N-Méthylpipéridine à T= 353 K					
30% massique					
P _{CO₂} /bar	masse amine (%)		α_{sup}	α_{inf}	α_{global}
	phase supérieure	phase inférieure			
0.000	Démixtion				0.000
0.125	90.1	12.5	0.032	0.587	0.214
0.300	92.8	17.7	0.041	0.635	0.340
0.484	93.3	15.4	0.040	0.925	0.563
0.639	94.7	19.9	0.039	0.839	0.687
1.131	Mélange homogène				0.784
1.416					0.816
1.694					0.834
2.032					0.854
50% massique					
P _{CO₂} /bar	masse amine (%)		α_{sup}	α_{inf}	α_{global}
	phase supérieure	phase inférieure			
0.000	Démixtion				0.000
0.107	88.8	9.3	0.048	0.572	0.097
0.310	92.4	14.2	0.032	0.751	0.149
0.573	93.8	18.2	0.041	0.763	0.202
0.855	94.1	21.0	0.036	0.793	0.248
1.069	94.2	23.1	0.038	0.798	0.284
1.412	94.6	25.2	0.040	0.884	0.343
1.673	94.9	26.7	0.034	0.844	0.368

Conclusion:

La N-Méthylpipéridine a un comportement intéressant à 50 % d'amine car:

- à la température de l'absorbeur (313 K), le solvant démixe dans un premier temps, comportement non favorable pour un fonctionnement optimal de l'unité d'absorption, mais devient homogène à partir de P_{CO₂} = 0.5 bar.

- à 353 K (température du régénérateur), le solvant démixe avec une phase très riche en amine (pauvre en CO₂) et une phase aqueuse riche en CO₂ et sel d'ammonium. Uniquement cette dernière pourrait être régénérée, ce qui constituerait un gain certain en énergie à cette étape du pilote.

L'utilisation de la N-Méthylpipéridine dans un procédé de captage du CO₂ entrainerait cependant des pertes importantes en solvant dans le régénérateur vu sa grande solubilité, pressions de vapeur supérieures à celles de la MEA.

V.2. Cas de la 2-Méthylpipéridine

V.2.1. Equilibre liquide-liquide 2-méthylpipéridine-eau, LCST

La 2-Méthylpipéridine est une monoamine secondaire. A 313 K, aucune démixtion n'est observée ni à 30% d'amine ni à 50%. En revanche la démixtion est présente dans les deux solutions à 353 K (figure 34).

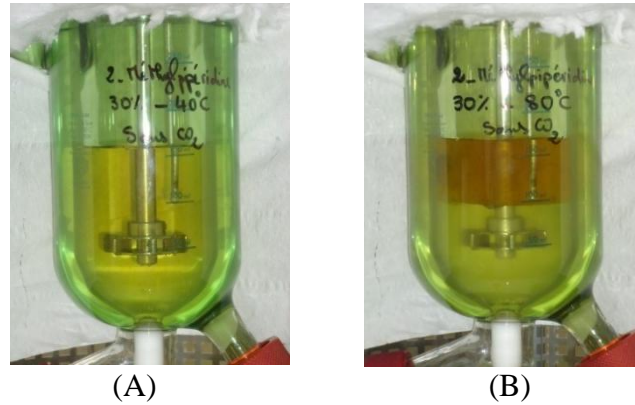


Figure 34 : 2-Méthylpipéridine dans l'eau (30% massique) à 313 K (pas de démixtion) et à 353 K (démixtion)

Cette observation est en accord avec les travaux de Stephenson, R.M. (1993), figure 35, qui a étudié cette amine. L'auteur indique une LCST à $T=343$ K et à une concentration de 18 % massique en amine.

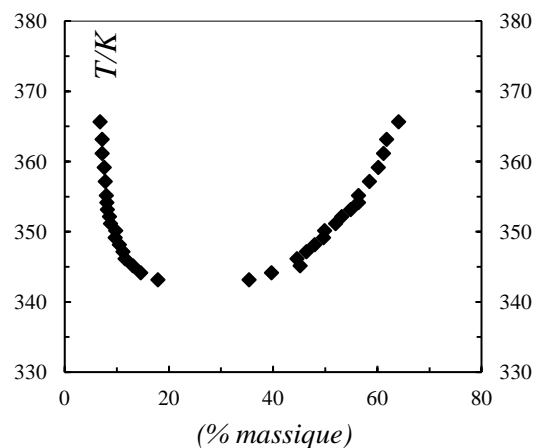


Figure 35 : Solubilité de la 2-Méthylpipéridine dans l'eau en fonction de la température, Stephenson, R.M. (1993).

V.2.1.1. Etude 2-Méthylpipéridine-eau-CO₂ à 313 K ($T < LCST$)

A 313 K les deux solvants (30 et 50% massique en amine) restent homogènes car la température d'étude est largement inférieure à la LCST (en comparaison aux solutions de N-Méthylpipéridine).

D'autre part, aucune démixtion n'est observée lorsque le taux de charge en CO₂ augmente.

La capacité d'absorption du CO₂ de cette amine est très légèrement supérieure à celle de la N-Méthylpipéridine avec un α_{global} , pour les deux solutions, très proche de l'unité à $P_{\text{CO}_2}=1$ bar, Tableau 13.

Tableau 13 : Absorption du CO₂ par la 2-Méthylpipéridine à 313K

Solution aqueuse de la 2-Méthylpipéridine à T= 313K						
30% massique			50% massique			
PCO ₂ /bar		α_{global}	PCO ₂ /bar		α_{global}	
0.000		0.000	0.000		0.000	
0.130		0.356	0.123		0.399	
0.380		0.891	0.322		0.918	
0.606	Mélange homogène	0.947	0.669	Mélange homogène	0.998	
0.780		0.961	1.199		1.007	
1.198		0.968	1.343		1.023	
1.690		0.968	1.525		1.022	
					1.780	1.032

V.2.1.2. Etude 2-Méthylpipéridine-eau-CO₂ à 353 K ($T > LCST$)

A cette température, le solvant vierge est hétérogène. Cependant, une démixtion apparaît dès l'introduction d'une faible quantité de CO₂ (au taux de charge inférieur à 0.1) pour disparaître aussitôt, Tableau 14.

Tableau 14 : Absorption du CO₂ par la 2-Méthylpipéridine à 353K

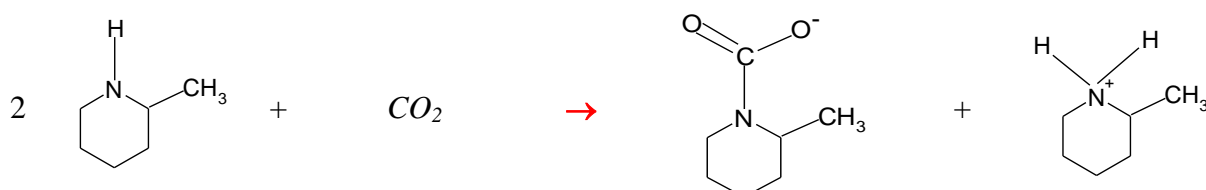
Solution aqueuse de 2-Méthylpipéridine à T= 353 K					
30% massique			50% massique		
PCO ₂ /bar		α _{global}	PCO ₂ /bar		α _{global}
0.000	Démixtion	0.000	0.000	Démixtion	0.000
0.128	Mélange homogène	0.370	0.120	Mélange homogène	0.162
0.312		0.680	0.331		0.408
0.513		0.825	0.560		0.498
0.720		0.862	0.720		0.582
0.943		0.891	1.049		0.715
1.296		0.921	1.260		0.754
1.565		0.931	1.515		0.802
1.798		0.928	1.768		0.824
2.158		0.946			

A 353K, la capacité d'absorption du CO₂ par le solvant est légèrement inférieure à celle obtenue à 313K. Cette tendance s'accroît lorsque la charge en amine augmente et passe à 50%.

Comme nous l'avons fait remarquer précédemment, la capacité d'absorption de cette amine secondaire reste tout de même importante et se rapproche de celle d'une amine tertiaire, en l'occurrence la N-Méthylpipéridine. En effet il est connu que lors d'une absorption chimique par une amine primaire et secondaire, le taux de charge maximal ne dépasse pas 0.5 à cause de l'étape de formation de carbamate qui nécessite deux molécules d'amine.

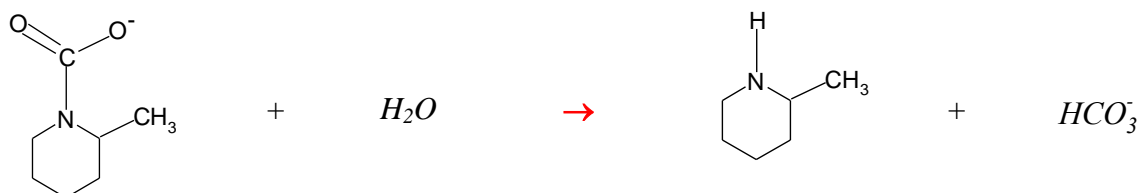
Ce taux de charge élevé s'explique ainsi :

- la 2-Méthylpipéridine possède une fonction amine secondaire et forme des carbamates comme l'indique la réaction 10.



Ainsi deux moles d'amine sont nécessaires pour capter une mole de CO_2 , ce qui explique un taux de charge maximal égal à 0.5 pour la majorité des amines primaires et secondaires.

- Or la réaction se poursuit par l'hydrolyse de l'ion carbamate qui régénère une mole d'amine:



A l'instar d'une amine tertiaire, les solutions aqueuses de 2-Méthylpipéridine atteignent ainsi des taux de charge voisins de l'unité.

Nous justifions l'hydrolyse des ions carbamates, dans le cas présent, par une faible stabilité pouvant être due à l'encombrement stérique créé par le groupement méthyle positionné en α par rapport au groupement amine.

Par ailleurs dans le système 2-Méthylpipéridine-eau- CO_2 , l'absence d'ions carbamate pour des taux de charge élevés a été constatée lors d'une étude de spéciation de ce système par spectroscopie infrarouge, Dash, S. K. et al.

La consommation de la 2-Méthylpipéridine par le CO_2 produit des sels d'ammonium comme indiqués dans les réactions précédentes. Ce sel est soluble dans l'eau et dans l'amine en toute proportion et permet au système de devenir homogène.

Conclusion:

La 2-Méthylpipéridine présente un comportement intéressant à 313 K. Le solvant reste homogène ce qui favorise l'absorption du CO_2 dans l'absorbeur. En revanche, à 353 K, le solvant malheureusement ne démixe pas sauf pour de très faibles taux de charge. Il est alors nécessaire de régénérer la totalité du solvant. Un gain d'énergie à cette étape du procédé n'est donc pas possible, ce qui rend cette amine sans intérêt.

V.3. Etude de l'amine A

V.3.1. Equilibre liquide-liquide amine A-eau, LCST

Nous rappelons que la molécule A est une triamine dont les trois fonctions sont des amines tertiaires. Elle présente également une fonction alcool qui améliore sa solubilité dans l'eau.

L'équilibre liquide-liquide du mélange eau-amine A a été déterminé par calorimétrie et précisément par microDSC (calorimétrie différentielle à balayage de température), Coulier, Y. (2011). Cette méthode permet de déterminer les températures de séparation de phases. Elle consiste à mesurer lors de l'élévation de la température le signal issu de deux thermopiles montées en opposition. L'une des thermopiles contient la solution aqueuse d'amine, l'autre un liquide de référence tel que l'eau. Le décrochement par rapport à la ligne de base donne la température à laquelle apparaît la démixtion du mélange. Les résultats obtenus par l'auteur sont indiqués à la figure 38.

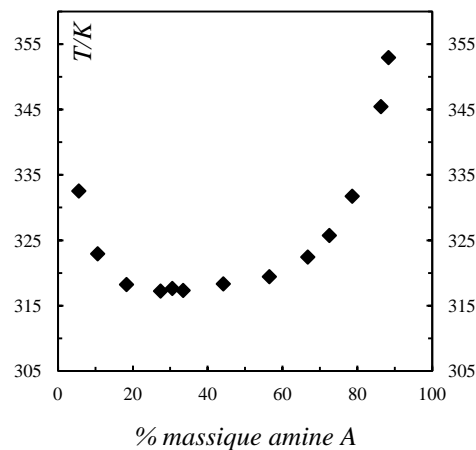


Figure 38 : Solubilité de la molécule A dans l'eau en fonction de la température ; Coulier, Y. (2011).

D'après l'auteur, la valeur de la LCST obtenue correspond à $T=317$ K et 31 % d'amine.

V.3.1.1. Etude à 313 K, $T < LCST$

Lors de l'étude de cette amine à 313 K et 30% d'amine en solution, nous avons observé une démixtion avec apparition d'une phase inférieure trouble, figure 39.



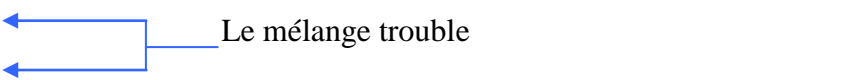
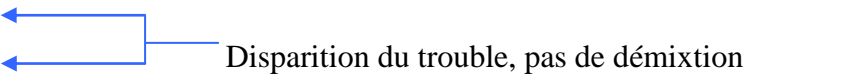
Figure 39 : Solution aqueuse d'amine A à 30 % et à 313 K en fonction de la pression de CO₂.

Cette démixtion persiste avec l'injection du CO₂ mais disparaît rapidement à P_{CO₂} d'environ 0.2 bar, Tableau 15.

Un comportement différent est observé dans le cas du solvant à 50 % d'amine. A 313 K aucune démixtion n'apparaît tant que le CO₂ n'est pas injecté. Dès l'injection du gaz, le mélange démixe puis aux pressions de CO₂ supérieures à 0.12 bar, la solution redevient homogène, Tableau 15.

Tableau 15: Absorption du CO₂ par la Molécule A à 313K

Molécule A à T=313K					
30% massique					
PCO ₂ /bar	masse amine (%)		α_{sup}	α_{inf}	α_{global}
	phase supérieure	phase inférieure			
0.000	Démixtion		0.000		0.000
0.172	85.2	27.6	0.089	0.867	0.782
0.563	Disparition de la démixtion				1.190
0.734					1.416
1.045					1.638
1.436					1.695
1.907					1.726
2.268					1.758

50% massique					
PCO ₂ /bar	masse amine (%)		α_{sup}	α_{inf}	α_{global}
	phase supérieure	phase inférieure			
0.000	Absence de démixtion		0.000		0.000
0.162	87.0	26.5	0.063	1.063	0.403
0.523					1.365
0.965					1.755
1.636					1.864
2.128					1.845

V.3.1.2. Etude à 353 K, T > LCST

Pour les deux concentrations étudiées une démixtion est observée dans le domaine de pression de CO₂ exploré. Cependant dans le cas de la solution aqueuse à 30% en amine au-delà d'une pression de 0.524 bar, le volume de la phase supérieure est très faible.

Tableau 16 : Absorption du CO₂ par la Molécule A à 353K

Molécule A à T=353K					
30% massique					

PCO ₂ /bar	masse amine (%)		α_{sup}	α_{inf}	α_{global}
	phase supérieure	phase inférieure			
0.000	Démixtion		0.000		0.000
0.173	86.8	14.2	0.065	1.190	0.529
0.374	86.2	18.5	0.088	1.473	0.958
0.524	88.8	20.7	0.080	1.575	1.234
0.985	Démixtion mais phase supérieure de très faible volume				1.525
1.406					1.648
1.597					1.718
1.757					1.739
2.469					1.791
50% massique					
PCO ₂ /bar	masse amine (%)		α_{sup}	α_{inf}	α_{global}
	phase supérieure	phase inférieure			
0.000	Démixtion		0.000		0.000
0.138	84.6	15.6	0.067	1.188	0.266
0.328	86.0	19.0	0.077	1.342	0.369
0.678	87.4	22.6	0.067	1.511	0.496
0.835	87.7	24.9	0.074	1.588	0.585
1.105	89.1	27.0	0.067	1.596	0.677
1.624	89.6	27.8	0.080	1.756	0.810
2.147	89.8	29.6	0.084	1.832	0.961

VI. Conclusions de l'étude expérimentale des trois amines commerciales

La N-Méthylpipéridine est une amine intéressante du point de vue des objectifs de la thèse. En effet les deux solutions aqueuses étudiées présentent une démixtion à 80°C, dans tout le domaine de pression exploré pour la solution à 50% et jusqu'à des pressions de 0.639 bar dans le cas de la solution à 30%. Ce dernier point ne serait pas gênant pour un procédé de captage en post combustion car dans la pratique les pressions partielles en CO₂ sont toujours inférieures à cette valeur.

La 2-Méthylpipéridine par contre présente peu d'intérêt car bien que ses solutions aqueuses présentent une démixtion aux températures supérieures à 70°C, cette dernière disparaît pour des taux de charge en CO₂ extrêmement faibles, incompatibles avec un débit de solvant pas trop élevé.

L'amine A présente une démixtion en phase aqueuse aux températures supérieures à 44°C. Cette démixtion existe également à 40°C en présence d'une faible pression de CO₂ (voisine de 0.16 bar pour les deux concentrations étudiées). Ceci serait gênant au niveau de l'absorbeur

qui devrait fonctionner en régime triphasique. A 80°C la démixtion est maintenue jusqu'à 0.524 bar pour la solution à 30% massique et dans tout le domaine de pression pour la solution à 50% massique. Ce dernier point est positif pour une économie d'énergie dans le régénérateur.

Chapitre III

Modélisation thermodynamique de la solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amines

I. Généralités

L'absorption du CO_2 par une solution aqueuse d'amine produit des espèces ioniques et moléculaires suite aux différents équilibres chimiques pouvant se produire. Par exemple dans le cas « simple » d'une monoamine nous avons les équilibres suivants :

- Dissolution du CO_2 gazeux dans la phase liquide
- Dissociation de l'eau
- Ionisation du CO_2 dissout en HCO_3^- et CO_3^{2-}
- Protonation de l'amine
- Formation / hydrolyse du carbamate dans le cas d'une amine primaire ou secondaire

Le nombre d'espèces chimiques présentes en phase liquide est important : six espèces ioniques (OH^- , H_3O^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , amine protonée, carbamate) et quatre espèces moléculaires (amine libre, CO_2 moléculaire, H_2CO_3 , eau).

À chacun des équilibres précédent est associée une constante d'équilibre dépendante de la température et dans laquelle interviennent les coefficients d'activité des différentes espèces.

La modélisation thermodynamiques des systèmes CO_2 - amine-eau permet de représenter les isothermes d'absorption en fonction des constantes associées aux équilibres chimiques mis en jeu, de la température et dans certains cas de divers paramètres thermodynamiques (constantes d'interactions, coefficients du viriel, paramètres empiriques...etc.).

Cette modélisation est essentielle pour les calculs de génie chimique relatifs aux unités de captage du CO_2 (dimensionnement, calculs enthalpiques, optimisation du procédé...etc.). Elle permet également, avec plus au moins de succès selon les approximations faites, une spéciation des espèces chimiques présentes en solution.

II. Les différents modèles thermodynamique de la bibliographie

Depuis les années 1950 environ un grand nombre de modèles thermodynamiques relatifs à l'absorption du CO_2 dans des solutions aqueuses d'amines a été publié. On peut classer ces modèles en deux catégories :

- Modèles « simples »
- Modèles plus rigoureux

II.1. Modèles thermodynamiques simples

Généralement ces modèles ne prennent pas en compte la totalité des équilibres chimiques mis en jeu, certaines espèces chimiques étant négligées. Dans la grande majorité des cas les solutions sont considérées comme idéales, ou bien les coefficients d'activité ne sont pas pris en compte explicitement et interviennent indirectement dans des « coefficients correctifs » ou dans des paramètres modifiant la valeur des constantes d'équilibres apparentes.

Un des premiers modèles « simples » est celui publié par Kent, R. L. et Eisenberg, B. (1976) concernant la solubilité de CO_2 et H_2S dans des solutions aqueuses de MEA et de DEA. Ce modèle est basé sur l'utilisation de constantes d'équilibres apparentes et de constantes de Henry ajustées sur des données bibliographiques. Selon cette approche quatre paramètres ajustables sont nécessaires par amine. Ce modèle conduit à une représentation raisonnable des isothermes pour des taux de charges supérieurs à 0,1 mais ne permet pas la spéciation des espèces. Différentes modifications du modèle ont été publiées par la suite, Hu, W. et Chakma, A. (1990), Chakma, A. et Meisen, A. (1990).

Le modèle de Kent, R. L. et Eisenberg, B. (1976) a également été utilisé pour la description des systèmes permettant le captage du CO_2 par des solvants mixtes [eau + alcanolamine + solvant polaire] (Xu, H.-J. et al. (2002), Habchi Tounssi, K. N. et al. (2005)).

Dans un but de simplification, Posey, M. L. et al. (1996) ont publié un modèle qui ne prend en compte qu'une seule réaction entre le CO_2 et l'amine (protonation de l'amine avec formation de l'ion hydrogénocarbonate). Dans le cas de la MDEA, l'isotherme est représentée avec des écarts variant entre 20% et 60%. Ils atteignent 80% dans le cas de la DEA suite à la non prise en compte de la formation des carbamates. Gabrielsen, J. et al. (2005) ont amélioré le modèle de Posey, M. L. et al. (1996) en considérant la formation des carbamates comme réaction majoritaire dans le cas des amines primaires et secondaires. Il en résulte une bien meilleure représentation des isothermes d'absorption grâce à l'utilisation de deux expressions différentes selon qu'il y a ou non formation de carbamates.

Dans cette brève « revue » des modèles thermodynamiques « simples » publiés nous n'avons pas évoqué celui de Sartori, G. et Savage, D. (1983) car ce dernier, qui constitue le point de départ du modèle de El Hadri, N. (2012) utilisé dans le cadre de la thèse, sera exposé dans le paragraphe qui suit.

II.2. Modèles thermodynamiques plus rigoureux

Ces modèles ont le point commun de la prise en compte des coefficients d'activités pour la phase liquide et de fugacité pour la phase vapeur. Nous citerons par exemple un des premiers publiés : celui de Edwards, T. J. et al. (1975) dans lequel les auteurs calculent les coefficients d'activités des ions par la théorie de Debye-Hückel (1923) et ceux des espèces neutres selon une approche empirique. Ce modèle est limité aux solutions peu concentrées (environ 2 mol.L⁻¹) car les interactions ternaires ne sont pas prises en compte.

Une analyse très détaillée d'un grand nombre de ces modèles est faite dans la thèse de Sidi-Boumedine, R. (2003), puis plus récemment dans la thèse de Blanchon Le Bouhelec-Tribouillois, E. (2006). Beaucoup de ces modèles conduisent à une représentation très satisfaisante des données de solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de monoamines et permettent souvent une prévision de la spéciation en bon accord avec des données expérimentales obtenues par dosage acido-basique ou par des techniques spectrales (IR, RAMAN, RMN du ¹³C).

Leur inconvénient majeur est leur complexité, la nécessité de disposer d'un grand nombre de paramètres physico-chimiques des espèces mises en jeu et également l'obligation d'en ajuster un nombre important sur les données expérimentales. De plus ces modèles sont généralement très spécifiques et limités à un faible nombre de monoamines ou de mélanges de monoamines.

III. Modèle thermodynamique adapté au cas des multiamines

III.1. Type de modèle thermodynamique

Nous avons déjà évoqué des travaux récents ayant montré l'intérêt des multiamines pour le captage du CO₂. Dans le cadre de nos travaux de thèse, nous avons étudié deux monoamines et cinq multiamines. Disposer d'un modèle thermodynamiques adapté à ce type de molécule est donc une nécessité. Cependant les modèles thermodynamiques « simples » ou « rigoureux » publié à ce jour ne sont applicables qu'au cas des solutions aqueuses de monoamines ou au mieux de mélanges d'amines. Il est évident que la multiplication des sites azotés présents sur une molécule augmente d'autant plus la complexité de la représentation suite à l'apparition de nouvelles espèces (amines biprotonées, présence possible de bicarbamates...etc.). Il en résulte que les premières recherches sur la modélisation de ces

systèmes se sont orientées vers la conception de modèles « simples » ne comportant donc pas de coefficients d'activités et négligeant les espèces chimiques supposées mineures.

III.2. Modèle thermodynamique développée par El Hadri, N. (2012) adapté au cas des multiamines

Le modèle thermodynamique développé par El Hadri, N. (2012) est basé sur celui de Sartori, G. et Savage, D. (1983) qui représente les isothermes d'absorption du CO₂ pour des monoamines formant ou non des carbamates.

III.2.1. Rappel du modèle de Sartori et Savage

Nous rappelons tout d'abord les différentes réactions et hypothèses simplificatrices prises en compte par Sartori, G. et Savage, D. (1983) en prenant comme exemple le cas d'une monoamine secondaire.

- Dissolution du CO₂ dans la phase liquide



Cette dissolution est régie par la loi de Henry :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot [CO_2]_{aq} \quad (22)$$

Dans un but de simplification, la constante de Henry considérée est celle du CO₂ dans l'eau pure et non dans la solution aqueuse d'amine.

- Ionisation du CO₂ dissout

La forme hydratée H₂CO₃ et l'espèce carbonate CO₃²⁻ étant négligées devant les autres formes de CO₂ absorbé, l'ionisation du CO₂ est écrite sous la forme suivante qui ne prend en compte que la première ionisation de l'acide carbonique



La constante d'acidité $K_{CO_2}^I$ associée à cette réaction est:

$$K_{CO_2}^I = \frac{[H_3O^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2]} \quad (23)$$

Sartori, G. et Savage, D. (1983) admettant un comportement idéal des solutions, les coefficients d'activité des différentes espèces est fixé à un.

- Formation de l'espèce carbamate



La constante de stabilité K_c des carbamates est définie comme suit :

$$K_c = \frac{[R_1R_2NCOO^-]}{[R_1R_2NH].[HCO_3^-]} \quad (24)$$

- Protonation de l'amine libre



La constante d'acidité K_a associée à cette réaction est :

$$K_a = \frac{[H_3O^+].[R_1R_2NH]}{[R_1R_2NH_2^+]} \quad (25)$$

- Bilan matière sur le CO₂ absorbé

Le modèle de Sartori, G. et Savage, D. (1983) néglige le CO₂ moléculaire dissous ainsi que sa forme hydratée H₂CO₃. Seule est considérée « l'absorption chimique ». De même la concentration en ions carbonates CO₃²⁻ est négligée. D'où le bilan pour le CO₂ total absorbé [CO₂]_T:

$$[CO_2]_T = [HCO_3^-] + [R_1R_2NCOO^-] \quad (26)$$

- Bilan matière sur l'amine

$$C_0 = [R_1R_2NH] + [R_1R_2NH_2^+] + [R_1R_2NCOO^-] \quad (27)$$

C_0 (mol.L⁻¹) représente la concentration initiale en amine avant absorption du CO₂.

- Électroneutralité

Lors du bilan d'électroneutralité, les espèces H₃O⁺, OH⁻ et CO₃²⁻ sont négligées d'où le bilan :

$$[R_1R_2NH_2^+] = [HCO_3^-] + [R_1R_2NCOO^-] \quad (28)$$

- Définition du taux de charge

Le taux de charge α représente le nombre de moles total de CO_2 absorbé par mole d'amine initialement mise en solution soit :

$$\alpha = \frac{[\text{CO}_2]_T}{C_0} \quad (29)$$

$[\text{CO}_2]_T$ représente la concentration totale en CO_2 absorbé.

- Calcul de l'isotherme de solubilité du CO_2

La relation précédente peut être encore écrite sous les formes équivalentes suivantes compte tenu des approximations faites sur les espèces mineures :

$$\alpha = \frac{[\text{HCO}_3^-] + [\text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO}^-]}{C_0} = \frac{[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}_2^+]}{C_0} \quad (30)$$

En prenant en compte les relations (24) à (28), la relation (30) conduit à l'équation du second degré suivante en fonction de la variable réduite $[\text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO}^-] / C_0$:

$$\frac{[\text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO}^-]^2}{C_0^2} - \frac{[\text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO}^-]}{C_0} \left(1 + \frac{1}{K_c C_0}\right) + \alpha(\alpha - 1) = 0 \quad (31)$$

La solution ayant un sens physique est celle ayant le signe négatif devant le radical. En effet la concentration réduite en carbamate doit être nulle pour $\alpha = 0$ (pas de CO_2 capté) et pour $\alpha = 1$ (hydrolyse totale des carbamates. On en déduit la concentration réduite en carbamate :

$$\frac{[\text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO}^-]}{C_0} = \frac{1}{2} \cdot \left[1 + \frac{1}{K_c C_0} - \left[\left(1 + \frac{1}{K_c C_0}\right)^2 - 4\alpha(1-\alpha) \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad (32)$$

Compte tenu des hypothèses simplificatrices, la loi de Henry peut être écrite sous les formes équivalentes suivantes :

$$P_{\text{CO}_2} = H_{\text{CO}_2} \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{CO}_2}'} = H_{\text{CO}_2} \cdot \frac{K_a}{K_{\text{CO}_2}'} \cdot \frac{[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}_2^+]. [\text{HCO}_3^-]}{[\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}]} \quad (33)$$

Les différentes espèces chimiques présentes dans la relation (33) peuvent être exprimées en fonction de la concentration réduite en carbamate, nous obtenons :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot \frac{K_a}{K_{CO_2}^1} \cdot C_0 \cdot \alpha \frac{\alpha - \frac{[R_1R_2NCOO^-]}{C_0}}{1 - \alpha - \frac{[R_1R_2NCOO^-]}{C_0}} \quad (34)$$

En remplaçant la concentration réduite en carbamate par sa valeur donnée par la relation (32), on obtient l'expression suivante de l'isotherme d'absorption des amines formant un carbamate :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot \frac{K_a}{K_{CO_2}^1} C_0 \cdot \alpha \frac{\alpha - \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{K_c C_0} - \left[\left(1 + \frac{1}{K_c C_0} \right)^2 - 4\alpha \cdot (1 - \alpha) \right]^{\frac{1}{2}} \right]}{1 - \alpha - \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{K_c C_0} - \left[\left(1 + \frac{1}{K_c C_0} \right)^2 - 4\alpha \cdot (1 - \alpha) \right]^{\frac{1}{2}} \right]} \quad (35)$$

Dans le cas des monoamines ne formant pas de carbamates, en annulant le terme $\frac{[R_1R_2NCOO^-]}{C_0}$ dans la relation (34), on en déduit la relation suivante pour l'isotherme d'absorption des amines tertiaires :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot \frac{K_a}{K_{CO_2}^1} C_0 \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (36)$$

Avec :

H_{CO_2} : constante de Henry ($\text{Pa} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) de dissolution du CO_2 dans l'eau pure

K_a : constante d'acidité de l'amine

K_c : constante de formation des carbamates

C_0 : concentration initiale en amine ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

$K_{CO_2}^1$: première constante de dissociation du CO_2

III.2.2. Approche de El Hadri, N. (2012)

- Dérivée logarithmique des isothermes d'absorption

L'approche originale de El Hadri, N. (2012) consiste tout d'abord en une analyse graphique de la dérivée logarithmique des isothermes de solubilité issus du modèle de Sartori, G. et Savage, D. (1983) :

Dans le cas particulier des monoamines ne formant pas de carbamates, la dérivée logarithmique de l'isotherme (36), d'expression particulièrement simple, ne dépend que de α :

$$\frac{d\ln P_{CO_2}}{d\alpha} = \frac{2-\alpha}{\alpha(1-\alpha)} \quad (37)$$

Le domaine d'absorption chimique correspond au domaine : $\alpha \in [0, 1]$.

Le domaine $\alpha > 1$ met en jeu l'absorption physique non prise en compte dans le modèle de Sartori, G. et Savage, D. (1983).

La dérivée diverge lorsque $\alpha \rightarrow 0$ et $\alpha \rightarrow 1$, et passe par un minimum pour $\alpha = 2-\sqrt{2}$, soit $\alpha = 0.586$ (figure 40). La dérivée est donc indépendante de la structure de l'amine (qui intervient par l'intermédiaire de sa constante d'acidité K_a) et de sa concentration. Elle est également indépendante de la température puisque K_a a été éliminé.

El Hadri, N. (2012) a ainsi vérifié sur un grand nombre de monoamines tertiaires présentant des isothermes d'allures très différentes, étudiés à des températures et à des concentrations en amine différentes, que les dérivées se répartissent bien au voisinage immédiat d'une seule courbe ayant l'allure indiquée (figure 40, extraite de la thèse de El Hadri, N. (2012)).

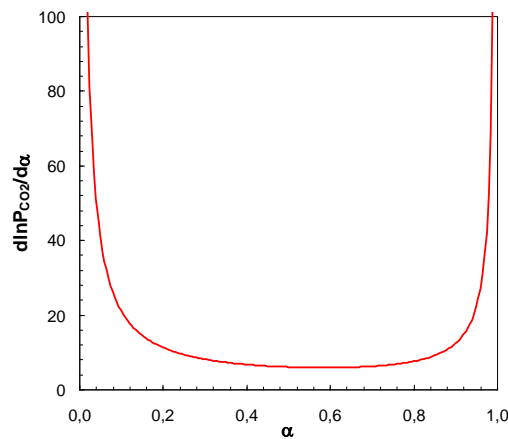


Figure 40: Forme de la dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$ de l'expression analytique de Sartori et Savage pour les amines tertiaires.

Dans le cas des amines formant des carbamates, la dérivée logarithmique de l'isotherme d'absorption (35) est beaucoup plus complexe (thèse El Hadri, N. (2012)). Elle est indépendante de la constante d'acidité K_a mais reste fonction du produit $K_c C_0$. Elle diverge

lorsque $\alpha \rightarrow 0$ et $\alpha \rightarrow 1$ et passe par un extrêmuum pour $\alpha = \frac{1}{2}$. Cet extrêmuum est un maximum pour des valeurs élevées du produit $K_c C_0$ et un minimum pour des valeurs numériques faibles (figure 41, extraite de la thèse de El Hadri, N. (2012)).

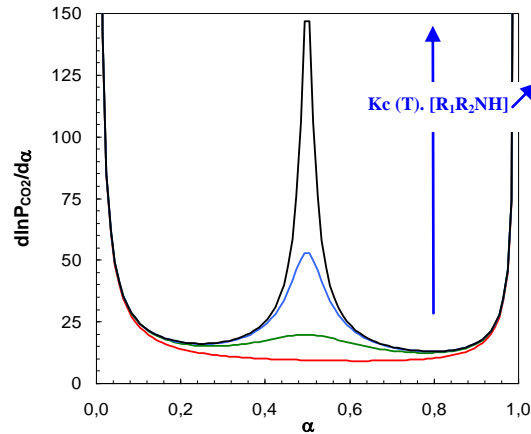


Figure 41: Forme de la dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$ de l'expression analytique de Sartori et Savage pour les amines primaires et secondaires en faisant varier le produit de $K_c(T) \cdot [R_1R_2NH]$.

L'allure de ces courbes dérivées a été vérifiée sur un grand nombre d'isothermes de monoamines primaires et secondaires formant des carbamates de structures différentes, à différentes températures et concentrations. El Hadri, N. (2012) a observé que les courbes dérivées se répartissent bien dans un faisceau de courbes ayant tendance à diverger pour des taux de charge proches de zéro et de un et que l'extrêmuum situé à $\alpha = 0.5$ croit avec la concentration en amine et diminue lorsque la température augmente, suite à la diminution de K_c . Ce résultat est intéressant car il permet de mettre en évidence l'influence de la constante de formation des carbamates K_c indépendamment de la constante d'acidité K_a .

- Généralisation du modèle de Sartori et Savage au cas des multiamines : notion de taux de charge normalisé α^*

La représentation de la dérivée des isothermes d'absorption des multiamines conduit évidemment à des allures de courbes différentes selon le nombre des fonctions amines de la molécule. Par exemple, dans le cas simple des di ou tri amines tertiaires, le α chimique étant respectivement de deux ou trois, la courbe représentant la dérivée logarithmique possède plusieurs maximums dans le domaine $\alpha \in [0, 3]$. (figure 42), extraite de la thèse de El Hadri, N. (2012)).

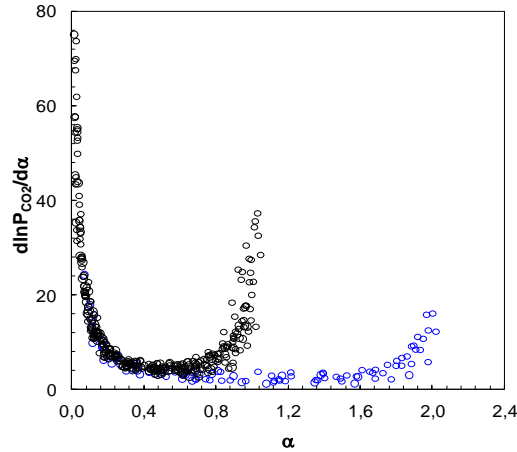


Figure 42: Dérivées des isothermes d'absorption des monoamines (o), biamines (o) et triamines tertiaires (o) à 30% massique et 40° et 80°C.

Afin de généraliser le modèle de Sartori, G. et Savage, D. (1983) au cas des multiamines et avoir ainsi une seule allure de représentation de la dérivée des isothermes d'absorption, quelle que soit la multiplicité et la nature des fonctions amine de la molécule, El Hadri, N. (2012) a défini comme suit le « taux de charge normalisé » α^* :

$$\alpha^* = \frac{\alpha}{N} \quad (38)$$

α : taux de charge

N : nombre de sites azotés tels que $pK_a > pK_{CO_2}^I$

Ainsi selon cette définition, N est le nombre de sites azotés réagissant avec le CO_2 . N peut être facilement déterminé par dosage acide-base de l'amine considérée.

Dans le cas simple des multiamines ne formant pas des carbamates, la dérivée logarithmique de l'isotherme d'absorption est ainsi donnée par la relation :

$$\frac{d \ln P_{CO_2}}{d \alpha^*} = \frac{2 - \alpha^*}{\alpha^* (1 - \alpha^*)} \quad (39)$$

Grace à cette nouvelle représentation, toutes les dérivées logarithmiques des isothermes d'absorption des multiamines tertiaires ont une allure unique indépendante de la température et de la concentration en amine dans le domaine $\alpha^* \in [0, 1]$, comme le montre l'exemple de la figure 43, extraite de la thèse de El Hadri, N. (2012)).

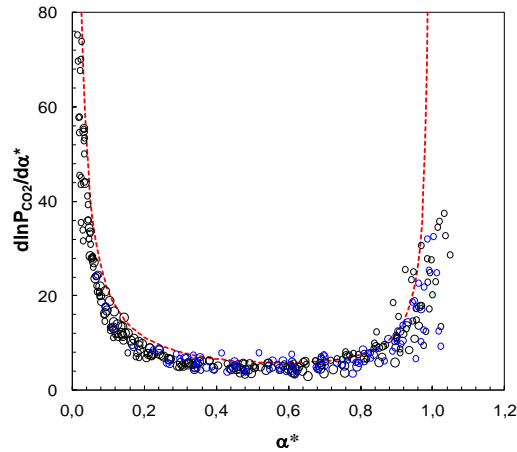


Figure 43: Dérivées des isothermes d'absorption des monoamines (\circ), diamines (\circ) et triamines tertiaires (\circ) à 30% massique et 40° et 80°C selon α^* . La ligne pointillée en rouge (---) correspond à la dérivée de l'expression analytique de Sartori et Savage.

El Hadri, N. (2012) a montré que cette définition est pertinente même pour les multiamines formant des carbamates. La représentation de la dérivée logarithmique des isothermes d'absorption de ces multiamines dans le domaine $\alpha^* \in [0, 1]$ diverge pour $\alpha^* \rightarrow 0$ et $\alpha^* \rightarrow 1$ et présente un extrêmuum au voisinage de $\alpha^* = 0.5$. Cet extrêmuum croit avec la concentration en amine et diminue lorsque la température augmente (suite à la diminution de la constante de formation des carbamates) comme le montre la figure 44.

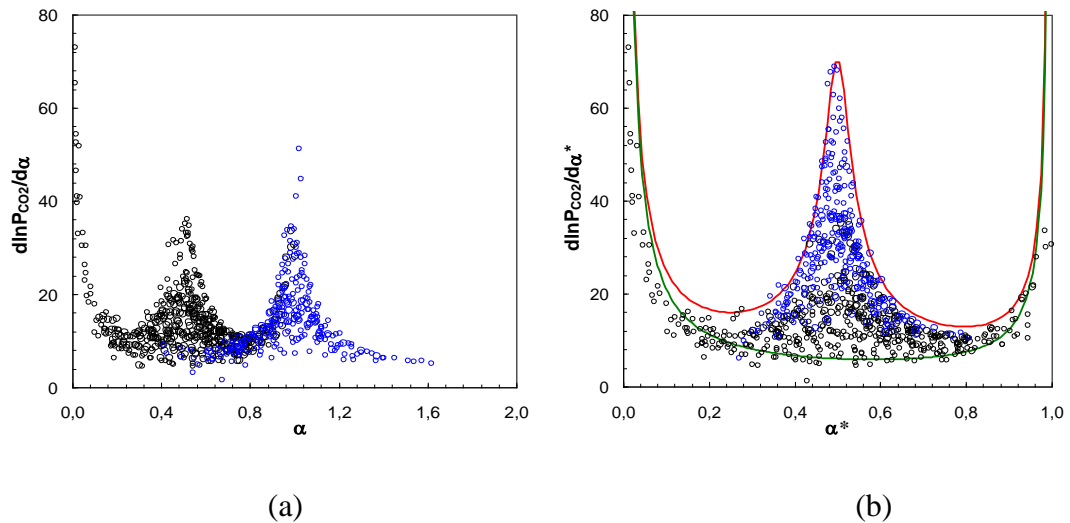


Figure 44: Dérivées des isothermes d'absorption d'amines formant des carbamates, monoamines (\circ), multiamines primaires et ou secondaires (\circ) et multiamines primaires et ou secondaires et tertiaires (\circ) à 30% massique et 40° et 80°C selon α (a) et selon α^* (b). Sur la figure (b) la ligne rouge (—) correspond à la dérivée ayant un produit $K_c(T).A_0$ élevé et la ligne verte (—) correspond à la dérivée ayant un produit $K_c(T).A_0$ faible.

En conclusion, l'utilisation du « taux de charge normalisé » α^* permet d'avoir une représentation unique de la dérivée logarithmique des isothermes d'absorption (et des isothermes d'absorption également) quel que soit le nombre et la nature des fonctions amine de la molécule considérée.

- **Classement des multiamines en trois familles**

Sur la base du nombre N de sites réactifs au CO_2 des multiamines, et par l'observation des différentes allures des représentations graphiques des dérivées logarithmiques des isothermes d'absorption en fonction de α^* d'un grand nombre de multiamines (base de données constituée de plus de 140 amines) El Hadri, N. (2012) a défini trois familles de multiamines :

➤ La famille A est constituée par les multiamines suivantes :

Multiamines dont toutes les fonctions amine sont réactives au CO_2 , telles que $pK_{a_i} > pK_{\text{CO}_2}^l$.

Multiamines possédant un site tertiaire non réactif au CO_2 , tel que $pK_a < pK_{\text{CO}_2}^l$ (les autres sites sont réactifs au CO_2).

➤ La famille B est constituée par les multiamines possédant un site primaire ou secondaire non réactif au CO_2 , les autres sites de l'amine réactifs au CO_2 étant des sites tertiaires.

➤ La famille C est constituée également par des multiamines possédant un site primaire ou secondaire non réactif au CO_2 , mais contrairement à la famille B, les autres sites de l'amine réactifs au CO_2 sont des sites primaires ou secondaires.

Un traitement thermodynamique spécifique doit être établi pour chacune de ces trois familles.

- **Modélisation thermodynamique adaptée aux multiamines appartenant à la famille A**

Les amines étudiées dans le cadre de nos travaux de thèse appartiennent à la famille A selon la classification de El Hadri, N. (2012).

Nous rappelons ci-dessous l'essentiel du modèle thermodynamique spécifique à cette famille.

Ce modèle dérive directement de celui de Sartori, G. et Savage, D. (1983) : la réactivité des sites azotés des multiamines est ramenée à celle d'un site unique S tel que :

$$S_0 = NC_0 \quad (40)$$

S_0 : concentration du site S (mol.L⁻¹)

N : nombre de fonctions amine telles que $pK_{a_i} > pK_{CO_2}^I$

C_0 : concentration molaire initiale en amine (mol.L⁻¹)

Le site S est caractérisé par une constante d'acidité moyenne pK_a^* telle que

$$pK_a^* = \frac{\sum pK_{a_i}}{N} \quad (41)$$

Pour les sites tertiaires la réaction avec le CO₂ conduit au site protoné SH⁺ :



Et dans le cas des sites primaires et / ou secondaires il y a formation de carbamates SCOO⁻ dont la constante de stabilité K_c^* est définie comme suit :

$$K_c^* = \frac{[SCOO^-]}{[S][HCO_3^-]} \quad (42)$$

Pour obtenir les isothermes de solubilité pour des multiamines formant ou non des carbamates, il suffit dans les isothermes de solubilité (35) et (36) établis par Sartori et Savage, d'effectuer les substitutions suivantes :

$$\alpha \rightarrow \alpha^* \quad (43)$$

$$C_0 \rightarrow S_0 \quad (44)$$

$$K_a \rightarrow K_a^* \quad (45)$$

$$K_c \rightarrow K_c^* \quad (46)$$

Les différentes hypothèses simplificatrices du modèle de Sartori, G. et Savage, D. (1983) restent bien sûr valables pour le modèle modifié précédemment présenté.

L'amélioration qui consisterait à prendre en compte les coefficients d'activité dans la loi de Henry et dans les différentes constantes d'équilibres compliquerait considérablement la modélisation. Une autre approche proposée par Mahajani, V. V. et Daptardar, S. D. (1994) consiste à introduire un facteur correctif β dans l'expression des isothermes de solubilité tel que :

$$\beta = \exp(k_1 + k_2 \cdot \alpha) \quad (47)$$

k_1 et k_2 sont deux paramètres prenant en compte la non idéalité. Tout comme les coefficients d'activité k_1 et k_2 dépendent de la température et de la concentration initiale en amine. Cette approche a été utilisée par El Hadri, N. (2012), si bien que son association au concept de taux de charge normalisé α^* conduit aux expressions suivantes des isothermes de solubilité :

- dans le cas de la formation de carbamates l'isotherme a pour expression :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot \frac{K_a^*}{K_{CO_2}^l} \cdot S_0 \cdot \alpha^* \frac{\alpha^* - \frac{1}{2} \cdot \left[1 + \frac{1}{K_c^* S_0} - \left[\left(1 + \frac{1}{K_c^* S_0} \right)^2 - 4\alpha^* \cdot (1 - \alpha^*) \right]^{\frac{1}{2}} \right]}{1 - \alpha^* - \frac{1}{2} \cdot \left[1 + \frac{1}{K_c^* S_0} - \left[\left(1 + \frac{1}{K_c^* S_0} \right)^2 - 4\alpha^* \cdot (1 - \alpha^*) \right]^{\frac{1}{2}} \right]} \exp(k_1 + k_2 \cdot \alpha^*) \quad (48)$$

• dans le cas où les sites ne forment pas des carbamates on a :

$$P_{CO_2} = \frac{H_{CO_2}(T) K_a^*(T) S_0}{K_{CO_2}^l(T)} \cdot \frac{\alpha^{*2}}{(1 - \alpha^*)} \cdot \exp(k_1 + k_2 \cdot \alpha^*) \quad (49)$$

Les dérivées logarithmiques qui se déduisent des relations (48) et (49) sont celles issues du modèle de Sartori, G. et Savage, D. (1983) affectées du facteur exponentiel β et auxquelles on a effectué les substitutions (43) à (46). Par exemple dans le cas simple où les sites ne forment pas de carbamates, on a :

$$\frac{d \ln P_{CO_2}}{d \alpha^*} = \frac{2 - \alpha^*}{\alpha^* (1 - \alpha^*)} \exp(k_1 + k_2 \alpha^*) \quad (50)$$

Dans le cas plus complexe de formation de carbamates, l'expression de la dérivée logarithmique de la relation (48) est donnée dans la thèse de El Hadri, N. (2012).

Procédure de modélisation des multiamines appartenant à la famille A

Dans le cas où il n'y a pas de formation de carbamates, les paramètres à déterminer à partir des données expérimentales sont K_a^* , k_1 et k_2 . A ces trois paramètres s'ajoute le terme K_c^* s'il y a formation de carbamates.

La procédure de modélisation est la suivante :

1. Détermination de K_a^*

Le dosage acide-base de l'amine considérée permet de déterminer :

- Le nombre N de fonctions amines telles que : $pK_{a_i} > pK_{CO_2}^l$
- La constante d'acidité moyenne du site S telle que :

$$pK_a^* = \frac{\sum pK_a}{N} \quad (51)$$

Soit :

$$K_a^* = 10^{-pK_a^*} \quad (52)$$

La constante K_a^* ainsi déterminée est introduite dans l'expression des isothermes de solubilité $P_{CO_2} = f(\alpha^*)$.

2. Ajustement des paramètres k_2 et K_c^*

Ces deux paramètres interviennent dans l'expression de la dérivée logarithmique des isothermes de solubilité normalisés :

- k_2 seul dans le cas des amines ne formant pas de carbamates
- k_2 et K_c^* dans le cas des amines formant des carbamates

Ces deux paramètres sont déterminés par minimisation de la fonction objective $F_{dérivée}$ suivante :

$$F_{dérivée} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\ln\left(\frac{d \ln P_{CO_2}^{exp.}}{d\alpha^*}\right) - \ln\left(\frac{d \ln P_{CO_2}^{modèle}}{d\alpha^*}\right)}{\ln\left(\frac{d \ln P_{CO_2}^{exp.}}{d\alpha^*}\right)} \right)^2 \quad (53)$$

Le $P_{CO_2}^{modèle}$ utilisé est celui des relations (48) ou (49) selon qu'il y a ou non formation de carbamates.

La minimisation est réalisée en utilisant un solveur Excel.

3. Ajustement du paramètre k_1

Le paramètre k_2 seul ou le couple $k_2 - K_c^*$ étant introduits respectivement dans l'expression des isothermes de solubilité (48) ou (49), le paramètre k_1 est déterminé par minimisation de la fonction objective $F_{isotherme}$ suivante :

$$F_{isotherme} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\ln(P_{CO_2}^{exp.}) - \ln(P_{CO_2}^{modèle})}{\ln(P_{CO_2}^{exp.})} \right)^2 \quad (54)$$

Les paramètres k_1 et k_2 prenant en compte les écarts à l'idéalité, ils sont donc fonction, tout comme les coefficients d'activité, de la température et de la concentration en amine.

IV. Modélisation thermodynamique des systèmes CO₂-eau-amines étudiés

IV.1. Amines ayant fait l'objet de nos travaux

Comme déjà indiqué dans chapitre II, sept amines ont été étudiées dans le cadre de nos travaux de thèse:

- Une monoamine secondaire et une monoamine tertiaire commerciales (respectivement la 2-Méthylpipéridine et la N-Méthylpipéridine).
- Cinq multiamines dont les structures sont confidentielles, désignées par les symboles A, B, D, E et F.

Ces cinq multiamines comportent exclusivement des sites tertiaires, elles ne peuvent donc pas former de carbamates :

- L'amine A est une triamine
- Les amines B, D et E sont des diamines
- L'amine F est une tétra-amine

Parmi ces sept amines, seule la 2-Méthylpipéridine peut former des carbamates.

IV.2. Détermination des pK_{a_i}

La modélisation des systèmes CO₂-eau-amine nécessitant les données des pK_{a_i} à 40°C et 80°C (températures expérimentales d'absorption du CO₂), ces derniers sont déterminés par neutralisation acide-base par HCl 0.1M.

Un titrimètre automatique type **TIM 845** de la société **Radiometer Analytical** a été utilisé à cet effet.

L'étalonnage a été réalisé au moyen de deux solutions tampons, une à base de « citrate » avec $pH=4.00\pm 0.02$ à 25°C et l'autre à base de « phosphate » avec $pH= 7\pm 0.02$ à 25°C.

La cellule de neutralisation thermostatée est équipée d'une électrode de verre de mesure du pH et d'une électrode de référence au calomel saturée en KCl. La solution titrante de HCl est ajoutée lentement afin de limiter les variations de température.

Les dosages ont été réalisés à trois températures (20-25°C, 40°C, 60°C). La température maximale d'utilisation des électrodes étant de 60°C, l'ajustement des pK_{a_i} en fonction de $1/T$ permet d'en déduire les pK_{a_i} aux deux températures expérimentales d'absorption du CO₂ (40°C et 80°C).

IV.2.1. Détermination des $pK_a^{1,2}$ du CO_2

La modélisation nécessite la donnée de la première constante d'acidité du CO_2 , ($pK_a(CO_2 \text{ aq}/HCO_3^-)$) aux différentes températures. Cette dernière est bien connue, mais sa détermination par neutralisation de Na_2CO_3 dissout dans l'eau permet la validation du titrimètre.

La figure 45 donne un exemple de courbe de neutralisation à $40^\circ C$ du Na_2CO_3 . On observe deux sauts de pH correspondants aux deux couples acide-base du CO_2 dissout dans l'eau, on en déduit $pK_{CO_2}^{1,2}$ à demi-neutralisation.

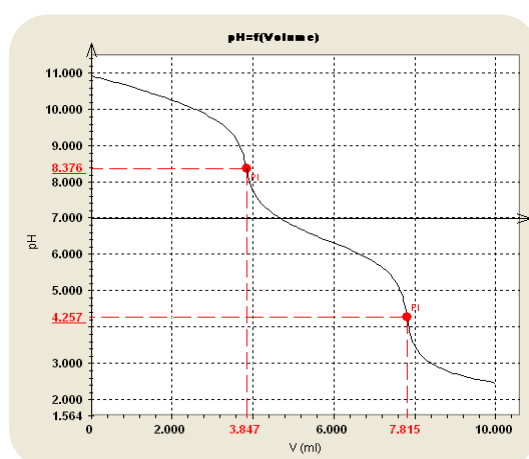


Figure 45: Neutralisation à $40^\circ C$ du Na_2CO_3 dissout par $HCl 0.1M$

Le tableau 17 donne les $pK_a^{1,2}$ du CO_2 aux différentes températures ainsi que la comparaison avec les données publiées déduites des relations suivantes (Edwards, T. J. et al. (1978)) :

$$K_a(HCO_3^- / CO_3^{2-}) = 55.508 \cdot \exp\left(-\frac{12092.1}{T+273.15} - 36.7816 \cdot \ln(T+273.15) + 231.465\right) \quad (55)$$

$$K_a(CO_2 \text{ aq} / HCO_3^-) = 55.508 * \exp\left(-\frac{12431.7}{T+273.15} - 35.4819 \cdot \ln(T+273.15) + 216.049\right) \quad (56)$$

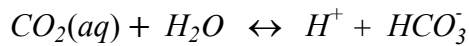
Tableau 17: Valeurs des pK_a du CO_2 dissous à différentes températures

	Ce Travail	T. J. Edwards et al.		Ce Travail	T. J. Edwards et al.	
T(°C)	$pK_a(HCO_3^-/CO_3^{2-})$	$pK_a(HCO_3^-/CO_3^{2-})$	$\Delta pK_a/pK_a$ (%)	$pK_a(CO_2\ aq/HCO_3^-)$	$pK_a(CO_2\ aq/HCO_3^-)$	$\Delta pK_a/pK_a$ (%)
20.9	10.26	10.37	-1.07	6.29	6.38	-1.53
40.2	10.30	10.22	0.79	6.39	6.30	1.44
59.1	9.95	10.14	-1.92	6.48	6.28	3.06

$$\frac{\Delta pK_a}{pK_a} \% = 100. \frac{pK_a(exp) - pK_a(lit)}{pK_a(exp)}$$

Les pK_a expérimentaux sont en bon accord avec les valeurs publiées par Edwards, T. J. et al. (1978), les écarts étant compris entre 0.8% et 3.1%.

Dans le cas particulier du couple $CO_2\ aq/HCO_3^-$, étant donné que l'écriture de la réaction d'ionisation varie selon les auteurs, nous précisons celle que nous avons utilisée :



Avec la constante d'équilibre associée :

$$K_a(CO_2\ aq / HCO_3^-) = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2\ aq]} \quad (57)$$

$[CO_2\ aq]$ représente alors la concentration totale en CO_2 dissous avec :

$$[CO_2\ aq] = [CO_2\ moléculaire] + [H_2CO_3] \quad (58)$$

Sachant qu'à température ambiante la constante d'équilibre K telle que :

$$K = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2\ moléculaire]} \quad (59)$$

a une valeur de $1.3 \cdot 10^{-3}$, la forme $CO_2\ moléculaire$ est toujours majoritaire par rapport à l'acide carbonique.

Dans un but de simplification nous posons : $pK_{CO_2}^I = pK_a(CO_2\ aq/HCO_3^-)$

IV.2.2. Détermination des pK_{a_i} des différentes amines

La neutralisation de la diamine B, comme dans le cas de la 2-Méthylpipéridine et de la N-Méthylpipéridine, ne conduit qu'à un seul saut de pH (figure 46).

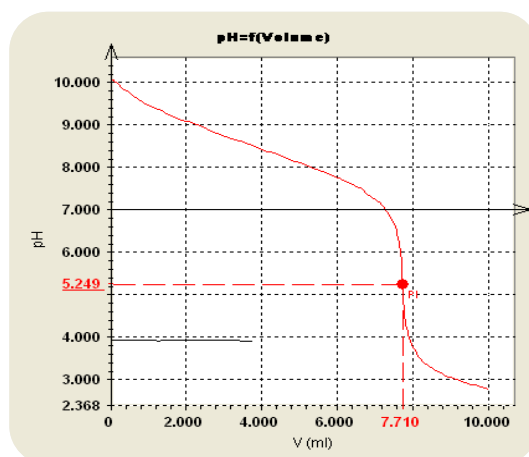


Figure 46: Neutralisation d'une solution aqueuse de la diamine B par HCl 0.1M à 40°C

On en déduit que les deux fonctions amine de B ont la même basicité.

Par contre dans le cas des diamines D et E de structures très proches l'une de l'autre, leur neutralisation par HCl 0.1M conduit à deux sauts de pH, dus au fait que les deux fonctions amine de chacune d'entre elles n'ont pas la même basicité.

Un exemple de courbe de neutralisation pour l'amine E est donné (figure 47).

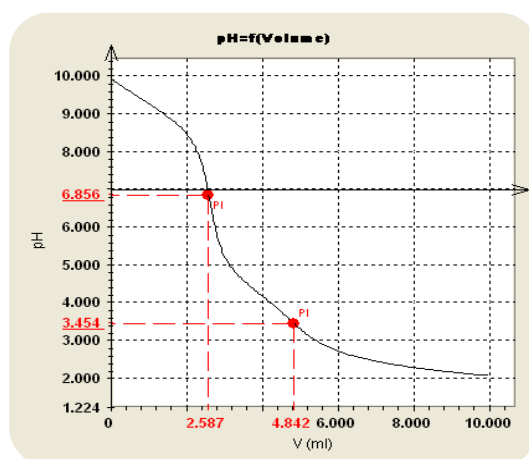


Figure 47: Neutralisation d'une solution aqueuse de la diamine E par HCl 0.1M à 40°C

Cette particularité peut être interprétée comme résultant de la protonation de la basicité la plus forte en premier. Lorsque le premier site le plus basique a été protoné, ses effets électrostatiques et inductifs sur le deuxième site diminuent sa basicité.

Ces effets n'existent pas dans le cas de la molécule B suite à sa structure particulière. En effet selon la structure de la diamine, les effets électrostatiques et inductifs du premier site protoné peuvent ou non modifier la basicité de la deuxième fonction amine.

Un des types de structure modifiant l'intensité de ces effets est la longueur de la chaîne hydrocarbonée séparant les deux fonctions amines, comme l'a montré El Hadri, N. (2012). Par exemple en prenant le cas de diamines tertiaires en bout de chaîne, lorsqu'on passe de la NNN'N'-tétraméthyléthylène diamine (TMEDA) à la NNN'N'-tétraméthyl-1-6-hexanediamine (TMHDA), le pK_a de la fonction amine la plus basique varie relativement peu (de 8.9 à 9.4) alors que le pK_a de la deuxième fonction amine passe progressivement de 5.6 à 9.4 lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente. Finalement la TMEDA est une diamine ayant des pK_a très différents (effets électrostatiques et inductifs intenses suite à la proximité des deux sites amine) alors que la TMHDA est une diamine dont les deux pK_a sont égaux à 9.4. A côté de ces « effets de structure » dus à la longueur de la chaîne hydrocarbonée séparant les deux fonctions amines, il existe d'autres types d'effets de déplacement électroniques plus complexes modifiant également le pK_a des différentes fonctions amines de la molécule.

La neutralisation de la triamine A conduit à deux sauts de pH respectivement à la stœchiométrie 1-1 et 1-2 (une mole d'amine pour deux mole de H^+). On en déduit qu'il y a protonation d'un des sites tertiaires en premier puis simultanément les deux autres sites ensuite. La figure 48 représente la courbe de neutralisation à 40°C de l'amine A.

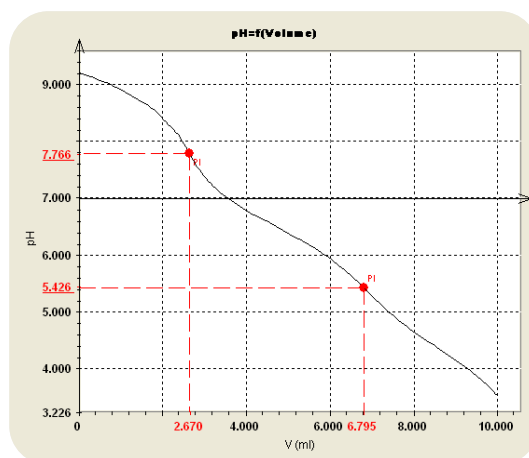


Figure 48 : Neutralisation d'une solution aqueuse de la triamine A par HCl 0.1M à 40°C

La neutralisation de la tétra-amine F conduit à deux sauts de pH chacun de stœchiométrie 1-2, comme indiqué par exemple figure 49. On en déduit que les quatre fonctions amines F sont groupées deux à deux pour leur pK_a . Ce comportement est « normal » car la structure de l'amine F est sensiblement un « dimère » de la structure des amines D ou E.

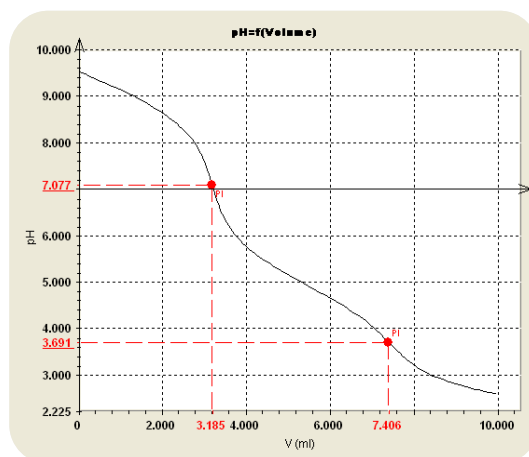


Figure 49: Neutralisation d'une solution aqueuse de la tétra-amine F par HCl 0.1M à 40°C

Le tableau 18 récapitule les pK_a expérimentaux des différentes amines déterminés à 20°C, 40°C et 60°C.

Tableau 18: pK_a expérimentaux des amines à différentes températures

Amine	T(°C)	pK_a^1 (exp)	pK_a^2 (exp)
N-Méthylpipéridine	20.4	10.32	
	40.0	9.90	
	60.2	9.43	
2-Méthylpipéridine	20.8	11.10	
	40.0	10.68	
	60.0	10.10	
A	27.3	9.05	6.36
	40.2	8.77	6.49
	59.4	8.50	6.40
B	25.0	8.68	
	40.5	8.48	
	60.0	7.94	
D	26.3	9.35	5.79
	40.1	9.12	5.65
	60.0	8.65	5.46
E	21.8	9.36	4.71
	39.8	9.10	4.41
	60.0	8.63	4.35
F	23.9	9.09	5.18
	40.2	8.86	5.00
	59.9	8.47	4.70

L'ajustement par moindres carrés des pK_a expérimentaux (tableau 18) par une relation linéaire en $1/T$ conduit aux résultats indiqués dans le tableau 19 et représentés dans les figures 50a à 50m.

Tableau 19: Ajustement des pK_a expérimentaux selon la relation : $pK_a = A - \frac{B}{T}$

Composé/système	pK_a^i	A	B	Coefficient de corrélation
CO ₂ aq	$pK_a(HCO_3^- / CO_3^{2-})$	768.562	7.712	0.617
	$pK_a(CO_2 \text{ aq} / HCO_3^-)$	-487.503	7.947	1.000
N-Méthylpipéridine	pK_a	2184.473	2.892	0.995
2-Méthylpipéridine	pK_a	2504.757	2.615	0.987
A	pK_a^1	1684.443	3.429	0.990
	pK_a^2	-608.916	8.404	0.956
B	pK_a	2114.045	1.644	0.952
D	pK_a^1	2081.091	2.425	0.985
	pK_a^2	957.479	2.590	1.000
E	pK_a^1	1869.583	3.056	0.975
	pK_a^2	905.216	1.598	0.863
F	pK_a^1	1708.271	3.363	0.985
	pK_a^2	1336.766	0.698	0.986

Figures 50: Ajustements par moindres carrés des pK_a expérimentaux selon la relation :

$$pK_a = A - \frac{B}{T}$$

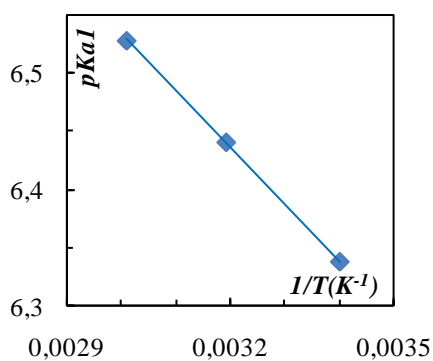


Figure 50-a : Na₂CO₃

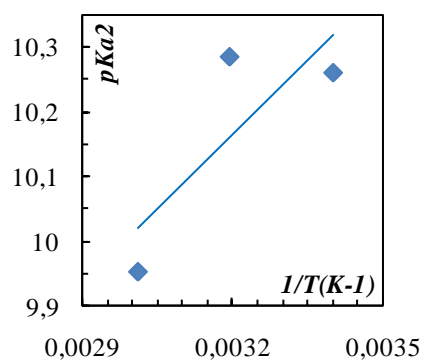


Figure 50-b : Na₂CO₃

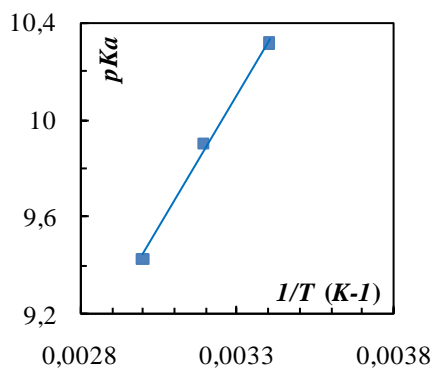


Figure 50-c : N-Méthylpipéridine

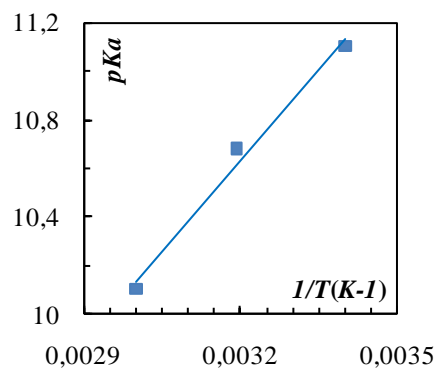


Figure 50-d : 2-Méthylpipéridine

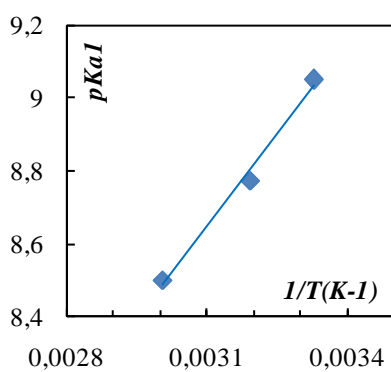


Figure 50-e : Amine A

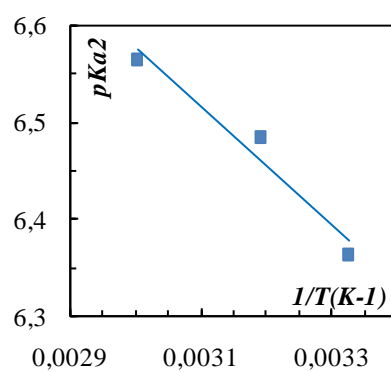


Figure 50-f: Amine A

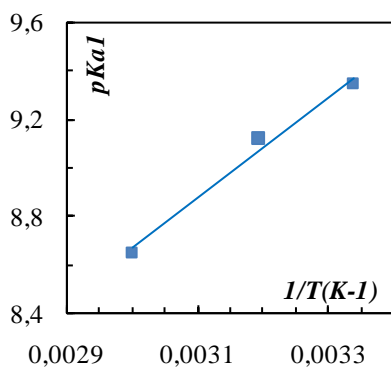


Figure 50-h : Amine D

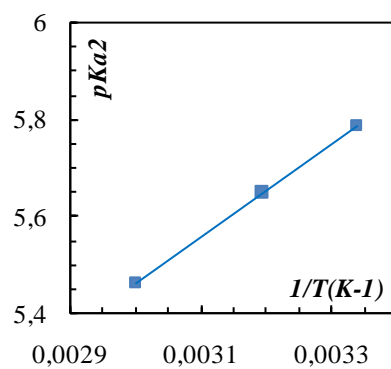


Figure 50-i : Amine D

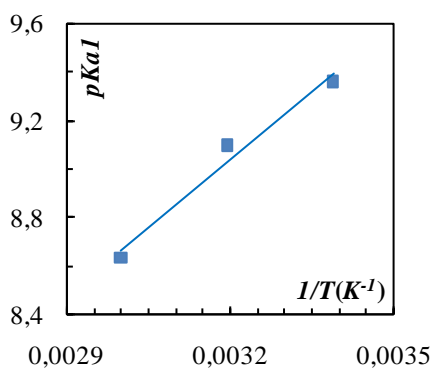


Figure 50-j : Amine E

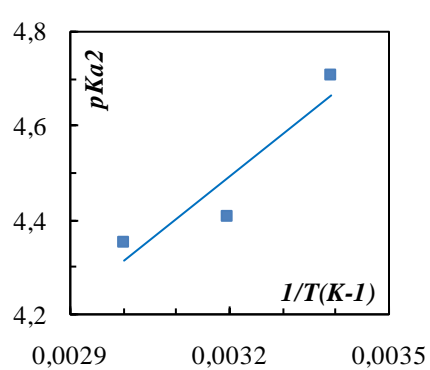


Figure 50-k: Amine E

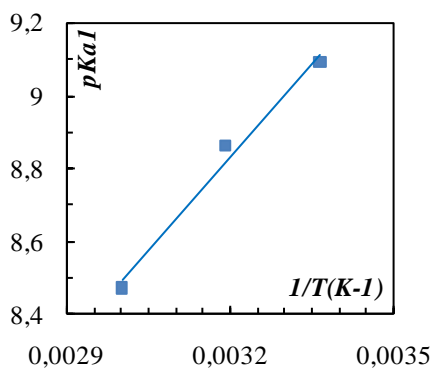


Figure 50-l: Amine F

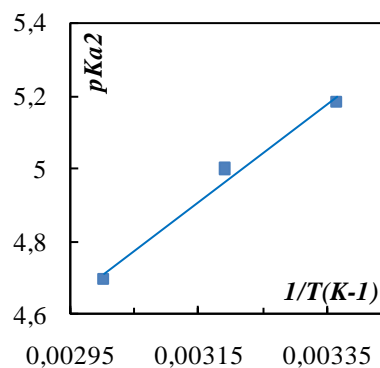


Figure 50-m: Amine F

Dans le cas de la N-Méthylpipéridine (tableau 20) on observe un bon accord entre les données publiées et celles ajustées sur nos résultats expérimentaux. Quant aux autres amines nous n'avons pas trouvé des données de pK_a publiées.

Tableau 20: Comparaison des pK_a ajustés et publiés de la N-Méthylpipéridine à différentes températures.

Amine	T(°C)	pK_a (ajustés)	pK_a (biblio)	$\Delta pK_a/pK_a$ (%)
N-Méthylpipéridine	25.0	10.22	10.38	1.54
	25.0	10.22	10.07	-1.49
	40.0	9.90	9.70	-2.06

IV.3. Détermination des paramètres nécessaires à la modélisation des isothermes d'absorption

La modélisation des amines selon le modèle mis au point par El Hadri, N. (2012) nécessite la connaissance de la constante d'acidité moyenne pK_a^* et de la constante de Henry $H_{CO_2,w}$ du CO_2 dans l'eau aux températures expérimentales d'absorption du CO_2 .

La constante de Henry $H_{CO_2,w}$ du CO_2 dans l'eau est calculée en fonction de la température suivant la corrélation de Rumpf et Maurer (1993) :

$$\ln H_{CO_2,w}(T, P_w^s) (\text{MPa.Kg.mol}^{-1}) = -9624.4/(T/K) - 28.749 \ln(T/K) + 0.01441.(T/K) + 192.876 \quad (60)$$

La constante d'acidité moyenne pK_a^* ne prend en compte que les pK_a supérieurs à celui de $pK_a^l(CO_2)$ à la même température. Les pK_a^* ainsi déterminés sont indiqués dans le tableau 21 dans lequel les pK_a sont déduits des relations ajustées $pK_a = f(1/T)$ (tableau 19).

Tableau 21: Valeurs des paramètres α^* , pK_a^* et S_0 utilisés pour la modélisation des isothermes d'absorption, N : nombre de fonctions amine tel que $pK_a > pK_a^1(CO_2)$, $S_0(\text{mol.L}^{-1})$: concentration en « site moyen », $A_0(\text{mol.L}^{-1})$: concentration initiale en amine.

Amine	T°C	N	pK_a^*	α^*	A_0			S_0		
N-Méthylpipéridine	40	1	9.90	α	2.62	3.03	5.04	2.62	3.03	5.04
	80		9.08							
2-Méthylpipéridine	40	1	10.68	α	2.62	3.03	5.04	2.62	3.03	5.04
	80		9.71							
A	40	3	7.24	$\alpha/3$	1.13	1.88	2.49	3.39	5.65	7.46
	80		7.19							
B	40	2	8.39	$\alpha/2$	-	1.56	2.60	-	3.13	5.21
	80		7.63							
D	40	1	9.12	α	-	1.06	1.77	-	1.06	1.77
	80		8.32							
E	40	1	9.03	α	-	0.99	1.65	-	0.99	1.65
	80		8.35							
F	40	2	8.82	$\alpha/2$	-	0.52	0.87	-	1.04	1.74
	80		8.20							

La N-Méthylpipéridine, la 2-Méthylpipéridine, et les amines D et E ne possèdent qu'une seule fonction basique telle que $pK_a > pK_a^1(CO_2)$.

Pour ces amines nous avons donc :

$$pK_a^* = pK_a^1 \quad (61)$$

$$\alpha^* = \alpha \quad (62)$$

$$S_0 = A_0 \quad (63)$$

La triamine A possède une fonction basique telle que $pK_a > pK_a^1(CO_2)$. Les pK_a des deux autres fonctions, de même valeur, est pratiquement égal à celui de $pK_a^1(CO_2)$. Nous admettons lors de la modélisation que les trois fonctions de l'amine A sont réactives au CO_2 .

Dans ces conditions nous avons pour l'amine A :

$$pK_a^* = \frac{pK_a^1 + 2.pK_a^2}{3} \quad (64)$$

$$\alpha^* = \alpha/3 \quad (65)$$

$$S_0 = 3.A_0 \quad (66)$$

Les amines B et F possèdent deux fonctions de même pK_a telles que $pK_a > pK_a^1(CO_2)$. En conséquence pour ces amines nous avons :

$$pK_a^* = pK_a \quad (67)$$

$$\alpha^* = \alpha/2 \quad (68)$$

$$S_0 = 2.A_0 \quad (69)$$

La tétra-amine F est cependant un cas particulier : elle possède deux fonctions amine tertiaires non réactives au CO_2 .

Dans la définition de la famille A, El Hadri, N. (2012) indique qu'un site tertiaire peut être non réactif au CO_2 . En fait d'après le mode d'établissement du modèle, rien ne s'oppose à l'existence de plusieurs sites tertiaires non réactifs au CO_2 . L'amine F peut donc être modélisée selon la famille A.

IV.4. Résultats de la modélisation

Dans le cas des amines tertiaires, la modélisation conduit aux valeurs des paramètres k_1 et k_2 en minimisant les fonctions objectives $F_{dérivée}$ et $F_{isotherme}$.

Les valeurs ainsi obtenues pour les différentes amines tertiaires sont données dans le tableau 22.

Dans le cas de la 2-Méthylpipéridine en plus des paramètres k_1 et k_2 , la modélisation donne la constante de formation du carbamate Kc^* puisqu'il s'agit d'une amine secondaire (tableau 23).

La figure 51 montre que les paramètres k_1 et k_2 ne sont pas corrélés.

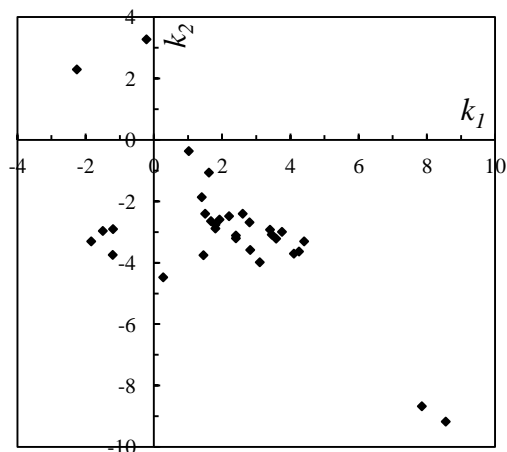


Figure 51: Représentation du Paramètre k_2 en fonction de k_1

En faisant abstraction du Kc^* de l'isotherme 40°C-26% massique en 2-Méthylpipéridine (pente anormalement grande) les valeurs des Kc^* à 40°C et 80°C sont

cohérentes avec une diminution de la stabilité des carbamates lorsque la température croît. À 40°C la constante de stabilité a une valeur faible de l'ordre de 2, ce qui traduit une faible stabilité des carbamates suite probablement à l'encombrement stérique du CH₃ en α de la fonction amine. À 80°C, la constante de stabilité des carbamates a une valeur nulle.

Tableau 22: Valeurs des paramètres k_1 et k_2 issus de la modélisation des amines tertiaires étudiées, capacité cyclique $\Delta\alpha$

Amine	T (°C)	C (% massique)	S_0 (mol.L ⁻¹)	k_1	k_2	$\Delta\alpha^*$	$\Delta\alpha$ (mol.Kg ⁻¹)
N-Méthylpipéridine	40	26	2.62	1.02	-0.36	0.38	0.99 ⁽¹⁾
		30	3.03	4.40	-3.30	0.17	0.50
		50	5.04	4.25	-3.63	0.14	0.69
	80	26	2.62	2.40	-3.11	-	-
		30	3.03	1.50	-2.40		
		50	5.04	2.60	-2.40		
A	40	30	3.39	-1.21	-3.74	0.20	0.67
		50	5.65	-1.50	-2.96	0.17	0.94 ⁽¹⁾
		66	7.46	-2.26	2.30	0.08	0.57
	80	30	3.39	-1.84	-3.30	-	-
		50	5.65	-1.20	-2.90		
		66	7.46	0.27	-4.47		
B	40	30	3.13	1.45	-3.75	0.21	0.65
		50	5.21	1.67	-2.64	0.13	0.67
D	40	30	1.06	4.10	-3.70	0.22	0.23
		50	1.77	3.40	-2.92	0.13	0.23
	80	30	1.06	1.92	-2.59	-	-
		50	1.77	1.61	-1.06		
E	40	30	0.99	3.58	-3.21	0.15	0.15
		50	1.65	3.75	-2.99	0.17	0.29
	80	30	0.99	2.40	-3.20	-	-
		50	1.65	2.80	-2.68		
F	40	30	1.04	2.82	-3.58	0.32	0.33
		50	1.74	2.20	-2.48	0.17	0.29
	80	30	1.04	1.80	-2.76	-	-
		50	1.74	1.40	-1.86		

⁽¹⁾ : valeurs non fiables

Tableau 23: Valeurs des paramètres Kc^* , k_1 et k_2 issus de la modélisation de la 2-Méthylpipéridine, capacité cyclique $\Delta\alpha$

Amine	T (°C)	C (% massique)	S_0 (mol.L ⁻¹)	Kc^*	k_1	k_2	$\Delta\alpha^*$	$\Delta\alpha$ (mol.Kg ⁻¹)
2-Méthylpipéridine	40	26	2.62	$3.07 \cdot 10^{-2}$	-0.22	3.28	0.24	0.64
		30	3.03	2.570	8.55	-9.17	0.27	0.82
		50	5.04	1.820	7.85	-8.67	0.39	1.17
	80	26	2.62	1.10^{-5}	1.80	-2.88	-	-
		30	3.03	$5.012 \cdot 10^{-3}$	3.10	-3.98		
		50	5.04	1.10^{-3}	3.45	-3.08		

Globalement, on peut observer que la modélisation thermodynamique permet une bonne représentation de la majorité des 32 isothermes expérimentaux (figure 52 à 83) ainsi que leur dérivée (figure 84 à 115 en annexe 1).

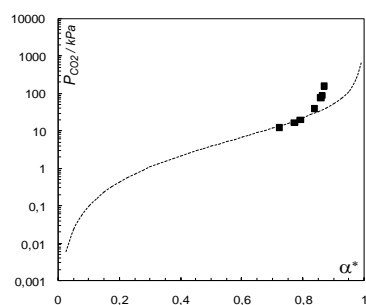


Figure 52: Modélisation de l'isotherme de la N-Méthylpipéridine à 26% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

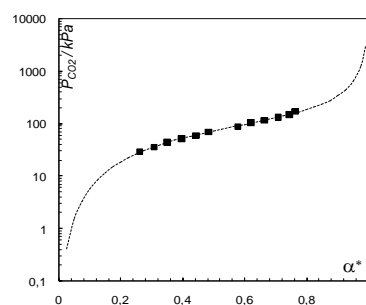


Figure 53: Modélisation de l'isotherme de la N-Méthylpipéridine à 26% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

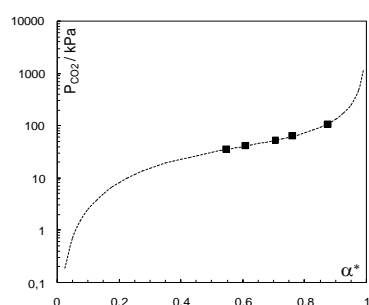


Figure 54: Modélisation de l'isotherme de la N-Méthylpipéridine à 30% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

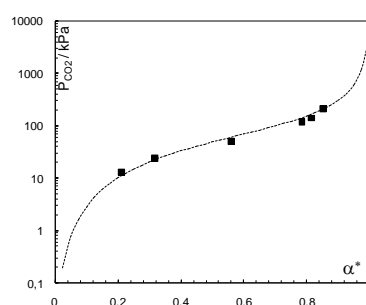


Figure 55: Modélisation de l'isotherme de la N-Méthylpipéridine à 30% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

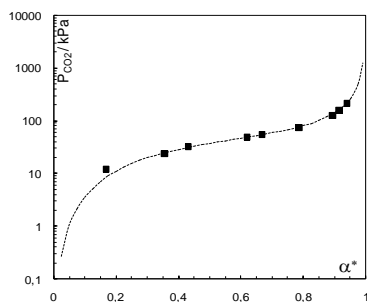


Figure 56: Modélisation de l'isotherme de la N-Méthylpipéridine à 50% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

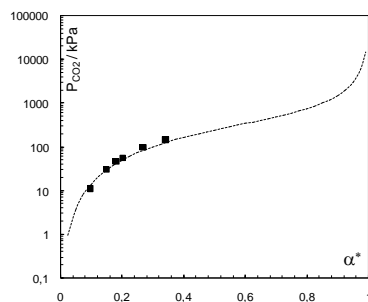


Figure 57: Modélisation de l'isotherme de la N-Méthylpipéridine à 50% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

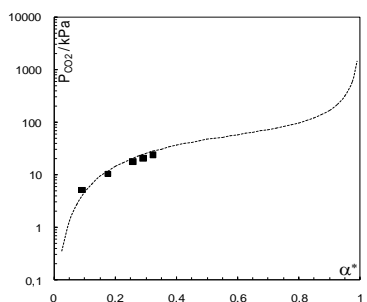


Figure 58: Modélisation de l'isotherme de la Molécule A à 30% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

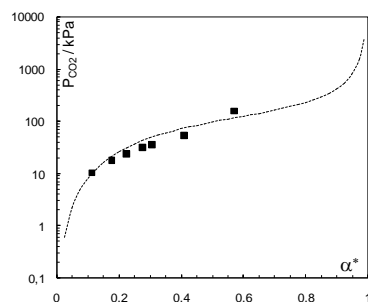


Figure 59: Modélisation de l'isotherme de la Molécule A à 30% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

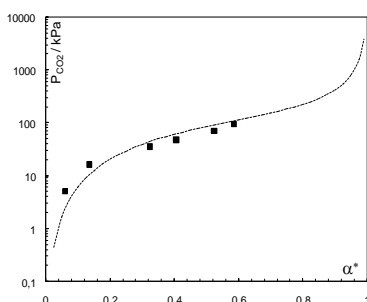


Figure 60: Modélisation de l'isotherme de la Molécule A à 50% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

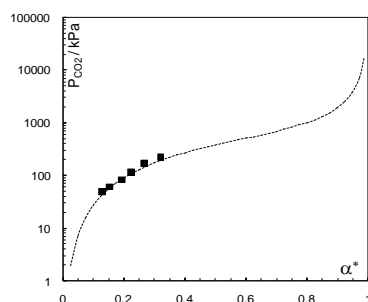


Figure 61: Modélisation de l'isotherme de la Molécule A à 50% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

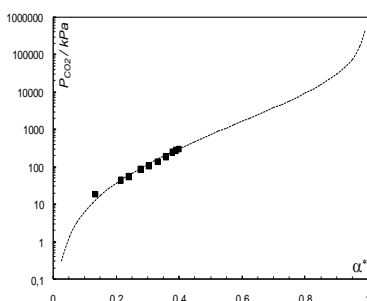


Figure 62: Modélisation de l'isotherme de la Molécule A à 66% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

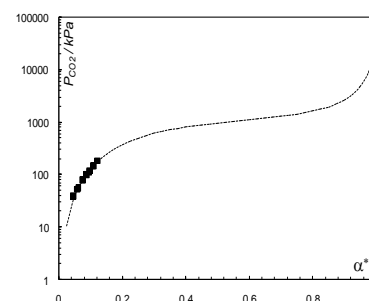


Figure 63: Modélisation de l'isotherme de la Molécule A à 66% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

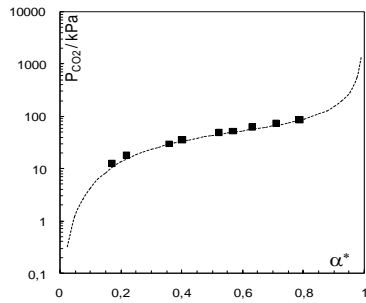


Figure 64: Modélisation de l'isotherme de la Molécule B à 30% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

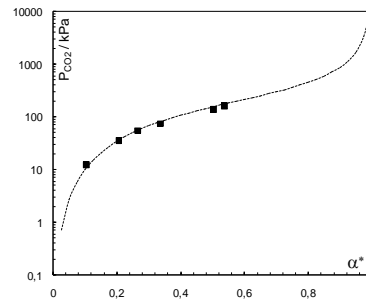


Figure 65: Modélisation de l'isotherme de la Molécule B à 50% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

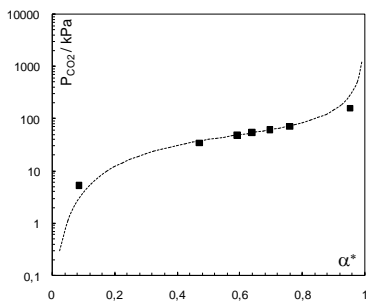


Figure 66: Modélisation de l'isotherme de la Molécule D à 30% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

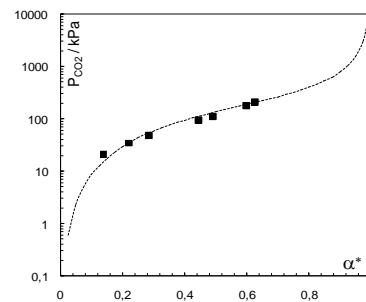


Figure 67: Modélisation de l'isotherme de la Molécule D à 30% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

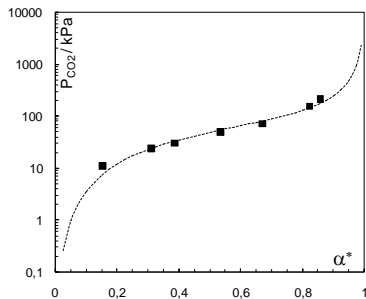


Figure 68: Modélisation de l'isotherme de la Molécule D à 50% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

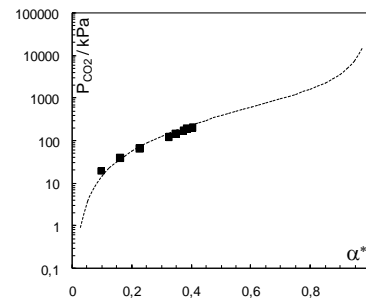


Figure 69: Modélisation de l'isotherme de la Molécule D à 50% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

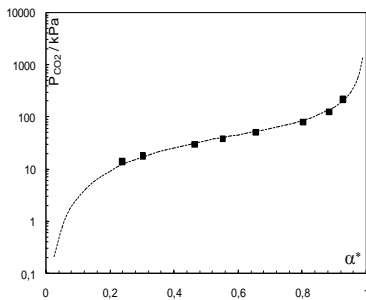


Figure 70: Modélisation de l'isotherme de la Molécule E à 30% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

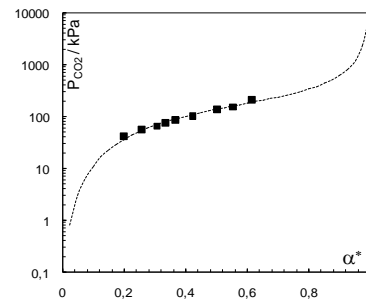


Figure 71: Modélisation de l'isotherme de la Molécule E à 30% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

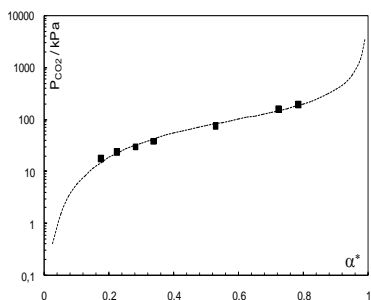


Figure 72: Modélisation de l'isotherme de la Molécule E à 50% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

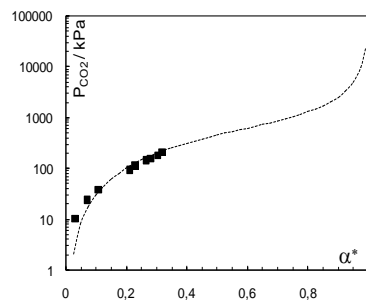


Figure 73: Modélisation de l'isotherme de la Molécule E à 50% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

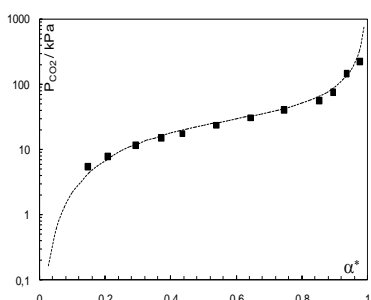


Figure 74: Modélisation de l'isotherme de la Molécule F à 30% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

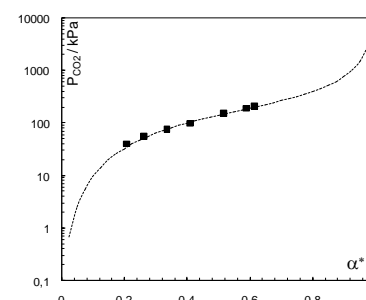


Figure 75: Modélisation de l'isotherme de la Molécule F à 30% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

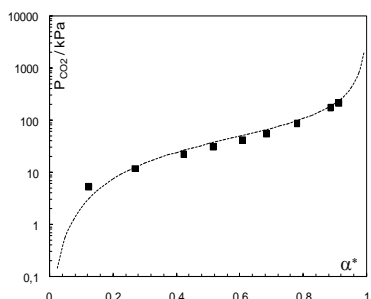


Figure 76: Modélisation de l'isotherme de la Molécule F à 50% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

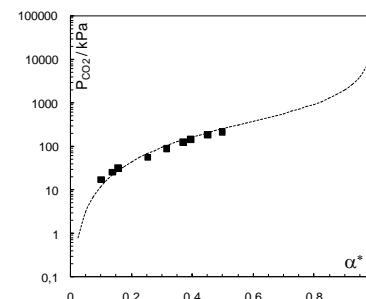


Figure 77: Modélisation de l'isotherme de la Molécule F à 50% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

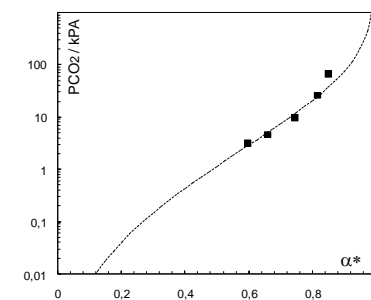


Figure 78: Modélisation de l'isotherme de la 2-Méthylpipéridine à 26% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

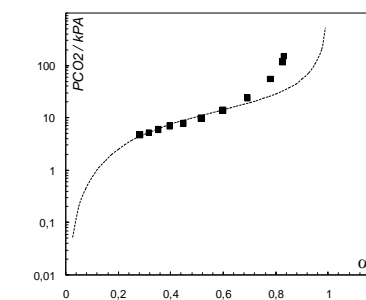


Figure 79: Modélisation de l'isotherme de la 2-Méthylpipéridine à 26% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

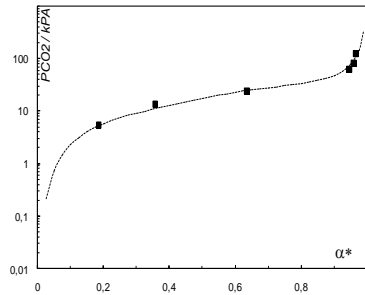


Figure 80: Modélisation de l'isotherme de la 2-Méthylpiperidine à 30% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

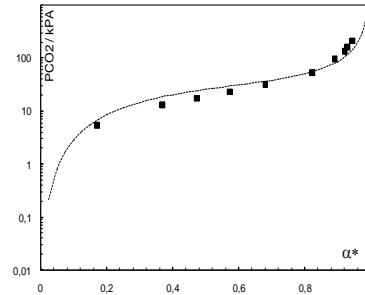


Figure 81: Modélisation de l'isotherme de la 2-Méthylpiperidine à 30% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

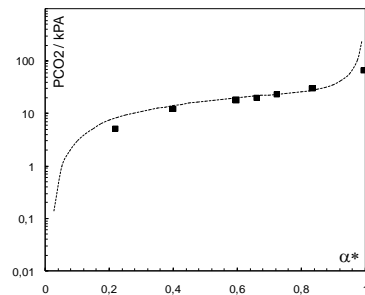


Figure 82: Modélisation de l'isotherme de la 2-Méthylpiperidine à 50% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

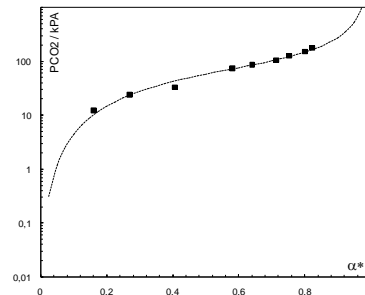


Figure 83: Modélisation de l'isotherme de la 2-Méthylpiperidine à 50% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

Nous commentons ci-dessous les isothermes mal représentés par le modèle conduisant à des paramètres ajustés non fiables :

Les isothermes 40°C-26% massique pour la N-Méthylpiperidine et la 2-Méthylpiperidine (figure 52 et 78) ne sont pas correctement représentés du au fait que les données expérimentales couvrent un domaine de α^* trop restreint et voisin de la saturation chimique au-delà duquel le modèle n'est pas valable. Pour ces deux amines, on observe un décalage entre les données expérimentales et l'isotherme modélisé. En ce qui concerne la 2-Méthylpiperidine, l'isotherme « extrapolé » aux faibles taux de charge a une pente beaucoup trop importante.

L'isotherme 40°C-50% massique de la molécule A est également mal représenté par le modèle, les points expérimentaux étant relativement éloignés des valeurs calculées, en particulier dans le domaine des faibles taux de charge. Cette mauvaise représentation pourrait être due à une dispersion trop grande des données expérimentales.

IV.5. Données déduites de la modélisation des isothermes d'absorption

La modélisation thermodynamique des isothermes d'absorption permet les calculs de génie chimique nécessaires à la conception et à l'optimisation du procédé de captage. Elle

permet également la spéciation des espèces en solution. Nous donnons ci-dessous quelques exemples d'application :

- Enthalpie de réaction

L'enthalpie de réaction entre le CO_2 et l'amine est une des trois composantes de l'énergie de régénération de la solution absorbante. Lors de la régénération, il est en effet nécessaire de fournir l'énergie permettant de détruire les liaisons CO_2 -amine établies lors du captage.

En l'absence des données calorimétriques, cette enthalpie peut être calculée à partir de la loi de Van't Hoff :

$$\Delta H(T, \alpha) = -RT^2 \cdot \frac{d \ln(P_{CO_2})}{dT} \quad (70)$$

Avec :

$\Delta H(T, \alpha)$: enthalpie de réaction CO_2 / amine ($J \cdot mol^{-1}$)

L'enthalpie de réaction variant avec le taux de charge, la grandeur importante au niveau de la régénération est l'enthalpie moyenne entre la solution vierge ($\alpha = 0$) et la solution riche en sortie de l'absorbeur calculée comme suit :

$$\overline{\Delta H}(T) = \frac{1}{\alpha_{sortie}} \int_0^{\alpha_{sortie}} \Delta H(T, \alpha) d\alpha \quad (71)$$

Les calculs qui précèdent supposent la connaissance des variations en fonction de la température des différents paramètres intervenant dans l'isotherme modélisé, ce qui n'est pas le cas pour k_1 , k_2 et k_c^* . Seules des valeurs ajustées de ces paramètres aux températures expérimentales sont en effet connues dans le cas présent. En conséquence, l'enthalpie de réaction et l'enthalpie moyenne peuvent être estimées respectivement comme suit :

$$\Delta H(\alpha) = -RT^2 \cdot \frac{\Delta \ln(P_{CO_2})}{\Delta T} \quad (72)$$

$$\overline{\Delta H} = \frac{1}{\alpha_{sortie}} \sum_0^{\alpha_{sortie}} \Delta H(\alpha) \cdot \Delta \alpha \quad (73)$$

Dans le cas de nos travaux, seules les études à 40°C et 80°C étaient prévues. Il en résulte un ΔT trop important pour que l'utilisation des relations (72) et (73) soit pertinente.

- Capacité cyclique

Un des paramètres important de l'installation de captage est la « capacité cyclique », définie comme étant la variation du taux de charge entre l'entrée et la sortie de l'absorbeur ramenée à l'unité de masse de la solution absorbante. Ce paramètre permet le calcul du débit de la solution aqueuse d'amine alimentant l'absorbeur connaissant la quantité du CO_2 à absorber par unité du temps.

Si on prend comme exemple le captage en postcombustion du CO_2 émis par les centrales au charbon, les unités de captage sont conçues pour capter au moins 90% du CO_2 contenu dans les fumées.

Lors du captage en postcombustion, la température dans l'absorbeur est de $40^\circ C$ et la pression partielle en CO_2 à son entrée est de l'ordre de 10 kPa. Si on admet un captage à 90%, la pression partielle en sortie d'absorbeur doit être de 1 kPa.

Dans ces conditions la capacité cyclique $\Delta\alpha$ est donnée par la relation suivante :

$$\Delta\alpha = \frac{10 \cdot C_0 [\alpha_{entrée}(10 \text{ kPa}, 40^\circ C) - \alpha_{sortie}(1 \text{ kPa}, 40^\circ C)]}{M} \quad (74)$$

$\Delta\alpha$: capacité cyclique (mol CO_2 / Kg solution)

C_0 : concentration de solution absorbante (% massique)

α : taux de charge (mol CO_2 / mol d'amine)

Ainsi, les paramètres intervenant dans les relations (48) et (49) ayant été déterminés grâce à la modélisation, la résolution des équations suivantes à $40^\circ C$ permet le calcul de $\alpha_{entrée/sortie}^*$:

$$P_{CO_2} = 10 \text{ kPa}$$

$$P_{CO_2} = 1 \text{ kPa}$$

On en déduit $\alpha_{entrée/sortie}$ en prenant en compte le nombre de fonctions amine réactive au CO_2 :

$$\alpha_{entrée/sortie} = N \cdot \alpha_{entrée/sortie}^* \quad (75)$$

Les $\Delta\alpha$ à $40^\circ C$ ainsi obtenues sont indiquées dans les tableaux 22 et 23.

V. Conclusion

La représentation des isothermes d'absorption des multiamines démixantes étudiées dans la thèse selon le modèle de la « famille A » mis au point par N. El Hadri (2012) permet

généralement une bonne restitution de ces derniers pour les deux (ou trois) concentrations massiques en amines et pour les deux températures étudiées.

Ainsi sur les 32 isothermes déterminés expérimentalement seulement trois ou quatre d'entre eux sont mal représentés, soit parce que le domaine de pression de CO₂ atteint celui de l'absorption physique, soit par suite d'un domaine de variation du taux de charge trop limité.

Conclusion générale

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un consortium (FUI) regroupant six sociétés industrielles et quatre laboratoires de recherches académiques. Le thème général était d'ouvrir la voie à la mise au point d'un procédé en rupture permettant une économie de 20 à 30% de l'énergie de captage en postcombustion du CO₂ émis par des installations industrielles (production d'énergie, cimenteries, industries pétrolières...etc.). Parmi les différentes solutions technologiques envisagées dans le cadre du FUI (captage par des hydrates de CO₂, utilisation des liquides ioniques, mise en œuvre d'enzymes immobilisées dans un gel transformant le CO₂ en carbamate) notre équipe a exploré la voie « amines démixantes ».

Le principe du gain en énergie selon cette technologie est de diminuer l'énergie de régénération de la solution absorbante en ne régénérant que la phase riche en CO₂, la phase pauvre étant renvoyée telle quelle dans l'absorbeur. Un des intérêts de cette technique est que les procédés déjà existants seraient faciles à adapter puisqu'il suffirait d'ajouter un décanteur séparant ces deux phases, entre l'absorbeur et le régénérateur.

Sept amines ont été sélectionnées : la N-Méthylpipéridine, la 2-Méthylpipéridine, et cinq de structure confidentielle identifiées par les symboles A, B, D, E, F.

Concrètement les recherches qui nous ont été confiées concernent :

- La détermination des tensions de vapeur des amines pures et de différentes solutions aqueuses.

- L'étude des isothermes d'absorption du CO₂ des solutions aqueuses à deux températures (40° et 80°C) dans un domaine de pression en CO₂ compris entre 0 et 2 bars.

Les tensions de vapeur ont été déterminées en utilisant un appareil statique existant au laboratoire. Cette donnée permet d'estimer les pertes possibles en amine par vaporisation.

Les isothermes de solubilité ont été étudiés avec deux dispositifs :

- Un appareil mis au point dans le cadre d'une action précédente (ANR CapCO₂) ne permettant de déterminer que le taux de charge global de la solution en CO₂.

- Un appareil réalisé spécialement au cours de la présente action permettant d'échantillonner chacune des phases en cas de démixtion, en vue de leur analyse. Cet appareil permet ainsi de déterminer le taux de charge de chacune des phases.

Les principaux résultats obtenus concernant l'absorption du CO₂ par les amines démixantes sélectionnées sont les suivantes :

-La 2-Méthylpipéridine démixe en solution aqueuse à 80°C mais le mélange devient homogène dès l'introduction d'une quantité infime de CO₂. Cette amine est donc sans intérêt compte tenu de notre objectif.

-Les solutions aqueuses de la N-Méthylpipéridine chargées en CO₂ démixent bien à 80°C, mais également à 40°C, ce qui est un inconvénient pour le procédé car l'absorbeur devrait alors fonctionner en régime triphasique.

-La molécule A a un comportement voisin de l'amine précédente mais son domaine de démixtion à 40°C est plus réduit ($P_{CO_2} \leq 0.17$ bar).

-Bien qu'ayant un potentiel d'absorption du CO₂ important, les amines B, D, E, F présentent un domaine de démixtion à 40°C étendu.

Les travaux que nous avons réalisés ont permis de dégager les principales caractéristiques d'absorption du CO₂ de sept amines démixantes. Parmi ces sept amines, c'est l'amine A qui possède les propriétés de démixtion les mieux adaptées à un procédé de captage du CO₂. Des études cinétiques d'absorption complémentaires devraient cependant être réalisées afin de vérifier que la vitesse d'absorption du CO₂ ne soit pas une étape limitante du procédé.

Références

Abla, M., Choi, J.-C., Sakakura, T. Nickel-catalyzed dehydrative transformation of CO₂ to urethanes. *Green Chemistry*, **2004**, 6, p.524.

Abu-Zahra, M., Schneiders, L.H.J., Niederer, J.P.M., Feron, P.H.M., Versteeg, G.F. CO₂ capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. *International Journal Greenhouse Gas Control*, **2007**, 1, p.37.

Afshin, M., Collas, P., Blain, D., Ha, C., Liang, C., MacDonald, L., McKibbin, S., Palmer, C., Rhoades, K. Canada's Greenhouse Gas Inventory 1990-2002, Greenhouse Gas Division, Environment Canada, Ottawa, Ontario, K1A 0H3, **2004**.

Aleixo, M. Etude de la séparation de phase liquide-liquide entre les amines et les sels d'ammonium appliquée au captage du CO₂. Thèse de Doctorat, *Université Claude Bernard Lyon1*, **2010**.

Anderson, S., Newell, R. Prospects for carbon capture and storage technologies. *Annual Review of Environment and Resources*, **2004**, 29, p.109-142.

Angus, S., Reuk, K. M., Amstrong, B. International Thermodynamic Tables of the fluid state-6 Carbon dioxide, *Pergamon Press*, **1973**.

Bailey, D.W., Feron, P.H.M. Post-combustion Decarbonisation Processes. *Oil & gas science and technology-rev.IFP*, **2005**, 60, p.461-474. Je ne la trouve dans la thèse

Belaribi, F. B., Ait-kaci, A., Jose, J. Equilibres liquide-vapeur isothermes de mélanges binaires de la pipéridine et de la N-Méthylpipéridine avec certains éthers. *Journal of Thermal Analysis*, **1996**, 46, p.245-261.

Berthon, G., Angot, B., Beden, B., Enea, O. Quantitative comparison of substituent effects on solvation and proton-ionization standard enthalpies of methylpiperidines, *Journal of Chemical Thermodynamics*, **1979**, 11, p.539-546.

Blanchon Le Bouhelec-Tribouillois, E., Contribution à la thermodynamique de l'absorption des gaz acides H₂S et CO₂ dans les solvants eau-alcanolamine-méthanol : Mesure expérimentale et modélisation. Thèse de Doctorat, *Institut National Polytechnique de Lorraine*, **2006**.

Bonenfant, D., Mimeault, M., Hausler, R. Determination of the structural features of distinct amines Important for the absorption of CO₂ and regeneration in aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2003**, 42, p.3179-3184.

Bourasseau, E., Sawaya, T., Mokbel, I., Jose, J., Ungerer, P. Measurement and prediction of vapour pressures of 2,6,10,14-tetramethylpentadecane (pristane) Experimental and Monte Carlo simulation results. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, 225, p.49-57.

Carbon Dioxide Information Analysis Center (<http://cdiac.esd.ornl.gov/>), 2004.

© CEA/DCOM-www.cea.fr-Les défis du CEA-Tous droits réservés).

Chakma, A., Meisen, A. Improved Kent-Eisenberg model for predicting CO₂ solubilities in aqueous diethanolamine (DEA) solutions. *Gas Separation and Purification*, **1990**, 4, p.37-40.

Chickos, J. S., Acree Jr, W. E. Enthalpies of Vaporization of Organic and Organometallic Compounds, 1880-2002. *Journal of Physical and Chemical Reference data*, **2003**, 32, p.519-878.

Dallos, A., Altsach, T., Kotsis, L. Enthalpies of absorption and solubility of carbon dioxide in aqueous polyamine solutions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2001**, 65, p.419-423.

Dash, S. K., A.N. Samanta, S.S. Bandyopadhyay, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 43 1278-1285.

Daval, D., Martinez, I., Corvisier, J., Findling, N., Goffé, B., Guyot, F. Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling, *Chemical Geology*, **2009**, 265, p.63.

Decortes, A., Castilla, A.M., Kleij, A.W. Metallosalen mediated coupling between epoxides and CO₂ to form cyclic carbonates, *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, 49, p.9822.

Doc. IFP Énergies nouvelles.

Edwards, T. J., Newman, J., Prausnitz, M. J. Thermodynamics of aqueous solutions containing volatile weak electrolytes. *AIChE Journal*, **1975**, 21, p.248-259.

Edwards, T. J., Maurer, G., Newman, J., Prausnitz, J. M. Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes. *AIChE Journal*, **1978**, 24, p. 966-976.

El Hadri, N. Captage du CO₂ par des solutions aqueuses d'amines – Relations structures/propriétés établies par une approche Expérimentation Haut Débit (E.H.D.). Thèse de Doctorat, *Université de Claude Bernard Lyon1*, **2012**.

Feron, P.H.M., ten Asbroek, N.A.M. New solvents based on amino-acid salts for CO₂ capture from flue gases. *Paper presented at 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-7)*, Vancouver, Canada, **2004**. Je ne la trouve dans la thèse

Florin, N.H., Harris, A.T. Enhanced hydrogen production from biomass with *in situ* carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents. *Chemical Engineering Science*, **2008**, 63, p. 287.

Gabrielsen, J., Michelsen, M. L., Stenby, E. H., Kontogeorgis, G. M. A model for estimating CO₂ solubility in aqueous alkanolamines. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2005**, 44, p.3348-3354.

Garcia, B., Billiot, H. J., Rouchon, V., Mouronval, G., Lescanne, M., Lachet, V., Aimard, N. A geochemical approach for monitoring a CO₂ pilot site: Rousse, France. A major gases, CO₂-carbon isotopes and noble gases combined approach. *Oil Gas Science and Technology*, **2012**, 64, p.341.

Gaus, I., Audigane, P., Lions, J., Jacquemet, N., Durst, P., Czernichowski-Lauriol, I., Azaroual, M. Geochemical modelling and solute transport modelling for CO₂ storage, what to expect from it?. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2008**, 2, p.605.

Habchi Tounsi, K.N., Barreau, A., Le Corre, E., Mougine, P., Neau, E. Measurement of Carbon Dioxide Solubility in a Solution of Diethanolamine Mixed with Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2005**, 44, p.9239-9243.

Hill, G., Moore, R.J. A Collaborative Project to Develop Technology to Capture and Store CO₂ from Large Combustion Sources.” *Proceedings of First National Conference on Carbon Sequestration*, Washington, DC, **2001**.

Hirschfelder, J., Stevenson, D., Eyring, H. A theory of liquid structure. *Journal of Chemical and Physics*, **1937**, 5, p.896-912.

Hobson, R. W., Hartman, R. J., Kanning, E. W. A solubility study of di-n-propylamine. *Journal of the American Chemical Society*, **1941**, 63, p.2094-2095.

House, K. Z., Schrag, D.P., Harvey, C.F., Lackner, K.S. Permanent carbon dioxide storage in deep-sea sediments. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)*, **2006**, 103, p.12291-12295.

[Http://www.ipcc.ch/pub/un/giecgt1.pdf](http://www.ipcc.ch/pub/un/giecgt1.pdf), p.11.

Hu, W., Chakma, A. Modeling of equilibrium solubility of CO₂ and H₂S in aqueous amino methylpropanol (AMP) solutions. *Chemical Engineering Comm*, **1990**, 94, p.53-61.

Hu, W., Chakma, A. Modeling of equilibrium solubility of CO₂ and H₂S in aqueous diglycolamine (DGA) solutions. *Chemical Engineering Communications*, **1990**, 68, p.523-526.

Jensen, M.D., Musich, M.A., Ruby, J.D., Steadman, E.N., Harju, J.A. Carbon separation and capture. *Journal of Energy and Environmental Research*, **2005**.

Jeong, S. K., Lee, S. H., Baek, I. H. CO₂ absorption rate and solubility in ionic liquids. Korea institute of energy research, 71-2 Jang-dong, Yusung-ku, Daejeon, Korea, 305-343.

Jones, J. H., Froning, H. R., Claytor Jr, E. E. Solubility of acidic gases in aqueous monoethanolamine. *Journal of chemical and engineering data*, **1959**, 4, p.85-92.

Kara Zaitri, L., Negadi, L, Mokbel, I., Msakni, N, Jose, J. Liquid–vapor equilibria of binary systems containing alcohols (1-butanol, or 2-butanol or 1-hexanol) present in the production by chemical process of 2,5-dimethyl furan from biomass *Fuel*, **2012**, 95, p.438.

Kent, R. L., Eisenberg, B. Better data for amines treating. *Hydrocarbon Processing*, **1976**, 55, p.55-87.

Kestin, J., Sokolov, M., Wakeham, W. A. Viscosity of liquid water in the range -8°C to 150°C. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1978**, 7, p.941-948.

L'actualité chimique. Le journal de la Société Chimique de France. **Février-Mars 2013.**

Le Gallo, Y. Post-closure migration for CO₂ geological storage and regional pressure inferences, *Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9, 16-20 Novembre. 2009)*, Washington, DC (E.-U.), *Energy Procedia*, **2009**, 1, p.3259.

Lee, J. I., Otto, F. D., Mather, A. E. The solubility of H₂S and CO₂ in aqueous monoethanolamine solutions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **1974**, 52, p.803-805.

Lemaire, E., Bouillon, P.-A., Gomez, A., Kittel, J., Gonzalez, S., Carrette, P.-L., Delfort, B., Mougin, P., Alix, P., Normand, L. New IFP optimised first generation process for post combustion carbon capture: HiCapt+™, *Energy Procedia*, **2011**, 4, p.1361.

Lin, C.T., Young, F.K., Brule, M. R., Lee, L. L., Starling, K. E., Chao, J. Data Bank for Synthetic Fuels. Part 3. Properties constants for 137 more coal chemicals. *Hydrocarbon Process.* **1980**, 59, p.225-232.

Ma'mun, S., Jakobsen, J.P., Svendsen, H.F., Juliussen, O. Experimental and modeling study of the solubility of carbon dioxide in aqueous 30 mass % 2-((2-Aminoethyl)amino)ethanol solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2006**, 45, p.2505–2512.

Mahajani, V. V., Daptardar, S. D. Equilibrium pressure of CO₂ over aqueous alkanolamine solutions: A practical view. *Gas Separation and Purification*, **1994**, 8, p.161-166.

Maham, Y., Liew, C.-N., Mather, A. E. Viscosities and Excess Properties of Aqueous Solutions of Ethanolamines from 25 to 80°C. *Journal of Solution Chemistry*, **2002**, 31, p.743-756.

Matthews, B. Climate Engineering: A Critical Review of Proposals, Their Scientific and Political Context, and Possible Impacts. Compiled for Scientists for Global Responsibility, **1996**.

McCann N., Maeder, M., Attalla, M. Simulation of enthalpy and capacity of CO₂ absorption by aqueous amine systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2008**, 47, p.2002-2009.

McCann, N., Maeder, M., Hasse, H. Prediction of the overall enthalpy of CO₂ absorption in aqueous amine systems from experimentally determined reaction enthalpies. *Energy Procedia*, **2011**, 4, p.1542-1549.

Mokbel, I., Rauzy, E., Loiseleur, H., Berro, C., Jose, J. Vapor pressures of 12 alkylcyclohexanes, cyclopentane, butylcyclopentane and trans-decahydronaphthalene down to 0.5 Pa. Experimental results, correlation and prediction by an equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 1995, 108, p.103-120.

Nazmul Hassan, S. M. Techno-Economic study of CO₂ capture process for cement plants. Thesis requirement for the degree of Master of Applied Science in Chemical Engineering, University of Waterloo, CANADA, **2005**.

Obst, M., Wehrli, B., Dittrich, M. CaCO₃ nucleation by cyanobacteria: laboratory evidence for a passive, surface-induced mechanism, *Geobiology*, **2009**, 7, p.324.

Osborn, A. G., Douslin, D. R. Vapor Pressure Relations of 13 Nitrogen Compounds Related to Petroleum. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **1968**, 13, p.534-537.

Petit, J.R., Jouzel, J., Raynaud, D. et al. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, **1999**, 399, p.429.

Posey, M. L., Tapperson, K. G., Rochelle, G. T. A simple model for prediction of acid gas solubilities in alkanolamines. *Gas Separation & Purification*, **1996**, 10, p.181-186.

Raynal, L., Alix, P., Bouillon, P.-A., Gomez, A., de Nailly, M.L.F., Jacquin, M., Kittel, J., Lella, A. D., Mougín, P., Trapy, J. The DMXTM process: an original solution for lowering the cost of post combustion carbon capture. *Energy Procedia*, **2011a**, 4, p.779-786.

Raynal, L., Bouillon, P.-A., Gomez, A., Broutin, P. From MEA to demixing solvents and future steps, a roadmap for lowering the cost of postcombustion carbon capture. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 171, p.742.

Renard, S. Rôle des gaz annexes sur l'évolution géochimique d'un site de stockage de dioxyde de carbone. Application à des réservoirs carbonates. Thèse de Doctorat, *Université de Nancy*, **2010**.

REVELLI A.-L. Etude thermodynamique des liquides ioniques : Applications à la protection de l'environnement. Thèse de doctorat, *Université de NANCY*, **2010**.

Sarraute, S., Mokbel, I., Costa Gomes, M. F., Majer, V., Delepine, H., Jose, J. Vapour Pressures, Aqueous Solubility, Henry'S Law Constants and Air/Water Partition Coefficients of 1,8-Dichlorooctane and 1,8-Dibromooctane. *Chemosphere*, **2006**, 64, p.1829-1836.

Sartori, G., Savage, D. W. Sterically hindered amines for CO₂ removal from gases. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **1983**, 22, p.239-249.

Schrag, D. P. Preparing to Capture Carbon. *Science*, **2007**, 315, p.812-813.

Sidi-Boumedine, R. Etude des systèmes gaz acide - Alcanolamine - Eau : Mesures couplées de composition de la phase liquide et de solubilité. Thèse de Doctorat, *ParisTech*, **2003**.

Sorensen, J. M., Magnussen, T., Rasmussen, P., Fredenslund, A. Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction. Part I: Retrieval. *Fluid Phase Equilibria*, **1979**, 2, p.297-309.

Sorensen, J.M., Arlt, W. Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, *DECHEMA*, **1980**.

Stephenson, R. M. Mutual Solubility of Water and Pyridine Derivatives. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **1993**, 38, p.428-431.

Suchet, P. A. Cycle du carbone, érosion chimique des continents et transferts vers les océans. *Sciences Géologiques, Mémoires*, **1995**, 97, p.156.

Tagliavini, G., Arich, G. *Rice Science*, **1958**, 28, p.1902.

Word Energy Outlook, International Energy Agency (IEA), 2004.

Xu, H.-J., Zhang, C.-F., Zheng, Z.-S. Solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in a solution of methyldiethanolamine mixed with ethylene glycol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2002**, 41, p.6175-6180.

Annexes

Annexel

I. Modélisation de la dérivée des isothermes appartenant à la famille A sans formation de carbamate

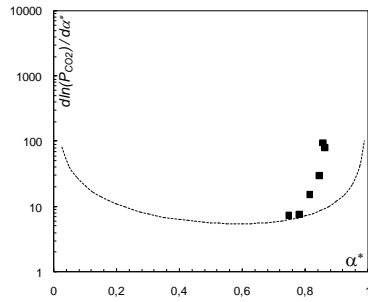


Figure 84: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la N-Méthylpipéridine à 26% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

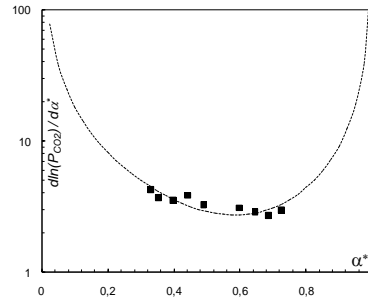


Figure 85: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la N-Méthylpipéridine à 26% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

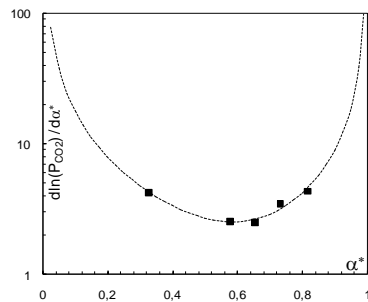


Figure 86: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la N-Méthylpipéridine à 30% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

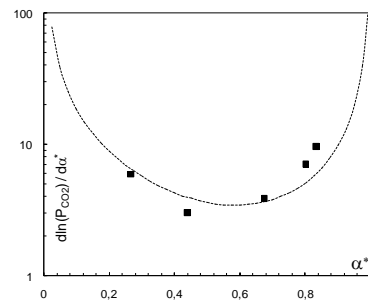


Figure 87: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la N-Méthylpipéridine à 30% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

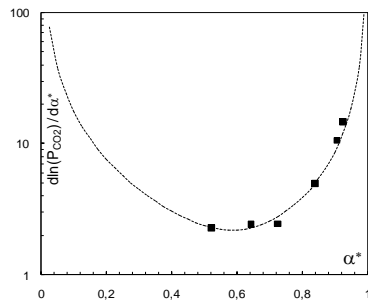


Figure 88: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la N-Méthylpipéridine à 50% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

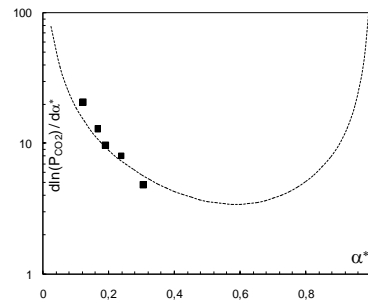


Figure 89: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la N-Méthylpipéridine à 50% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

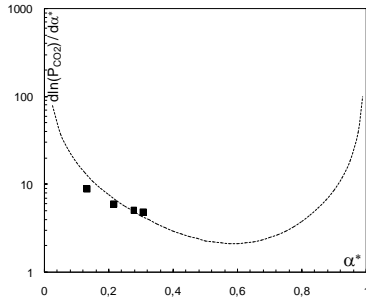


Figure 90: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule A à 30% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

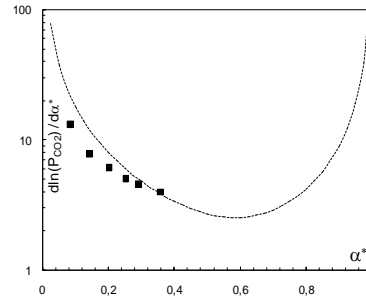


Figure 91: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule A à 30% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

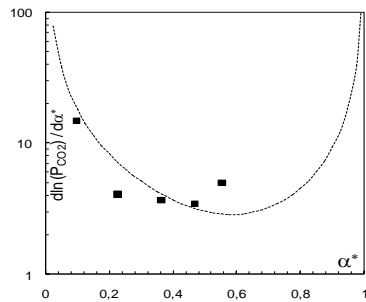


Figure 92: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule A à 50% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

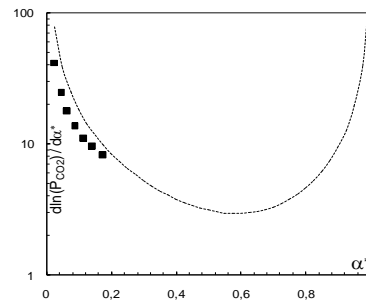


Figure 93: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule A à 50% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

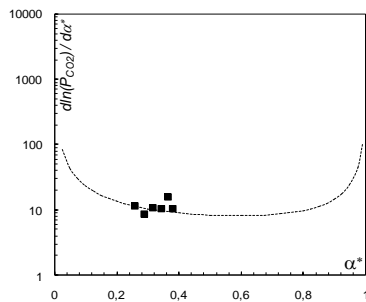


Figure 94: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule A à 66% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

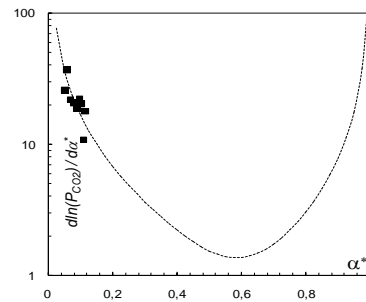


Figure 95: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule A à 66% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

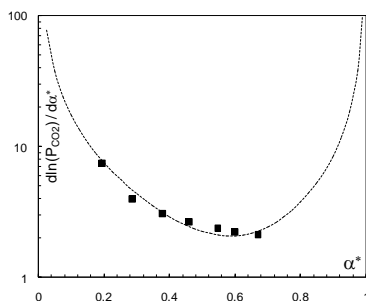


Figure 96: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule B à 30% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

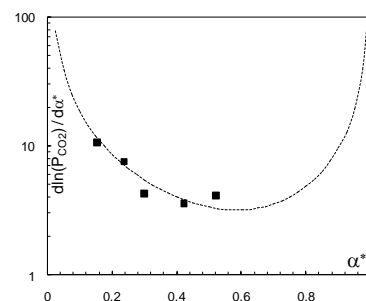


Figure 97: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule B à 50% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

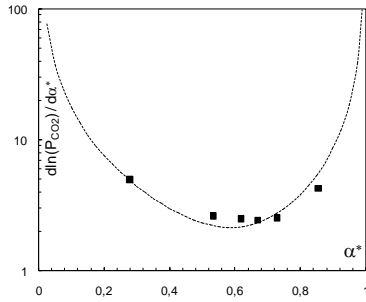


Figure 98: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule D à 30% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

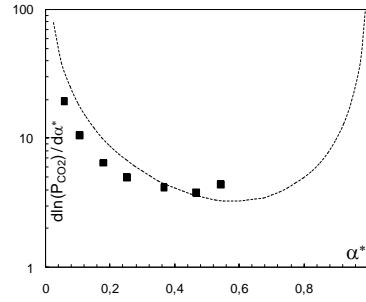


Figure 99: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule D à 30% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

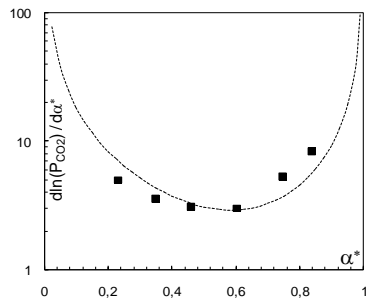


Figure 100: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule D à 50% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

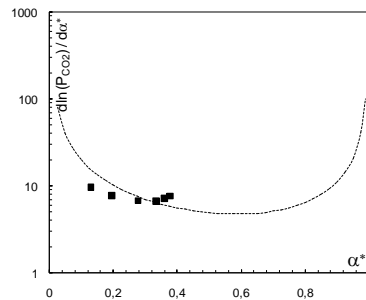


Figure 101: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule D à 50% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

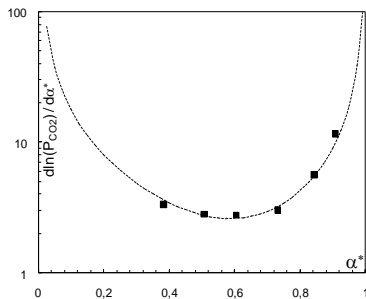


Figure 102: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule E à 30% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

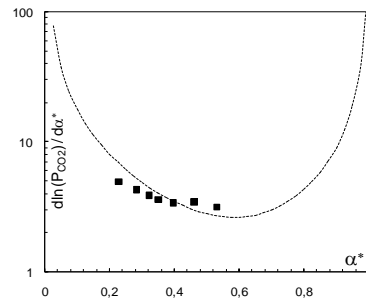


Figure 103: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule E à 30% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

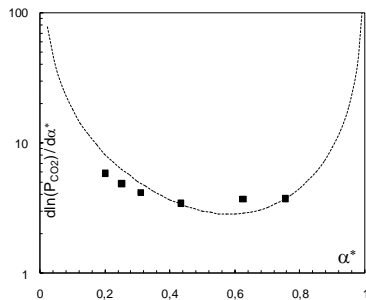


Figure 104: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule E à 50% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

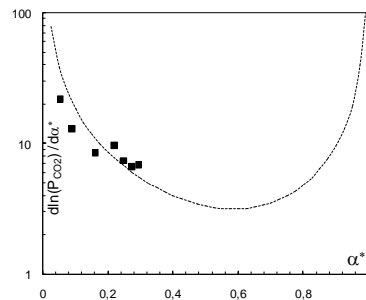


Figure 105: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule E à 50% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

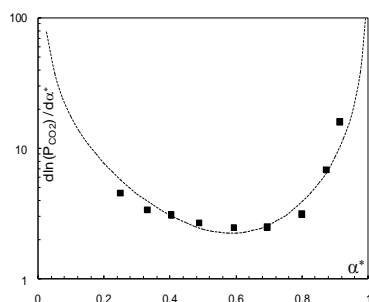


Figure 106: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule F à 30% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

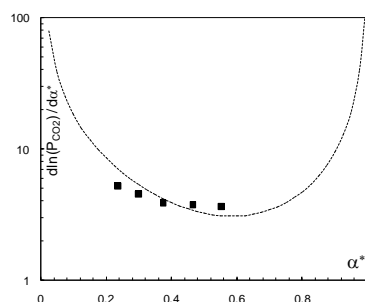


Figure 107: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule F à 30% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

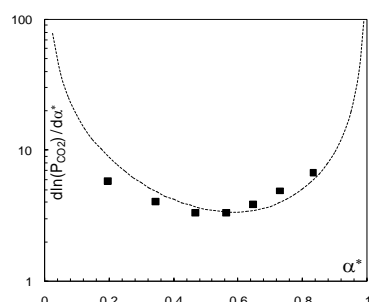


Figure 108: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule F à 50% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

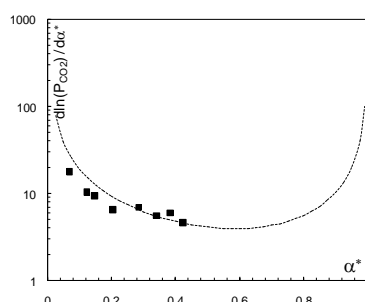


Figure 109: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la Molécule F à 50% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

II. Modélisation de la dérivée des isothermes appartenant à la famille A avec formation de carbamate

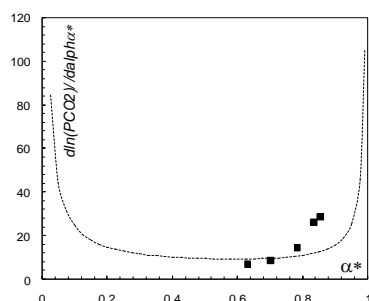


Figure 110: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 2-Méthylpipéridine à 26% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

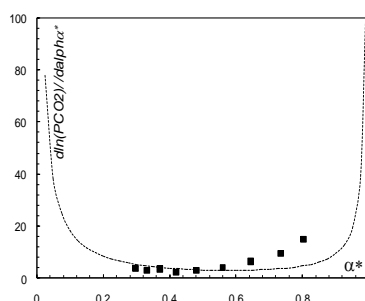


Figure 111: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 2-Méthylpipéridine à 26% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

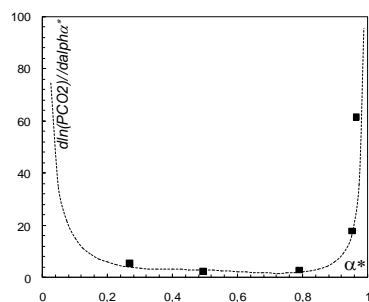


Figure 112: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 2-Méthylpipéridine à 30% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

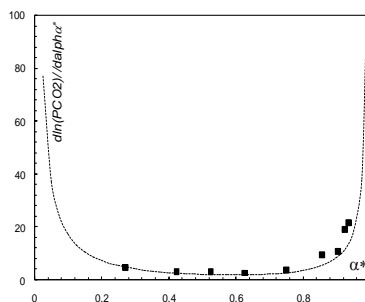


Figure 113: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 2-Méthylpipéridine à 30% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

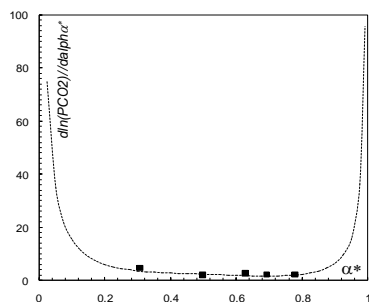


Figure 114: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 2-Méthylpipéridine à 50% massique et à 40°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

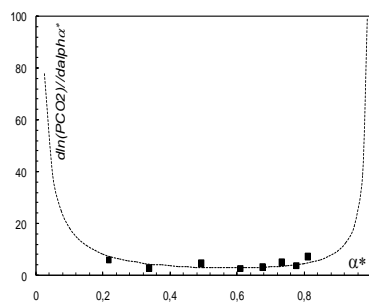


Figure 115: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 2-Méthylpipéridine à 50% massique et à 80°C (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique (—).

Publications



Thermophysical properties of Normaf fluid (ISO 4113) over wide pressure and temperature ranges

Mirosław Chorążewski^{a,c}, Fatiha Dergal^b, Terufat Sawaya^b, Ilham Mokbel^b, Jean-Pierre E. Grolier^{a,*}, Jacques Jose^b

^a Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymères, Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, 24 av. des Landais, 63177 Aubière, France

^b UMR 5280, Université de Lyon-UCB Lyon1, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France

^c Institute of Chemistry, Department of Physical Chemistry, University of Silesia, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland

HIGHLIGHTS

- ▶ Thermophysical properties for Normaf fluid ISO 4113 from 273 to 423 K up to 200 MPa.
- ▶ Direct measurements of vapor pressure of the fuel and air solubility in the fuel.
- ▶ Direct determination of isobaric thermal expansion by scanning transmittometry.
- ▶ Isobaric heat capacity measured over a wide temperature range at reference pressure.
- ▶ All other thermophysical properties of the fuel have been calculated.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 February 2012

Received in revised form 28 May 2012

Accepted 29 May 2012

Available online 16 June 2012

Keywords:

Normaf fluid ISO 4113

Scanning transmittometry

Air solubility

Henry constant

Isobaric thermal expansivity

ABSTRACT

This paper presents new experimental results for Normaf fluid ISO 4113. Vapor pressures of Normaf fluid were measured from 0.001 kPa to 27 kPa and from 273 to 463 K, using a static apparatus. The experimental vapor pressures were smoothed using the Antoine equation. Air solubility in the fuel at 288 K, 298 K and 308 K and up to 0.8 MPa was also determined. Isobaric thermal expansivities of Normaf fluid were determined over the temperature range from 273.15 K to 423.15 K at pressures up to 200 MPa using scanning transmittometry; therefrom thermodynamic relations were used to obtain the isobaric specific heat capacities, specific volumes, isothermal compressibilities, isentropic compressibilities and isentropic bulk modulus over wide pressure and temperature ranges.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In automotive engines, fuel is directly injected in the form of fine droplets into the combustion chamber where it evaporates and mixes with air before being burnt. The fluid is submitted to very high pressures, up to 2000 bar for diesel injectors, and undergoes a rapid acceleration through the injection nozzle (diameter between 100 and 200 μm). In these holes, the pressure drops severely and can reach the saturation vapor pressure, which leads to the phenomenon of cavitation. Cavitation is the formation of voids in the liquid fuel due to the pressure drops. It affects the performance of the injector, makes noise and can cause damages to the inner surfaces of the nozzle. Understanding this phenomenon

is essential for the optimization of the injectors. With this aim, a reference fuel which meets the ISO 4113 specification was studied. This fuel called Normaf fluid ISO 4113 (named hereafter Normaf fluid) is a standardized fluid used for testing and calibrating diesel fuel injectors for the high pressure-direct gasoline injection. This calibration fluid meets the requirements of ISO 4113 and SAE J967D standards, and additionally meets the factory standards for the fuel injection systems: Bosch (VS 15665 OL), Mercedes-Benz (DBL 6513.00), MAN (TUC 2442/91) and Lucas CAV. This study was undertaken within a research program for the measurements of thermophysical properties of petro- and bio-diesels over an extended temperature range and up to high pressure in the framework of the 4 year (2008–2012) French cooperative program New Advance Diesel Injection Diagnosis for bio fuels (NADIA_bio).

The aim of the present study is to contribute to a deeper knowledge of the Normaf fluid behavior, at both the saturation pressure and under high pressures, by determining experimentally the

* Corresponding author. Tel.: +33 473407186.

E-mail address: j-pierre.grolier@univ-bpclermont.fr (J.-P.E. Grolier).

vapor pressures (from 0.001 kPa to 27 kPa), air solubility of the fluid (at 288 K, 298 K and 308 K) and the isobaric thermal expansivity over a wide pressure and temperature range (up to 200 MPa and from 273.15 K to 423.15 K respectively) using scanning transitionometry, actually the most direct method. From the latter determinations were derived other thermophysical properties such as isobaric heat capacity, isothermal and isentropic compressibilities, and isentropic bulk modulus over wide pressure and temperature ranges. The obtained data are of practical importance for the experimental characterization of cavitation phenomena and for the optimization of the design of high pressure diesel injectors for a better efficiency of fuel combustion.

2. Experimental section

2.1. Chemicals

The fuel Normafluid ISO 4113 investigated is a standard reference fluid for the testing and calibration of diesel fuel injectors. The fluid was commercial-grade oil from Shell Company. It is particularly and closely controlled with respect to viscosity and density, properties enable to impact calibration equipment, to insure a high degree of accuracy and repeatability. Normafluid contains a range of specific additives providing enhanced corrosion resistance, oxidation stability and anti-wear. Its composition follows the specification of the standard ISO 4113. It was analyzed by using a 2D GC technique [1] that leads to advanced separation between components belonging to different chemical species. The composition in paraffins (normal and iso), naphthenes and aromatics is given in Table 1.

2.2. Experimental setups and procedures

2.2.1. Static apparatus – vapor pressure

Vapor pressure measurements were carried out using a static apparatus. The description of the apparatus and the experimental procedure can be found elsewhere [2–4] so only a brief description is given below and according to Fig. 1. The main parts of the apparatus are the degassing system [5], the sample cell, the differential manometer (from MKS, type 670, model 616A) and the absolute pressure gauge, Rosemount. The pressure measurement consists of applying the vapor pressure of the sample on the measurement side of the gage by means of valves. The reference side of the pressure sensor is submitted to a permanent-dynamic pumping. The residual pressure is 10^{-4} Pa and therefore can be neglected. For pressures above 1 kPa, some air is introduced at the reference side of the MKS manometer. This back pressure is measured using the absolute pressure sensor, Rosemount. Thus, the apparatus allows measurement in a large pressure range between 1 Pa and 200 kPa.

Temperature measurements are carried out using a copper-constantan thermocouple calibrated against a 25 Ω platinum resis-

Table 1
Molar (%) composition of Normafluid.

	n-Paraffin	i-Paraffin	Naphthenes	Aromatics
C ₁₀	0.01	–	0.05	0.09
C ₁₁	0.07	0.02	0.49	2.64
C ₁₂	3.38	0.43	7.00	4.27
C ₁₃	6.26	5.77	10.59	3.07
C ₁₄	2.85	5.47	5.04	1.88
C ₁₅	2.26	2.21	4.24	1.86
C ₁₆	2.13	2.34	3.22	0.50
C ₁₇	2.16	1.52	2.53	0.25
C ₁₈	1.58	1.79	2.20	0.20
C ₁₉	1.01	2.16	1.14	0.00
C ₂₀	0.65	1.50	1.08	0.04
C ₂₀₊	0.52	0.89	0.48	–

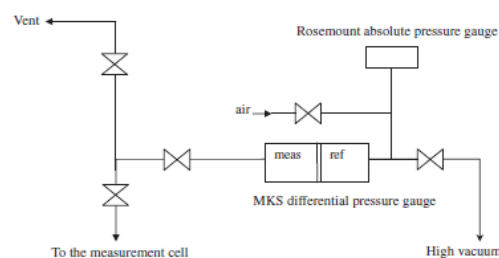


Fig. 1. Static apparatus for vapor pressure measurement.

tance standard thermometer (± 0.001 K, IPTS 90) and a Leeds & Northrup bridge ($\pm 10^{-4}$ Ω). During measurements the stability of the temperature is ± 0.02 K. The pressure gages were calibrated against a U-manometer filled with mercury or apiezon oil depending on pressure range. The levels in both arms of the U-shaped manometer were read by a cathetometer (reference 70298, from Bouty France) to the nearest 0.001 mmHg. The calibration was then checked by measuring the vapor and the sublimation pressures of water and naphthalene [4].

The uncertainty of the measurements is estimated to be as follows: $\sigma(T) = 0.02$ K for the temperature range $203 \leq T/K \leq 463$; $\sigma(p) = 0.1$ Pa + 0.03 p/Pa for pressures lower than 600 Pa; $\sigma(p) = 0.01$ p/Pa for pressure range: $600 < p/\text{Pa} < 1300$; $\sigma(P) = 0.003$ p/Pa for pressure: $1.3 < p/\text{kPa} < 200$.

An important step prior to pressure measurements is the degassing of the sample. If this operation is not performed properly, it leads to important errors especially in the low vapor pressure measurement. The degassing system used in this work has been described in a previous study [5]. The sample is boiled under vacuum (with flow back) during 30 min (optimum time needed to obtain thorough degassing of the fuel). An electric valve, opened for a few seconds, evacuate the dissolved air in the sample. The refrigerant placed above the degassing flask and maintained at 0 °C using glycol, minimizes the loss of the sample and the change of its composition. The degassed sample is then transferred down into the measuring cell.

2.2.2. Apparatus for air solubility measurement in the Normafluid

The solubility of air in the Normafluid was determined using the apparatus described in Fig. 2. The principle of the measurement is based on the determination of the pressure decrease in the gas reserve when the air dissolves in the sample via the connecting valve V₃.

The stainless steel measuring cell C₁ is connected to the gas reserve C₂ through valve V₃. Capillary connection tubing was used (external diameter 3.2 mm and internal diameter 0.5 mm). The volume of the tubing, connections and valves is lower than 0.7% of the total volume of the apparatus. «Baratron» type pressure gage from MKS (ref. 615A 14T R C) was used to measure the pressure of the system with an estimated uncertainty of 0.12%. The temperature of the cell is measured using a thermocouple with an uncertainty of ± 1 K.

Prior to the introduction of the fuel into cell C₁, the entire apparatus is desorbed using a primary pump (0.1 Pa) connected to a liquid nitrogen trap via valve V₂. The fuel is degassed separately (in the same way used for vapor pressure measurements) and then introduced into the measuring cell by opening the sample valve V₁. The amount of the introduced fuel was determined by the difference of weight (of the flask collecting the degassed fuel) using a precision digital Sartorius balance with an accuracy of 0.002 g.

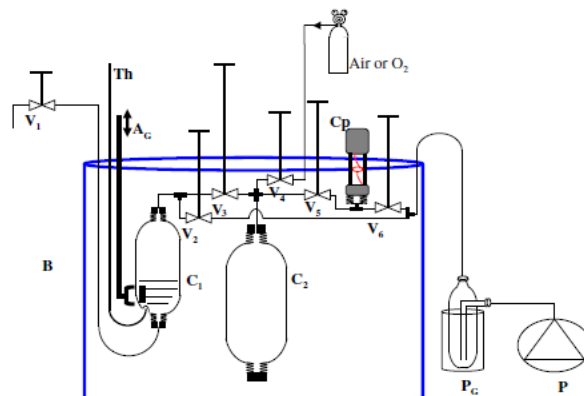


Fig. 2. Air solubility measurement apparatus. A_c , stirrer; B, thermoregulated liquid bath; C_1 , measuring cell; C_2 , gas reserve; C_p , pressure sensor MKS (ref.615A 14T R C); P, rotary pump; P_c , liquid N_2 trap; Th, copper–constantan thermocouple; V_i , valves.

Then the whole apparatus was plunged into the liquid-bath at a constant temperature.

The gas was fed into the gas reserve C_2 . Once thermal equilibrium was reached (1 h later), the interconnecting valve V_3 was opened and the initial pressure, $p_1^{initial}$, was recorded. The solution was then stirred and the progress of the gas dissolution was monitored by the decrease of the pressure. When the pressure remained constant (after several hours), the pressure value at equilibrium, p_1^{equi} , was measured, valve V_3 closed and the liquid stirring stopped. The next step was to add some air into the gas reserve cell. The procedure described above was repeated for several equilibrium pressures. The solubility of air in the Normaf fluid was calculated by supposing a perfect gas behavior considering the conditions of temperature and pressure used in the present work. On the other hand the vapor pressure of the Normaf fluid was neglected (lower than 25 Pa at the investigated temperatures) and the volume of the liquid was assumed unchanged by the dissolution of the gas. Solubility, $C_{Normaf fluid}$, at the first injection of air, was calculated using Eq. (1):

$$C_{Normaf fluid}^1 (\text{mol kg}^{-1}) = \frac{1}{mRT} (p_1^{initial} - p_1^{equi}) (V_V + V_R + V_C) \quad (1)$$

The solubilities at the following (i) injections were calculated using Eq. (2):

$$C_{Normaf fluid}^{i+1} (\text{mol kg}^{-1}) = C_{Normaf fluid}^i + \frac{1}{mRT} (p_{i+1}^{initial} - p_{i+1}^{equi}) (V_V + V_R + V_C) \quad (2)$$

where m (kg), is the mass of the sample; R , perfect gas constant; T (K), equilibrium temperature; $p_1^{initial}$ and p_1^{equi} (Pa) are respectively, the initial pressure of air (in the reserve C_2) and at equilibrium; V_R is the volume of the reserve C_2 ($73.15 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ at 298.15 K); V_C is the residual volume of the pressure sensor ($16.09 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ at 298.15 K); V_V is the volume of the vapor phase in the measuring cell C_1 ($147.25 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ at 298.15 K). V_V is calculated using the following relation:

$$V_V (\text{m}^3) = V_{C_1} - \frac{m}{d} \quad (3)$$

V_{C_1} is the volume of the measuring cell, m (kg) is the mass of the sample and d (kg m^{-3}) the density of the sample at the experimental temperature. The volume of the reserve and of the measuring cell were determined by weighing (the empty and the full cell containing perfectly degassed water) whereas the residual volume

of the sensor, V_C , was determined by the decrease of the air pressure contained in cell C_2 when the latter is connected to the sensor initially under vacuum.

The volumes, V_R , V_C and V_V , were determined at each experimental temperature. The uncertainty of these volumes is $\pm 0.2\%$. For the first injection of air the uncertainty of Henry constant was estimated to be $\pm 0.8\%$ using a quadratic combination. For the three following pressure increments, the uncertainty increases with the same value. Thus, the average uncertainty of Henry constant was estimated to be within $\pm 2\%$.

2.2.3. Scanning transitiometer

The transitiometer was from BGR TECH, Warsaw, Poland (see <http://transitiometry.com>). The transitiometric technique has already been described in the literature [6–8], thus only a short description is given here. Fig. 3 presents a schematic diagram of the transitiometer adapted to measurements of thermal expansion of liquids.

It consists of a calorimeter containing high-pressure vessels, a pVT-controlled system and LabView Virtual Instrument (VI) software. Two cylindrical calorimetric detectors ($\phi = 17 \text{ mm}$, $l = 80 \text{ mm}$), made from 622 thermocouples (chrome–alumel) each, are mounted differentially and connected to a nanovolt amplifier. The calorimetric detectors are placed in a metallic block, the temperature of which is directly controlled with a 22 bit digital feedback loop ($\approx 10^{-4}$ – 10^{-5} K), which is part of the transitiometer software. The calorimeter block is surrounded by a heating-cooling shield. The temperature difference between the block and the shield is set at a constant value and is controlled by another controller. The temperature measurements, both absolute and differential, are made with calibrated Pt 100 sensors. The heaters are embedded in the outer surfaces of both the calorimeter block and the shield. The whole assembly is thermally insulated and enclosed in a stainless steel body fixed on a mobile stand, which allows the calorimeter to be moved up and down over the calorimetric vessels. When performing measurements near 273 K or below, dry air is pumped through the apparatus to prevent water condensation.

The calorimetric vessels are fixed on a mounting table attached to the mobile stand. The reference vessel acts only as a thermal reference. The plunger pump (total displaced volume is 9 cm^3) is driven by a stepping motor controlled by the transitiometer software. The pressure detector is a Viatran 245 transducer with uncertainty of 0.15% and repeatability of 0.1% of the full scale deflection.

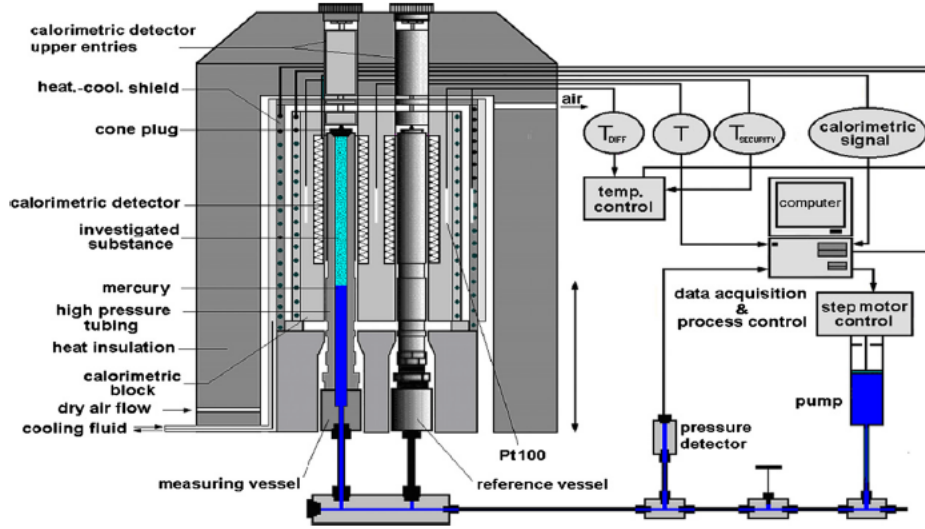


Fig. 3. A schematic diagram of a scanning transiometer.

The pressure detector, the output of the calorimetric amplifier and the stepping motor are connected to a NI PCI-MIO-16XE-50 multifunction board through a NI SCB-68 shielded connector block. The temperature measurements and digital control of the calorimetric block are performed through a serial port. The software, elaborated with the use of LabView language, performs as a Virtual Instrument (VI). It allows to simultaneously record all four variables, pressure, p , volume variations, V , temperature, T , and the heat flux, q , associated with the process under investigation and the current status of the temperature and pressure control loops.

The hydraulic part of the system is filled with mercury. The mercury level in the measuring vessel can be moved up and down by displacing the pump plunger. The investigated liquid sample was placed on the top of the mercury level and the vessel has been closed with a cone plug in such a way as to avoid an air space. In such a way the pressure to the vessel has been transmitted directly by the sample, the mass of the sample contained in the calorimetric detector changes during the course of the experiment and is equal to $V_E/V(p, T)$, where V_E is the internal volume of the calorimetric vessel directly exchanging heat with the calorimetric detector, $V(p, T)$ being the molar volume of the investigated liquid. In a such configuration when pressure is varied under isothermal conditions as a step-wise function of time the volumetric coefficient of thermal expansion α/K^{-1} can be derived [9] from the measured variables with the use of the following relation:

$$\langle \alpha_p \rangle = \alpha_{SS} - \frac{kI_n}{T \Delta p_n} \quad (4)$$

where k is a temperature-dependent calibration constant, I_n is the integral of the calorimetric signal being the response to the pressure change Δp_n at temperature T , α_{SS} is the volumetric coefficient of thermal expansion of the stainless steel ($5.1 \times 10^{-5} K^{-1}$), practically independent of both pressure and temperature. The transiometer was calibrated with n -hexane for which substance proposed as a model of simple liquid [10] reliable data exist. The apparatus was also tested with toluene as a reference substance. More details of the calibration with n -hexane, and determined thermal expansivities of toluene critically analyzed against existing literature data

can be found in a previous paper [11]. The uncertainty for the determination of thermal expansivities was found to be of 2%, while the repeatability of the present measurements is estimated to be $\pm 0.5\%$.

The reference volume isotherm $V(p, T_R)$ was determined in the transiometer as follows. A sample of known mass (near 1.3 g) was placed in the measuring vessel and a compression at a very low rate was performed at ambient temperature T_R . From the recorded data the total compressibility b , dN_i/dp was then determined (b is the calibration constant of the pump and N_i is the number of motor steps). In a separate experiment the compression of the hydraulic liquid was performed, without any investigated sample, and its compressibility b , dN_h/dp was determined (N_h is the number of motor steps). From their difference the compressibility of the investigated sample i was determined as follows:

$$dV_i/dp = b(dN_i/dp - dN_h/dp) \quad (5)$$

The compressibility of the investigated sample i was then correlated with a derived form of the Tait equation:

$$\frac{dV_i}{dp} = -\frac{V_i(p_0)C}{B+p} \quad (6)$$

and the Tait constants B and C were determined. The initial volume $V_i(p_0)$ was found from the mass of the sample and its density, measured separately. The constants B and C were then used to calculate the reference volume isotherm of the investigated substance:

$$V(p, T_R) = V_0(T_R, p_0) \left[1 - C \ln \left(\frac{B+p}{B+p_0} \right) \right] \quad (7)$$

where $V(T_R, p_0)$ is the specific volume of the investigated substance under atmospheric pressure and at reference temperature T_R .

The isobaric heat capacity of the Normafluid sample, C_{p,p_s} , at saturation under pressure p_s (i.e. actually at atmospheric pressure) was measured by scanning transiometry. We used the 'continuous with reference' method based on the following relation:

$$C_{p,p_s} = \frac{P_{diff}(x) - P_{diff}(bl)}{m(dT/dt)} \quad (8)$$

where $P_{diff}(x)$ is the differential calorimetric power signal (W) obtained with the calorimetric measuring vessel filled with the sample under investigation and the reference vessel remaining empty, $P_{diff}(bl)$ is the (base line) differential calorimetric power signal (W) obtained when both the reference and measuring vessels are empty, and m is the mass of the fluid under investigation.

The heat capacity measurements of the studied Normafluid were carried out at temperatures from 293 to 423 K at a scanning rate of 0.002 K s^{-1} . The calibration was carried out using liquid *n*-decane as a standard with known (vapor saturated) heat capacity [12]. Measuring vessel of 'batch' type was made from stainless steel with the internal volume of 11.61 cm^3 . The vessel closed with a screw-cap header and a Teflon gasket resists pressures up to 10 MPa. It renders possible to measuring the (vapor saturated) heat capacity also above the boiling point of the liquid under investigation.

Based on the analysis of the applied procedure, we estimate that the uncertainty of the $C_{p,ps}$ values obtained by scanning transitionometry over the wide temperature range from 293 K to 423 K did not exceed $\pm 1.5\%$. The accuracy of this procedure was confirmed by measuring the heat capacity of pure liquids taken as standards for $C_{p,ps}$ measurements. We found that our results were in good agreement within the $+1.8\%$ and -0.6% limits with the reference data for *n*-heptane [13] and within $+0.6\%$ and -1.2% limits with the reference data for *n*-hexadecane [14].

3. Results and discussion

3.1. Vapor pressure of Normafluid

The experimental T and p values of the studied Normafluid are reported in Table 2. The vapor pressures extend from 1.05 Pa up to 27 kPa while the temperature ranges from 273.16 K to 462.51 K. The data were fitted using the Antoine equation:

$$\ln p/Pa = A - \frac{B}{C + T/K} \quad (9)$$

by minimizing the objective function S ,

$$S = \sum_{i=1}^n \left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right)^2 \quad (10)$$

The constants A , B , C determined from least squares fitting and the mean relative deviations d are given in Table 3. Experimental vapor pressures of the Normafluid were compared with Rodriguez-Anton et al. [15] values, single reference found in the literature. Our experimental results are in total disagreement with Rodriguez-Anton et al. data. Their values are much higher than our data. For example at 293 K, the authors obtained a vapor pressure of 75 kPa whereas we obtained 6.23 Pa. According to Rodriguez-Anton et al. [15] values, the fuel has amazingly a boiling temperature close to the ambient. On the other hand, when the temperature rises from 293 to 363 K, the authors' vapor pressures present a slight variation (from

$$k_H = \frac{C_{aq}}{P_{O_2}} = \exp \left\{ \frac{0.046T^2 + 203.357T \ln(T/298) - (299.378 + 0.092T)(T - 298) - 20.591 \times 10^3}{(8.3144)T} \right\} \quad (13)$$

74 kPa to 80 kPa) whereas the pressure values should have increased 100 times more. Since Rodriguez-Anton et al. [15] used an apparatus based on the same principle than the one presented in this work, the excessive pressures obtained by the authors could be explained by a lack of evacuation of the air in the apparatus prior to the measurements.

Table 2

Experimental vapor pressure p_{exp} (Pa) of Normafluid between 273 and 465 K and calculated with the Antoine Eq. (9).

T_{exp} (K)	p_{exp} (Pa)	p_{cal} (Pa)	$\Delta p/p$ (%)
273.16	1.1	1.0	1.0
283.01	2.7	2.6	2.9
293.02	6.1	6.2	-0.7
303.04	13.4	13.7	-2.0
313.11	28.2	28.7	-1.9
323.16	56.2	57.1	-1.7
333.2	106	108	-2
343.22	194	197	-1
353.27	340	345	-1
362.18	567	551	3
363.3	574	583	-2
372.21	921	905	2
382.22	1471	1445	2
392.3	2337	2252	4
402.25	3480	3407	2
412.27	5133	5055	1
422.28	7395	7346	1
432.36	10,520	10,500	1
442.35	14,630	14,702	-1
452.4	19,770	20,289	-3
462.51	27,000	27,621	-2

3.2. Air solubility measurement in the Normafluid

Prior to the measurement of the solubility of air in the Normafluid, the apparatus was controlled by studying the solubility of oxygen in water which is given in the literature. The equilibrium between molecular oxygen in the gas phase and oxygen dissolved in water is given by the following equation:

$$k = \frac{a_{O_2}}{f_{O_2}} = \frac{[\alpha C_{aq}]}{[\gamma P_{O_2}]} \quad (11)$$

where k is the equilibrium constant; a_{O_2} and f_{O_2} represent the activity and the fugacity of O_2 , respectively; α is the activity coefficient of dissolved $(O_2)_{aq}$ at a molal (m) concentration of C_{aq} ; and γ is the fugacity coefficient of $(O_2)_g$ at an oxygen partial pressure of P_{O_2} .

The ratio between C_{aq} and P_{O_2} , or Henry constant, k_H , is given by:

$$k = k_H \left(\frac{\alpha}{\gamma} \right) = \frac{C_{aq}}{P_{O_2}} \quad (12)$$

At low solute concentrations and partial pressure of oxygen that does not exceed 1 MPa, α and γ are close to unity and $k = k_H$.

Tromans [16] has undertaken a thermodynamic analysis of oxygen solubility in pure water and incorporated experimental data from published sources. The analysis led to a quantitative, thermodynamic-based relationship describing the effects of temperature and pressure on oxygen solubility over wide ranges of T and p (273 to 613 K and pressures up to 6 MPa):

C_{aq} is the molal concentration of dissolved O_2 and P is in atm.

The agreement between the experimental and the calculated k_H using Eq. (13) is good as the relative deviation is less than 2%, see Table 4. In a second step, we carried out the solubility of air in the Normafluid at three temperatures (288, 298 and 308 K) and at three (or four) pressures from 0.17 to 0.8 MPa; experimental data

Table 3
Antoine parameters A, B and C with their respective uncertainties σ for Normafluid. Mean relative deviation, d, between p_{exp} and p_{cal} .

A (σ)	B (σ)	C (σ)	d
22.87 (0.16)	5369 (100)	-38 (3)	1.7

$$d = \frac{1}{n} \sum \frac{|p_{exp} - p_{cal}|}{p_{exp}}$$

are listed Table 5. For each temperature, k_{H1} is deduced from the slope of the straight line obtained when plotting C_{aq} vs. P_{air} (see Fig. 4). The variation of k_{H1} with temperature is not significant and falls within the uncertainty range of the solubility measurements (2%).

3.3. The isobaric thermal expansion

Thermal expansion of fluids must be considered in engineering applications where changes in dimension or density due to temperature are expected. Isobaric thermal expansivities of Normafluid determined at 274.54, 279.51, 304.09, 323.36, 372.29 and 422.19 K at various pressures are presented in Table 6.

The low temperature isotherms exhibit (see Fig. 5) unusual behavior related most probably to a precipitation, in fact partial crystallization, of high melting point components. The isothermal solid–liquid transition was observed at 274.54 K and 279.51 K with large changes in α_p values above about 110 MPa and 120 MPa, respectively. Available data are insufficient for further analysis.

The experimental results with only liquid phase present were correlated as a function of both temperature and pressure with the following equation:

$$\alpha_p(p, T) = \frac{a_0 + a_1 T + a_2 T^2}{[(b_0 + b_1 T + b_2 T^2) + p]^{0.5}} \quad (14)$$

where α_p is the isobaric expansion in K^{-1} ; T is the absolute temperature in kelvin and p is pressure in MPa.

Adjustable parameters a_i and b_i have been estimated by a non-linear regression procedure using the Levenberg–Marquardt (StatSoft 2007) algorithm in double precision. The set of the a_i and b_i coefficients for Normafluid is given in Table 7.

Figs. 5 and 6 show the variation of α_p of the Normafluid as a function of temperature and pressure. The present data clearly exhibit a single crossing point of the thermal expansion isotherms, which appear in the vicinity of 30 MPa. Below 30 MPa, the coefficient of thermal expansion for Normafluid increases with temperature, while above 30 MPa the change is opposite and the coefficient of thermal expansion decreases with temperature. The

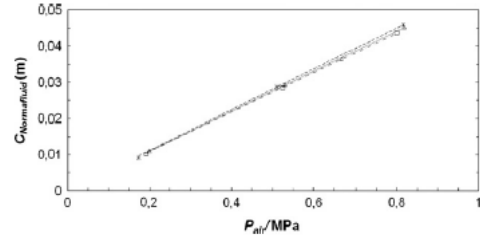


Fig. 4. Solubility of air in the Normafluid at three temperatures: □, 288 K; *, 298 K; Δ, 308 K.

Table 6
Experimental isobaric thermal expansivities of Normafluid at 274.54, 279.51, 304.09, 323.36, 372.29, and 422.19 K under pressures between 8 and 195 MPa.

p (MPa)	$\alpha_p \times 10^3 (K^{-1})$	p (MPa)	$\alpha_p \times 10^3 (K^{-1})$	p (MPa)	$\alpha_p \times 10^3 (K^{-1})$			
T = 274.54 K			T = 279.51 K			T = 304.09 K		
194.94	0.646	194.62	0.564	194.76	0.503			
169.98	0.715	169.57	0.661	169.96	0.525			
149.81	0.632	149.48	0.590	149.15	0.545			
129.34	0.710	129.08	0.581	128.94	0.570			
109.57	0.625	108.90	0.611	108.97	0.599			
89.12	0.645	88.83	0.649	88.98	0.634			
69.17	0.687	68.95	0.674	69.02	0.671			
54.28	0.726	54.07	0.710	54.19	0.707			
39.24	0.747	39.01	0.741	39.19	0.749			
24.10	0.799	23.83	0.794	24.02	0.803			
8.29	0.836	8.66	0.852	8.68	0.852			
T = 323.36 K			T = 372.29 K			T = 422.19 K		
194.98	0.501	194.96	0.462	194.94	0.436			
169.97	0.528	169.97	0.492	169.96	0.464			
149.21	0.550	149.20	0.517	149.19	0.490			
129.15	0.574	129.14	0.534	129.14	0.509			
109.17	0.607	109.02	0.568	109.15	0.539			
89.15	0.638	89.13	0.602	89.20	0.574			
69.15	0.673	69.20	0.649	69.34	0.618			
54.30	0.712	54.27	0.699	54.42	0.669			
39.28	0.761	39.32	0.754	39.41	0.733			
24.14	0.824	24.20	0.821	24.22	0.815			
8.97	0.877	9.56	0.896	9.72	0.919			

crossing point of isobaric thermal expansion is characteristic for simple liquids. For example, the isotherms of α_p of n-hexane [10] and toluene [11] cross each other at 60 MPa and 65 MPa, respectively.

Table 4
Henry constant, k_{H1} , of oxygen in water at 300.5 K.

T (K)	p_{O2} (MPa)	Molar fraction x_{O2}	C_{aq} (m)	k_{H1}^{exp} (m/MPa) (experimental)	k_{H1}^{calc} (m/MPa) from Eq. (11)	Relative deviation $^a 100 \cdot \Delta k_{H1}/k_{H1}$
300.5	0.557	0.0001195	0.006634	0.011910	0.012132	-1.8

^a $\Delta k_{H1} = k_{H1}^{exp} - k_{H1}^{calc}$.

Table 5
Solubility of air in the Normafluid at 288, 298 and 308 K.

T = 288 K			T = 298 K			T = 308 K		
p_{O2} (MPa)	C_{aq} (m)	k_{H1} (m/MPa)	p_{O2} (MPa)	C_{aq} (m)	k_{H1} (m/MPa)	p_{O2} (MPa)	C_{aq} (m)	k_{H1} (m/MPa)
0.1918	0.01028	0.05360	0.1732	0.009208	0.05316	0.1993	0.01105	0.05544
0.5247	0.02849	0.05430	0.5105	0.02873	0.05628	0.5299	0.02940	0.05548
0.7999	0.04374	0.05468	0.8162	0.04595	0.05630	0.6680	0.03655	0.05471
						0.8180	0.04528	0.05535

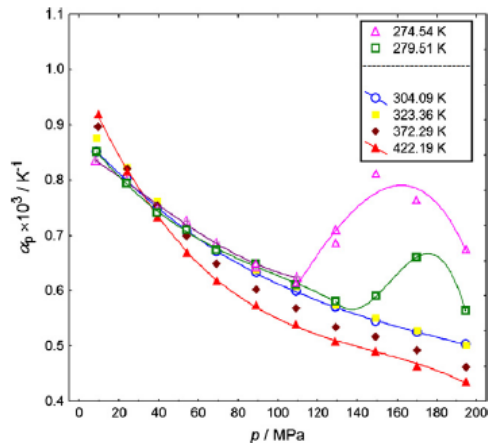


Fig. 5. Isobaric thermal expansivity of Normafluid vs. pressure at different temperatures. Points are experimental data, lines are hand-drawn through the points as guides for the eyes.

Table 7

Coefficients of Eq. (14) for Normafluid within the temperature limits (273.15–423.15) K at pressures up to 200 MPa, together with the mean (δ) and maximum (Δ) deviations from the regression line.

i	a_i (MPa $^{0.5}$ K $^{-1}$)	b_i (MPa K $^{-1}$)
0	1.506944×10^{-2}	387.881
1	-2.573987×10^{-5}	-1.413025
2	1.376827×10^{-8}	1.412474×10^{-3}
δ (K $^{-1}$)	0.000005	
Δ (K $^{-1}$)	0.000016	

3.4. Derived thermophysical properties

3.4.1. Specific volume

The specific volumes of Normafluid from saturation pressure p_s up to 200 MPa and from 273.15 to 423.15 K were obtained from Eq. (15) with thermal expansivities from Eq. (14),

$$V(T, p) = V(T_R, p) \exp \left[\int_{T_R}^T \alpha_p dT \right] \quad (15)$$

The saturation vapor pressures, p_s , have been obtained as indicated in Section 3.1

The specific volume isotherm $V(p, T_R)$ of liquid Normafluid was obtained at ambient temperature ($T_R = 292.25$ K); the corresponding values are listed in Table 8, column 3. These data were derived from densitometric measurements at atmospheric pressure and compressibility measurements as a function of pressure with the use of Eq. (7). The densities were measured by a vibrating-tube densimeter (Anton Paar DMA 5000) operated in static mode with an uncertainty of 5×10^{-2} kg m $^{-3}$ (see details of calibration in Ref. [17]). The compressibility measurements were performed at a low compression rate of 4×10^{-5} cm 3 s $^{-1}$, the pump calibration constant determined in a separate experiment was $b = 5.11 \times 10^{-6}$ cm 3 step $^{-1}$. The Tait constants obtained with Eq. (6) were as follows: $B = 109.8227$ MPa, $C = 0.0833715$, the specific volume $V(T_R, p_0) = 1.2174$ cm 3 g $^{-1}$ was determined from density measurements at pressure $p_0 = 0.1013$ MPa. The standard deviation of the differences between the experimental data points and values calculated from Eq. (7) is 8.0×10^{-6} cm 3 g $^{-1}$.

The results of calculations of the specific volumes with Eq. (15) for pressures up to 200 MPa at temperatures from 273.15 to 423.15 K are given in Table 8.

3.4.2. Coefficient of isothermal compressibility

The isothermal compressibilities were derived from the volumes in Table 8 using Eq. (16)

$$\kappa_T(p) = \frac{C}{(B+p) \left[1 - C \ln \left(\frac{B+p}{B+p_s} \right) \right]} \quad (16)$$

Table 9 presents the Tait constants B and C , which were estimated at each temperature by a nonlinear regression procedure using the Levenberg–Marquardt (StatSoft 2007) algorithm in double precision by fitting the specific volume data from Table 8.

Fig. 7 shows the variation of κ_T of the Normafluid as a function of pressure at $T = (273.15, 303.15, 323.15, 373.15$ and $423.15)$ K. As shown, the isotherms of isothermal compressibility decrease monotonically and non-linearly with increasing pressure and isobars increase with increasing temperature. The isotherms of the coefficient compressibility do not pass through a single intersection point as shown (Fig. 5) by the isotherms of isobaric thermal expansivity.

3.4.3. Specific isobaric heat capacity

The knowledge of the heat capacity of liquids as a function of temperature and pressure is of great practical importance in engineering applications. Particularly, in the development of high pressure injection systems, the knowledge of the values of heat capacity as a function of both temperature and pressure play a fundamental role. These data can help to establish the operating conditions of the injection system under low and high temperatures. Additionally, the heat capacity can be used to evaluate other thermodynamic properties of liquids.

The effects of pressure on the isobaric heat capacity of Normafluid at (303.15, 323.15, 373.15 and 423.15) K were calculated with Eq. (17):

$$\Delta_{p_s}^p C_p(p) = -T \int_{p_s}^p V(p, T) \left[\alpha^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (17)$$

The isobaric heat capacity of liquid Normafluid as a function of pressure and temperature was derived with the thermodynamic relation Eq. (18):

$$C_p(p, T) = C_{p, p_s} + \Delta_{p_s}^p C_p(p, T) \quad (18)$$

where C_{p, p_s} is the specific isobaric heat capacity of Normafluid at the pressure of saturated vapor. Values of C_{p, p_s} (i.e. vapor saturated heat capacity) were obtained from Eq. (19):

$$C_{p, p_s} = \sum_{i=0}^2 A_i \cdot \left(\frac{T}{100} \right)^i \quad (19)$$

where A_i are constants determined by a least-squares method and presented in Table 10.

The specific isobaric heat capacities derived with Eq. (18) for pressures up to 200 MPa and at 303.15, 323.15, 373.15, and 423.15 K are given in Table 11.

Fig. 8 shows the variation of Normafluid C_p as a function of pressure at $T = (303.15, 323.15, 373.15$ and $423.15)$ K.

Satisfactorily, the minimum shown by C_p -curves confirms the internal consistency of our experimental measurements and derivations. The pressure at which the minimum appears is shifted to lower values as temperature increases. The existence of the minimum in the isobaric heat capacity isotherms is thermodynamically consistent with the single crossing point of thermal expansion isotherms.

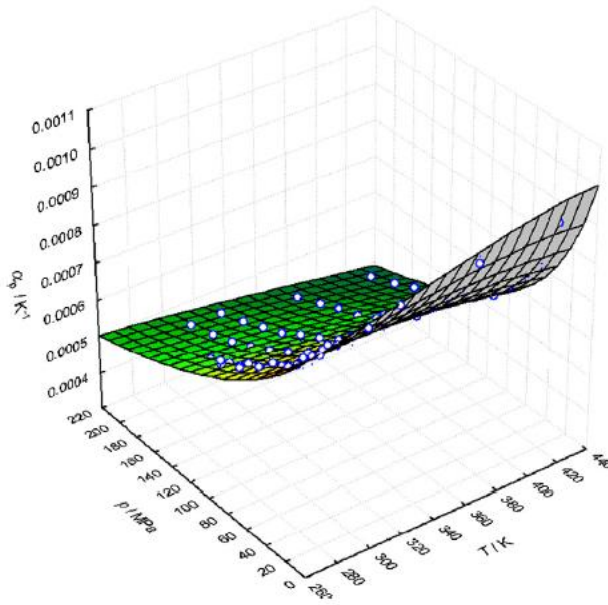


Fig. 6. Isobaric thermal expansivity α_p of Normafluid as a function of temperature and pressure. Points are experimental data (see Table 6) on p - T surface calculated using Eq. (14).

Table 8

Specific volume of Normafluid calculated with Eq. (15) at 273.15, 292.25, 303.15, 323.15, 373.15 and 423.15 K from pressure at saturation up to 200 MPa.

p (MPa)	T (K)					
	273.15 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	292.25	303.15	323.15	373.15	423.15
p_s	1.1970	1.2174	1.2293	1.2520	1.3128	1.3798
10	1.1893	1.2086	1.2199	1.2411	1.2973	1.3576
20	1.1821	1.2005	1.2112	1.2312	1.2835	1.3387
30	1.1754	1.1930	1.2031	1.2221	1.2713	1.3222
40	1.1691	1.1859	1.1957	1.2138	1.2602	1.3077
50	1.1632	1.1794	1.1887	1.2060	1.2501	1.2948
60	1.1576	1.1732	1.1822	1.1988	1.2408	1.2831
70	1.1524	1.1674	1.1761	1.1920	1.2322	1.2724
80	1.1474	1.1619	1.1703	1.1857	1.2243	1.2625
90	1.1426	1.1567	1.1648	1.1797	1.2168	1.2534
100	1.1381	1.1518	1.1596	1.1740	1.2098	1.2450
110	1.1337	1.1470	1.1546	1.1686	1.2032	1.2370
120		1.1425	1.1499	1.1635	1.1970	1.2296
130		1.1382	1.1454	1.1586	1.1911	1.2226
140		1.1340	1.1411	1.1539	1.1855	1.2160
150		1.1301	1.1369	1.1494	1.1801	1.2098
160		1.1262	1.1329	1.1451	1.1750	1.2038
170		1.1225	1.1291	1.1410	1.1701	1.1981
180		1.1190	1.1254	1.1370	1.1655	1.1927
190		1.1155	1.1218	1.1332	1.1610	1.1876
200		1.1122	1.1183	1.1295	1.1567	1.1826

3.4.4. Specific isochoric heat capacity

The heat capacities C_V at constant volume were obtained from Eq. (20):

$$C_V = C_p - \frac{TV\alpha_p^2}{\kappa_T} \quad (20)$$

The specific isochoric heat capacities derived with Eq. (20) for pressures up to 200 MPa and at 303.15, 323.15, 373.15, and 423.15 K are given in Table 12.

Table 9

Coefficients B and C of the Tait Eq. (16) for Normafluid at 273.15, 303.15, 323.15, 373.15 and 423.15 K, together with the mean (δ) and maximum (Δ) deviations from the regression line.

T (K)	B (MPa)	C	δ ($10^3 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	Δ ($10^3 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)
273.15	121.8799	0.0823165	0.0000	0.0000
303.15	103.5398	0.0840104	0.0000	0.0000
323.15	91.7794	0.0846910	0.0000	0.0000
373.15	67.7093	0.0866306	0.0000	0.0000
423.15	49.4322	0.0884606	0.0000	0.0001

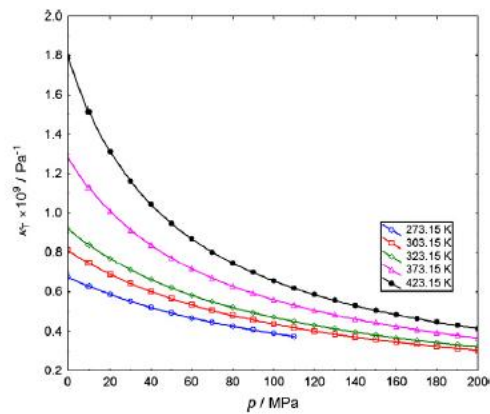


Fig. 7. Isothermal compressibility of Normafluid calculated with Eq. (16).

Table 10

Coefficients A_i of Eq. (19) and their standard deviations for the heat capacities at saturation, $C_{p,pc}$, of Normafluid between 293 and 423 K and mean deviations from the regression line, $\delta_{C_{p,pc}}$.

A_0 ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)	A_1 ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-2}$)	A_2 ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-3}$)	$\delta_{C_{p,pc}}$ ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)
-1.1081 ± 0.0229	1.48712 ± 0.01277	-0.14847 ± 0.00177	0.003

Table 11

Specific isobaric heat capacity C_p calculated with Eq. (18) of Normafluid at 303.15, 323.15, 373.15 and 423.15 K from saturation pressure up to 200 MPa.

p (MPa)	T (K)			
	303.15	323.15	373.15	423.15
	C_p ($\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$)			
p_s^a	2.036	2.147	2.374	2.526
10	2.030	2.141	2.366	2.520
20	2.025	2.136	2.361	2.517
30	2.022	2.132	2.357	2.515
40	2.019	2.129	2.355	2.515
50	2.017	2.127	2.354	2.516
60	2.016	2.126	2.353	2.517
70	2.014	2.125	2.353	2.519
80	2.014	2.124	2.353	2.521
90	2.013	2.124	2.354	2.523
100	2.013	2.124	2.355	2.525
110	2.013	2.124	2.356	2.528
120	2.013	2.124	2.357	2.530
130	2.013	2.125	2.358	2.533
140	2.014	2.126	2.360	2.535
150	2.015	2.127	2.361	2.538
160	2.015	2.127	2.363	2.541
170	2.016	2.128	2.365	2.543
180	2.017	2.129	2.366	2.546
190	2.018	2.131	2.368	2.549
200	2.019	2.132	2.370	2.551

^a Values calculated with Eq. (19)

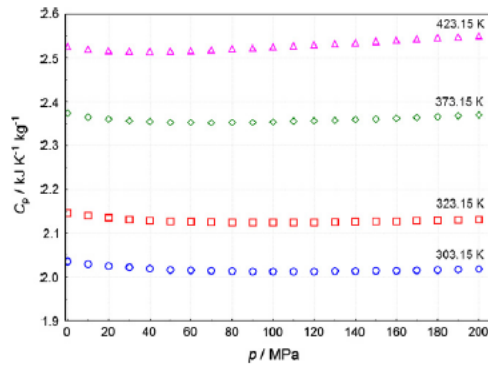


Fig. 8. Isobaric specific heat capacity of Normafluid calculated with Eq. (18).

It is interesting to note that the isochoric heat capacity continuously increases with pressure.

3.4.5. The isentropic compressibility

Isentropic compressibility was calculated from

$$\kappa_S = \frac{C_V}{C_p} \kappa_T \quad (21)$$

The values of isentropic compressibility derived with Eq. (21) for pressures up to 200 MPa and at 303.15, 323.15, 373.15, and 423.15 K are given in Table 13.

Table 12

Specific isochoric heat capacity C_V of Normafluid calculated with Eq. (20) at 303.15, 323.15, 373.15 and 423.15 K from saturation pressure up to 200 MPa.

p (MPa)	T (K)			
	303.15	323.15	373.15	423.15
	C_V ($\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$)			
0.1	1.661	1.774	2.010	2.190
10	1.666	1.780	2.018	2.203
20	1.671	1.785	2.026	2.214
30	1.676	1.790	2.034	2.224
40	1.680	1.795	2.041	2.233
50	1.684	1.800	2.047	2.241
60	1.689	1.804	2.053	2.249
70	1.693	1.809	2.059	2.257
80	1.697	1.813	2.065	2.264
90	1.700	1.818	2.070	2.271
100	1.704	1.822	2.076	2.277
110	1.708	1.826	2.081	2.283
120	1.711	1.830	2.086	2.289
130	1.715	1.834	2.090	2.295
140	1.718	1.837	2.095	2.301
150	1.722	1.841	2.100	2.306
160	1.725	1.845	2.104	2.312
170	1.729	1.848	2.109	2.317
180	1.732	1.852	2.113	2.322
190	1.735	1.855	2.117	2.327
200	1.738	1.859	2.121	2.331

Table 13

Isentropic compressibilities κ_S of Normafluid calculated with Eq. (21) at 303.15, 323.15, 373.15 and 423.15 K from 0.1 up to 200 MPa.

p (MPa)	T (K)			
	303.15	323.15	373.15	423.15
	$\kappa_S \times 10^9$ (Pa^{-1})			
0.1	0.662	0.762	1.082	1.549
10	0.612	0.698	0.962	1.323
20	0.570	0.644	0.867	1.155
30	0.533	0.598	0.790	1.028
40	0.501	0.559	0.726	0.927
50	0.473	0.525	0.672	0.845
60	0.447	0.495	0.626	0.777
70	0.425	0.468	0.587	0.720
80	0.405	0.444	0.552	0.671
90	0.387	0.423	0.521	0.629
100	0.370	0.404	0.494	0.592
110	0.355	0.387	0.470	0.559
120	0.342	0.371	0.448	0.530
130	0.329	0.356	0.428	0.504
140	0.317	0.343	0.410	0.481
150	0.306	0.330	0.394	0.460
160	0.296	0.319	0.379	0.441
170	0.287	0.308	0.365	0.423
180	0.278	0.298	0.352	0.407
190	0.270	0.289	0.340	0.392
200	0.262	0.281	0.329	0.378

Fig. 9 shows the variation of κ_S of the Normafluid as a function of pressure at $T = (303.15, 323.15, 373.15 \text{ and } 423.15) \text{ K}$.

The values of isentropic compressibility for Normafluid decrease with increasing pressure and isobars are shifted to higher values with increasing temperature.

3.4.6. Isentropic bulk modulus

Isentropic bulk modulus B_S was calculated from

$$B_S = \frac{1}{\kappa_S} \quad (22)$$

The values of isentropic bulk modulus derived with Eq. (22) for pressures up to 200 MPa and at 303.15, 323.15, 373.15, and 423.15 K are given in Table 14.

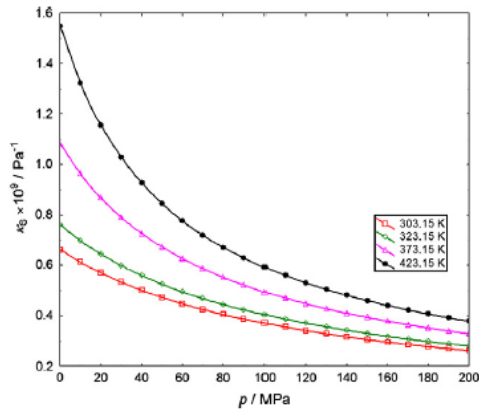


Fig. 9. Isentropic compressibility of Normafluid calculated with Eq. (21).

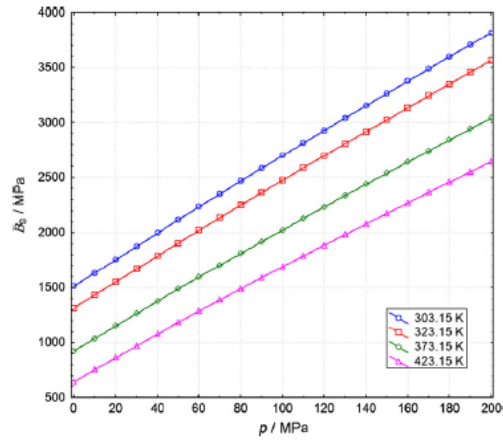


Fig. 10. Isentropic bulk modulus of Normafluid calculated with Eq. (22).

Table 14
Isentropic bulk modulus β_g of Normafluid calculated with Eq. (22) at 303.15, 323.15, 373.15 and 423.15 K from 0.1 up to 200 MPa.

p (MPa)	T (K)			
	303.15 B_g (MPa)	323.15	373.15	423.15
0.1	1511.5	1313.2	924.6	645.8
10	1633.7	1433.1	1039.0	756.1
20	1755.9	1552.9	1153.2	865.6
30	1877.0	1671.6	1265.9	973.2
40	1997.2	1789.3	1377.3	1079.3
50	2116.4	1905.9	1487.6	1184.0
60	2234.6	2021.5	1596.7	1287.3
70	2352.1	2136.2	1704.9	1389.6
80	2468.7	2250.1	1812.1	1490.8
90	2584.5	2363.2	1918.4	1591.0
100	2699.7	2475.6	2023.9	1690.3
110	2814.1	2587.2	2128.6	1788.7
120	2927.8	2698.2	2232.6	1886.4
130	3041.0	2808.4	2335.9	1983.3
140	3153.5	2918.1	2438.5	2079.6
150	3265.4	3027.2	2540.5	2175.1
160	3376.8	3135.7	2641.9	2270.1
170	3487.6	3243.6	2742.7	2364.4
180	3597.9	3351.1	2843.0	2458.2
190	3707.7	3458.0	2942.8	2551.5
200	3817.1	3564.4	3042.1	2644.2

Fig. 10 shows the variation of B_g as a function of pressure of the Normafluid at $T = (303.15, 323.15, 373.15 \text{ and } 423.15) \text{ K}$.

For many purposes the isentropic bulk modulus is a more convenient quantity than the compressibility. As the fuel injection in an engine is approximately an adiabatic process, this bulk modulus is the one fluid property that will most affect injection process, i.e. is useful in estimation of the fuel injection timing. It is important because it affects the amount of the pressure rise that will result from a sudden change in the volume of the fluid. Isobaric thermal expansion and bulk modulus, or its reciprocal, i.e. compressibility, characterize how temperature and pressure affect density.

In the case of adiabatic modulus, the usual experimental method that allows for its undirect determination is speed of sound measurement. Nevertheless, scanning transitiometry is actually the most direct technique for the determination of thermal expansivity. The acoustic method uses some integrals and requires some approximations and it should be taken into account that, in the

thermodynamic relationships, the speed of sound depends mainly on the density and the isothermal compressibility of the liquid, while its dependence on heat capacity is of less importance. Thus, one may conclude that the heat capacity values generated from data measured by the acoustic method are less reliable than those of the densities.

In a previous paper [11] the results for toluene determined by scanning transitiometry have been critically evaluated against those obtained from speed of sound measurements, density measurements, or correlations and by piezothermal techniques or similar pressure scanning techniques. The estimation of the accuracy of the derived values is not a trivial problem. A similar problem occurs in estimating the accuracy of derived thermodynamic quantities evaluated from speed of sound data.

Sun et al. [18] have proposed the introduction of perturbations on the input data in order to trace their effects on the final values of derived quantities. Estimation of the accuracy of the computed values presented in this study is made difficult by the necessary sequences of fitting, integrating, and differentiating. Thus, an empirical approach has been taken by determining the effect on the derived values of shifting the input experimental data by a fixed percentage. The results show that the uncertainty in the calculated value is proportional to the uncertainty in the input data, i.e., there is no significant uncertainty amplification by the calculation procedures used in this study. The estimated uncertainties in the data in all Tables are indicated by the number of significant digits given.

The results of measurements and computations on the thermodynamic properties of Normafluid ISO 4113 presented in this paper significantly exceed the pressure and temperature ranges of data available in open literature [15].

These results have not been compared with the literature data for several reasons. Rodriguez-Anton et al. [15] have published data of density, isothermal compressibility and vapor pressure. Catania et al. [19,20] have already published density, thermal expansivity, bulk modulus and specific heat at constant pressure. As a matter of fact, some overestimations and underestimations appear, when the isobaric thermal expansivities are calculated using the data of densities correlated with the Tait equation. For this reason, we omitted the comparison of our results with those of Rodriguez-Anton et al. [15]. Additionally, some authors [21–24] mention that the estimated isobaric thermal expansivity depends on the form of the functions of adjustable parameters used

with the Tait equation. Also, Verdier and Andersen [25] have observed that data of thermal expansivities obtained from the Tait equation are less reliable than experimental ones because that equation implies as well uncertainties.

Furthermore, for unknown reasons we are not able to reproduce the results for the isothermal compressibility obtained by Rodriguez-Anton et al. [15], i.e. using the equations given in their work, we obtained results considerably different from those presented by the authors on their graphs.

Our present data clearly exhibit a single crossing point of the thermal expansion isotherms, which appears in the vicinity of 30 MPa. It is worth noting that the results of Catania et al. [19,20] do not exhibit such a single crossing point over wide temperature range. In addition, these authors did not provide data or parameters of equations describing the pressure and temperature dependence of thermophysical properties of Normafluid, which prevents from making a proper comparison with their results.

4. Conclusions

We have reported vapor pressures of Normafluid ISO 4113 in a large pressure range. The experimental results are in total disagreement with the literature data. Regarding the solubility of air in the fuel, no influence of the temperature was observed. No literature data were found to be compared with the present solubility values.

Direct measurement of isobaric thermal expansivity, the second derivative of the thermodynamic potential, over large pressure and temperature ranges permits accurate calculation by integration of related thermodynamic properties and key thermophysical properties over extended temperature and pressure ranges. We believe that the present investigation covering such properties of Normafluid ISO 4113 from subambient temperatures to temperatures above 400 K and at pressures up to 200 MPa yield data of unprecedented accuracy, superseding then data available in the open literature.

Acknowledgements

These large scale study was carried out under the project EJ 3199 Agreement N° 08 2 90 6382 – NADIA-bio (New Advance Diesel Injection Diagnosis for bio fuels). Is particularly appreciated the financial support from « Direction Générale de la Compétitivité de l'Entreprise et des Services (DGCIS) France Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie », from « Région Haute Normandie » and from « Conseil Général des Yvelines ».

References

- [1] Manuelli P. NADIA_bio project, report; 2009.
- [2] Mokbel I, Rauzy E, Loiseleur H, Berro C, Jose J. Vapor pressures of 12 alkylcyclohexanes, cyclopentane, butylcyclopentane and trans-decahydronaphthalene down to 0.5 Pa: experimental results, correlation and prediction by an equation of state. *Fluid Phase Equilib* 1995;108:103–20.
- [3] Bourasseau E, Sawaya T, Mokbel I, Jose J, Ungerer P. Measurement and prediction of vapour pressures of 2,6,10,14-tetramethylpentadecane (pristane). Experimental and Monte Carlo simulation results. *Fluid Phase Equilib* 2004;225:49–57.
- [4] Sarraute S, Mokbel I, Costa Gomes M, Majer V, Delepine H, Jose J. Vapour pressures, aqueous solubility, Henry's law constants and air/water partition coefficients of 1,8-dichlorooctane and 1,8-dibromooctane. *Chemosphere* 2006;64:1829–36.
- [5] Kara Zaitri L, Negadi L, Mokbel I, Msakni N, Jose J. Liquid–vapor equilibria of binary systems containing alcohols (1-butanol, or 2-butanol or 1-hexanol) present in the production by chemical process of 2,5-dimethyl furan from biomass. *Fuel* 2012;95:438–45.
- [6] Randzio SL. Scanning transitionometry. *Chem Soc Rev* 1996;25:383–92.
- [7] Randzio SL, Stachowiak Ch, Grolier J-PE. Transitionometric determination of three-phase curve in asymmetric binary systems. *J Chem Thermodynam* 2003;35:639–48.
- [8] Boyer S A E, Randzio S L, Grolier J-PE. Thermal expansion of polymers submitted to supercritical CO₂ as a function of pressure. *J Polym Sci B* 2006;44:185–94.
- [9] Randzio SL, Grolier J-PE, Quint JR. An isothermal scanning calorimeter controlled by linear pressure variations from 0.1 to 400 MPa: calibration and comparison with the piezothermal technique. *Rev Sci Instrum* 1994;65:960–5.
- [10] Randzio SL, Grolier J-PE, Quint JR, Eatough DJ, Lewis EA, Hansen LD. n-Hexane as a model for compressed simple liquids. *Int J Thermophys* 1994;15:415–41.
- [11] Chorążewski M, Grolier J-PE, Randzio SL. Isobaric thermal expansivities of toluene measured by scanning transitionometry at temperatures from (243 to 423) K and pressures up to 200 MPa. *J Chem Eng Data* 2010;55:5489–96.
- [12] Gates JA, Wood RH, Cobos JC, Casanova C, Roux AH, Roux-Desgranges G, et al. Densities and heat capacities of 1-butanol + n-decane from 298 K to 400 K. *Fluid Phase Equilib* 1986;27:137–51.
- [13] Záborský M, Růžička V, Majer V, Domalski ES. Heat capacity of liquids. *J Phys Chem Ref Data Monograph* 1996;6.
- [14] Záborský M, Kolská Z, Růžička V, Domalski ES. Heat capacity of liquids: critical review and recommended values. *J Phys Chem Ref Data* 2010;39(1). Supplement II.
- [15] Rodriguez-Anton LM, Casanova-Kindelan J, Tardajos G. High pressure physical properties of fluids used in diesel injection systems. SAE technical paper series, 2000-01-2046. International spring fuels & lubricants meeting & exposition, Paris, France; June 19–22, 2000.
- [16] Tromans D. Temperature and pressure dependent solubility of oxygen in water: a thermodynamic analysis. *Hydrometallurgy* 1998;48:327–42.
- [17] Chorążewski M. Thermophysical and acoustical properties of the binary mixtures 1,2-dibromoethane heptane within the temperature range from 293.15 K to 313.15 K. *J Chem Eng Data* 2007;52:154–63.
- [18] Sun TF, Bominar SARC, ten Seldam CA, Biswas SN. Evaluation of the thermophysical properties of toluene and n-heptane from 180 to 320 K and up to 260 MPa from speed-of-sound data. *Ber Bunsenges Phys Chem* 1991;95:696–704.
- [19] Catania AE, Ferrari A, Manno M, Spessa E. A comprehensive thermodynamic approach to acoustic cavitation simulation in high-pressure injection systems by a conservative homogeneous two-phase barotropic model. *Trans ASME* 2006;128:434–53.
- [20] Catania AE, Ferrari A, Spessa E. Temperature variations in the simulation of high-pressure injection-system transient flows under cavitation. *Int J Heat Mass Transfer* 2008;51:2090–107.
- [21] Cerdeiriña CA, Tovar CA, González-Salgado D, Carballo E, Romani L. Isobaric thermal expansivity and thermophysical characterization of liquids and liquid mixtures. *Phys Chem Chem Phys* 2001;3:5230–6.
- [22] Comuñas MJP, Bazile J-P, Baylaucq A, Boned. Density of diethyl adipate using a new vibrating tube densimeter from (293.15 to 403.15) K and up to 140 MPa: calibration and measurements. *J Chem Eng Data* 2008;53:986–94.
- [23] Troncoso J, Bessières D, Cerdeiriña CA, Carballo E, Romani L. Automated measuring device of (p, ρ, T) data: application to the 1-hexanol+n-hexane system. *Fluid Phase Equilib* 2003;208:141–54.
- [24] Boned Ch, Baylaucq A, Bazile J-P. Liquid density of 1-pentanol at pressures up to 140 MPa and from 293.15 to 403.15 K. *Fluid Phase Equilib* 2008;270:69–74.
- [25] Verdier S, Andersen SL. Determination of isobaric thermal expansivity of organic compounds from 0.1 to 30 MPa at 30 °C with an isothermal pressure scanning microcalorimeter. *J Chem Eng Data* 2003;48:892–7.



Measurement and correlation of the (vapor + liquid) equilibria of pure 4-ethylmorpholine, 1,2-dimethylisopropylamine and N,N-dimethylethanolamine, and their binary aqueous solutions

Nouria Chiali-Baba-Ahmed^a, Fatiha Dergal^{a,b}, Latifa Negadi^{a,*}, Ilham Mokbel^{b,c}

^a LAIA2M, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, University of Tlemcen, BP 119, Tlemcen 13000, Algeria

^b UMR 5280, Institut des Sciences Analytiques -5, rue de la Doua - 69100 Villeurbanne, France

^c Université de Saint Etienne, Jean Monnet, F-42023 Saint Etienne - Université de Lyon, F-42023 Saint Etienne, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 August 2012

Received in revised form 25 March 2013

Accepted 26 March 2013

Available online 4 April 2013

Keywords:

(Vapor+liquid) equilibria

Amines

Water

Wilson

NRTL

UNIQUAC

ABSTRACT

The vapor pressures of (4-ethylmorpholine + water), (1,2-dimethylisopropylamine + water), (N,N-dimethylethanolamine + water) binary mixtures, and of pure 4-ethylmorpholine, 1,2-dimethylisopropylamine and N,N-dimethylethanolamine components were measured by means of two static devices at temperatures between (273 (or 283) and 333 (or 363)) K. The data were correlated with the Antoine equation. From these data excess Gibbs functions (G^E) were calculated for several constant temperatures and fitted to a fourth-order Redlich–Kister equation using the Barker's method. The (4-ethylmorpholine + water), and (1,2-dimethylisopropylamine + water) binary systems show positive azeotropic behavior. The aqueous solutions of 4-ethylmorpholine and 1,2-dimethylisopropylamine exhibit positive deviations in G^E for all investigated temperatures over the whole composition, where the aqueous solution of N,N-dimethylethanolamine show a S shape for G^E for (273.15 < T < 313.15) K. Additionally, the Wilson, NRTL or UNIQUAC models have been used and quite good results were obtained in the prediction of the total pressure.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

(Vapor + liquid) equilibria (VLE) are fundamental properties, and their knowledge is essential for the design and operation of separation processes. Many experiments are necessary for obtaining such equilibrium data, at least for binary systems, where nonidealities in both phases must be determined.

The present paper is part of a research program on (vapor + liquid) equilibria (VLE) in aqueous mixtures of alkanolamines or amines [1–5].

The purpose of the present work is to investigate (vapor + liquid) equilibria (VLE) of (4-ethylmorpholine + water), (1,2-dimethylisopropylamine + water), or (N,N-dimethylethanolamine + water) binary mixtures.

Wilson, NRTL and UNIQUAC models are used to estimate and correlate vapor pressures of pure and mixed liquids. A survey of the literature shows that data for pure 4-ethylmorpholine [6] component and pure or binary mixtures of 1,2-dimethylisopropylamine [7] between (283.15 < T < 313.15) K are available in the open literature.

2. Experimental section

The chemicals used in this study were 4-ethylmorpholine, 1,2-dimethylisopropylamine, and N,N-dimethylethanolamine. Aqueous solutions were prepared from bidistilled and deionized water. In table 1 are indicated the purities stated by the supplier, Sigma-Aldrich, and those obtained by Gas Chromatography. The supplier's values are confirmed. The substances were used without further purification. In any case, the volatile impurities are eliminated during the degassing operation.

For pure 4-ethylmorpholine, 1,2-dimethylisopropylamine and N,N-dimethylethanolamine components, the vapor pressure measurements were carried out using a static apparatus. The description of the apparatus and the experimental procedure can be found elsewhere [8–11], so only the most salient information is given here. The apparatus was equipped with a differential manometer from MKS, type 670, model 616A. The pressure measurement consisted of applying the vapor pressure of the sample on the measurement side of the gage. The reference side was submitted to a permanent-dynamic pumping. The residual pressure was 10^{-4} Pa and therefore can be neglected. Temperature measurements were carried out using a copper-constantan thermocouple calibrated against a 25 Ω platinum resistance standard thermometer (± 0.001 K, IPTS 90) and a Leeds & Northrup bridge ($\pm 10^{-4}$ Ω). During measurements the stability of the temperature

* Corresponding author. Tel./fax: +213 43 28 65 30.

E-mail addresses: l.negadi@mail.univ-tlemcen.dz, latifanegadi@yahoo.fr (L. Negadi).

TABLE 1
CAS#, formulas and purities (mass fraction) of chemicals from Sigma-Aldrich.

Component	CAS#	Formula	Supplier's purity	GC purity
4-Ethylmorpholine	100-74-3	C ₈ H ₁₀ NO	>0.97	>0.99
1,2-Dimethylisopropylamine	996-35-0	C ₈ H ₁₇ N	>0.99	>0.99
NN-dimethylethanolamine	108-01-0	C ₄ H ₁₁ NO	>0.995	>0.99

TABLE 2
Coefficients A, B, C and overall mean relative deviation in pressure of the Antoine equation (equation (1)).

Compound	T/K ^a	A	B	C	100(ΔP/P)
4-Ethylmorpholine	283.98–363.86	9.258	1498	-5.256	1.60
1,2-Dimethylisopropylamine	274.58–334.04	8.963	1089	-5.698	0.09
NN-dimethylethanolamine	273.86–363.10	10.02	1842	-38.99	0.44

$$100(\Delta P/P) = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^N 100 \left(\frac{P_i - P_{exp}}{P_{exp}} \right)$$

^a u(T) = 0.01 K.

TABLE 3
Experimental vapor pressures of pure 4-ethylmorpholine, 1,2-dimethylisopropylamine and NN-dimethylethanolamine.

T/K ^a	P(experimental)/Pa	u(P)/Pa
<i>4-Ethylmorpholine</i>		
283.98	629.3	6.3
293.93	1142	11
303.86	1985	6
303.86	1989	6
323.78	5303	16
333.91	8702	26
343.88	13,068	39
353.90	18,878	57
363.86	28,777	86
<i>1,2-Dimethylisopropylamine</i>		
274.58	7183	22
274.58	7185	22
274.58	7197	22
283.86	11,393	34
293.81	18,303	55
293.81	18,385	55
303.82	28,184	85
313.79	41,761	125
313.79	41,786	125
313.79	41,796	125
324.02	60,660	182
324.02	60,724	182
334.05	85,338	256
334.05	85,355	256
334.05	85,418	256
334.05	85,319	256
<i>NN-dimethylethanolamine</i>		
273.86	1493	4
282.97	293.8	9
282.97	294.5	9
292.89	582.4	17
292.91	582.3	17
292.91	582.2	17
302.89	1095	11
302.89	1096	11
312.86	1963	6
312.86	1963	6
323.03	3392	10
333.06	5626	17
343.05	9047	27
353.04	14,448	43
363.10	21,586	65

^a u(T) = 0.01 K.

is ±0.02 K. The differential pressure gage was calibrated against a U-manometer filled with mercury or apiezon oil depending on pressure range. The levels in both arms of the U-shaped manometer were read by a cathetometer (reference 70298, from Bouty

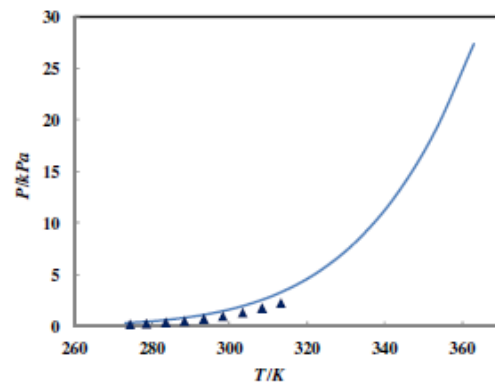


FIGURE 1. Vapor pressure against temperature of pure 4-ethylmorpholine amine at different temperatures: (—) experimental data; (▲), reference [6].

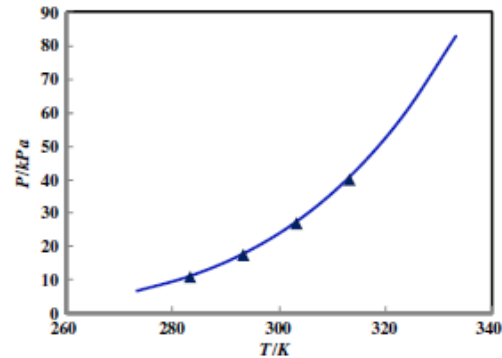


FIGURE 2. Vapor pressure against temperature of pure 1,2-dimethylisopropylamine at different temperatures: (—) experimental data; (▲), reference [7].

France) to the nearest 0.001 mm. The calibration was then checked by measuring the vapor and the sublimation pressures

TABLE 4

Values of the vapor pressure P , molar fraction of the vapor phase, activity coefficients γ_1 and γ_2 and excess molar Gibbs functions G^E for the binary system 4-ethylmorpholine (1) + water (2).

x_1	y_1	P/Pa	$u(P)/\text{Pa}$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
T=283.15 K						
0.0000	0.000	1183	12	1.31	1.00	0.0
0.1255	0.095	1130	11	1.48	0.993	102
0.2557	0.204	1102	11	1.50	0.991	230
0.3621	0.286	1066	11	1.45	1.01	329
0.4932	0.372	1023	10	1.33	1.08	419
0.6414	0.455	973.1	9.7	1.19	1.25	449
0.7181	0.500	940.7	9.4	1.12	1.41	425
0.8265	0.582	868.0	8.7	1.05	1.77	331
1.0000	1.000	581.6	5.4	1.00	3.08	0.0
T=293.15 K						
0.0000	0.000	2277	7	1.78	1.00	0.0
0.1255	0.105	2223	7	1.72	1.00	171
0.2557	0.207	2180	7	1.62	1.02	332
0.3621	0.281	2118	6	1.52	1.05	442
0.4932	0.356	2035	6	1.36	1.14	531
0.6414	0.429	1937	6	1.19	1.36	544
0.7181	0.468	1865	6	1.12	1.55	502
0.8265	0.548	1711	5	1.05	1.96	378
1.0000	1.000	1083	11	1.00	3.20	0.0
T=303.15 K						
0.0000	0.000	4165	4	2.42	1.00	0.0
0.1255	0.114	4158	4	1.98	1.01	244
0.2557	0.207	4094	4	1.73	1.05	436
0.3621	0.272	3991	4	1.56	1.09	552
0.4932	0.338	3837	4	1.37	1.20	634
0.6414	0.402	3647	4	1.19	1.46	622
0.7181	0.439	3499	3	1.11	1.68	563
0.8265	0.520	3177	3	1.04	2.11	411
1.0000	1.000	1918	6	1.00	3.15	0.0
T=313.15 K						
0.0000	0.000	7284	7	3.30	1.00	0.0
0.1255	0.124	7441	7	2.26	1.02	320
0.2557	0.205	7341	7	1.81	1.08	540
0.3621	0.260	7180	7	1.59	1.14	658
0.4932	0.318	6900	7	1.37	1.28	727
0.6414	0.376	6539	7	1.18	1.56	688
0.7181	0.412	6248	6	1.10	1.79	611
0.8265	0.496	5598	6	1.03	2.24	433
1.0000	1.000	3253	3	1.00	3.01	0.0
T=323.15 K						
0.0000	0.000	12235	12	4.54	1.00	0.0
0.1255	0.133	12791	13	2.56	1.04	396
0.2557	0.201	12625	13	1.88	1.11	644
0.3621	0.247	12394	12	1.60	1.19	759
0.4932	0.298	11892	12	1.36	1.35	812
0.6414	0.352	11223	11	1.16	1.66	744
0.7181	0.388	10682	11	1.09	1.90	649
0.8265	0.477	9424	9	1.02	2.33	447
1.0000	1.000	5304	5	1.00	2.79	0.0
T=333.15 K						
0.0000	0.000	19,821	20	6.36	1.00	0.0
0.1255	0.141	21,210	21	2.89	1.05	483
0.2557	0.194	20,917	21	1.93	1.15	751
0.3621	0.232	20,610	21	1.59	1.25	861
0.4932	0.278	19,737	20	1.34	1.42	893
0.6414	0.329	18,523	19	1.14	1.76	793
0.7181	0.365	17,568	18	1.07	2.01	681
0.8265	0.459	15,234	15	1.01	2.41	455
1.0000	1.000	8353	8	1.00	3.00	0.0
T=343.15 K						
0.0000	0.000	30,815	31	8.71	1.00	0.0
0.1255	0.149	34,045	34	3.17	1.06	564
0.2557	0.187	33,514	34	1.94	1.19	847
0.3621	0.219	33,142	33	1.57	1.30	847
0.4932	0.260	31,654	32	1.31	1.49	948
0.6414	0.310	29,544	30	1.12	1.84	829
0.7181	0.346	27,904	28	1.05	2.09	700
0.8265	0.446	23,755	24	1.00	2.46	452
1.0000	1.000	12,749	13	1.00	2.23	0.0

TABLE 4 (continued)

x_1	y_1	P/Pa	$u(P)/\text{Pa}$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
T=353.15 K						
0.0000	0.000	47,344	47	12.1	1.00	0.0
0.1255	0.155	53,056	53	3.47	1.08	649
0.2557	0.178	52,093	52	1.95	1.23	946
0.3621	0.205	51,701	52	1.54	1.36	1036
0.4932	0.243	49,228	49	1.29	1.56	1023
0.6414	0.291	45,655	46	1.10	1.92	861
0.7181	0.328	42,999	43	1.04	2.17	715
0.8265	0.433	35,875	36	0.99	2.50	446
1.0000	1.000	18,919	19	1.00	1.94	0.0
T=363.15 K						
0.0000	0.000	70,218	70	16.7	1.00	0.0
0.1255	0.161	80,494	80	3.77	1.09	735
0.2557	0.169	78,775	79	1.94	1.27	1043
0.3621	0.191	78,463	78	1.51	1.41	1119
0.4932	0.227	74,456	74	1.26	1.62	1081
0.6414	0.274	68,587	69	1.08	1.99	888
0.7181	0.311	64,299	64	1.02	2.25	724
0.8265	0.422	52,644	53	0.98	2.53	435
1.0000	1.000	27,372	27	1.00	1.67	0.0

$u(T) = 0.01 \text{ K}$; $u(x_1) = 0.0005$; $u(y_1) = 0.005$; $u(G^E) = 10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

of water and naphthalene [11]. The uncertainty of the measurements is estimated to be: $\sigma(P) = 0.03P/\text{Pa}$ for $P < 600 \text{ Pa}$; $\sigma(P) = 0.01P/\text{Pa}$ for P in the range (600 to 1300) Pa, $\sigma(P) = 0.003P/\text{Pa}$ for P over 1300 Pa, and $\sigma(T) = 0.02 \text{ K}$ for the temperature range ($203 \leq T \leq 463$) K.

For the study of the binary systems, a similar static apparatus is used [12,13]. The measurement range is comprised between (133 and 200 · 10³) Pa thanks to two pressure sensors: MKS gage (Model 615D, MKS Instruments, USA) for pressure between (133 and 1333) Pa and a Rosemount gage (Model 1151 DPE 22S2, Minneapolis, Minn., USA) for pressure between (1333 and 200 · 10³) Pa.

Mixtures were prepared by mass and thoroughly degassed by distillation as described by Mokbel et al. [13].

3. Results and discussion

The experimental vapor pressure data were fitted to the Antoine equation:

$$\log_{10} P/\text{Pa} = A - \frac{B}{C + T/\text{K}} \quad (1)$$

The objective function Q was the sum of the squared relative deviations in pressure:

$$Q = \sum \left(\frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 \quad (2)$$

The overall mean relative deviation in pressure is:

$$\frac{\delta P}{P} \% = \frac{100}{N} \sum \left(\frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right) \quad (3)$$

where N is the total number of experimental values.

Table 2 lists the temperature range, the coefficients A , B , C of the Antoine equation and the overall mean relative deviation in pressure for the pure amines. The comparison between experimental and calculated vapor pressures using equation (1) is shown in table 3.

As shown in figure 1, for pure 4-ethylmorpholine, our vapor pressure data, in the temperature range between (273 and 313) K, are different of about 30% from those obtained by Verevkin [6] who used the transpiration method. On the other hand, the vapor pressures of 1,2-dimethylisopropylamine reported by Chun et al. [7] are in good agreement with the data of the present study

TABLE 5
Values of the vapor pressure P , molar fraction of the vapor phase, activity coefficients γ_1 and γ_2 and excess molar Gibbs functions G^E for the binary system 1,2-dimethylisopropylamine (1) + water (2).

x_1	y_1	P/Pa	$u(P)/\text{Pa}$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
<i>T = 273.15 K</i>						
0.0000	0.000	579.8	6	5.12	1.00	0.0
0.1248	0.809	2748	8	2.70	1.04	357
0.2421	0.869	3697	4	2.01	1.11	559
0.3885	0.910	4723	5	1.67	1.21	710
0.4981	0.929	5318	5	1.49	1.32	767
0.6148	0.941	5721	6	1.32	1.53	776
0.7153	0.948	5967	6	1.19	1.89	698
0.8637	0.961	6290	6	1.05	3.10	442
1.0000	1.000	6650	7	1.00	5.94	0.0
<i>T = 283.15 K</i>						
0.0000	0.000	1183	12	7.19	1.00	0.0
0.1248	0.799	5403	5	3.14	1.05	438
0.2421	0.851	6772	7	2.16	1.14	672
0.3885	0.891	8321	8	1.72	1.26	832
0.4981	0.911	9171	9	1.52	1.40	882
0.6148	0.924	9767	10	1.33	1.65	866
0.7153	0.932	10,096	10	1.19	2.06	776
0.8637	0.949	10,624	11	1.04	3.38	478
1.0000	1.000	11,110	11	1.00	6.07	0.0
<i>T = 293.15 K</i>						
0.0000	0.000	2277	7	9.51	1.00	0.0
0.1248	0.791	10,043	10	3.62	1.06	514
0.2421	0.833	11,877	12	2.33	1.17	781
0.3885	0.870	14,049	14	1.77	1.32	952
0.4981	0.891	15,202	15	1.54	1.47	998
0.6148	0.906	16,037	16	1.34	1.76	967
0.7153	0.914	16,467	16	1.19	2.23	857
0.8637	0.935	17,253	17	1.04	3.67	520
1.0000	1.000	17,774	18	1.00	6.45	0.0
<i>T = 303.15 K</i>						
0.0000	0.000	4166	12	12.0	1.00	0.0
0.1248	0.784	17,769	18	4.12	1.07	587
0.2421	0.816	20,035	20	2.50	1.19	888
0.3885	0.849	22,842	23	1.82	1.37	1072
0.4981	0.870	24,319	24	1.56	1.55	1113
0.6148	0.885	25,432	25	1.34	1.87	1067
0.7153	0.894	25,989	26	1.19	2.38	939
0.8637	0.919	27,050	27	1.04	3.95	564
1.0000	1.000	27,372	27	1.00	7.00	0.0
<i>T = 313.15 K</i>						
0.0000	0.000	7284	7	14.4	1.00	0.0
0.1248	0.777	30,098	30	4.65	1.07	655
0.2421	0.800	32,635	33	2.68	1.21	993
0.3885	0.827	35,900	36	1.88	1.42	1191
0.4981	0.847	37,685	38	1.58	1.62	1228
0.6148	0.862	39,088	39	1.35	1.98	1167
0.7153	0.872	39,817	40	1.20	2.53	1021
0.8637	0.900	41,099	41	1.04	4.22	610
1.0000	1.000	40,757	41	1.00	7.66	0.0
<i>T = 323.15 K</i>						
0.0000	0.000	12,235	12	16.8	1.00	0.0
0.1248	0.771	49,040	49	5.19	1.07	720
0.2421	0.786	51,504	52	2.87	1.22	1094
0.3885	0.805	54,731	55	1.93	1.46	1309
0.4981	0.822	56,744	57	1.60	1.70	1340
0.6148	0.837	58,405	58	1.36	2.09	1265
0.7153	0.849	59,384	59	1.20	2.67	1099
0.8637	0.881	60,704	61	1.05	4.47	654
1.0000	1.000	58,902	59	1.00	8.37	0.0
<i>T = 333.15 K</i>						
0.0000	0.000	19,821	20	18.8	1.00	0.0
0.1248	0.765	77,179	77	5.75	1.08	781
0.2421	0.773	78,988	79	3.06	1.23	1193
0.3885	0.782	81,178	81	1.98	1.50	14,255
0.4981	0.796	83,251	83	1.61	1.80	1451
0.6148	0.811	85,071	85	1.36	2.19	1359
0.7153	0.824	86,432	86	1.20	2.81	11,745
0.8637	0.861	87,405	87	1.05	4.70	697
1.0000	1.000	82,888	83	1.00	9.06	0.0

$u(T) = 0.01 \text{ K}$; $u(x_1) = 0.0005$; $u(y_1) = 0.005$; $u(G^E) = 10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

TABLE 6
Values of the vapor pressure P , molar fraction of the vapor phase, activity coefficients γ_1 and γ_2 and excess molar Gibbs functions G^E for the binary system N,N-dimethylethanolamine (1) + water (2).

x_1	y_1	P/Pa	$u(P)/\text{Pa}$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
<i>T = 273.15 K</i>						
0.0000	0.000	580	6	0.381	1.00	0.0
0.1251	0.021	508	5	0.601	0.971	-202
0.2472	0.066	428	4	0.797	0.912	-283
0.3650	0.132	361	4	0.923	0.856	-290
0.4884	0.227	301	3	0.985	0.817	-247
0.6229	0.338	277	3	0.993	0.809	-190
0.7463	0.466	219	2	0.989	0.817	-135
0.8693	0.668	185	2	0.992	0.803	-80.6
1.0000	1.000	142	1	1.000	0.695	0.0
<i>T = 283.15 K</i>						
0.0000	0.000	1183	12	0.456	1.00	0.0
0.1251	0.028	1039	10	0.619	0.980	-183
0.2472	0.0793	904.2	9	0.790	0.927	-271
0.3650	0.152	765.5	8	0.921	0.867	-283
0.4884	0.2563	643.1	6	1.00	0.816	-239
0.6229	0.3674	576.2	6	1.02	0.800	-171
0.7463	0.4924	476.8	5	1.01	0.818	-105
0.8693	0.6715	400.6	4	1.00	0.848	-51.0
1.0000	1.0000	297.9	3	1.00	0.828	0.0
<i>T = 293.15 K</i>						
0.0000	0.0000	2277	7	0.708	1.000	0.0
0.1251	0.0276	2013	6	0.758	0.994	-98.1
0.2472	0.0716	1795	5	0.870	0.962	-154
0.3650	0.137	1529	5	0.976	0.915	-159
0.4884	0.236	1294	4	1.04	0.871	-116
0.6229	0.342	1139	3	1.05	0.867	-57.0
0.7463	0.463	975.0	3	1.03	0.911	-8.1
0.8693	0.635	813.1	2	1.01	0.997	11.1
1.0000	1.000	590.0	6	1.00	1.06	0.0
<i>T = 303.15 K</i>						
0.0000	0.000	4166	4	0.932	1.00	0.0
0.1251	0.0311	3716	4	0.843	1.00	-46.1
0.2472	0.0748	3378	3	0.809	0.985	-88.3
0.3650	0.140	2897	3	1.00	0.944	-91.9
0.4884	0.239	2471	2	1.06	0.902	-51.9
0.6229	0.343	2147	2	1.07	0.901	3.5
0.7463	0.459	1883	6	1.04	0.962	43.7
0.8693	0.623	1560	5	1.01	1.08	44.8
1.0000	1.000	1110	3	1.00	1.20	0.0
<i>T = 313.15 K</i>						
0.0000	0.000	7284	7	1.20	1.00	0.0
0.1251	0.0350	6567	7	0.934	1.01	5.8
0.2472	0.0782	6060	6	0.946	1.01	-21.5
0.3650	0.142	5239	5	1.02	0.973	-24.2
0.4884	0.240	4501	5	1.08	0.934	12.1
0.6229	0.343	3879	4	1.08	0.939	61.3
0.7463	0.433	3458	3	1.04	1.02	90.3
0.8693	0.613	2847	3	1.01	1.16	72.4
1.0000	1.000	1993	6	1.00	1.30	0.0
<i>T = 323.15 K</i>						
0.0000	0.000	12,235	12	1.52	1.00	0.0
0.1251	0.0392	11,164	11	1.03	1.02	57.6
0.2472	0.0818	10,418	10	0.986	1.03	46.0
0.3650	0.145	9085	9	1.04	1.00	44.6
0.4884	0.241	7859	8	1.09	0.968	76.2
0.6229	0.340	6745	7	1.09	0.980	117
0.7463	0.447	6073	6	1.04	1.07	132
0.8693	0.605	4971	5	1.01	1.23	94.9
1.0000	1.000	3435	3	1.00	1.36	0.0
<i>T = 333.15 K</i>						
0.0000	0.000	19,821	20	1.88	1.00	0.0
0.1251	0.0437	18,325	18	1.13	1.03	109
0.2472	0.0856	17,240	17	1.03	1.05	114
0.3650	0.147	15,175	15	1.05	1.03	114
0.4884	0.241	13,213	13	1.10	1.00	140
0.6229	0.337	11,329	11	1.09	1.02	171
0.7463	0.441	10,246	10	1.04	1.13	171
0.8693	0.598	8341	8	1.01	1.30	114

(continued on next page)

TABLE 6 (continued)

x_1	y_1	P/P_a	$u(P)/P_a$	γ_1	γ_2	G^E/mol^{-1}
1.0000	1.000	5705	6	1.00	1.40	0.0
$T=343.15\text{ K}$						
0.0000	0.0000	31.086	31	2.30	1.00	0.0
0.1251	0.0485	29.139	29	1.24	1.04	160.7
0.2472	0.0896	27.571	28	1.07	1.06	183.4
0.3650	0.1494	24.503	25	1.08	1.06	186.0
0.4984	0.2404	21.470	21	1.11	1.04	205.5
0.6229	0.3335	18.439	18	1.09	1.07	224.1
0.7463	0.4344	16.675	17	1.04	1.18	206.7
0.8693	0.5930	13.507	14	1.01	1.36	129.5
1.0000	1.0000	9165	9	1.00	1.41	0.0
$T=353.15\text{ K}$						
0.0000	0.000	47.344	47	2.73	1.00	0.0
0.1251	0.0538	45.018	45	1.34	1.04	210
0.2472	0.0941	42.755	43	1.11	1.08	252
0.3650	0.152	38.372	38	1.10	1.08	257
0.4984	0.240	33.827	34	1.12	1.07	269
0.6229	0.330	29.161	29	1.09	1.12	274
0.7463	0.428	26.276	26	1.04	1.24	239
0.8693	0.589	21.182	21	1.00	1.42	143
1.0000	1.000	14.285	14	1.00	1.41	0.0
$T=363.15\text{ K}$						
0.0000	0.000	70.218	70	3.20	1.00	0.0
0.1251	0.0594	67.756	68	1.46	1.05	260
0.2472	0.0988	64.477	64	1.16	1.10	320
0.3650	0.155	58.446	58	1.12	1.11	329
0.4984	0.239	51.824	52	1.12	1.11	334
0.6229	0.326	44.922	45	1.08	1.16	324
0.7463	0.423	40.212	40	1.03	1.30	270
0.8693	0.586	32.272	32	1.00	1.47	154
1.0000	1.000	21.664	22	1.00	1.40	0.0

(mean relative deviation: 1.2%), figure 2. No literature data for comparison were found for *N,N*-dimethylethanolamine.

For the three binary mixtures, the vapor pressures were measured at temperatures between [273 (or 283) and 333 (or

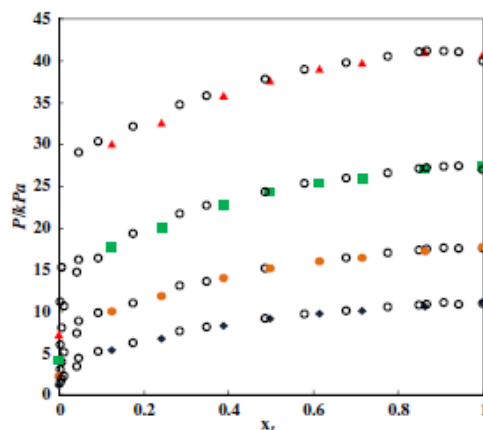


FIGURE 3. Vapor pressure against temperature of the system 1,2-dimethylisopropylamine (1)+ water (2) at different temperatures: This work (◆), 283.15 K; (●), 293.15 K; (■), 303.15 K; (▲), 313.15 K; (○), reference [7].

363) K and the results fitted to the Antoine equation. The molar excess Gibbs functions G^E were estimated from the Redlich–Kister equation using the Barker's [14] method:

$$G^E = x_1(1-x_1) \sum_{j=1}^m RTG_j(2x_1-1)^{j-1}, \quad (4)$$

where x_1 is the molar fraction for the amine. The coefficients G_j were determined by regression through minimization of the sum of deviations in pressure. Vapor phase imperfection and variation

TABLE 7

Coefficients G_j and standard deviations σ for least-squares representations by equation (4).

T/K	G_1	σ	G_2	σ	G_3	σ	G_4	σ
<i>4-Ethylmorpholine (1)+ water (2)</i>								
283.15	0.717	0.001	0.402	0.025	-0.018	0.060	0.025	0.117
293.15	0.876	0.007	0.334	0.016	-0.006	0.037	-0.042	0.075
303.15	1.01	0.00	0.232	0.009	0.007	0.019	-0.100	0.041
313.15	1.12	0.00	0.111	0.005	0.029	0.011	-0.158	0.026
323.15	1.20	0.01	-0.020	0.009	0.060	0.018	-0.234	0.042
333.15	1.29	0.01	-0.156	0.014	0.101	0.028	-0.303	0.069
343.15	1.34	0.01	-0.285	0.019	0.142	0.038	-0.400	0.101
353.15	1.39	0.02	-0.412	0.025	0.189	0.050	-0.501	0.132
363.15	1.01	0.02	-0.536	0.031	0.237	0.060	-0.165	0.165
<i>1,2-Dimethylisopropylamine (1)+ water (2)</i>								
273.15	1.351	0.006	0.246	0.010	0.356	0.197	-0.171	0.416
283.15	1.500	0.008	0.156	0.013	0.388	0.027	-0.240	0.564
293.15	1.638	0.009	0.077	0.016	0.421	0.031	-0.271	0.068
303.15	1.767	0.010	0.046	0.016	0.448	0.032	-0.273	0.068
313.15	1.886	0.008	-0.064	0.014	0.468	0.028	-0.253	0.061
323.15	1.995	0.006	-0.132	0.001	0.477	0.020	-0.216	0.043
333.15	2.094	0.003	-0.201	0.005	0.474	0.010	-0.164	-0.022
<i>N,N-dimethylethanolamine (1)+ water (2)</i>								
273.15	-0.434	0.059	0.376	0.139	-0.230	0.232	-0.075	0.444
283.15	-0.404	0.031	0.412	0.077	-0.083	0.127	-0.114	0.247
293.15	-0.189	0.019	0.363	0.045	0.474	0.076	-0.160	0.149
303.15	-0.813	0.021	0.334	0.049	0.137	0.082	-0.207	0.163
313.15	0.020	0.026	0.294	0.062	0.203	0.103	-0.255	0.208
323.15	0.114	0.030	0.247	0.070	0.250	0.116	-0.301	0.237
333.15	0.203	0.030	0.194	0.072	0.280	0.119	-0.343	0.244
343.15	0.288	0.029	0.136	0.067	0.299	0.111	-0.379	0.231
353.15	0.367	0.025	0.075	0.054	0.308	0.100	-0.405	0.201
363.15	0.442	0.020	0.108	0.046	0.310	0.075	-0.422	0.159

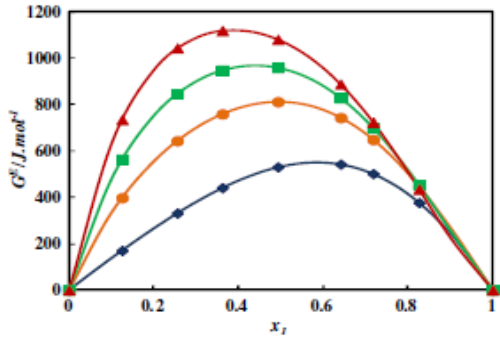


FIGURE 4. G^E against x_1 for 4-ethylmorpholine (1)+water (2) system: (◆), 293.15 K; (●), 323.15 K; (■), 343.15 K; (▲), 363.15 K; (—), calculated values using equation (4).

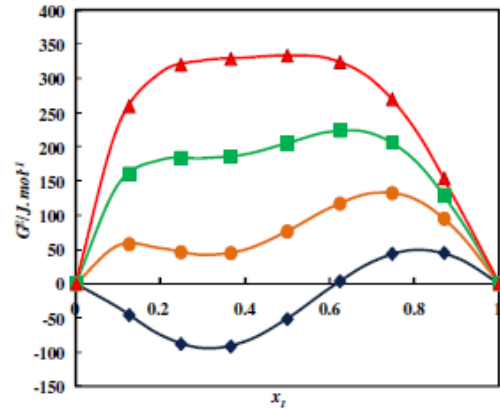


FIGURE 6. G^E against x_1 for N,N-dimethylethanolamine (1)+water (2) system: (◆), 303.15 K; (●), 323.15 K; (■), 343.15 K; (▲), 363.15 K; (—), calculated values using equation (4).

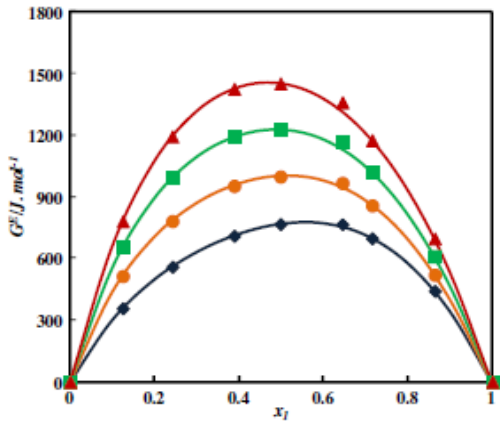


FIGURE 5. G^E against x_1 for 1,2-dimethylisopropylamine (1)+water (2) system: (◆), 273.15 K; (●), 293.15 K; (■), 313.15 K; (▲), 333.15 K; (—), calculated values using equation (4).

The vapor phase compositions were calculated from:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i}{P} \quad (5)$$

where P is the total equilibrium pressure, P_i is the vapor pressure of pure component i , x_i is the mole fraction in the liquid phase of component i ; and γ_i is the activity coefficient of component i in the liquid phase.

The compositions of the liquid and the vapor of the three aqueous solutions along with the activity coefficients γ_1 and γ_2 , and the values of the excess molar Gibbs functions G^E calculated by Barker's method are reported in tables 4–6.

The G_j coefficients and standard deviations $\sigma(G_j)$ for 4-ethylmorpholine, 1,2-dimethylisopropylamine and N,N-dimethylethanolamine are reported in table 7.

For (1,2-dimethylisopropylamine + water), as shown in figure 3, our (P, x, y) data are in good agreement with those reported by Chun et al. [7] at (283.15 < T < 313.15) K.

For each binary system, the molar excess Gibbs functions G^E at different temperatures, calculated from our vapor pressure data, are plotted in figures 4–6 against the mole fraction x_1 of amine.

The 4-ethylmorpholine and 1,2-dimethylisopropylamine aqueous solutions exhibit positive deviations in G^E values calculated from the vapor pressure data for all investigated temperatures and over the whole composition range. The N,N-dimethylethanolamine aqueous solution show a S shape for G^E for (273 < T < 313.15) K

of Gibbs function of the pure liquid components with pressure were accounted for in terms of the second molar virial coefficients, estimated by the method of Tsionopoulos [15,16], and the molar volumes under saturation pressure.

TABLE 8
Wilson, NRTL, UNIQUAC parameters, and (SSQ) sum of the squared relative deviations in pressure.

System	Model	$a_{12}(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$a_{21}(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$b_{12}(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$b_{21}(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	Alpha	SSQ ^a
4-Ethylmorpholine + water	Wilson	-7546.017	-6265.057	15.528	39.712	0.3	0.068
	NRTL	2204.796	-813.517	-19.614	68.229		0.033
	UNIQUAC	-1594.537	-2261.141	24.017	-0.014		0.104
1,2-Dimethylisopropylamine + water	Wilson	12,942.110	-13,363.411	300.740	4.338	0.3	0.288
	NRTL	2221.876	1034.996	-0.206	65.906		0.057
	UNIQUAC	3201.286	-4492.938	7.006	12.057		0.007
N,N-dimethylethanolamine + water	Wilson	-7693.781	10,206.730	4.984	-3.642	0.3	0.084
	NRTL	-2171.732	1432.910	25.290	-0.361		0.071
	UNIQUAC	-4186.915	1630.221	7.581	0.292		0.103

^a $SSQ = \sum \left(\frac{P_{exp} - P_{calc}}{P_{exp}} \right)^2$.

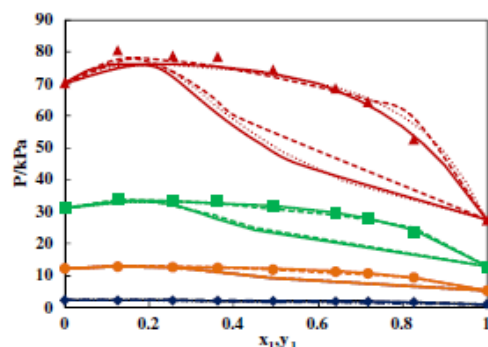


FIGURE 7. Comparison between experimental and calculated $P(x,y)$ using (---), Wilson; (—), NRTL and (---), UNIQUAC models of the system 4-ethylmorpholine (1) + water (2) at different temperatures. (◆), 293.15 K; (●), 323.15 K; (■), 343.15 K; (▲), 363.15 K.

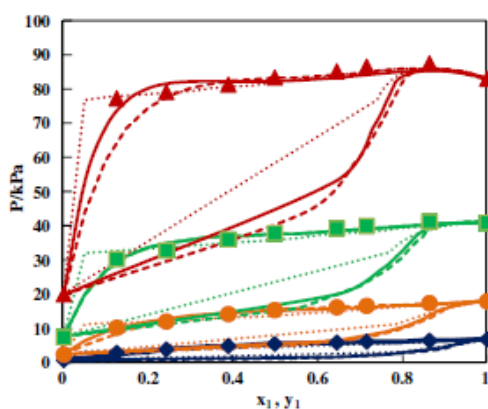


FIGURE 8. Comparison between experimental and calculated $P(x,y)$ using (---), Wilson; (—), NRTL and (---), UNIQUAC models of the system 1,2-dimethylisopropylamine (1) + water (2) at different temperatures. (◆), 273.15 K; (●), 293.15 K; (■), 313.15 K; (▲), 333.15 K.

and positive deviations in G^E values calculated from the vapor pressure data for (323.15 < T < 363.15) K over the whole composition range. In all cases, the equimolar G^E increases with increasing temperature.

The Wilson [17], NRTL [18] and UNIQUAC [19] equations have also been applied to correlate the experimental VLE data and to estimate the liquid phase activity coefficients. The nonrandom parameter (alpha) in the NRTL equation has been fixed to 0.3 for all cases. The fitting parameters (a_{ij} and b_{ij}) are given in table 8. Figures 7–9 show the correlation results obtained with the investigated solutions when using the three models at four different temperatures. The NRTL and UNIQUAC models fit the experimental data of the systems very well. A slight deviation from the experimental values of the liquid and vapor phase compositions is observed for the Wilson model. The (4-ethylmorpholine + water), and (1,2-dimethylisopropylamine + water) binary systems show positive azeotropic behavior, figures 7 and 8.

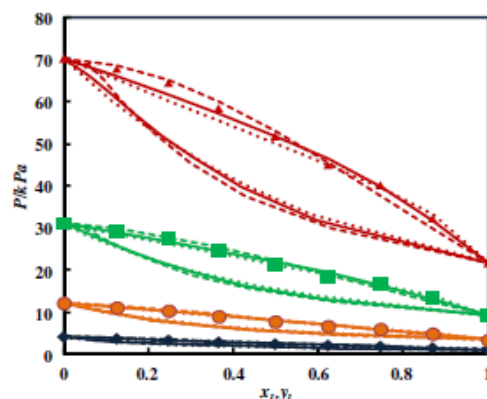


FIGURE 9. Comparison between experimental and calculated $P(x,y)$ using (---), Wilson; (—), NRTL and (---), UNIQUAC models of the system N,N-dimethylethanolamine (1) + water (2) at different temperatures. (◆), 303.15 K; (●), 323.15 K; (■), 343.15 K; (▲), 363.15 K.

4. Conclusion

Consistent VLE data have been determined for pure compounds (4-ethylmorpholine, 1,2-dimethylisopropylamine, or N,N-dimethylethanolamine) and three binary systems (4-ethylmorpholine + water, 1,2-dimethylisopropylamine + water, or N,N-dimethylethanolamine + water) binary mixtures from T (273 (or 283) to 363) K. The aqueous solutions containing 4-ethylmorpholine and N,N-dimethylethanolamine have not been previously reported in literature. The NRTL and UNIQUAC models were capable of correlating the data for the three mixtures whereas a slight deviation from the experimental values of the liquid and vapor phase compositions was observed for the Wilson model.

Acknowledgment

This work has been done in the framework of the international Project PHC TASSIH (Ref. 09 MDU 761).

References

- [1] A. Belabbaci, A. Razzouk, I. Mokbel, J. Jose, L. Negadi, J. Chem. Eng. Data 54 (8) (2009) 2312–2316.
- [2] A. Belabbaci, N. Chiali-Baba Ahmed, I. Mokbel, L. Negadi, J. Chem. Thermodyn. 42 (2010) 1158–1162.
- [3] A. Belabbaci, I. Mokbel, A. Ait Kaci, J. Jose, L. Negadi, J. Chem. Thermodyn. 43 (2011) 17–21.
- [4] N. Chiali-Baba Ahmed, L. Negadi, I. Mokbel, J. Jose, J. Chem. Thermodyn. 43 (2011) 719–724.
- [5] N. Chiali-Baba Ahmed, L. Negadi, I. Mokbel, A. Ait Kaci, J. Jose, J. Chem. Thermodyn. 44 (2012) 116–120.
- [6] S.P. Verevkin, J. Chem. Thermodyn. 30 (1998) 1069–1079.
- [7] K.W. Chun, W.H. Smith, R.J. Davidson, J. Chem. Eng. Data 17 (2) (1972) 122–124.
- [8] T. Sawaya, I. Mokbel, E. Rauzy, J. Saab, C. Berro, J. Jose, Fluid Phase Equilib. 226 (2004) 283–288.
- [9] S. Sarraute, I. Mokbel, M.F. Costa Gomes, V. Majer, H. Delepine, J. Jose, Chemosphere 64 (2006) 1829–1836.
- [10] T. Sawaya, I. Mokbel, N. Ainouz, E. Rauzy, C. Berro, J. Jose, J. Chem. Eng. Data 51 (2006) 854–858.
- [11] S. Sarraute, I. Mokbel, M.F. Costa Gomes, V. Majer, J. Jose, Atmos. Environ. 42 (2008) 4724–4734.
- [12] A. Blondel-Telouk, Conception et mise au point d'un dispositif statique pour la détermination de la masse molaire moyenne des coupes pétrolières par tonométrie. Etude d'équilibres liquide-vapeur de quatre systèmes binaires, PhD Thesis, Université Lyon I, France, 1994, pp. 1–272.

Le but de ce travail consiste à caractériser d'un point de vue thermodynamique des solutions aqueuses d'amines demixantes en présence ou non de CO₂. En effet, dans le cadre des procédés de captage du CO₂ en postcombustion, les solutions aqueuses d'amines sont généralement employées en raison de la faible teneur de CO₂ dans les fumées donc de leurs très faibles pressions partielles. Les amines réagissent avec le CO₂ accélérant ainsi le transfert de la phase gazeuse vers la phase aqueuse (réaction acido-basique). Ces solvants sont principalement régénérés sous l'action de la chaleur (colonne de rectification). Les amines demixantes ont la particularité de former un équilibre liquide-liquide sous certaines conditions de température : Une phase aqueuse riche en CO₂ et une phase organique riche en amine et pauvre en CO₂ sont ainsi en présence. De plus, avec le CO₂, les conditions de température de demixion sont différentes, permettant ainsi de sélectionner l'amine adéquate.

La première partie a été consacré à l'acquisition expérimentale de deux types de données : Dans un premier temps, des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur des corps purs et des mélanges binaires contenant différentes amines ont été déterminés à l'aide d'un appareil statique conçu au laboratoire. Ultérieurement, des isothermes de solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amines (commerciales ou synthétisées) ont été mesurées en utilisant deux appareils dont l'un permet de détecter la demixion des amines.

La seconde partie a été dédié à la modélisation thermodynamique de la solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amines. A cet effet, plusieurs modèles ont été passés en revue. Les calculs ont été effectués en utilisant le modèle d'El Hadri qui semble adéquat (convenir) pour le type de systèmes traités dans cette thèse

Mot clés: CO₂, Amines, demixion, isothermes d'absorption, équilibres liquide-vapeur, modélisation.

Summary

The aim of this study is to characterize thermodynamically the demixing of aqueous solutions of amines in the presence or not of CO₂. Indeed, in the context of the methods of post-combustion CO₂ capture, aqueous solutions of amines are generally used because of the low CO₂ content in the flue gases thus to their very low partial pressures. The amines react with the CO₂ and accelerating the transfer of the gas phase to the aqueous phase (acid-base reaction). These solvents are primarily regenerated by the action of heat (rectifying column). The demixing amines have the particularity to form a liquid-liquid equilibrium under certain temperature conditions: A CO₂-rich aqueous phase and an organic phase rich in amine and low in CO₂. Furthermore, with the CO₂, the temperature conditions are different and for selecting the appropriate amine.

The first part of this work was devoted to experimental acquisition of two types of data: In a first step, the vapor-liquid equilibrium diagrams of pure substances and binary mixtures containing different amines were determined using a static device designed in the laboratory. Subsequently, isothermal solubility of CO₂ in the aqueous solutions of amine (commercial or synthesized) were measured using two devices: One can detect the demixing amines.

The second part is dedicated to the thermodynamic modeling of the solubility of CO₂ in aqueous amine solutions. To this end, several models have been reviewed. The calculations were performed using the El Hadri model that seems appropriate (suitable) for the type of systems investigated in this thesis

Keywords : CO₂, Amines, demixing, absorption isotherms, vapor-liquid equilibria, modeling.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو توصيف من وجهة نظر الديناميكية الحرارية المحاليل المائية الأمينية في حضور او عدم حضور CO₂. في الواقع ، في سياق عمليات التقاط CO₂ في غرفة احتراق ، يتم عادة استخدام المحاليل المائية الأمينية نظرا لانخفاض محتوى CO₂ في الأبخرة ان نظرا لضغوطها الجزئية المنخفضة جدا .

تتفاعل الأمينات مع CO₂ لتعجيل نقل المرحلة الغازية الى المرحلة مائية (تفاعل حمض-قاعدة). هذه المحاليل هي بالاساس متجددة تحت تأثير الحرارة (تصحيح العمود). الأمينات (demixing) لها خصوصية تشكيل توازن سائل-سائل تحت درجة حرارة معينة: المرحلة المائية غنية بال كربون و أكسيد ثنائي (CO₂) ومرحلة العضوية غنية بأمين و فقيرة بال كربون و أكسيد ثنائي (CO₂) هي كذلك موجودة . وبالإضافة إلى ذلك، مع الكربون و أكسيد ثنائي (CO₂)، شروط درجة الحرارة (demixing) مختلفة يسمح باختيار الأمين المناسب .

الجزء الأول كرس للحصول على نوعين من البيانات التجريبية : في خطوة أولى، تحددت الرسومات التخيطية للتوازن سائل-بخار للجسم النقي والمحاليل ثنائية تحتوي على الأمينات المختلفة باستخدام جهاز اصلي مصمم في المختبر. وفي وقت لاحق، (isotherme) ذوبان CO₂ في محاليل الأمينات (تجارية أو مركبة) قيست باستخدام جهازين ، واحد منها للكشف عن (demixing) الأمينات.

وخصص الجزء الثاني للنمذجة الديناميكية الحرارية لقابلية ذوبان CO₂ في محاليل الأمينات. وتحققا لهذه الغاية، تم استعراض العديد من النماذج. تمت العمليات الحسابية باستخدام نموذج الحصري التي تبدو كافية لنوع المحاليل التي درست في هذه الأطروحة.

الردية الكلمات : CO₂، الأمينات ، فصل ، الايسوترم إمتصاص ، التوازن سائل - بخار ، والنمذجة.