



HAL
open science

Captage du CO₂ par des solutions aqueuses d'amines : Relations structures/propriétés établies par une approche Expérimentation Haut Débit (E.H.D.)

Nabil El Hadri

► **To cite this version:**

Nabil El Hadri. Captage du CO₂ par des solutions aqueuses d'amines : Relations structures/propriétés établies par une approche Expérimentation Haut Débit (E.H.D.). Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10202 . tel-00942904

HAL Id: tel-00942904

<https://theses.hal.science/tel-00942904>

Submitted on 6 Feb 2014

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

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

N° d'ordre

Année 2012

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

par

Mr EL HADRI Nabil

TITRE

Captage du CO₂ par des solutions aqueuses d'amines – Relations structures/propriétés établies par une approche Expérimentation Haut Débit (E.H.D.)

Directeur de thèse : Mme Ilham Mokbel, Mr Jacques Jose
Promoteur: Mr Fabien Porcheron, Mr Marc Jacquin

JURY : Mr Jean-Yves Coxam (Rapporteur)
Mr Jean-Michel Herri (Rapporteur)
Mme Ilham Mokbel
Mr Walter Fürst
Mr Jacques Jose
Mr Fabien Porcheron

Cette thèse a été réalisée au sein d'IFP Energies nouvelles en collaboration avec le Laboratoire de Sciences Analytiques (UMR5280) de l'Université Claude Bernard Lyon 1.

Je souhaite tout d'abord remercier Messieurs Denis Guillaume, directeur de direction Catalyse et Séparation à IFP Energies nouvelles, et Alain Méthivier, chef du département Séparation, de m'avoir accueilli au sein du département Séparation. Je leur suis reconnaissant pour la confiance qu'ils m'ont témoignée.

Je voudrais remercier mes encadrants de thèse à IFP Energies nouvelles, Fabien Porcheron et Marc Jacquin pour toute leur aide. Je suis ravi d'avoir travaillé en leur compagnie car outre leur appui scientifique, ils ont su me conseiller et être présent au cours de l'élaboration de cette thèse. Leurs remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous un autre angle. Pour tout cela je les remercie.

Je remercie également mes directeurs de thèse de l'Université Claude Bernard de Lyon 1, Ilham Mokbel et Jacques Jose pour leur grande aide durant la thèse. Merci pour votre disponibilité, votre écoute, vos conseils, votre soutien et pour les nombreuses discussions que nous avons eu au cours de la thèse.

Je tiens également à remercier messieurs Jean-Michel Herri et Jeans-Yves Coxam pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et d'avoir accepté d'examiner de façon très détaillée mon mémoire et d'en proposer un rapport. Un grand merci à monsieur Walter Fürst qui m'a fait l'honneur d'être président du jury de thèse.

Je remercie également Pierre-Louis Carrette, chef de projet captage du CO₂, pour tous ses conseils, son aide, son soutien et sa grande disponibilité durant ces trois ans. Merci pour tout.

Je voudrais remercier Monique et Alexandre ! Merci à tous les deux pour ces deux années passées dans le même bureau ! Ma chère Monique, aucun mot ne peut décrire ces moments passés avec toi. Tu as toujours été à mes côtés et soutenu dans les meilleurs et les mauvais moments. Tu vas beaucoup me manquer et je ne t'oublierai jamais. Alexandre, le super fan des Ve.....rts (je n'arrive pas à le dire d'un coup...). Mais nos échanges footballistiques ont toujours conclu que l'OM est le meilleur club de foot de France ! En tout cas, je suis très ravi d'avoir pu partager autant de moments avec toi et en espérant que je n'ai pas été trop pénible !

Merci Anthony pour tout le soutien que tu m'as apporté durant ma thèse ! Merci pour toutes ces discussions et pour avoir pu partager cette aventure avec toi ! Tout au long de ces trois années ce fut un plaisir d'avoir pu établir une amitié avec toi ! Je vais essayer de suivre tes conseils et de lâcher davantage le ballon durant les foots en salle ! Promis ! Mon grand Laurent ! Merci pour tous ces moments passés avec toi aussi bien au laboratoire qu'au jorky ! Je pense qu'il faut maintenant que tu penses à changer ton maillot de Barcelone et de passer aux années 2000 !

Un merci aussi à Morgane et Laetitia pour ces trois années passées avec vous ! Ce fut un réel plaisir de vous avoir côtoyées tout au long de cette thèse. Je garderai de très beaux souvenirs de tous ces moments ! Ces trois années sont passées très vite mais vous avez été géniales avec moi ! Un grand merci à toutes les deux ! Merci à Delphine pour toute l'aide que tu m'as apportée ces trois ans, lorsque j'avais besoin de quelque chose. Merci pour tout, pour avoir été là !

Merci à Sophie pour ton aide et ton soutien durant la thèse ! Ce fut un réel plaisir d'avoir partagé ces moments avec toi ! Et promis, je ne laisserai plus de barbe de plus de 2 jours ! Merci Gabriel pour ton soutien durant ces deux années en commun ! On a passé deux très bonnes années... Je te souhaite le meilleur pour toi dans l'avenir ! Merci à Claire pour ces petites discussions et j'espère que tu trouveras ton bonheur professionnel le plus rapidement possible.

Un grand merci à Sandra pour ton soutien durant la fin de thèse. Merci beaucoup d'avoir été là. Ce fut un grand plaisir d'avoir partagé cette aventure avec toi.

Je voudrais également dire un énorme merci à ce bureau si spécial ! Merci à Sonia, Danielle et JiPi, pour ces trois années passées à vos côtés ! Et spécialement sur la fin où je me situais en face de votre bureau. Merci pour ces rigolades et ces supers moments qui m'ont permis d'arriver où j'en suis. Ça va être difficile de retrouver un bureau comme le votre avec votre bonne humeur !

Je veux aussi remercier Emmanuelle pour ces 3 ans. Merci d'avoir été toujours là, surtout à la fin. Merci pour ton soutien et pour ta bonne humeur de tous les jours. Merci également à Marc Reymond et Aurélie pour ces grands moments passés au laboratoire notamment durant mon stage également. Merci également Patrick pour toutes tes peslerberies qui resteront fameuses ! Ce fut un grand plaisir d'avoir pu vous côtoyer.

Merci également à Christine, Fabrice. Merci pour votre bonne humeur du quotidien et pour tous les bons moments passés au laboratoire.

Merci également à Leslie pour ta bonne humeur de tous les jours et surtout pour tes innombrables pas de danse que tu as réalisés dans les couloirs ! Merci à Jean-Pierre Courcy également, lui qui compense la trop forte énergie de Leslie.

Merci Karin également pour tous tes conseils et pour l'aide que tu m'as apportée aussi bien durant mon stage que durant la thèse.

Merci Abdelaziz pour ton aide et pour tous ces appels et réunions improvisées que nous réalisons pour le modèle statistique. Merci également à Javier pour ton aide lorsque j'avais des petites questions d'ordre informatique ou de modélisation.

Je tiens également à remercier à David Proriol qui m'a permis de mieux comprendre la RMN. Merci pour ta grande disponibilité lorsque j'avais des questions, auxquelles tu as toujours pris le temps de répondre. Cela a été un grand plaisir d'avoir pu côtoyer un grand spécialiste de la RMN.

Un grand merci également à Elsa, Catherine, Arnaud, Gerhard, David Chiche, Patrick Briot, Michel, Julien, Thierry, Nathalie, Sandrine, Sylvie, Valérie,Merci pour tous ces moments passés auprès de vous.

Merci également au clan 'thésards' (Laure Braconnier, Camille Morin, Laure Neveux, Susana, Edder, Vincent Girard, Alberto, Filipe, Marc Elia, Luis, Alexandre Nasr, Yoldès, Taha, Camille Gouedard) que j'ai côtoyé durant ces trois ans. Merci pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble. Merci pour avoir été présent à mes côtés dans les bons et les mauvais moments.

Et un grand merci à Yannick et Yannis pour chaque moment et les énormes fous rires que nous avons partagés ensemble à l'IFP. Merci beaucoup à vous. Même si nos routes se sont séparées, j'espère que l'on arrivera toujours à se revoir.

Remercier tout le monde avec plus de mots m'aurait pris des pages et des pages mais sachez que je suis absolument ravi d'avoir pu travailler avec chacun d'entre vous et chaque jour. Ce fut un réel plaisir, un bonheur et une période que je n'oublierai jamais. Merci.

Pour finir, je tiens particulièrement à remercier ma mère, mon père, ma sœur et mes deux frères pour le soutien inconditionnel qu'ils m'ont toujours apporté ! Sans eux, je ne serais pas ce que je suis devenu aujourd'hui.

Résumé

Réduire et contrôler les émissions de gaz à effet de serre générés par les activités industrielles, tel que le CO₂, est un enjeu majeur. Afin de limiter ces rejets, une des solutions développées est le captage en postcombustion utilisant une solution aqueuse d'amine. A l'heure actuelle, l'amine de référence est la Monoethanolamine (MEA). Cependant, la forte énergie de régénération requise est un handicap à son utilisation industrielle. Il est donc nécessaire de trouver de nouvelles structures d'amines ayant des propriétés thermodynamiques plus favorables.

L'objectif de la thèse est d'établir une relation entre la structure des amines et leurs propriétés thermodynamiques afin d'apporter une compréhension générale. Devant le nombre conséquent de structures possibles, des données sont obtenues via l'utilisation d'une expérimentation à haut débit (E.H.D.).

Par l'utilisation d'une nouvelle représentation permettant d'étudier les mono- et multiamines et de la dérivée des isothermes d'absorption, nous avons mis en évidence deux grandes familles: la famille A et la famille B qui a un comportement atypique non mis en évidence dans la littérature. Ces résultats ont permis d'orienter nos travaux afin d'obtenir un modèle général pour chacune de ces deux familles afin de déterminer des données thermodynamiques à partir des isothermes d'absorption (famille A: pKa*, pKc*, capacité cyclique - famille B: pKa^{III}, pKc^I, capacité cyclique). Ces données thermodynamiques ont ensuite permis d'établir une série de relations structure/propriétés et d'identifier les caractéristiques structurales d'amines potentiellement performantes pour le captage du CO₂.

Mots clés: CO₂, monoamines, multiamines, famille A, famille B, relations structures/propriétés

Abstract

The reduction of greenhouse gas emissions generated by industrial activities is a major challenge to prevent global warming effect. A large amount of these emissions comes from coal-fired power station generating important quantities of CO₂. Post-combustion CO₂ capture is one of the most mature solution developed to reduce these CO₂ emissions. The benchmark molecule of the process is monoethanolamine (MEA), where this primary amine displays a high reactivity toward CO₂ absorption. However, the corresponding process usually suffers from high energy requirement, corrosion, and degradation. There is a need to optimize the solvent structure in order to identify the most efficient amine molecules

Several classes of molecules can be found. The objective of this work is to correlate the thermodynamic properties with the amine structure obtained by High Throughput Screening (HTS) experiment.

By using a new data representation of absorption capacity α^* and the derivative $\text{dln}P_{\text{CO}_2}/\text{d}\alpha^*$, we identify two families: family A and family B. These results are used to built a thermodynamic model for each family in order to determine thermodynamic properties (family A: pK_a^* , pK_c^* , cyclic capacity and family B: pK_a^{III} , pK_c^{I} and cyclic capacity). These thermodynamic data are used to establish a structure/properties relationship to identify structures which are interesting for CO₂ capture.

Keywords : CO₂, monoamines, multiamines, family A, family B, structures/properties relationships

Contexte..... 14

CHAPITRE 1 : État de l'art..... 18

1. Problématique à l'échelle industrielle 18

- 1.1. Procédé de captage en post-combustion par une solution aqueuse de monoéthanolamine..... 18
- 1.2. Limites du procédé..... 20

2. Captage du CO₂ par des solutions aqueuses d'amines..... 22

- 2.1. Réactivité Amines-CO₂..... 23
 - 2.1.1. *Les amines*..... 23
 - 2.1.2. *Amines tertiaires* 23
 - 2.1.3. *Amines primaires / secondaires* 24
- 2.2. Outils expérimentaux utilisés pour décrire les systèmes amine-H₂O-CO₂ 26
 - 2.2.1. *Mesures de solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amines* 26
 - 2.2.2. *Mesure de la constante d'acidité des amines par dosage acido-basique*..... 35
 - 2.2.3. *Mesures de spéciation CO₂/H₂O-amine* 38
- 2.3. Modélisation thermodynamique..... 42
 - 2.3.1. *Modèles théoriques rigoureux*..... 42
 - 2.3.2. *Modèles non-rigoureux*..... 45
 - 2.3.3. *Conclusions* 50
- 2.4. Développement de nouveaux solvants et relation structure/propriétés 50
 - 2.4.1. *Monoamines* 51
 - 2.4.2. *Mélange d'amines* 51
 - 2.4.3. *Multiamines*..... 52
 - 2.4.4. *Relation structure/propriétés des amines* 53
- 2.5. Conclusions et objectifs de la thèse 55

CHAPITRE 2 : Mise en place d'une méthodologie et analyse qualitative des données 57

1. Introduction de la problématique..... 57

2. Mise en place d'une méthodologie 59

- 2.1. Dérivée des isothermes 59
 - 2.1.1. *Retour sur un modèle thermodynamique simple* 59
 - 2.1.2. *Forme attendue de la dérivée des isothermes* 60
 - 2.1.3. *Calcul de la dérivée des isothermes des monoamines*..... 63
- 2.2. Notion de taux de charge normalisé..... 75
 - 2.2.1. *Observations expérimentales : "passage du régime chimique au régime physique" ou "saturation des sites d'absorption"*..... 76
 - 2.2.2. *Définition du taux de charge normalisé*..... 77
 - 2.2.3. *Validation du taux de charge α^* dans le cas des amines ne formant pas de carbamates*..... 78
 - 2.2.4. *Validation du taux de charge α^* dans le cas des amines formant des carbamates* 81
 - 2.2.5. *Conclusion sur la notion de taux de charge normalisé* 82

CHAPITRE 3 : Analyse qualitative des données par groupe d'amines..... 83

1. Amines telles que $N = k+q$	83
1.1. Amines $ C_k $ telles que $N = k$	83
1.2. Amines $ C_q $ telles que $N = q$ et $ C_kC_q $ telles que $N = k+q$	84
2. Amines telles que $N \neq k+q$	86
2.1. Amines avec un site $ C $ tel que $pKa < pK^1_{CO_2}$	86
2.1.1. Amines $ C_k $ avec un site $ C $ tel que $pKa < pK^1_{CO_2}$	86
2.1.2. Amines $ C_kC_q $ avec un site $ C $ tel que $pKa < pK^1_{CO_2}$	87
2.2. Amines avec un site $ C $ tel que $pKa < pK^1_{CO_2}$	88
2.2.1. Amines $ C_kC_q $ avec un site $ C $ tel que $pKa < pK^1_{CO_2}$	88
2.2.2. Amines $ C_q $ avec un site $ C $ tel que $pKa < pK^1_{CO_2}$	89
3. Conclusion de l'analyse qualitative : regroupement des molécules par famille	90
CHAPITRE 4 : Analyse quantitative des données.....	92
1. Modèle thermodynamique pour la famille A	92
1.1. Problématique	92
1.2. Hypothèses du modèle, forme analytique et procédure de modélisation	93
1.2.1. Hypothèses du modèle et forme analytique	93
1.2.2. Procédure de modélisation.....	95
1.3. Confrontation du modèle aux données expérimentales de solubilité du CO_2	96
1.3.1. Cas des amines $ C_k $	97
1.3.2. Cas des amines $ C_q $	106
1.3.3. Cas des amines Composites $ C_kC_q $ de la famille A	117
1.3.4. Conclusions	120
1.4. Confrontation de la spéciation du modèle de Sartori et Savage avec la spéciation expérimentale (RMN du ^{13}C) pour les amines formant des carbamates.....	121
1.4.1. Spéciation des monoamines	123
1.4.2. Spéciation des multiamines	128
1.5. Conclusions sur la modélisation de la famille A.....	142
2. Modèle thermodynamique pour la famille B.....	143
2.1. Problématique	143
2.2. Hypothèses du modèle, forme analytique et procédure de modélisation	143
2.2.1. Hypothèses du modèle et forme analytique	143
2.2.2. Procédure de modélisation.....	149
2.3. Confrontation du modèle aux données de solubilité du CO_2 expérimentales	150
2.3.1. Modélisation d'une amine composite $ C_kC_q $	150
2.3.2. Modélisation de l'ensemble des amines $ C_kC_q $	151
2.3.3. Modélisation de la dérivée des isothermes d'absorption à différentes températures.....	153
2.3.4. Conclusions	154
2.4. Confrontation de la spéciation du modèle de Sartori et Savage avec la spéciation expérimentale (RMN du ^{13}C) pour les amines formant des carbamates.....	155
2.4.1. Observation des spectres RMN du ^{13}C	155
2.4.2. Spéciation des amines $ C_kC_q $	156
2.5. Conclusions sur la modélisation de la famille B.....	161
3. Conclusions sur la modélisation des familles A et B.....	162
CHAPITRE 5 : Relations structures/propriétés	165

1. Monoamines	166
1.1. Influence de la fonctionnalisation d'un site azoté	166
1.2. Influence de la fonctionnalisation d'une amine C ₁ 	167
1.3. Variation de la longueur de la chaîne carbonée d'une amine C ₁ 	170
1.4. Encombrement stérique et influence de la nature du substituant en alpha d'une amine C ₁ 	171
1.5. Encombrement stérique du site azoté d'une monoamine C ₁ 	174
1.6. Évolution des groupements portés par un site azoté d'une amine C ₁ 	176
2. Multiamines	176
2.1. Augmentation du nombre de fonctions amine	177
2.2. Augmentation de la longueur de la chaîne carbonée entre azote d'une amine C ₂ 	178
2.3. Augmentation de la longueur de la chaîne carbonée entre deux sites azotés d'une amine C ₂ 	179
2.4. Encombrement d'une fonction C ₂ 	181
3. Synthèse sur l'étude structure/propriétés	184
4. Modélisation statistique des paramètres thermodynamiques des amines	185
4.1. Méthodologie	185
4.2. Résultats	186
4.3. Conclusions de la modélisation statistique	188
CHAPITRE 6 : Conclusions et Perspectives	189
BIBLIOGRAPHIE	193
ANNEXES	199
1. Expérimentation à Haut Débit.....	199
1.1. Protocole expérimental	199
1.2. Validation.....	201
2. Dosage acido-basique	202
2.1. Protocole expérimental	202
2.2. Validation.....	204
2.2.1. Dosage des amines.....	204
2.2.2. Dosage du CO ₂	206
3. Spéciation par RMN ¹³C	206
3.1. Protocole expérimental	207
3.2. Détermination du taux de charge des solutions.....	208
3.2.1. Concentration finale en amine d'une solution chargée en CO ₂	208
3.2.2. Détermination par volumétrie du CO ₂ absorbé.....	209
3.3. Préparation des échantillons pour la RMN du ¹³ C	211
3.4. Exploitation des données RMN	213
3.4.1. Acquisition des spectres RMN.....	213
3.4.2. Analyse qualitative.....	214
3.4.3. Quantification des espèces HCO ₃ ⁻ et CO ₃ ²⁻ : courbe de calibration	215
3.4.4. Quantification (ACOO ⁻) + (HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻)	216

4. Données des isothermes d'absorption des amines |C_k| à 40°C 30%

massique 220

4.1. Monoamines C ₁ 	220
4.2. Diamines C ₂ 	225
4.3. Triamines C ₃ 	227
4.4. Modélisation des isothermes d'absorption des amines C _k à 30% massique et 40°C	228
4.4.1. Monoamines C ₁ 	228
4.4.2. Diamines C ₂ 	230
4.4.3. Triamines C ₃ 	231

5. Données des isothermes d'absorption des amines |C_q| à 40°C et 30%

massique 233

5.1. Monoamines C ₁ 	233
5.2. Diamines C ₂ 	239
5.3. Modélisation des isothermes d'absorption des amines C _q à 30% massique et 40°C	243
5.3.1. Monoamines C ₁ 	243
5.3.2. Multiamines C _q 	250

6. Données des isothermes d'absorption des amines composites |C_kC_q| de la famille A à 30% massique et 40°C..... 253

6.1. Modélisation des isothermes d'absorption des amines composites C _k C _q de la famille A à 30% massique et 40°C	255
6.2. Modélisation de la dérivée des isothermes d'absorption des amines composites C _k C _q de la famille A à 30% massique et 40°C	256

7. Données des isothermes d'absorption des amines composites |C_kC_q| de la famille B à 30% massique et 40°C..... 257

7.1. Modélisation des isothermes d'absorption des amines composites C _k C _q de la famille B à 40°C et 30% massique.....	261
7.2.....	262
7.3. Modélisation de la dérivée des isothermes d'absorption des amines composites C _k C _q de la famille B à 40°C et 30% massique.....	264

8. Données thermodynamiques extraites par modélisation de la famille A..... 267

9. Données obtenues par RMN ¹³C 273

9.1. 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP) 30% massique à 30°C	273
9.2. N,N'-diméthyléthylènediamine 30% massique à 30°C	273
9.3. N-méthyléthylènediamine 30% massique à 30°C	274
9.4. 1,3-diaminopropane 30% massique à 30°C	275
9.5. 1,6-diaminohexane 30% massique à 30°C	275
9.6. N,N,N'-triméthyléthylènediamine 30% massique à 30°C	276
9.7. N,N-diméthyléthylènediamine 30% massique à 30°C	276
9.8. N,N,N',N'-tetraéthyl-diéthylènetriamine (TEDETA) 30% massique à 30°C	276
9.9. 2-(diisopropylamino)éthylamine (DIPEDA) 30% massique à 30°C	277

Contexte

L'effet de serre est un processus naturel qui intervient dans le bilan radiatif et thermique terrestre (Figure 1). Une partie des rayonnements émis par le soleil est absorbée par la Terre qui émet ensuite des rayonnements infrarouges qui sont en partie retenus par l'atmosphère suite à la présence de divers gaz, à savoir principalement la vapeur d'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O) et l'ozone (O_3). Ces gaz permettent de maintenir une température moyenne sur terre aux alentours de $15^\circ C$. Sans l'effet de serre, la température moyenne sur Terre serait d'environ $-18^\circ C$.

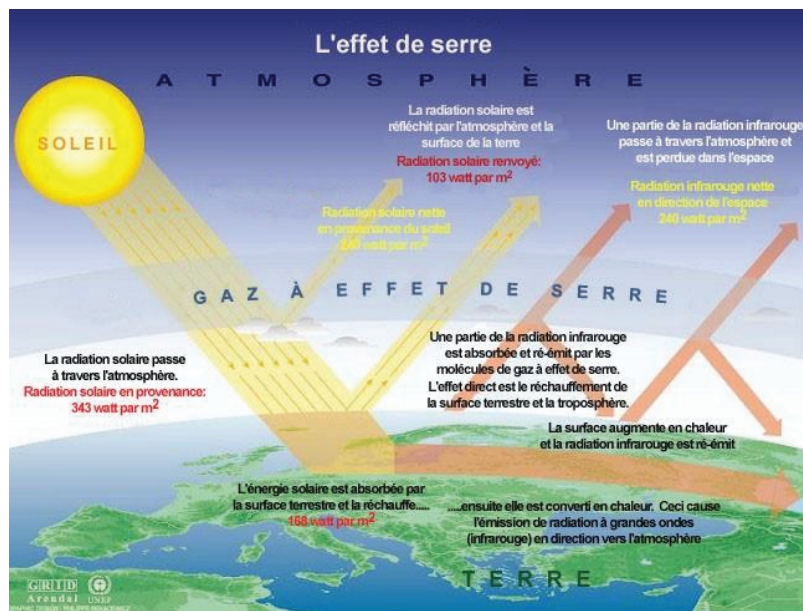


Figure 1: Bilan radiatif (Source : GIEC).

Ces dernières années, l'augmentation du niveau de la mer dû à la fonte des glaciers en Antarctique, le cyclone Katrina à la Nouvelle Orléans en 2005, la sécheresse dans la région du Sahel...ont montré l'existence de grands bouleversements climatiques. Les scientifiques s'accordent à dire que ces différentes catastrophes sont le résultat d'un réchauffement climatique à l'échelle planétaire. L'accroissement de la concentration des gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O ...) retient de plus en plus les rayonnements infrarouges et donc provoque une augmentation de la température. L'émission de gaz à effet de serre d'origine humaine favorise cette augmentation. Le CO_2 provient de la combustion des sources d'énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz). Le méthane et le protoxyde d'azote proviennent en partie des activités agricoles (de l'élevage pour le premier cité et des engrais pour le second).

Les conséquences du réchauffement climatique dû à l'activité humaine sont très préoccupantes. Les stratégies à mettre en place afin de diminuer l'émission des gaz à effet de serre sont des enjeux importants pour les prochaines décennies.

Selon le GIEC (Groupement d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat, 2001), le

CO₂ d'origine anthropique représente 61% de l'effet de serre. La Figure 2 montre l'origine des diverses sources émettrices de CO₂.

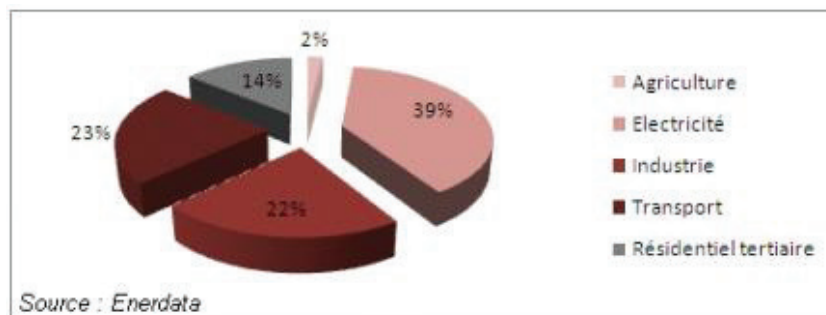


Figure 2: Répartition des émissions mondiales de CO₂ par secteur (source Enerdata).

Ce gaz émis dans l'atmosphère provient principalement de deux types de sources : les sources diffuses (transports, chauffage...) et les sources fixes (industries, raffineries, centrales électriques à charbon, ...). La Figure 2 montre que pratiquement 60% des émissions de CO₂ sont dues à la production d'électricité et à l'industrie. L'utilisation à grande échelle d'énergies fossiles (pétrole, gaz et charbon...) constitue la principale cause d'augmentation de l'effet de serre suite à l'émission massive de CO₂. A titre d'exemple, une centrale thermique au charbon de 630 MWe génère 420 tonnes de CO₂/h. Ce secteur représente à lui seul 45% des émissions de gaz à effet de serre (Fabrice Lecomte (2010)).

La prise de conscience de l'augmentation de l'effet de serre est une évidence. La communauté internationale a établi des règles de régulation des émissions de CO₂. Le protocole de Kyoto en est une bonne illustration. Entré en vigueur en 1995, il est une des premières résolutions mondiales incitant à la réduction des émissions de CO₂ via un système de quotas. Ce dernier vise à réduire de 5,2% les émissions de gaz à effet de serre sur la période 2008-2012 par rapport au niveau atteint en 1990.

La réduction des émissions de CO₂ peut notamment passer par une prise de conscience et un changement de comportement de l'Homme (utilisation de voitures électriques, isolation des maisons, utilisation de ampoules basse consommation...). Les technologies telles que l'énergie solaire, éolienne, l'exploitation de la biomasse et l'énergie nucléaire constituent également de bonnes alternatives pour émettre moins de dioxyde de carbone.

Les pays développés prennent conscience qu'il faut accroître l'utilisation des nouvelles énergies dites énergies renouvelables. Il n'en reste pas moins que leur développement ne permettra pas de répondre entièrement à l'augmentation significative de la demande en énergie prévue dans les prochaines années. Le recours aux énergies fossiles, notamment au charbon, est donc inévitable. Il est primordial de développer de nouvelles méthodes permettant de réduire les émissions de CO₂ des unités industrielles de production d'énergie existantes fonctionnant avec des combustibles fossiles.

Les technologies CCS (carbon capture and storage) consistent à capter le CO₂ contenu dans les fumées industrielles puis à le stocker en milieu géologique (Figure 3).

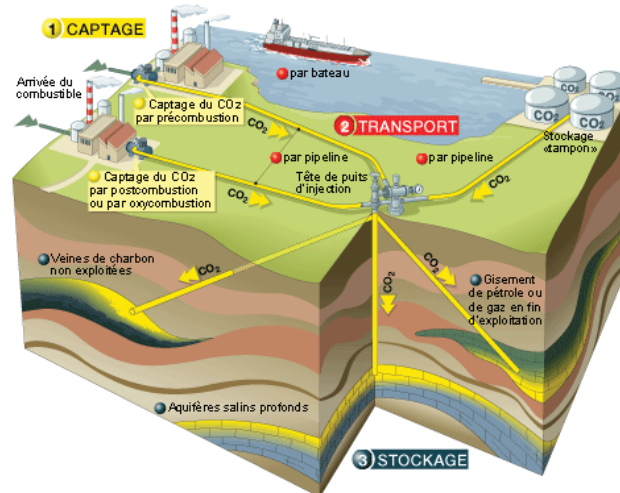


Figure 3: Schéma de principe du captage et stockage du CO₂

Différentes technologies sont alors mises en œuvre avec plus ou moins de maîtrise et de maturité. A ce jour, il existe trois grands procédés de captage du CO₂ (Figure 4) :

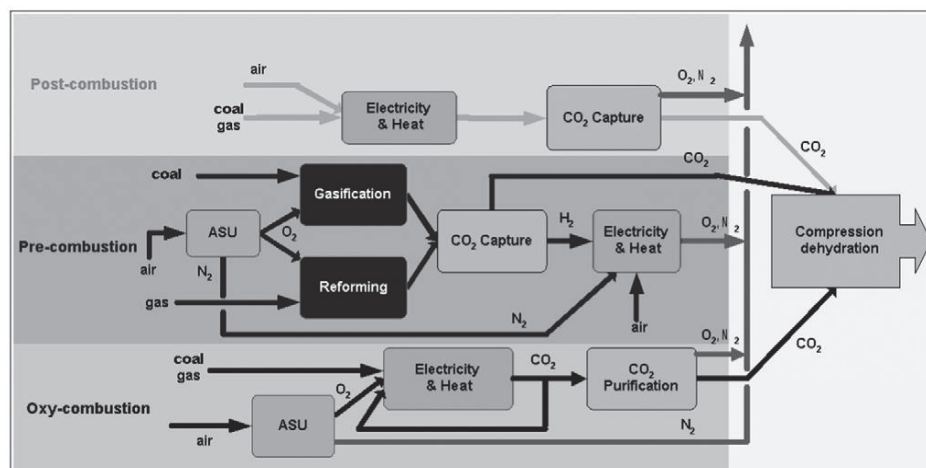


Figure 4: Les trois grands procédés de captage du CO₂

- Le captage en pré-combustion est un procédé qui permet de récupérer le CO₂ en amont de la chambre de combustion. Le combustible fossile est converti en gaz de synthèse (en monoxyde de carbone et en hydrogène) par une technique de vaporéformage en présence d'eau :



Ensuite un apport d'eau au système permet de convertir le CO en CO₂ :



Le CO₂ est extrait du mélange (CO₂ + H₂) à l'aide d'un solvant chimique ou physique. L'hydrogène

peut ainsi être utilisé comme source d'énergie et le CO₂ peut être récupéré.

- *Le captage en oxy-combustion* est un procédé qui consiste à réaliser la combustion avec de l'oxygène pur. Cet oxygène est obtenu par séparation entre l'O₂ et le N₂ de l'air. On obtient ainsi des fumées concentrées en CO₂ contenant également de la vapeur d'eau. La condensation de cette dernière permet de récupérer le CO₂ (90 à 95%).

- *Le captage en post-combustion* est un procédé de séparation du CO₂ fortement dilué dans des fumées émises à pression atmosphérique lors de la combustion en présence d'air. La fumée est traitée par un solvant ou un solide qui interagit sélectivement avec le CO₂. Le solvant ou le solide chargé en CO₂ est ensuite régénéré pour récupérer le CO₂.

C'est sur ce dernier procédé de captage du CO₂ que porte le présent travail. Différentes technologies permettant de séparer le CO₂ des effluents peuvent être mises en œuvre: l'absorption par solvants chimiques ou physiques, l'adsorption sur solides, la séparation membranaire ou la cryogénie. Parmi les solutions envisagées, le lavage aux amines des fumées de combustion a montré tout son intérêt. Cette technique de captage du CO₂ en post-combustion est à ce jour la technique la plus mature. Le lavage par des solutions d'amines est une méthode notamment utilisée dans le cadre du traitement du gaz naturel pour éliminer CO₂ et H₂S.

CHAPITRE 1 : État de l'art

Ce chapitre est dédié à une revue de l'état de l'art relatif à l'utilisation de solvants d'amines pour le captage du CO₂.

Dans une première partie (section 1), nous nous focalisons sur le procédé de captage du CO₂ en post-combustion et détaillons les deux principales étapes (absorption et régénération). Nous décrivons les avantages et les limites de l'utilisation des solutions d'amines, notamment la solution de monoéthanolamine 30% massique utilisée pour les essais pilotes.

Dans une deuxième partie (section 2), nous nous intéressons plus spécifiquement à un état de l'art portant sur la thermodynamique des systèmes amines-H₂O-CO₂. La thermodynamique est en effet un paramètre très important pour le captage du CO₂. Tout d'abord, nous décrivons les différentes classes d'amines existantes ainsi que leur réaction vis-à-vis du CO₂. Nous étudions également les différents facteurs qui impactent la réaction de captage du CO₂. Puis, nous dressons un état de l'art des différentes techniques de caractérisation thermodynamique d'un système amine-H₂O-CO₂. Enfin, nous détaillons les études qui ont été développées afin de déterminer des solutions d'amines performantes pour le captage du CO₂.

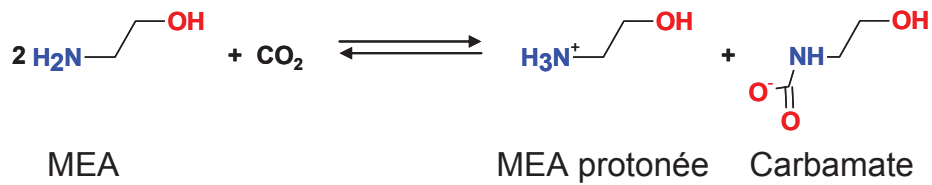
1. Problématique à l'échelle industrielle

Dans cette section, nous décrivons le procédé de captage du CO₂ par des solutions d'amines et notamment le procédé de référence utilisant comme solvant la Monoéthanolamine (MEA) à 30% massique.

1.1. Procédé de captage en post-combustion par une solution aqueuse de monoéthanolamine

Dans le cadre du projet européen Castor, la première démonstration industrielle du captage du CO₂ en post-combustion (centrale d'Elsam à Eisbjerg au Danemark) utilise une solution de Monoéthanolamine (MEA) à 30% massique (Fabrice Lecomte (2010)). L'utilisation de ce solvant chimique est due à sa capacité et sa sélectivité vis-à-vis du CO₂ malgré les faibles pressions de CO₂. En effet, si nous considérons par exemple les fumées d'une centrale thermique au charbon, le CO₂ en sortie se trouve à une faible pression (pression atmosphérique avec 10-15% en moyenne de CO₂) et une faible température (40°C).

Le CO₂ contenu dans les fumées est absorbé par la solution de monoéthanolamine selon la réaction suivante :



Il faut deux molécules de MEA pour une molécule de CO₂. Cette réaction donne la MEA protonée et l'espèce carbamate.

Le procédé de captage du CO₂ en post-combustion est un procédé cyclique comportant deux étapes (Figure 5) :

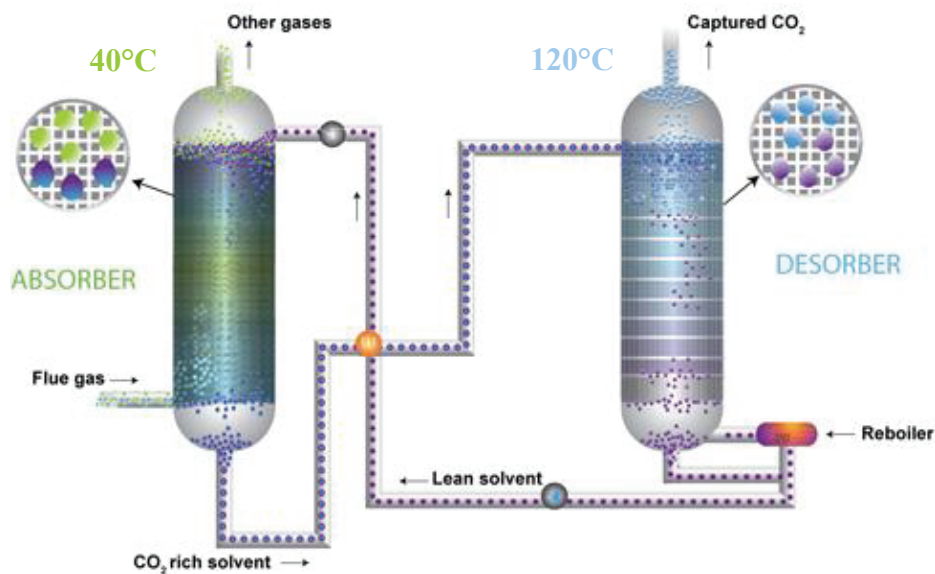


Figure 5: Schéma simplifié d'une unité de captage du CO₂.

1^{ère} étape - Le captage du CO₂ : les fumées de l'effluent et la solution d'amine sont introduits à contre-courant dans la colonne d'absorption. Les fumées sont introduites en pied de colonne de l'absorbeur et la solution d'amine en tête de la colonne. Tout au long de la colonne, la solution aqueuse d'amine réagit sélectivement avec le CO₂ par rapport aux autres gaz présents dans les fumées (N₂, O₂). En pied de colonne, on récupère la solution d'amine enrichie en CO₂. Les fumées appauvries en CO₂ sont rejetées dans l'atmosphère en tête d'absorbeur.

Avant de passer à l'étape de régénération, l'amine riche en CO₂ est préchauffée dans un échangeur pour atteindre une température proche de 100-110°C environ.

2^{ème} étape - La régénération du solvant : la solution d'amine riche en CO₂ passe dans un régénérateur (strippeur) dont la température de fonctionnement est d'environ 120°C. Elle est introduite en tête du régénérateur à contre-courant de vapeur d'eau produite en fond de colonne par le rebouilleur. Cette dernière permet de maintenir la température de fonctionnement du régénérateur et de concentrer le CO₂ en tête de colonne. En effet, la vapeur produite dans le rebouilleur fournit l'énergie nécessaire afin d'inverser la réaction amine-CO₂ dans le sens de la libération de CO₂. En sortie du régénérateur, l'excès de vapeur d'eau est condensé tandis que le CO₂ est récupéré, puis comprimé pour être stocké. La solution d'amine régénérée est quant à elle renvoyée en tête de l'absorbeur pour effectuer un nouveau cycle d'absorption.

1.2. Limites du procédé

La solution de Monoéthanolamine à 30% massique a été retenue pour les essais pilotes en fonction de plusieurs critères :

- Bonne solubilité dans l'eau / tension de vapeur faible
- Bonne cinétique de réaction amine-CO₂
- Bonne capacité cyclique d'absorption du CO₂ à faible pression partielle de CO₂
- Coût de production faible

Ce projet a montré le potentiel des solutions d'amines dédiées au captage du CO₂ et la faisabilité technologique. L'inconvénient de l'utilisation de la MEA 30% massique est que la régénération du solvant engendre une consommation d'énergie de **3,75 GJ/tonne de CO₂**. Ainsi, la régénération du solvant produit 0,6 tonnes de CO₂ supplémentaire par tonne de CO₂ capté. Il en résulte un coût de **40-60 euros** par tonne de CO₂ évité (Fabrice Lecomte (2010)).

Suite à cette première démonstration industrielle du captage en post-combustion par une solution d'amine, il devient évident qu'il est nécessaire de développer de nouvelles structures d'amines permettant de diminuer de manière significative l'énergie de régénération.

Le régénérateur d'une unité de captage peut être vu comme une colonne à distiller et l'énergie nécessaire pour la régénération produite par le rebouilleur est composée de trois contributions (Fabrice Lecomte (2010)):

- **L'enthalpie de réaction ΔH** correspond à l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons créées lors de l'étape de captage du CO₂. Par exemple, McCann *et al* (2008), McCann *et al* (2011) ont montré notamment que la différence d'enthalpie de réaction entre la MEA et la MDEA est causée par la présence des carbamates MEACOO⁻. Leur formation engendre une réaction exothermique qui contribue à augmenter ΔH .

- **L'énergie de chaleur sensible** correspond à l'énergie nécessaire pour vaincre la différence de température ΔT entre le fond et le haut du régénérateur. Cette énergie dépend du débit de solvant qui circule dans le régénérateur et de la capacité calorifique de la solution aqueuse d'amine à régénérer:

$$CS = D_s \cdot C_p \cdot \Delta T$$

CS (kJ/h) : énergie de chaleur sensible

Ds (kg/h) : débit du solvant

Cp : capacité calorifique $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

ΔT (K) : différence de température entre le haut et le fond de la colonne de régénération. On a sensiblement : $\Delta T \approx 10\text{K}$ pour un échangeur tubulaire.

- **L'énergie de stripping** correspond à l'énergie nécessaire pour produire la vapeur d'eau et diminuer la pression partielle de CO_2 permettant le déplacement de l'équilibre vers la libération du CO_2 . Une partie de la vapeur produite par le rebouilleur va se condenser pour apporter l'enthalpie de réaction et la chaleur sensible. La vapeur produite en excès est quand à elle utilisée pour l'énergie de stripping. Du bas vers le haut de la colonne, la vapeur va s'appauvrir en solvant et s'enrichir en CO_2 . La vapeur d'eau entraîne le CO_2 vers le haut de la colonne de régénération où elle est condensée afin de récupérer le CO_2 pur.

Des recherches ont été réalisées afin d'identifier des molécules ayant une énergie de régénération plus faible que celle de l'amine de référence (MEA). Au sein d'IFP Energies nouvelles, Porcheron *et al* (2011a) ont étudié des monoamines en utilisant une expérimentation à haut débit (E.H.D.). Ils ont déterminé un grand nombre d'isothermes d'absorption du CO_2 de monoamines primaires, secondaires et tertiaires (30 monoamines). Les auteurs mettent en évidence une énergie de régénération minimale de $E_{\text{reg}} = 3,0 \text{ GJ/t}_{\text{CO}_2}$ pour les monoamines. Comparativement à la MEA qui possède une énergie de régénération de $E_{\text{regMEA}} = 3,75 \text{ GJ/t}_{\text{CO}_2}$, nous voyons qu'il est donc possible de diminuer l'énergie de régénération.

De même, Goto *et al* (2009) et Goto *et al* (2011) ont montré l'existence d'amines ayant une énergie de régénération plus faible que celle de la MEA. Une fois le procédé optimisé, les auteurs ont montré qu'une solution d'amine avait une énergie de régénération de $2,5 \text{ GJ/t}_{\text{CO}_2}$.

Une étude réalisée au sein d'IFP Energies nouvelles a porté sur des solutions d'amines démixantes (Aleixo *et al* (2011) et Raynal *et al* (2011)). Ces amines ont la particularité de former deux phases liquides non miscibles par élévation du taux de charge ou par élévation de la température : une phase riche en CO_2 et l'autre pauvre en CO_2 . L'unité de captage diffère de celle traditionnellement utilisée dans le cas de la MEA. Un décanteur est en effet placé entre la colonne d'absorption et la colonne de

régénération afin d'envoyer la phase riche en CO₂ dans le régénérateur et la phase régénérée et la phase pauvre en CO₂ directement dans l'absorbeur. Cette particularité permet de réduire l'énergie de régénération du solvant en réduisant le terme chaleur sensible. Leurs travaux ont permis de trouver une amine démixante "DMX1" ayant une énergie de régénération comprise entre 2,1 et 2,3 GJ/tCO₂.

Nous venons de voir que le procédé de captage du CO₂ en post-combustion nécessite la mise en œuvre de nouveaux solvants afin de diminuer l'énergie de régénération. Néanmoins, avant de pouvoir déterminer les structures potentiellement intéressantes énergétiquement, une compréhension thermodynamique des phénomènes physico-chimique mis en jeu doit être apportée. Plusieurs facteurs comme la concentration en amine ou la température peuvent avoir une influence sur les réactions du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amines. En plus de ces facteurs, la nature des amines peut également avoir une influence sur la réaction.

Dans les prochaines sections de l'état de l'art, le but est de répertorier les différents travaux qui ont été réalisés afin de décrire un système amine-CO₂-H₂O dans le but d'orienter notre étude.

Nous allons donc dans la suite de l'état de l'art montrer les différentes classes d'amines ainsi que les réactions de captage du CO₂ associées. Ensuite, nous montrons de quelle manière nous pouvons évaluer les performances thermodynamiques d'un système amine-H₂O-CO₂. Nous montrons l'influence des différents paramètres (température concentration, classe de l'amine) sur la capacité d'absorption du CO₂. Nous détaillons également les différentes techniques de caractérisation d'une solution aqueuse d'amine.

2. Captage du CO₂ par des solutions aqueuses d'amines

L'évaluation de différentes structures moléculaires se fait à l'échelle du laboratoire par la mesure de données de solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amines. Ce premier critère permet de mettre rapidement en évidence la capacité d'absorption d'une amine vis-à-vis du CO₂.

Dans le cadre de la thèse, nous focalisons notre étude uniquement sur l'aspect thermodynamique de la réaction amine-CO₂. Néanmoins, il est évident que d'autres propriétés physico-chimiques sont critiques vis à vis de la performance d'une amine, notamment la cinétique d'absorption du CO₂ par l'amine (Caplow (1968), Danckwerts (1979), Vaidya *et* Kenig (2007), Versteeg *et* van Swaaij (1988)) ainsi que sa résistance à la dégradation au cours du temps (Lepaumier *et al* (2009a), Lepaumier *et al* (2009b), Lepaumier *et al* (2010)).

La diversité de structures montre qu'il est nécessaire de comprendre la réaction amine-CO₂. Tout d'abord, nous décrivons les réactions mises en jeu lors du captage du CO₂ selon le type d'amine. Les paramètres thermodynamiques régissant la réactivité amine-CO₂ sont également mis en avant.

2.1. Réactivité Amines-CO₂

Nous décrivons dans un premier temps les différentes classes d'amines existantes (section 2.1.1). Puis dans un deuxième temps, la réaction de captage du CO₂ dans le cas d'amines ne formant pas de carbamates (section 2.1.2) et dans le cas d'amines formant des carbamates (section 2.1.3).

2.1.1. Les amines

Les amines sont classées en trois catégories suivant le degré de substitution de l'azote : primaire, secondaire et tertiaire (Figure 6).

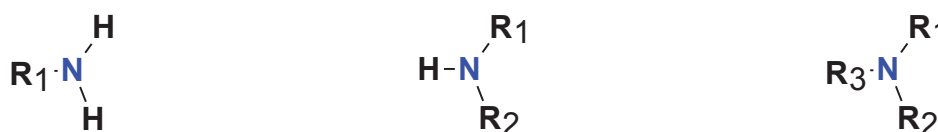


Figure 6 : Amines primaires (R_1NH_2), amines secondaires (R_1R_2NH) et amines tertiaires ($R_1R_2R_3N$).

Selon la structure de la molécule, le degré de substitution ou l'encombrement stérique de l'atome d'azote, les réactions amine-CO₂ sont différentes. Leur site azoté basique leur confère une bonne réactivité avec les gaz acides. Les principaux solvants qui ont fait l'objet d'études sont les alcanolamines telles que la Monoéthanolamine, la Diéthanolamine ou la N-méthyl-diéthanolamine ((Figure 7). Leur fonction alcool leur assure une miscibilité totale dans l'eau et abaisse également leur tension de vapeur.

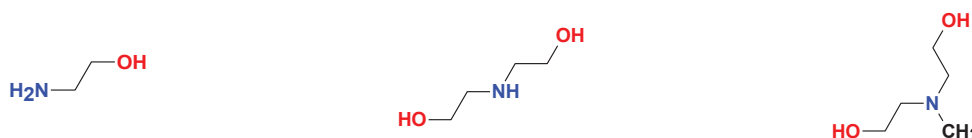


Figure 7 : Monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA) et N-methyldiethanolamine (MDEA)

Dans la suite de ce document nous décrivons les différentes réactions possibles et les espèces formées entre le CO₂ et les solutions aqueuses d'amine.

2.1.2. Amines tertiaires

Le CO₂ se dissout dans la solution aqueuse d'amine suivant :



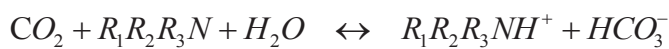
Réaction 3

L'expression de la loi de Henry pour cette réaction est :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot [CO_2]_{aq}$$

Relation 1

P_{CO_2} représente la pression partielle de CO_2 , H_{CO_2} est la constante de Henry du CO_2 et $[CO_2]_{aq}$ représente la concentration de CO_2 . Lors de la solubilisation du CO_2 dans une solution aqueuse d'amine ne formant pas de carbamates, une réaction acido-basique s'effectue entre ces deux espèces. Le CO_2 réagit avec l'amine selon la réaction :



Réaction 4

La réaction entre le CO_2 et la solution aqueuse d'amine forme l'amine protonée et l'ion hydrogénocarbonate. Cette réaction est réversible. La réaction directe de captage du CO_2 est exothermique.

L'ion hydrogénocarbonate peut encore réagir avec l'amine libre et former l'espèce carbonate :



Réaction 5

Le captage du CO_2 par la solution d'amine forme l'amine protonée, l'hydrogénocarbonate et le carbonate.

S'agissant d'une réaction acido-basique, la réaction de l'amine avec le CO_2 est dépendante de la constante d'acidité de l'amine K_a :

$$K_a = \frac{[R_1R_2R_3N][H_3O^+]}{[R_1R_2R_3NH^+]}$$

Relation 2

Nous utiliserons aussi pK_a défini par :

$$pK_a = -\log K_a$$

Relation 3

Le pK_a dépend de la structure moléculaire de l'amine et de la température.

2.1.3. Amines primaires / secondaires

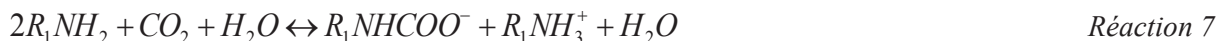
De manière similaire aux amines tertiaires ne formant pas de carbamates, le CO_2 se dissout dans la solution aqueuse d'amine suivant :



Réaction 6

Comme indiqué précédemment, cette dissolution obéit à la loi de Henry.

Dans le cas des amines primaires ou secondaires, la réactivité vis-à-vis du CO_2 est différente. La réaction globale entre les amines primaires ou secondaires et le CO_2 est ainsi :



Réaction 7

Cette réaction forme le carbamate et l'amine protonée. Nous notons que deux molécules d'amine sont nécessaires pour former le carbamate. Le carbamate peut être ensuite hydrolysé et former l'ion bicarbonate par la réaction suivante :



Réaction 8

En plus du caractère acido-basique représenté par le pKa comme pour les amines ne formant pas de carbamates, on définit également la constante de formation des carbamates (Kc) comme étant :

$$Kc = \frac{[R_1NHCOO^-]}{[R_1NH_2][HCO_3^-]}$$

Relation 4

La constante de formation des carbamates est dépendante de la structure de la molécule et de la température.

Parmi les amines primaires, il existe des amines ayant la particularité de contenir un site azoté stériquement encombrée telles que la 2-amino-2-méthyl-1-propanol – AMP (Chakraborty *et al* (1986), Tontiwachwuthikul *et al* (1991)) ou la 2-amino-2 méthyl-1,3-propanediol – AMPD (Baek *et* Yoon (1998) et Baek *et al* (2000)) (Figure 8).



Figure 8: 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP) (a) et la 2-amino-2 méthyl-1,3-propanediol (b).

L'encombrement du site azoté provoque une instabilité des carbamates. Pour illustrer ce propos, nous pouvons citer Sartori *et* Savage (1983) qui ont répertorié les constantes de formation des carbamates de trois amines : Kc (MEA) (12,5 à 40°C) > Kc (DEA) (2,0 à 40°C) > Kc (AMP) (~ 0,1 à 40°C). Nous voyons que l'AMP possède une constante de formation des carbamates très faible suite à l'encombrement stérique de la fonction azotée. Il existe donc des amines primaires ou secondaires qui d'un point de vue thermodynamique ont le même comportement que des amines tertiaires.

Nous venons de voir les différentes réactions mises en jeu et espèces formées lors du captage du

CO₂ par des solutions aqueuses de monoamines. Il existe également ce que nous appelons les "multiamines". Ces dernières sont des amines contenant plus d'un site azoté au sein de la structure moléculaire. Le captage du CO₂ par les solutions de "multiamines" est globalement le même que celui des monoamines.

2.2. Outils expérimentaux utilisés pour décrire les systèmes amine-H₂O-CO₂

Pour déterminer la capacité d'absorption d'une amine, la solubilité du CO₂ dans la solution est couramment représentée dans la littérature sous la forme d'un isotherme d'absorption. Nous avons vu que les amines sont caractérisées par une constante d'acidité pK_a et une constante de formation des carbamates pK_c. La réaction amine-CO₂ est influencée par la constante d'acidité dans le cas des amines ne formant pas de carbamates et par les constantes d'acidité et de formation des carbamates dans le cas des amines formant des carbamates. Nous allons voir quel impact ont ces constantes sur la forme des isothermes d'absorption et donc la capacité d'absorption d'une amine. Nous allons également voir dans cette section, l'impact des paramètres que sont la concentration en amine et la température. Puis, nous mentionnons les données thermodynamiques que nous pouvons extraire des isothermes d'absorption afin de caractériser un système amine-H₂O-CO₂. Ceci fait l'objet de la section 2.2.1.

Ensuite, nous allons dans les sections 2.2.2 et 2.2.3 décrire les différentes techniques utilisés pour déterminer les constantes thermodynamiques et/ou analyser les échantillons.

2.2.1. Mesures de solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amines

Dans cette section, nous décrivons les techniques de mesure pour obtenir un isotherme d'absorption (section 2.2.1.1 et 2.2.1.2) et nous montrons l'impact de la classe de l'amine (section 2.2.1.3) et de sa concentration (section 2.2.1.4) ainsi que l'influence de la température (section 2.2.1.5). Nous détaillons ensuite les données thermodynamiques que nous pouvons extraire des isothermes d'absorption (section 2.2.1.6).

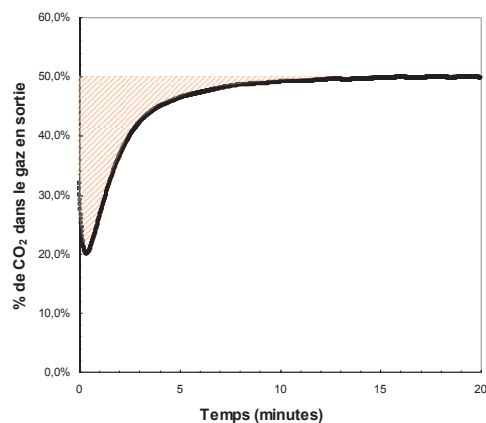
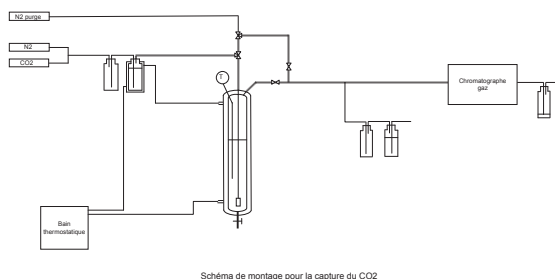
2.2.1.1. Principe des mesures de la solubilité du CO₂

Deux types de réacteurs peuvent être utilisés pour déterminer la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse d'amine :

- Les réacteurs ouverts coté gaz
- Les réacteurs fermés coté gaz

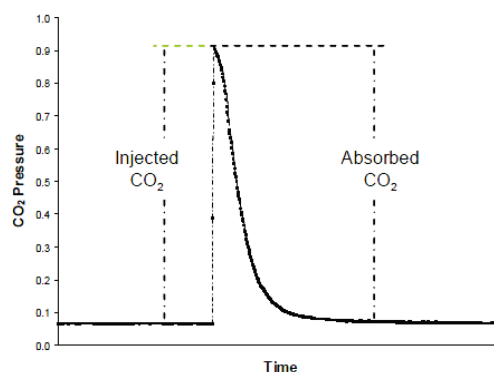
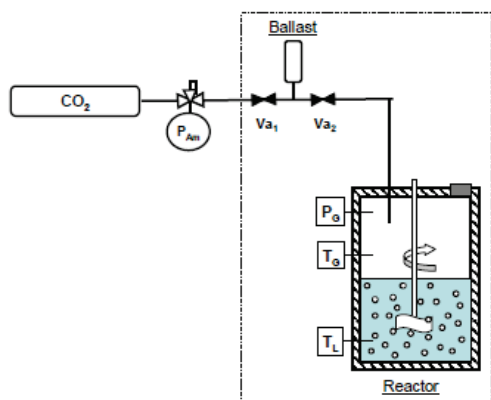
Dans le cas d'un réacteur ouvert, un flux gazeux (CO_2/N_2 ou CO_2 seul) circule dans le réacteur dans lequel se trouve une quantité donnée d'une solution d'amine de concentration connue (Figure 9 (a)). La pression partielle de CO_2 est fixée à la valeur désirée. L'évolution de la pression partielle de CO_2 en sortie du réacteur est mesurée en fonction du temps. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque la concentration de CO_2 en entrée est égale à la concentration de CO_2 en sortie de réacteur. Il est possible de déterminer la quantité de CO_2 qui a été absorbée par la solution aqueuse d'amine (Figure 9 (b)). Différentes méthodes d'analyse pour la détermination du taux de charge existent (par exemple la chromatographie gazeuse - Singh *et al* (2007)). Les tests peuvent être effectués à température relativement élevée et par conséquent la solution d'amine peut être évaporée, notamment dans le cas d'amines très volatiles. Ce type de réacteur permet d'obtenir un seul point d'équilibre correspondant à une pression partielle en CO_2 par expérimentation.

Dans le cas des réacteurs fermés (Figure 9 (c)), une quantité donnée d'une solution d'amine de concentration connue est introduite. Le CO_2 est introduit dans un réacteur par injection d'une quantité connue où il est mis en contact avec le solvant. Des injections successives de CO_2 sont réalisées jusqu'à obtention de la pression d'équilibre souhaitée (Figure 9 (d)). L'équilibre est atteint lorsque la pression n'évolue plus au cours du temps. Pour chaque palier de pression d'équilibre, le nombre de moles de gaz absorbé par la solution d'amine est déterminé par bilan matière. L'avantage de ces réacteurs est qu'il est possible de déterminer plusieurs points d'équilibre lors d'une même expérience. Ces réacteurs sont très efficaces pour obtenir en une seule manipulation l'évolution de la quantité de CO_2 absorbée en fonction de la pression partielle de CO_2 .



(a)

(b)



(c)

(d)

Figure 9: Schéma d'un réacteur ouvert (a) et une courbe de percage représentant la mesure de la quantité de CO₂ absorbée en fonction du temps (b). Schéma d'un réacteur fermé (c) et mesure de la pression partielle de CO₂ en fonction du temps (d).

2.2.1.2. Mesure d'un isotherme d'absorption

La solubilité du CO₂ dans une solution d'amine est une propriété thermodynamique habituellement représentée par les isothermes d'absorption. Ces données sont essentielles car elles permettent de déterminer les performances de captage du CO₂ d'une amine.

Un isotherme est représenté par la pression partielle en CO₂ (P_{CO₂}) en fonction du taux de charge, noté α , de la solution d'amine. Ce dernier est défini par le nombre de moles de CO₂ absorbé sur le nombre de moles d'amine. D'après les réactions de captage du CO₂ par des solutions aqueuses d'amines (section 2.1), les espèces pouvant être présentes en solution sont : l'amine libre A, l'amine protonée AH⁺, le carbamate ACOO⁻, le CO₂ moléculaire, l'ion hydrogénocarbonate HCO₃⁻, l'ion

carbonate CO_3^{2-} . Le taux de charge d'une solution aqueuse d'amine est donc donné par :

$$\alpha = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{Amine}}} = \frac{n_{\text{HCO}_3^-} + n_{\text{CO}_3^{2-}} + n_{\text{ACOO}^-} + n_{\text{CO}_2}^{\text{moléculaire}}}{n_{\text{A}} + n_{\text{AH}^+} + n_{\text{ACOO}^-}} \quad \text{Relation 5}$$

Un isotherme d'absorption représente la solubilité du CO_2 dans une solution aqueuse d'amine à température constante et pour une concentration donnée en amine. Elle permet de caractériser la capacité d'absorption du CO_2 dans le solvant (Figure 10).

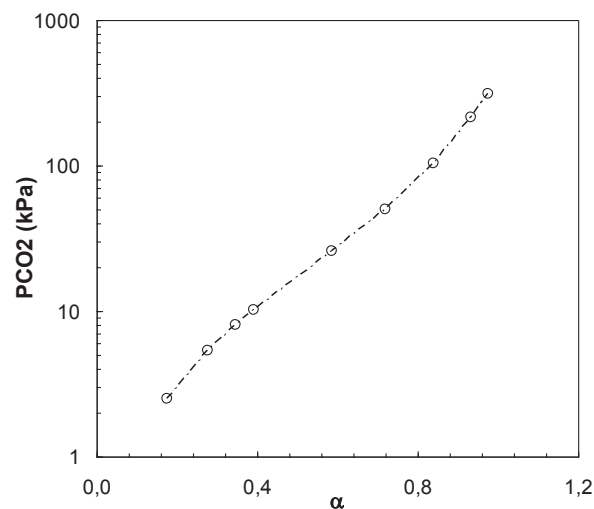


Figure 10 : Représentation d'un isotherme d'absorption du CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = f(\alpha)$) de la MDEA obtenue à 40°C et 2M par Benamor et Aroua (2005).

Divers auteurs ont déterminé la solubilité du CO_2 dans une solution aqueuse d'amine avec l'utilisation d'un réacteur ouvert ou fermé sous pression de CO_2 à une température fixée. Shen *et Li* (1992), Seo *et Hong* (1996), Benamor *et Aroua* (2005), Ma'mun *et al* (2005a), Ma'mun *et al* (2005b) et Singh *et al* (2011) ont utilisé des méthodes de "screening" afin de déterminer les isothermes d'absorption des amines.

La forme des isothermes d'absorption dépend de plusieurs facteurs: classe de l'amine, structure moléculaire, concentration en amine, température ...

2.2.1.3. Effet du degré de substitution de l'amine

De par leur structure, les amines primaires/secondaires et tertiaires ont des réactions différentes avec le CO_2 . Ceci entraîne des isothermes d'absorption différentes. Nous représentons sur la Figure 11 les isothermes d'absorption de la monoéthanolamine, de la diéthanolamine et de la N-

méthyl-diéthanolamine obtenues à 30%massique et 40°C dans la littérature.

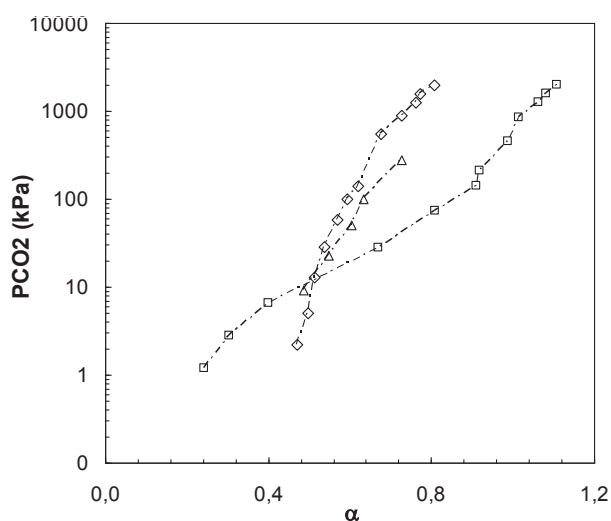


Figure 11 : Isothermes de la Monoéthanolamine (◇), de la N-Méthyl-diéthanolamine (□) à 30% massique et 40°C (Shen et Li (1992)) et de la Diéthanolamine (Δ) à 30% massique et 40°C Seo et Hong (1996).

Les résultats de la littérature montrent que la forme des isothermes diffère selon la classe de l'amine. Nous observons que les isothermes se croisent car leur pente est différente. Nous avons vu dans le cas des amines primaires ou secondaires (MEA et DEA), que le captage du CO₂ par ces solutions d'amines est impacté par les constantes pKa et pKc. Alors que dans le cas des amines tertiaire (MDEA), le captage du CO₂ est impacté uniquement par la constante pKa. La nature des espèces chimiques en solution ont donc un effet sur la forme des isothermes d'absorption.

Nous observons que pour des taux de charge $\alpha < 0,5$, la pression partielle appliquée dans le cas de la MDEA pour obtenir le même taux de charge que la MEA ou la DEA est plus importante. Au delà de $\alpha \approx 0,50$, le phénomène inverse est observé: la pression partielle appliquée à la MEA et la DEA devient plus forte que celle appliquée à la MDEA pour obtenir le même taux de charge. Ces résultats montrent que pour un domaine de pression partielle de CO₂ supérieur à 10kPa, la MDEA possède une capacité d'absorption plus élevée que la MEA et la DEA.

Pour rappel, dans la section 1.2, nous avons vu que l'énergie de stripping correspond à l'énergie nécessaire pour vaporiser un excès de vapeur d'eau afin de diminuer la pression partielle de CO₂ et déplacer l'équilibre réactionnel dans le sens de libération du CO₂. Cette énergie de stripping est différente selon la forme des isothermes. Pour un même excès de vapeur d'eau, plus l'isotherme est plat, plus la variation du taux de charge est grande.

2.2.1.4. Effet de la concentration en amine

La concentration en amine d'une solution est également un facteur influençant les isothermes d'absorption. Pour illustrer le comportement d'une amine tertiaire, nous représentons les isothermes d'absorption de la N-Méthyl-diéthanolamine 2M et 4M à 40°C (Figure 12).

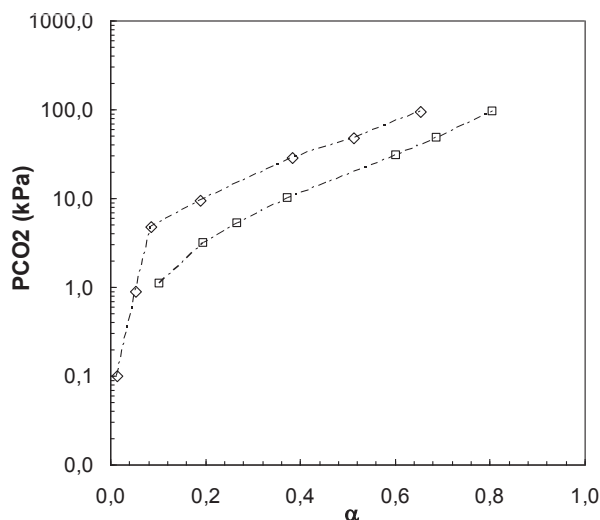


Figure 12 : Isothermes de la MDEA à 2M (\square) et 4M (\diamond) à 40°C (Benamor et Aroua (2005)).

Nous observons, pour une pression partielle en CO_2 donnée, que plus la concentration en MDEA est élevée, plus le taux de charge est faible. Dans le cas d'une amine tertiaire, augmenter la concentration en amine de la solution ne permet pas pour autant d'avoir une meilleure solubilité du CO_2 . Dans la section 2.1.2, le captage du CO_2 par une solution aqueuse d'amine tertiaire nécessite la présence d'eau pour former les ions HCO_3^- . Plus la quantité d'eau en solution diminue, plus la formation d'hydrogénocarbonates diminue et donc la capacité d'absorption du CO_2 par la solution aqueuse d'amine diminue.

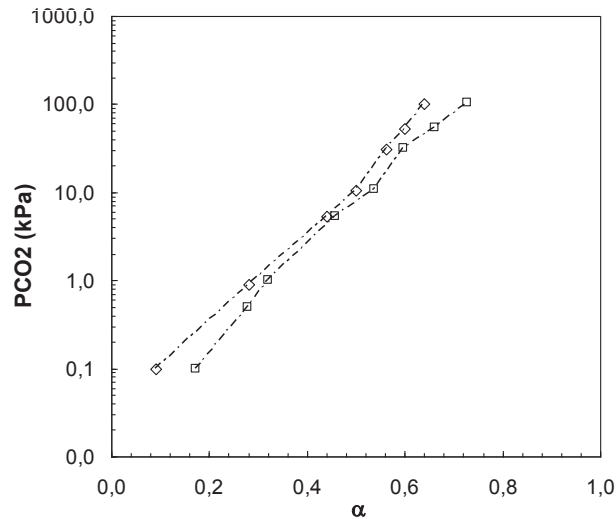


Figure 13 : Isothermes de la DEA (□) à 2M et (◇) 4M à 40°C (Benamor et Aroua (2005)).

Contrairement au cas de la MDEA, une augmentation de la concentration en DEA en solution n'a pas de fort impact sur la forme des isothermes dans le domaine de pressions considéré (Figure 13). Dans la section 2.1.3, le captage du CO₂ par une solution aqueuse d'amine primaire ou secondaire ne nécessite pas la présence d'eau pour former les carbamates. Par conséquent, la réaction de formation des carbamates peut toujours avoir lieu.

2.2.1.5. Effet de la température

La connaissance de la réactivité du CO₂ dans une solution d'amine en fonction de la température est un paramètre important pour le procédé de captage du CO₂. En effet, le solvant est aux alentours de 40°C dans la colonne d'absorption et à environ 120°C au niveau de la colonne de régénération. Nous représentons Figure 14 les isothermes de la MDEA 2M à 30°C, 40°C et 50°C issus des travaux de Benamor et Aroua (2005).

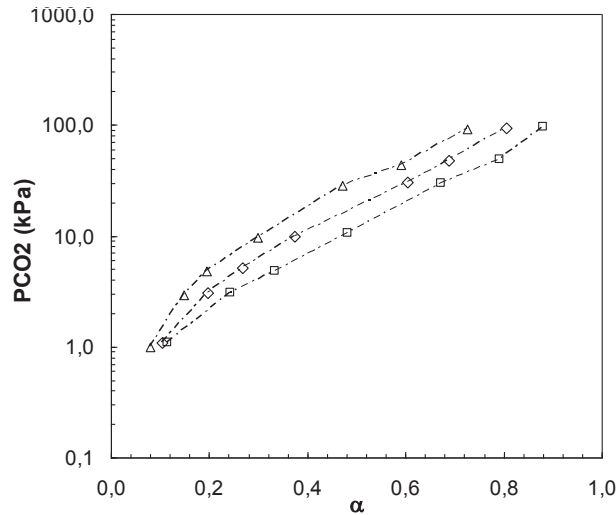


Figure 14 : Isothermes de la MDEA 2M à 30 (□), 40 (◇) et 50 °C (△)(Benamor et Aroua (2005)).

L'isotherme de la MDEA à 50°C montre une capacité d'absorption plus faible que celle à 40°C qui possède à son tour une capacité d'absorption plus faible qu'à 30°C. Ce résultat est très intéressant du point de vue industriel puisque la solution d'amine doit avoir une forte capacité d'absorption à 40°C et faible à 120°C (ce qui favorise la libération du CO₂ dans le régénérateur). Ce résultat est tout à fait cohérent avec les observations faites dans la section 2.1.2 où nous avons vu que la réaction de captage du CO₂ par une solution d'amine est exothermique. Ainsi, une augmentation de la température déplace le système amine-H₂O-CO₂ dans le sens de libération du CO₂. Le même constat est observé dans le cas de la DEA (Figure 15).

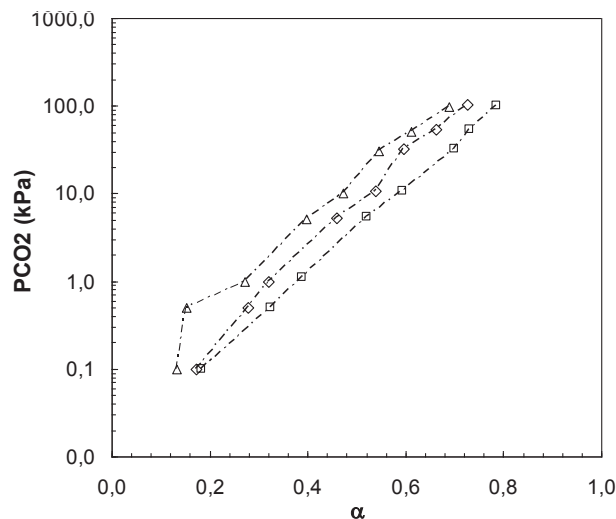


Figure 15 : Isothermes de la DEA 2M à 30 (□), 40 (◇) et 50 °C (△) (Benamor et Aroua (2005)).

2.2.1.6. Données thermodynamiques extraites des isothermes d'absorption

Dans les unités de captage en post-combustion, on souhaite à minima que 90% du CO₂ soit capté en sortie d'absorbeur. Une des propriétés thermodynamiques que nous voulons obtenir des isothermes d'absorption est la capacité cyclique. La capacité cyclique $\Delta\alpha_{\min}$ se définit comme étant la différence entre le taux de charge à l'équilibre à 40°C en fond d'absorbeur (α_{Rich}) pour une pression partielle en CO₂ de 10 kPa (pression du CO₂ dans les fumées des centrales à charbon par exemple) et le taux de charge en tête d'absorbeur (α_{Lean}) pour une pression partielle en CO₂ de 1 kPa :

$$\Delta\alpha_{\min} = \alpha_{\text{Rich}}(P_{\text{CO}_2} = 10 \text{ kPa}; 40^\circ\text{C}) - \alpha_{\text{Lean}}(P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ kPa}; 40^\circ\text{C}) \quad \text{Relation 6}$$

Cependant, il est difficile d'accéder expérimentalement au taux de charge à la pression partielle en CO₂ de 1 kPa. Il faut donc recourir à une modélisation des isothermes afin de pouvoir extrapoler les isothermes d'absorption aux faibles pressions partielles de CO₂ ce qui sera l'objet de la section 2.3. Dans la réalité après des optimisations en procédés, $0 \geq \Delta\alpha \geq \Delta\alpha_{\min}$. Pour simuler un procédé, on a donc besoin des valeurs de taux de charge à l'équilibre pour les pressions inférieures à 1kPa. D'où l'intérêt d'avoir un isotherme et de le modéliser.

Pour déterminer l'enthalpie de réaction entre le CO₂ et la solution d'amine, des mesures calorimétriques peuvent être utilisées. Cependant, une alternative consiste à utiliser les données de solubilité du CO₂ dans la solution à différente température (Arcis *et al* (2007)) :

$$\frac{d \ln(P_{\text{CO}_2})}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{diff}}(T, \alpha)}{RT^2} \quad \text{Relation 7}$$

Cette enthalpie différentielle est ensuite intégrée pour obtenir l'enthalpie de réaction ΔH :

$$\Delta H(\alpha, T) = \frac{1}{\alpha} \int_0^{\alpha'} \Delta H_{\text{diff}}(\alpha') d\alpha' \quad \text{Relation 8}$$

Cette enthalpie caractérise l'énergie qui est libérée pour passer d'une solution non chargée ($\alpha = 0$) à une solution ayant un taux de charge α' , et qu'il faudra vaincre dans le régénérateur pour libérer le CO₂.

2.2.1.7. Conclusion

Nous venons de voir que l'évaluation de la capacité d'absorption d'une amine se fait par la mesure de données de solubilité du CO₂ via des isothermes d'absorption. Ces dernières sont intéressantes car elles permettent d'obtenir des informations globales sur un système amine-H₂O-CO₂. De plus, à partir des isothermes, nous pouvons déterminer l'enthalpie de la réaction amine-CO₂, donc il n'est pas

nécessaire de faire des mesures calorimétriques pour obtenir cette propriété thermodynamique.

Nous avons également mis en évidence que deux facteurs (concentration en amine et température) ainsi que deux constantes thermodynamiques (pKa et pKc) impactent la forme des isothermes d'absorption et donc la capacité d'absorption. Ces deux constantes thermodynamiques peuvent être obtenues par d'autres techniques expérimentales.

Dans un premier temps, nous décrivons le dosage acido-basique permettant de déterminer la constante d'acidité d'une amine (section 2.2.2).

Dans un deuxième temps, nous décrivons la technique de RMN du ^{13}C quantitative permettant de déterminer les espèces CO_2 présentes dans la phase liquide des systèmes amine- H_2O - CO_2 et de déterminer la constante de stabilité des carbamates (section 2.2.3).

2.2.2. Mesure de la constante d'acidité des amines par dosage acido-basique

Nous avons vu dans les sections 2.1.2 et 2.1.3 que la constante d'acidité pKa est dépendante de la structure de l'amine aussi bien pour les amines formant des carbamates que pour les amines ne formant pas de carbamates. La détermination du pKa est très intéressante afin de corréliser les isothermes d'absorption avec cette constante. Cette dernière est couramment déterminée grâce à un dosage acido-basique.

2.2.2.1. Principe du dosage acido-basique

Lors de la neutralisation d'une base par un acide, l'évolution de la concentration des ions H^+ en fonction du volume d'acide ajouté est suivie par une sonde pHmétrique. Nous représentons cette évolution en traçant le graphique $\text{pH}=\text{f}(\text{V}_{\text{acide}})$, où V_{acide} correspond au volume d'acide versé. Lors de la neutralisation, nous observons une forte variation de la concentration des ions H^+ avec une faible variation du volume V_{acide} . Cette évolution permet de mettre en évidence le point équivalent où la quantité d'acide ajouté a réagi dans les proportions stœchiométriques avec la base. En ce point équivalent, nous vérifions que $n_{\text{acide}}=n_{\text{base}}$ où n_{acide} correspond au nombre de moles d'acide (correspond au volume au point d'équivalence) et n_{base} correspond au nombre de moles de la base présentes initialement en solution.

2.2.2.2. Dosage acido-basique d'une solution aqueuse d'amine

Dans cette sous-section, nous étudions le cas simple des amines ne formant pas de carbamates.

Dans le cas du dosage d'une monoamine par un acide, par exemple l'acide chlorhydrique, nous obtenons un seul saut de pH correspondant à la protonation du site azoté (Figure 16) :

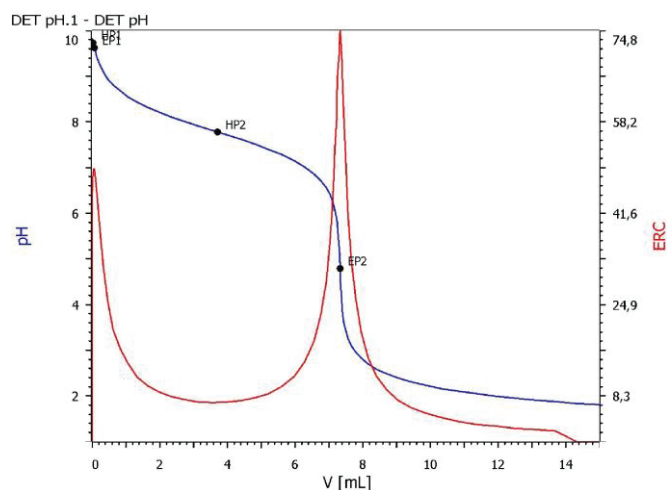
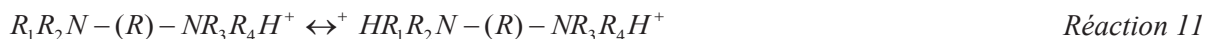


Figure 16 : Profil de dosage d'une monoamine neutralisée par un acide. Variation du pH en fonction du volume d'HCl ajouté (—) et sa dérivée $d(pH) = f(V_{ajoutée})$ (—).

La constante d'acidité de l'amine pK_a correspond au pH obtenu à la demi équivalence ($pK_a = pH(HP2)$; Figure 16).

Dans le cas du dosage d'une diamine de pK_a différents par un acide, nous obtenons deux sauts de pH correspondant à la protonation des deux sites azotés (Figure 17) :



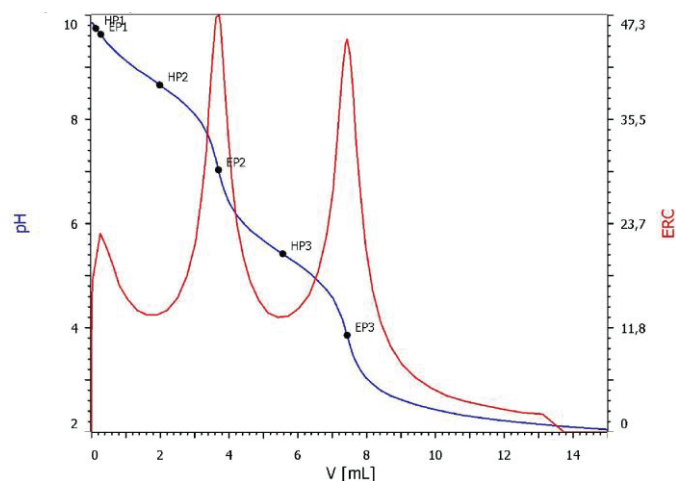


Figure 17 : Profil de dosage d'une diamine neutralisée par un acide. Variation du pH en fonction du volume d'HCl ajoutée (—) et sa dérivée $d(\text{pH}) = f(V_{\text{ajoutée}})$ (—). Le point d'équivalence EPI correspond à la neutralisation des ions OH.

La constante d'acidité du site azoté le plus basique, noté pK_{a1} , correspond au pH obtenu à la première demi-équivalence tel que $\text{pK}_{a1} = \text{pH}(\text{HP2})$; Figure 17.

La constante d'acidité du site azoté le moins basique, noté pK_{a2} , correspond au pH obtenu à la deuxième demi-équivalence tel que $\text{pK}_{a2} = \text{pH}(\text{HP3})$; Figure 17.

Nous avons vu dans la section 2.2.1.5 que la température avait un impact sur la forme des isothermes d'absorption. La constante d'acidité pK_a est également un paramètre dépendant de la température (loi de Van't Hoff).

2.2.2.3. Dosage acido-basique en fonction de la température

Littel *et al* (1990) ont étudié le dosage de certaines alcanolamines comme la MEA et l'AMP à des températures comprises entre 293 et 333K. Les dosages par HCl 0,1M sont réalisés en atmosphère d'azote et les températures sont contrôlées à $\pm 0,1\text{K}$. La même méthode est utilisée par Xu *et al* (1993) pour des dosages à différentes températures d'amines cycliques de la famille de la pipéridine et par Khalili *et al* (2009) pour le dosage de l'amines de la famille de la pipérazine.

Nous représentons Figure 18 les résultats expérimentaux obtenus par Littel *et al* (1990) et al pour la MDEA et Khalili *et al* (2009) pour la pipérazine qui est une diamine (2 fonctions azotées).

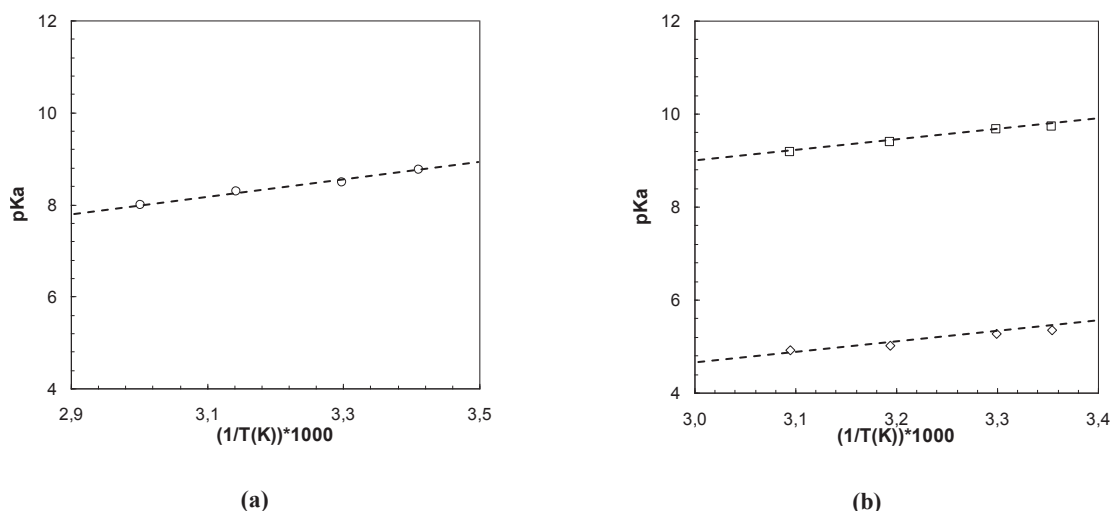


Figure 18 : Variation du pKa en fonction de la température de la N-Méthyl-diéthanolamine (○ : Littel et al (1990)) et de la pipérazine (pKa₁ : □ - pKa₂ : ◇ - Khalili et al (2009)).

Les auteurs mettent en évidence une variation linéaire décroissante lorsque la température augmente : plus la température augmente et plus le pKa de l'amine diminue. Si l'on représente les valeurs de pKa dans un diagramme de Van't Hoff, on observe une variation linéaire dans la gamme de température mesurable (20-60°C), et l'on peut extraire l'enthalpie de réaction ΔH_a .

Cette étude va donc nous permettre d'obtenir les constantes d'acidité pKa correspondantes aux isothermes d'absorption obtenues à différentes températures.

2.2.3. Mesures de spéciation CO₂/H₂O-amine

Différentes techniques spectrales (Raman (Souchon et al (2011)), infra-rouge (Diab et al (2012)), RMN du ¹H ou ¹³C...) sont utilisables pour mesurer la spéciation des espèces en solution. Dans le cas particulier des systèmes amine-CO₂-H₂O, notamment dans le cas des amines primaires et secondaires, l'impossibilité d'obtenir les spectres de référence Raman et IR des carbamates ne permet pas une mise en œuvre aisée de ces techniques.

Par contre la RMN du ¹³C qui ne nécessite pas le tracé de spectre de référence des espèces à l'état pur, a fait l'objet de nombreuses études.

2.2.3.1. Principe de la RMN

La RMN est une technique analytique non destructive qui permet de réaliser des déterminations

structurales et des analyses quantitatives. La résonance magnétique nucléaire est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Les noyaux atomiques se comportent comme un aimant microscopique de moment magnétique μ tel que:

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{I} \quad \text{Relation 9}$$

γ représente la constante gyromagnétique qui est une caractéristique du noyau

I représente le spin qui est un paramètre vectoriel dont la norme est définie par le nombre quantique de spin. Sa valeur dépend du noyau mais est nécessairement un multiple positif de $\frac{1}{2}$, y compris la valeur zéro.

En l'absence de champ magnétique, les noyaux se trouvent tous au même niveau d'énergie. Lorsqu'un atome ayant un spin $I = \frac{1}{2}$ est placé dans un champ magnétique B_0 , deux niveaux d'énergie apparaissent d'écart d'énergie extrêmement faible. La majorité des noyaux se situent au niveau le plus bas E_1 (vecteur spin parallèle à la direction du champ B_0). Un nombre plus faible de noyaux sont au niveau le plus élevé E_2 (vecteur spin anti-parallèle à la direction du champ B_0). C'est la différence de ces deux populations qui est responsable du signal RMN. Comme en spectroscopie optique, nous pouvons créer le passage de l'un à l'autre des niveaux en irradiant les noyaux avec une source électromagnétique de fréquence ν variable. La transition entre les deux niveaux a lieu pour la fréquence de résonance telle que:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad \text{Relation 10}$$

h : constante de Planck

Pour le cas de la RMN, le champ électromagnétique d'excitation a une direction perpendiculaire au champ B_0 . Après avoir été excités sous le champ magnétique B_0 , les noyaux reviennent à leur état initial dans un intervalle de temps appelé temps de relaxation des noyaux.

De très faibles variations du champ B_0 se répercutent sur les fréquences de résonance ν et il est pratiquement impossible de comparer les spectres ou d'identifier des composés à partir des fréquences de résonance. C'est pour cette raison que les spectres RMN sont représentés en "déplacements chimiques" dans une échelle relative δ_i exprimée en ppm et définie comme suit:

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{réf}}{\nu_{app}} \cdot 10^6 \quad \text{Relation 11}$$

ν_i : fréquence de résonance de l'échantillon analysé

$\nu_{réf}$: fréquence de résonance d'un standard interne tel que le tétraméthylsilane (TMS) ou encore le dioxane qui ne donnent qu'un seul signal RMN.

ν_{app} : fréquence propre de l'appareil imposée par sa construction.

Généralement, le signal de référence se situe sur la droite du spectre. Comme $\nu_i < \nu_{\text{réf}}$, le déplacement chimique croit de droite à gauche du spectre. La réponse de l'échantillon (fréquence de résonance ou déplacement chimique) dépend de l'intensité du champ magnétique B_0 appliqué, de l'environnement électronique des noyaux et de la dynamique des mouvements atomiques.

Le grand intérêt est que cette technique ne perturbe pas les équilibres chimiques éventuellement présents dans les mélanges analysés et qu'il n'est pas nécessaire de réaliser des courbes de calibration préalables.

2.2.3.2. Utilisation de la RMN pour des solutions aqueuses d'amines chargées en CO_2

L'utilisation de la RMN du ^1H et du ^{13}C pour caractériser les solutions aqueuses d'amines partiellement chargées en CO_2 a fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années.

Le carbone possède deux isotopes stables : le ^{12}C dont l'abondance isotopique est d'environ 98,9 % et le ^{13}C qui n'en représente que 1,1 %. Seul le ^{13}C est doté d'un spin non-nul ($I = \frac{1}{2}$) et peut donc être utilisé en RMN. La RMN du ^{13}C a été largement utilisée pour déterminer les espèces chargées en CO_2 (carbamates, bicarbonates et carbonates). Néanmoins, pour réaliser une analyse quantitative des espèces, comme le temps de relaxation du carbone est important, des réglages optimisés sont nécessaires afin de réduire le temps d'acquisition des spectres. De même, l'utilisation de CO_2 constitué uniquement de ^{13}C est avantageuse pour réduire le temps d'acquisition d'un spectre.

Holmes *et al* (1998) ont étudié le système $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Les spectres RMN du ^{13}C ont mis en évidence la présence de 2 pics : un à 164,37 ppm et un à 165,55 ppm. Ce dernier pic correspond à l'espèce carbamate NH_2COO^- . Le premier correspond aux ions bicarbonates/carbonates. Comme le proton s'échange rapidement entre ces deux espèces, un pic moyen représentant $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ est identifié. La position de ce pic dépend du rapport de concentration ou de la proportion entre ces deux espèces. La RMN permet donc de mettre en évidence l'existence des deux espèces : les carbamates, les hydrogénocarbonates/carbonates.

Mani *et al* (2006) ont montré que lorsque le taux de charge augmente, la concentration en carbonate diminue suite à leur hydrolyse et que le pH diminue également suite à la formation d'ions HCO_3^- . De plus, ces auteurs ont mis en place une méthode permettant de déterminer la concentration des HCO_3^- et des CO_3^{2-} .

Park *et al* (2003) se sont intéressés à la RMN ^{13}C de solutions aqueuses à 10% massique de MEA et d'AHPD (2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol). Dans le cas de la MEA, les auteurs observent une augmentation de la concentration en carbamate jusqu'à un maximum pour un taux de charge de $\alpha \approx 0,5$ puis une diminution. Pour la concentration en bicarbonate, il observe une augmentation

continue et monotone à partir du taux de charge $\alpha = 0,5$. Dans le cas de l'AHPD, les auteurs observent une faible concentration de carbamates et une forte évolution de la concentration de bicarbonates à partir de $\alpha = 0,5$.

Jakobsen *et al* (2005) ont quand à eux étudié la RMN ^{13}C de la MEA à 15 et 30% massique, la butylethanolamine (BEA) à 9 et 30% massique et la MDEA à 23% massique. Les auteurs ont montré que lorsque l'on charge la solution d'amine en CO_2 , l'intensité du pic des carbamates augmente jusqu'au maximum à $\alpha = 0,5$ et diminue par la suite. Le pic correspondant à $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ se déplace avec le pH vers les plus faibles déplacements chimiques. Comme la RMN du ^{13}C ne donne qu'un pic moyen représentant $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, une calibration est nécessaire afin de quantifier ces deux espèces (déplacement chimique (ppm) = $f(\text{pH})$). Les spectres obtenus ont ensuite permis de remonter à la répartition des espèces en solution (fraction molaire = $f(\alpha)$). Des mesures RMN à différentes températures ont été réalisées [20-90°C] et les auteurs ont observé que plus la température est élevée et plus l'exploitation des spectres devient difficile. Dans la pratique, il est difficile d'acquérir un spectre exploitable au-delà de 40°C.

Peu de travaux ont été réalisés sur les multiamines. On peut citer ceux de Bishnoi *et Rochelle* (2000) qui ont étudié des solutions aqueuses de pipérazine partiellement chargées en CO_2 . Ma'mun *et al* (2005a), Jakobsen *et al* (2008) et Zoghi *et al* (2012) ont étudiés la 2-(2-aminoéthyl)amino)éthanol (AEEA). Ces auteurs ont développé des méthodologies permettant de modéliser les solubilités du CO_2 qui prennent en compte les données obtenues par RMN du ^{13}C . Jakobsen *et al* (2008) ont mis en évidence l'existence du di-carbamate par RMN du ^{13}C en très faible quantité. D'autres travaux de RMN du ^{13}C ont été réalisés sur des systèmes plus complexes. On peut citer par exemple Boëttinger *et al* (2008) qui ont étudié le système MDEA-Pipérazine- CO_2 - H_2O .

2.2.3.3. Conclusion

D'après les résultats présentés précédemment, il s'avère que la technique d'analyse par RMN est un très bon outil analytique permettant de déterminer la répartition des espèces en solution (phase liquide) en fonction du taux de charge. Les études ont montré qu'il est possible de déterminer et de quantifier les espèces présentes en solution aqueuse d'amine partiellement chargée en CO_2 (carbamates, CO_3^{2-} et HCO_3^-). Cette étude corrélée aux isothermes d'absorption, permet de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la réaction amine- CO_2 . La spéciation peut être modélisée par les mêmes modèles thermodynamiques que ceux utilisés pour les isothermes d'absorption.

Dans la section 2.2.1, nous avons vu que les isothermes d'absorption sont obtenus dans un domaine restreint de taux de charge. Or, d'après ce que nous avons vu dans la section 2.2.1.6, nous devons avoir accès aux faibles taux de charge pour déterminer la capacité cyclique. L'utilisation de la RMN

permettrait d'accéder à des informations pour les faibles taux de charge qui ne sont pas obtenus avec la détermination des isothermes d'absorption. Cette méthode est donc utilisée dans le cadre de la thèse.

Nous avons vu dans la section 2.2.1 que les isothermes d'absorption sont obtenus à des pressions partielles de CO₂ fixés par les techniques expérimentales. Nous ne disposons donc pas d'information concernant l'évolution de $P_{\text{CO}_2} = f(\alpha)$ pour l'ensemble du domaine de taux de charge permis par une monoamine ($\alpha \in [0,1]$). L'extrapolation des données de solubilité du CO₂ est réalisée par modélisation thermodynamique. C'est ce que nous allons voir dans la prochaine section.

2.3. Modélisation thermodynamique

Dans cette section, nous étudions les différents types de modèles existants afin de représenter la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse d'amine. Cette étude a pour but d'orienter nos travaux afin de construire un modèle thermodynamique permettant de représenter les isothermes d'absorption pour l'ensemble des amines étudiées.

La modélisation thermodynamique des isothermes d'absorption prend en compte les différents équilibres chimiques et physiques mis en jeu lors du captage du CO₂. Un grand nombre de publications décrivent des modèles permettant de représenter les isothermes d'absorption ainsi que la spéciation des espèces en solution.

Nous pouvons classer les modèles en deux catégories :

- Modèles théoriques rigoureux
- Modèles non-rigoureux

2.3.1. Modèles théoriques rigoureux

Dans la littérature, nous avons répertorié bon nombre de modèles thermodynamiques théoriques rigoureux. Nous décrivons dans la suite des modèles utilisés pour décrire des systèmes amine-H₂O-CO₂.

Modèle de Deshmukh et Mather (1981) : dans ce modèle, les différents paramètres d'interactions en solution sont déterminés à partir des données d'équilibre des systèmes amine-CO₂-H₂O. Les coefficients d'activité sont calculés à partir de l'équation de Debye-Hückel modifiée par Guggenheim (1935) et les coefficients de fugacité découlent de l'équation de Peng *et* Robinson (1976). Les espèces présentes en très faible concentration sont négligées (OH⁻, H⁺...). Jou *et al* (1995) ont modélisé la

solubilité de la MEA à 30% massique à des températures comprises entre 0 et 150°C et des pressions partielles en CO₂ comprises entre 0 et 20 kPa en utilisant le modèle de Deshmukh et Mather (1981). Liu *et al* (1999) ont utilisé le modèle de Deshmukh et Mather (1981) et un modèle simplifié (où H⁺, OH⁻ et CO₃²⁻ sont négligés) afin de modéliser les systèmes MDEA-Pipérazine-H₂O. Dans le cas du modèle simplifié, la non-idéalité est prise en compte dans les constantes thermodynamiques et ces dernières dépendent de la température, du taux de charge et de la concentration des espèces présentes en solution. Les résultats ont montré que le modèle de Deshmukh et Mather (1981) restitue les données expérimentales avec un écart moyen de 9,8%. Pour le modèle simplifié, cet écart est de 11,6%, ce qui est relativement correct compte tenu des approximations faites.

Modèle d'Austgen et al (1989) et Austgen et al (1991) : il s'agit d'un modèle utilisant la théorie électrolyte-NRTL découlant de travaux antérieurs (Chen *et* Evans (1986)). Les auteurs ont utilisé ce modèle pour décrire des systèmes complexes (mélanges d'amines MDEA/MEA et DEA/MDEA). Tout comme le modèle de Deshmukh et Mather (1981), ce modèle tient compte des coefficients d'activité et de toutes les interactions au sein de la solution. Ces derniers paramètres sont très importants pour tenir compte de la dépendance de la force ionique des espèces hydroxyde et carbonate à faible taux de charge. Les coefficients de fugacité de la phase vapeur sont calculés à partir de l'équation de Redlich-Kwong modifiée par Soave (1972). La modélisation de la répartition des espèces en solution a permis de montrer une bonne tendance quand au profil de la concentration des carbamates et carbonates en fonction du taux de charge. Liu *et al* (1999) ont utilisé le modèle d'Austgen et al (1989) pour modéliser le système MEA-CO₂-H₂O en apportant des modifications sur la valeur de la constante de Henry. Austgen et al (1989) utilisent la valeur de la constante de Henry dans l'eau alors que Liu *et al* (1999) ont déterminé la constante de Henry dans la solution de MEA grâce à l'analogie entre le N₂O et le CO₂.

Modèle de Li et Mather (1994) : comme proposé par les travaux d'Edwards *et al* (1975), ce modèle utilise l'équation modifiée de Clegg *et* Pitzer (1992) qui tient compte des interactions molécule-molécule en plus des interactions ions-ions pour le système CO₂-MEA-MDEA-H₂O. Les auteurs considèrent que la totalité du CO₂ s'est convertie en HCO₃⁻ et négligent donc les CO₃²⁻. Cette simplification apporte des écarts aux faibles taux de charge où le CO₃²⁻ est très présent ($\alpha \leq 0,1$). De même, un écart entre les points expérimentaux et le modèle est observé à des taux de charge $\alpha \geq 0,8$.

Boëttinger *et al* (2008) ont étudié la spéciation des solutions aqueuses en présence de CO₂ de la monoéthanolamine et de la diéthanolamine. Les auteurs ont établi un modèle thermodynamique permettant de modéliser l'isotherme d'absorption du système MEA-CO₂-H₂O à 15% et 30 % massique à partir de relations thermodynamiques (constantes d'équilibres, coefficient d'activités, constante de Henry dans l'eau ...). Ce modèle représente de manière très satisfaisante les données expérimentales obtenues par RMN.

Des études de RMN ^{13}C ont été réalisées par Al-Juaied *et* Rochelle (2006) sur des mélanges diglycolamine/morpholine. La spéciation des carbamates et bicarbonates qui en a résulté a permis la validation d'un modèle NRTL développé par les auteurs. Une des conclusions des travaux est que les carbamates formés par la morpholine sont moins stables que ceux provenant de la diglycolamine.

Archane *et al* (2008) ont développé un modèle pour le système DEA-H₂O-méthanol basé sur une équation d'état cubique du type Redlich Kong Soave en prenant en compte les interactions ioniques et les phénomènes de solvation. Ce modèle permet de représenter les propriétés d'équilibre et la spéciation en phase liquide. Les données ont été acquises au moyen d'un montage original combinant l'analyse spectrale par FT-IR et les mesures des équilibres de phases. Les mélanges étudiés ont des compositions massiques variant entre 0% de méthanol, 70% d'eau, 30% d'amine et 30% de méthanol, 40% d'eau, 30% d'amine. Les auteurs ont tout d'abord modélisé le système sans tenir compte du méthanol puis lors de la présence de méthanol dans la phase liquide seulement trois paramètres supplémentaires sont ajoutés au modèle (tout en conservant ceux ajustés sans méthanol). Cette modélisation a l'avantage de modéliser à la fois l'absorption chimique et physique et donc de pouvoir modéliser les systèmes généraux alcanolamine/eau/solvant physique/CO₂.

Arcis *et al* (2009) ont développé un modèle thermodynamique afin de représenter la solubilité du CO₂ dans une solution de MDEA ($P_{\text{CO}_2} = f(\alpha)$) ainsi que la répartition des espèces ioniques en solution. Leurs résultats ont montré une bonne corrélation avec ceux de la littérature. Avec ce modèle, les auteurs ont déterminé l'enthalpie de réaction du système MDEA-H₂O-CO₂ et ont montré que la protonation de l'amine constitue à elle seule 80% de l'enthalpie totale.

Hessen *et al* (2010) ont étudié la MEA et la MDEA. Ces auteurs ont utilisé le modèle NRTL redéfini par Bollas *et al* (2008) qu'ils ont appliqué au système MEA-CO₂-H₂O et MDEA-CO₂-H₂O. Ce modèle représente les données expérimentales de manière très précise comparativement au modèle NRTL original. Leurs résultats montrent une bonne corrélation entre le modèle, les données de solubilité du CO₂ et la RMN. Cependant, l'inconvénient provient de la complexité des équations décrivant les systèmes qui induisent des temps de calculs trop importants.

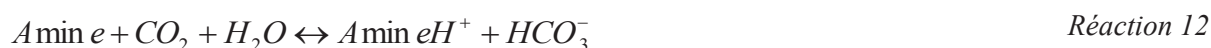
D'autres études récentes par RMN du ^{13}C de solutions de monoamines chargées en $^{13}\text{CO}_2$ ont été réalisées sur l'AMP. Ciftja *et al* (2011) ont déterminé une constante de formation des carbamates apparente de l'AMP égale à 0,47 à 25°C. Cette valeur est une valeur moyenne de différents Kc déterminés à un taux de charge donné. Choi *et al* (2012) ont quand eux étudié l'évolution quantitative de chacune des espèces HCO₃⁻ et CO₃²⁻ en fonction du taux de charge. Ils ont montré que l'espèce carbamate de l'AMP est instable et s'hydrolyse en formant les espèces bicarbonates/carbonates (Kc faible).

2.3.2. Modèles non-rigoureux

Les modèles théoriques rigoureux nécessitent de nombreux paramètres qui font que leur ajustement est complexe. Des études ont porté sur l'utilisation de modèles non-rigoureux afin de réduire d'une manière importante le nombre de paramètres à ajuster.

Modèle de Kent et Eisenberg (1976) : ce modèle décrit les systèmes MEA-CO₂-H₂O et DEA-CO₂-H₂O en représentant les différents équilibres thermodynamiques de la réaction amine-CO₂. Les auteurs admettent des coefficients d'activité et de fugacité égaux à 1 (système idéal). L'ajustement du modèle est basé sur les deux réactions prépondérantes au sein du système amine-CO₂-H₂O (protonation de l'amine et formation du carbamate). Ce modèle est utilisé du fait de sa grande simplicité, cependant, il ne représente correctement la forme des isothermes que dans un domaine de taux de charge restreint ($\alpha < 0,2$). Chakma *et Meisen* (1990) ont étudié la diéthanolamine en utilisant ce modèle. Dans ce cas, ils ont émis l'hypothèse que le système n'est plus considéré comme idéal (coefficients d'activités $\neq 1$). Ils ont appliqué cette hypothèse à la réaction prépondérante lors de la réaction DEA-CO₂-H₂O: la réaction de formation des carbamates. Cette modification du modèle a permis d'avoir une meilleure représentation des isothermes par rapport à celle issue du modèle initial.

Modèle de Posey *et al.* (1996) : Ce modèle admet l'idéalité des solutions ($\gamma_i = 1$) comme dans le cas du modèle de Kent et Eisenberg (1976). Les auteurs ont étudié le système MDEA-CO₂-H₂S-H₂O entre autres. A la différence du modèle de Kent et Eisenberg (1976) qui considère plusieurs réactions, le modèle de Posey *et al.* (1996) ne considère qu'une seule réaction unique représentative de la réaction Amine-CO₂ :



Les auteurs émettent donc l'hypothèse que la seule réaction est la formation de bicarbonates (les ions CO₃²⁻, OH⁻ sont négligeables). Cette simplification permet de réduire le nombre de paramètres de lissage nécessaire pour représenter les isothermes d'absorption. Ce modèle conduit globalement à une meilleure représentation des résultats expérimentaux que celui proposé par Austgen *et al.* (1991) qui utilise la théorie électrolyte-NRTL. Cependant, des sur/sous-estimations des concentrations de différentes espèces chimiques subsistent suite à la simplification des réactions ayant lieu en solution.

Modèle de Gabrielsen *et al.* (2005) : les auteurs ont modélisé la solubilité du CO₂ dans des solutions d'alcanolamines en utilisant les travaux de Posey *et al.* (1996). Dans les deux modèles présentés dans leurs travaux (un décrivant les amines ne formant pas de carbamates et l'autre les amines formant les carbamates), les espèces OH⁻ et CO₃²⁻ sont négligées. Dans le cas des amines primaires ou secondaires, la réaction prépondérante est la formation de carbamates (les autres espèces et notamment

les hydrogénocarbonates sont négligés). Dans le cas des amines tertiaires, la réaction prépondérante est la formation de bicarbonates. Ce modèle possède un domaine de validité du taux de charge compris entre [0-0,5] pour la MEA et la DEA (domaine de formation des carbamates) et compris entre [0-1] pour la MDEA (formation des ions hydrogénocarbonates). Deux expressions de la pression partielle en CO₂ en fonction du taux de charge sont établies dans leurs travaux :

- Pour les amines formant des carbamates (MEA et DEA par exemple) dans la gamme de $\theta \in [0 - 0,5]$:

$$P_{CO_2} = K_{CO_2} X_{CO_2} \frac{a_0 \theta}{(a_0 (1 - 2\theta))^2} \quad \text{Relation 12}$$

- Pour les amines ne formant pas d'espèces carbamates dans la gamme de $\theta \in [0 - 1,0]$:

$$P_{CO_2} = K_{CO_2} X_{CO_2} \frac{a_0 \theta}{a_0 (1 - \theta)} \quad \text{Relation 13}$$

θ : taux de charge exprimé en mol de CO₂/mol d'amine

a_0 : concentration initiale d'amine en solution aqueuse

K_{CO_2} : combinaison de la loi de Henry et des constantes thermodynamiques

X_{CO_2} : fraction molaire du CO₂ en solution

L'expression de la constante d'équilibre pour tout type d'amines est donnée par la relation suivante :

$$\ln K_{CO_2} = A + \frac{B}{T} + C a_0 \theta + D \sqrt{a_0 \theta} \quad \text{Relation 14}$$

A et B correspondent à la dépendance en température de la constante d'équilibre

C et D sont des paramètres qui permettent de tenir compte de la non-idéalité du système.

Il est à noter que le paramètre D est nécessaire uniquement dans le cas de la modélisation d'amines tertiaires. Le modèle conduit à une bonne représentation des données expérimentales pour la MEA et de la DEA, aux faibles taux de charge ($\alpha < 0,5$). Par contre, pour les forts taux de charge, le modèle ne représente pas parfaitement les points expérimentaux (à cause de l'hydrolyse des carbamates qui débute à $\alpha \approx 0,5$). Dans le cas de la MDEA, le modèle sous-estime les pressions partielles en CO₂ pour les faibles taux de charge et les surestime pour les forts taux de charge.

Modèle de Sartori et Savage (1983) : ces auteurs ont développé un modèle analytique permettant de représenter la pression partielle de CO₂ en fonction du taux de charge de monoamines formant ou non

des carbamates. Dans le cadre du traitement des fumées, la pression partielle de CO₂ est faible. Afin d'obtenir l'expression de la pression partielle en CO₂ en fonction du taux de charge, Sartori et Savage ont émis différentes hypothèses et approximations :

- les coefficients d'activités sont égaux à 1 (solutions idéales)
- la constante de Henry du CO₂ dans la solution d'amine est égale à celle dans l'eau (solution infiniment diluée)

Nous écrivons les équations de réactions ainsi que les hypothèses émises par Sartori et Savage :

- Loi d'action de masse de la réaction entre le CO₂ et l'amine :
 - Solubilité du CO₂ dans la phase liquide :



L'expression de la loi de Henry pour cette réaction est :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot [CO_2]_{aq} \quad \text{Relation 15}$$

- Dissociation du CO₂ dans l'eau :



La constante associée à cette réaction est :

$$K_{CO_2}^1 = \frac{[H_3O^+].[HCO_3^-]}{[CO_2]_{aq}} \quad \text{Relation 16}$$

- Dissociation des ions HCO₃⁻ :



La constante associée à cette réaction est :

$$K_{CO_2}^2 = \frac{[H_3O^+].[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad \text{Relation 17}$$

- Dissociation de l'amine protonée :



La constante associée à cette réaction est :

$$K_a = \frac{[H_3O^+].[R_1R_2NH]}{[R_1R_2NH_2^+]} \quad \text{Relation 18}$$

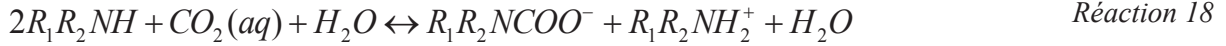
- Formation des espèces carbamates :



La constante associée à cette réaction est :

$$K_c = \frac{[R_1R_2NCOO^-]}{[R_1R_2NH].[HCO_3^-]} \quad \text{Relation 19}$$

La CO₂ réagit avec l'amine de la façon suivante :



$$K'' = \frac{[R_1R_2NH_2^+].[R_1R_2NCOO^-]}{[R_1R_2NH]^2.[CO_2]_{aq}} \quad \text{Relation 20}$$

Les auteurs considèrent que dans une solution aqueuse d'amine chargée en CO₂, celui-ci est présent sous les formes chargées HCO₃⁻ et de carbamates. Dans ces travaux, la concentration de CO₃²⁻, H₃O⁺ et OH⁻ sont considérés comme négligeables dans la phase liquide par rapport aux autres espèces. En tenant compte de ces hypothèses et approximations, nous avons :

- Bilan de matière sur le CO₂ :

$$[CO_2]_T = [HCO_3^-] + [R_1R_2NCOO^-] \quad \text{Relation 21}$$

- Bilan de matière sur l'amine :

$$[R_1R_2NH]_0 = [R_1R_2NH] + [R_1R_2NH_2^+] + [R_1R_2NCOO^-] \quad \text{Relation 22}$$

- Electro-neutralité du système :

$$[R_1R_2NH_2^+] = [HCO_3^-] + [R_1R_2NCOO^-] \quad \text{Relation 23}$$

Sachant que le taux de charge α se définit comme étant le nombre de moles d'amines sur le nombre de moles de CO₂ nous obtenons :

$$\alpha = \frac{n_{CO_2}}{n_{R_1R_2R_3N}} = \frac{[CO_2]_T}{[R_1R_2NH]_0} \approx \frac{[HCO_3^-] + [R_1R_2NCOO^-]}{[R_1R_2NH] + [R_1R_2NH_2^+] + [R_1R_2NCOO^-]} \quad \text{Relation 24}$$

De plus, les approximations et hypothèses nous amène à écrire :

$$[R_1R_2NH_2^+] = [HCO_3^-] + [R_1R_2NCOO^-] \quad \text{Relation 25}$$

Ainsi, nous obtenons,

$$\alpha = \frac{n_{CO_2}}{n_{R_1R_2NH}} = \frac{[HCO_3^-] + [R_1R_2NCOO^-]}{[R_1R_2NH] + [R_1R_2NH_2^+]} = \frac{[R_1R_2NH_2^+]}{[R_1R_2NH] + [R_1R_2NH_2^+] + [R_1R_2NCOO^-]} \quad \text{Relation 26}$$

Après développement de l'expression ci-dessus, on obtient une équation du second degré en

$$\frac{[R_1R_2NCOO^-]^2}{[R_1R_2NH]_0^2} :$$

$$\alpha - \alpha^2 - \frac{[R_1R_2NCOO^-]}{[R_1R_2NH]_0^2 \cdot K_c} - \frac{[R_1R_2NCOO^-]}{[R_1R_2NH]_0} + \frac{[R_1R_2NCOO^-]^2}{[R_1R_2NH]_0^2} = 0 \quad \text{Relation 27}$$

$$\left(\frac{[R_1R_2NCOO^-]}{[R_1R_2NH]_0} \right)^2 - \left(1 + \frac{1}{K_c \cdot [R_1R_2NH]_0} \right) \left(\frac{[R_1R_2NCOO^-]}{[R_1R_2NH]_0} \right) + \alpha \cdot (1 - \alpha) = 0 \quad \text{Relation 28}$$

L'expression précédente a comme unique solution physique :

$$\frac{[R_1R_2NCOO^-]}{[R_1R_2NH]_0} = \frac{1}{2} \cdot \left[\left(1 + \frac{1}{K_c \cdot [R_1R_2NH]_0} \right) - \left[\left(1 + \frac{1}{K_c \cdot [R_1R_2NH]_0} \right)^2 - 4\alpha \cdot (1 - \alpha) \right]^{1/2} \right] \quad \text{Relation 29}$$

A partir de cette relation, nous pouvons déterminer la concentration réduite des carbamates. Puis des autres relations, nous pouvons déterminer la concentration réduite des autres espèces.

En reprenant l'expression de la loi de Henry nous avons :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot \frac{[HCO_3^-] \cdot [H_3O^+]}{K_{CO_2}^1} = H_{CO_2} \cdot \frac{K_a}{K_{CO_2}^1} \cdot \frac{[R_1R_2NH_2^+] \cdot [HCO_3^-]}{[R_1R_2NH]} \quad \text{Relation 30}$$

En développant l'expression ci-dessus nous obtenons :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot \frac{K_a}{K_{CO_2}^1} \cdot \frac{[R_1R_2NH]_0 \cdot \left(\alpha - \frac{[R_1R_2NCOO^-]}{[R_1R_2NH]_0} \right) \cdot \alpha}{\left(1 - \alpha - \frac{[R_1R_2NCOO^-]}{[R_1R_2NH]_0} \right)} \quad \text{Relation 31}$$

En combinant la Relation 29 et la Relation 31 nous obtenons finalement dans le cas des monoamines formant des carbamates :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot \frac{K_a}{K_{CO_2}^1} \cdot [R_1R_2NH]_0 \cdot \frac{\left(\alpha - \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{1}{K_c \cdot [R_1R_2NH]_0} \right) - \left[\left(1 + \frac{1}{K_c \cdot [R_1R_2NH]_0} \right)^2 - 4\alpha \cdot (1 - \alpha) \right]^{1/2} \right] \right) \cdot \alpha}{\left(1 - \alpha - \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{1}{K_c \cdot [R_1R_2NH]_0} \right) - \left[\left(1 + \frac{1}{K_c \cdot [R_1R_2NH]_0} \right)^2 - 4\alpha \cdot (1 - \alpha) \right]^{1/2} \right] \right)} \quad \text{Relation 32}$$

Et dans le cas des monoamines ne formant pas de carbamates :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot \frac{K_a}{K_{CO_2}^1} \cdot [R_1R_2NH]_0 \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad \text{Relation 33}$$

H_{CO_2} : constante de Henry (Pa.L⁻¹.mol⁻¹)

K_a : constante d'acidité de l'amine

K_c : constante de formation des carbamates

$[R_1R_2NH]_0$: concentration initiale pour les amines formant des carbamates en mol/L

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

Nous voyons que ces deux modèles obtenus par les auteurs sont très séduisants car ils mettent en avant les différents paramètres thermodynamiques influençant la forme des isothermes d'absorption. Il est donc possible de mesurer l'impact des différents paramètres thermodynamiques sur la forme des isothermes d'absorption.

Mahajani *et* Daptardar (1994) ont également développé un modèle ne faisant pas intervenir les coefficients d'activité. Leurs travaux ont permis de déterminer deux expressions représentant la pression partielle en CO_2 en fonction des paramètres thermodynamiques. Afin de tenir compte de la non-idéalité du système amine- CO_2 - H_2O , les auteurs introduisent dans l'expression de P_{CO_2} une fonction β dépendante du taux de charge, de la température et de la concentration initiale en amine.

2.3.3. Conclusions

La modélisation des isothermes d'absorption est très importante dans le cadre du captage du CO_2 . En effet, en complément des données de solubilité limitées à un domaine de taux de charge accessible par les appareils de mesure, la modélisation permet d'extrapoler les données, notamment pour les faibles taux de charge (cf. section 2.2.1.6).

Nous avons vu qu'il existe deux grands types de modèles : rigoureux et non-rigoureux. Les premiers nécessitent la détermination de nombreux paramètres physico-chimiques. Il s'avère que si nous étudions de nombreux types d'amines, cela peut devenir très difficile pour modéliser chaque système. En effet, pour chaque système, il faut déterminer toutes les interactions ioniques présentes en solution qui sont différentes selon les amines. Les modèles non-rigoureux sont quand eux très séduisants. En effet, ils mettent en avant les principales propriétés thermodynamiques qui impactent la forme des isothermes. Dans le cadre de la thèse, nous allons considérer le modèle de Sartori et Savage.

Dans la section suivante, nous montrons les différentes études qui ont été réalisées dans le but de déterminer de nouveaux solvants ayant des propriétés thermodynamiques performantes.

2.4. Développement de nouveaux solvants et relation structure/propriétés

Dans cette section, nous allons tout d'abord étudier le cas des systèmes monoamines-H₂O-CO₂ qui sont les plus étudiés pour le captage du CO₂. Ensuite, nous allons voir le cas des mélanges d'amines et les multiamines et montrer leurs avantages pour le captage du CO₂. Enfin, nous étudions le cas de travaux ayant été réalisés pour établir des relations-structures propriétés afin de comprendre le comportement des systèmes amines-H₂O-CO₂.

2.4.1. Monoamines

Dans le cadre du captage du CO₂, dans la littérature, de nombreux travaux ont portés sur l'étude d'alcanolamines tels que la MEA, la DEA, l'AMP, la morpholine, la diglycolamine ou la MDEA (Lee *et al* (1974), Sartori *et Savage* (1983), Jou *et al* (1995), Ma'mun *et al* (2005b), Al-Juaied *et Rochelle* (2006), Tong *et al* (2012)). Ces différentes études ont été principalement réalisées dans le but de mieux comprendre la solubilité du CO₂ dans ces solutions de monoamines (isothermes d'absorption, RMN). Pour ces amines, des modèles plus ou moins complexes ont également été développé pour modéliser les isothermes d'absorption ou la spéciation obtenue par RMN.

Pour les monoamines telles que la MEA, DEA, la morpholine et la diglycolamine, l'absorption d'une mole de CO₂ nécessite deux moles d'amine. En ce qui concerne la MDEA la capacité d'absorption est plus importante car il faut une mole de CO₂ pour une mole d'amine. Pour ce qui est de l'AMP, bien que ce soit une monoamine primaire, la capacité d'absorption est importante. Cette monoamine possède une constante de formation des carbamates très faible suite à l'encombrement stérique de la fonction azotée. D'un point de vue thermodynamique, elle a le même comportement qu'une amine tertiaire. Ces résultats montrent qu'en considérant la capacité d'absorption du CO₂, la MDEA et l'AMP sont les plus intéressantes.

2.4.2. Mélange d'amines

Des recherches ont été entreprises afin de cumuler les avantages des amines tertiaires (capacité d'absorption du CO₂ élevée théorique) à ceux des amines primaires ou secondaires (cinétique élevée théorique).

Les mélanges d'amines sont une alternative à l'utilisation de la MEA seule. De nombreux travaux ont été effectués en ce sens. Austgen *et al* (1991) ou encore Haji-Sulaiman *et al* (1998) ont étudié les systèmes MDEA-MEA et MDEA-DEA et Mandal *et al* (2001) ont étudié le système AMP/MEA. Ils ont montré que l'ajout d'une amine primaire (MEA) ou secondaire (DEA) en faible quantité à une amine tertiaire (MDEA ou l'AMP) permet d'augmenter la vitesse d'absorption du CO₂ tout en

conservant une énergie de régénération faible. Notamment, ils ont remarqué que la vitesse d'absorption du système AMP/MEA/H₂O est plus élevée que celle du système MDEA/MEA/H₂O. Ce résultat montre que la MEA ou la DEA peuvent être utilisées comme "activateur" pour augmenter la vitesse de réaction de la MDEA ou AMP.

D'autres molécules peuvent être utilisées comme activateur. Xu *et al* (1998) ont étudié le système MDEA/pipérazine et ont montré que l'ajout de pipérazine augmente la capacité d'absorption du CO₂. Cette dernière croît avec la concentration de la pipérazine pour une concentration en MDEA fixée.

Néanmoins, la capacité d'absorption du CO₂ de ces mélanges reste relativement limitée. Afin d'augmenter la capacité d'absorption du CO₂, des équipes de recherches se sont intéressées à des molécules contenant plus d'un site azoté au sein de la structure. C'est ce que nous appelons les multiamines.

2.4.3. Multiamines

La présence d'une fonction azotée supplémentaire au sein d'une molécule entraîne un double effet. Elle permet un abaissement de la tension de vapeur et donc de limiter les pertes par vaporisation. La multiplicité du nombre de fonctions amine permet potentiellement d'augmenter la capacité d'absorption du CO₂. Le développement des multiamines a fait l'objet de quelques travaux récents.

Bonenfant *et al* (2003) ont étudié la N-(2-aminoéthyl)-1,3-propanediamine qui est une triamine possédant 3 fonctions azotées. Cette triamine a montré la meilleure capacité d'absorption avec un taux de charge maximum de $\alpha = 2,45$ (5% massique, 23°C et P_{CO₂}: 1atm).

Bonenfant *et al* (2005), Bonenfant *et al* (2007) ainsi que Ma'mun *et al* (2005a) ont étudié la 2-(2-aminoéthyl-amino)éthanol (AEEA). L'AEEA est une diamine ayant une fonction amine primaire et l'autre secondaire. Les auteurs ont montré que la capacité d'absorption atteinte par l'AEEA est de 1,35 mol de CO₂/mol d'AEEA alors que pour la MEA, dans les mêmes conditions, la capacité est de 0,81 mol de CO₂/mol MEA. L'AEEA permet donc d'avoir une capacité d'absorption plus élevée que la MEA.

Dallos *et al* (2001) ont également étudié une amine possédant 3 fonctions azotées : la bis-(3-diméthylaminopropyl)amine (TMBPA). La capacité maximale d'absorption du CO₂ atteinte par cette amine est de $\alpha = 2,90$ mol de CO₂/mole d'amine. Ce résultat montre qu'une triamine peut potentiellement réagir avec 3 moles de CO₂.

Aronu *et al* (2009) ont montré que la TEPA (tétraéthylènepentamine) possède une grande capacité d'absorption et ce quelle que soit la concentration en amine. Comparativement à la MEA (1M), la TEPA (1M) a un taux de charge 3 fois plus élevé pour une même pression partielle en CO₂.

Néanmoins, afin de comparer les performances des amines, la grandeur pertinente n'est pas le nombre de moles de CO₂ par mole d'amine mais le nombre de moles de CO₂ par kilogramme de solution d'amine (mol CO₂/kg). Si nous prenons le cas d'un kg de deux solutions d'amines à même pourcentage massique mais de masse molaire différente, pour un même taux de charge α (mol de CO₂/mole d'amine), la solution aqueuse d'amine ayant la masse molaire la plus faible capte plus de CO₂ en mol/kg. Ceci car la même masse de solution contient un nombre plus important de moles d'amine. Pour obtenir le nombre de moles de CO₂ par kilogramme (mol CO₂/kg), la relation est la suivante :

$$\alpha_i (\text{mol} / \text{kg}) = \frac{\alpha \cdot [\text{Amine}]_0 \cdot 10}{M_w} \quad \text{Relation 34}$$

- α : taux de charge (mole de CO₂/mole d'amine)
- $[\text{Amine}]_0$: concentration de l'amine en % massique
- M_w : masse molaire de l'amine en g/mol.

Pour augmenter la capacité d'absorption, deux paramètres sont à ajuster. Soit, la concentration en amine est augmentée et des problèmes de corrosion, viscosité et dégradation sont observés. Soit la masse molaire de l'amine est à diminuer. Dans ce cas, d'après la Relation 34, si nous comparons une diamine et une monoamine ayant la même masse molaire, nous pouvons potentiellement dans le cas de la diamine avoir une capacité exprimée en mol de CO₂/kg plus élevée car nous avons deux sites qui réagissent avec le CO₂.

2.4.4. Relation structure/propriétés des amines

Afin de déterminer les molécules potentiellement les plus performantes pour le captage du CO₂, des études ont été réalisées afin d'établir une corrélation entre la structure de la molécule et sa capacité d'absorption du CO₂.

Chowdhury *et al* (2011) ont développé une méthodologie afin d'identifier les molécules potentiellement intéressantes pour réduire l'énergie de régénération des solvants dans les unités de captage du CO₂. Sept alcanolamines ont été étudiées (5 monoamines secondaires et 2 monoamines tertiaires) et leurs performances ont été comparées à celles des amines conventionnelles (MEA, DEA, MDEA et AMP). Les auteurs ont mis en évidence 2 amines tertiaires (la 1-méthyl-2-piperidineéthanol et la 2-(isopropyl)diéthanolamine) et 2 amines secondaires (la 2-(isopropylamino)éthanol et la 2-(isobutylamino)éthanol) ayant une forte capacité d'absorption et une faible énergie de régénération en comparaison avec la MDEA ou l'AMP.

Singh *et al* (2007) ont établi des relations entre la structure de plusieurs molécules et leur capacité d'absorption maximale à 1 bar de CO₂. Leurs études ont porté sur l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Les résultats portant sur la variation de longueur de chaîne des diamines contenant deux sites azotés primaires montrent que plus la distance inter-azote augmente, plus la capacité d'absorption maximale en mole de CO₂/mole d'amine augmente (1,08 pour l'éthylènediamine à 1,48 pour la 1,6-diaminohexane). La 1,7-diaminoheptane a par contre une capacité d'absorption de 1,34 mole de CO₂/mole d'amine. Ce résultat est dû au fait que suite à sa solubilité limitée dans l'eau, cette dernière amine a été étudiée à une concentration de 1,5 mol/L seulement (2,5 mol/L pour les autres amines). Rapporté en moles de CO₂/kg d'amine, les auteurs ont montré que plus la longueur de la chaîne carbonée augmente, plus la capacité d'absorption de l'amine diminue. Cette étude a permis de montrer que les diamines possèdent une capacité d'absorption plus élevée que la MEA pour une même concentration.

Une autre étude de Singh *et al* (2009) a mis en avant la relation structure – capacité d'absorption pour une pression de 1 bar en fonction du nombre de fonctions amine dans la molécule. Dans leurs travaux, les auteurs font varier le nombre de fonctions amine présentes au sein de la molécule. Les résultats montrent que l'augmentation du nombre de fonctions amine permet d'augmenter la capacité d'absorption de 1,08 mole de CO₂/mole d'amine pour l'éthylènediamine à 3,03 moles de CO₂/mole d'amine pour la tétraéthylènepentamine. Cependant, ramené au nombre de mole de CO₂/kg d'amine, plus le nombre d'atomes d'azote dans la molécule augmente, plus la capacité d'absorption du CO₂ diminue de façon continue (avec une exception pour la triéthylènetétramine dont la capacité est plus élevée que celle de la diéthylènetriamine). Ceci s'explique par le fait que la masse molaire devient plus grande ce qui diminue la capacité d'absorption du CO₂ exprimée en nombres de moles de CO₂/kg d'amine.

A partir des relations structure-propriété d'absorption du CO₂, Singh *et al* (2011) ont identifié diverses amines potentiellement intéressantes puis étudié leur capacité cyclique. Pour ces auteurs, la définition de la capacité cyclique d'une amine est la différence entre le taux de charge lors de l'absorption et le taux de charge lors de la régénération. Les résultats ont mis en évidence que parmi les amines étudiées, la 1,6-hexanediamine,N,N'-diméthyl présente les meilleures caractéristiques d'absorption du CO₂. La capacité cyclique de cette amine est de 0,85 moles de CO₂/mole d'amine. Afin de comparer la solubilité du CO₂ dans cette solution d'amine avec le solvant de référence qui est la MEA, des études ont été effectuées à une température de 30°C et des pressions partielles en CO₂ comprises entre 1 et 40 kPa. Les isothermes d'absorption du CO₂ obtenus montrent que le taux de charge maximum de la 1,6-hexanediamine,N,N'-diméthyl est deux fois plus important que celui de la MEA à même concentration.

Mergler *et al* (2011) ont également établi une relation structure – capacité d'absorption de différentes solutions d'amines. En partant de l'éthylamine, ils ont remplacé le groupement -CH₃ par

d'autres fonctions pour obtenir la β -alanine, monoéthanolamine, éthylènediamine, taurine et cysteamine. Les auteurs ont effectué des tests de screening à une concentration de 2 M, à des températures de 40 et 120°C et des pressions de 0,1 et 1 bar. L'éthylènediamine (EDA) est la seule des molécules testées à avoir deux fonctions azotées. Les résultats montrent que l'EDA possède une capacité cyclique d'absorption faible à 0,1 bar (0,23 mol de CO₂ / fonction NH₂) par rapport à la MEA à 0,1 bar (0,35 mole de CO₂/ fonction NH₂) dans les même conditions. De plus, les auteurs ont mis en évidence qu'il n'existe pas pour les amines primaires/secondaires de relation simple entre le pKa et la capacité d'absorption à 40°C. Par contre, à 120°C, les auteurs montrent qu'il existe une relation linéaire entre la constante d'acidité pKa et la capacité d'absorption pour une pression partielle en CO₂ de 0,1 bar. Ceci s'explique par le fait qu'à 120°C les carbamates sont moins stables qu'à 40°C.

2.5. Conclusions et objectifs de la thèse

La thermodynamique du système amine-H₂O-CO₂ est une donnée essentielle puisqu'elle permet de déterminer et de quantifier l'énergie nécessaire à la régénération du solvant dans le procédé.

Nous avons vu que les multiamines présentent un grand intérêt pour le captage du CO₂ puisqu'elles peuvent permettre d'obtenir des capacités d'absorption plus importantes que les monoamines (section 2.4.3). Le captage du CO₂ par les solutions de multiamines va donc être différent de celui des solutions de monoamines. Il est donc nécessaire d'apporter une compréhension thermodynamique globale afin de pouvoir comparer ces deux types d'amines. En effet, certains auteurs expriment la capacité d'absorption en mol de CO₂/kg, qui effectivement permet de comparer les performances d'un point de vue procédé des mono- et des multiamines. D'autres utilisent la capacité d'absorption en mole de CO₂/mole d'amine ou en mole de CO₂/fonction azotée.

Dans la section 2.3, nous avons vu qu'il existe de nombreux modèles permettant de modéliser les isothermes d'absorption ou la spéciation obtenue par RMN. Les différents résultats de l'état de l'art ont montré que ces modèles sont développés uniquement pour des systèmes bien définis. Les modèles analytiques tels que le modèle de Sartori et Savage sont très séduisants car ils permettent de comprendre l'impact des différentes constantes thermodynamiques (K_a et K_c) et des paramètres température et concentration en amine. Ces modèles qui ont un sens physique permettent de mesurer l'impact de ces différentes grandeurs sur la forme des isothermes d'absorption.

Diverses études ont montré l'intérêt d'établir une relation entre la structure des amines et leurs propriétés thermodynamiques. Cependant, les données de la littérature sont trop peu nombreuses pour rationaliser le comportement des systèmes amine-CO₂-H₂O et déterminer les amines intéressantes d'un point de vue thermodynamique. Dans le cadre de la thèse, la détermination de la solubilité du CO₂

dans des amines ayant différentes structures est nécessaire afin de pouvoir comprendre leur comportement pour le captage du CO₂ et évaluer leurs performances thermodynamiques.

L'objectif de la thèse est d'établir une relation entre la structure des amines et leurs propriétés thermodynamiques de captage du CO₂. Avant de déterminer les structures intéressantes pour le captage du CO₂, il est nécessaire de comprendre le comportement thermodynamique et les différents mécanismes mis en jeu pour les systèmes amine-H₂O-CO₂. Pour arriver à notre objectif, le choix des molécules à étudier est fait de telle sorte que leurs structures et leurs propriétés physico-chimiques soient variées (monoamines, diamines, triamines, amines linéaires, amines cycliques, amines encombrées...). De plus, devant la grande diversité de structures, nous avons besoin d'un outil permettant de collecter rapidement et massivement des données thermodynamiques. Nous allons donc utiliser un équipement d'expérimentation à haut débit (E.H.D.) afin d'atteindre notre objectif.

Nous déterminons tout d'abord des amines permettant de représenter l'espace des structures possibles des monoamines, diamines et triamines. Ces amines sont ensuite testées par l'expérimentation à haut débit afin d'obtenir les isothermes d'absorption qui permettent de représenter la capacité d'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de monoamines ou multiamines. Les propriétés thermodynamiques sont extraites des isothermes d'absorption par l'utilisation d'un modèle, afin de pouvoir corréler la structure à des données thermodynamiques quantifiables. Enfin, une relation structure-propriété est établie (Figure 19).

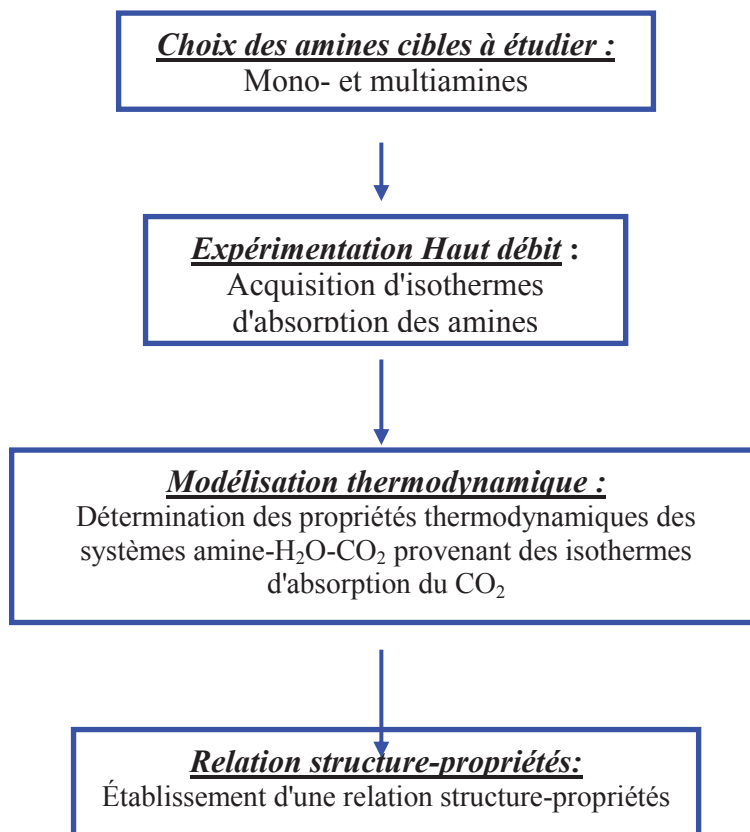


Figure 19 : Démarche scientifique pour l'établissement d'une relation structure/propriétés

CHAPITRE 2 : Mise en place d'une méthodologie et analyse qualitative des données

Dans ce chapitre nous nous consacrons à une analyse qualitative des données. Face à différents problèmes inhérents au sujet traité (section 1), nous avons mis en place une méthodologie adaptée (section 2). Cette méthodologie sera mise en œuvre pour réaliser une analyse qualitative de nos données (chapitre 3).

1. Introduction de la problématique

Au total, près de 140 amines ont été testées par l'équipement EHD, dans différentes conditions expérimentales dans le cadre de cette thèse (30 amines testées) et de travaux antérieurs réalisés au sein d'IFP Energies nouvelles. Néanmoins, dans le cadre de la thèse, les analyses ont été réalisées sur l'ensemble des amines. A titre d'illustration, nous traçons toutes les données d'équilibres pour les systèmes amine-H₂O-CO₂, dans la représentation classique isothermes d'absorption, i.e pression partielle d'équilibre du CO₂ en fonction du taux de charge (Figure 20).

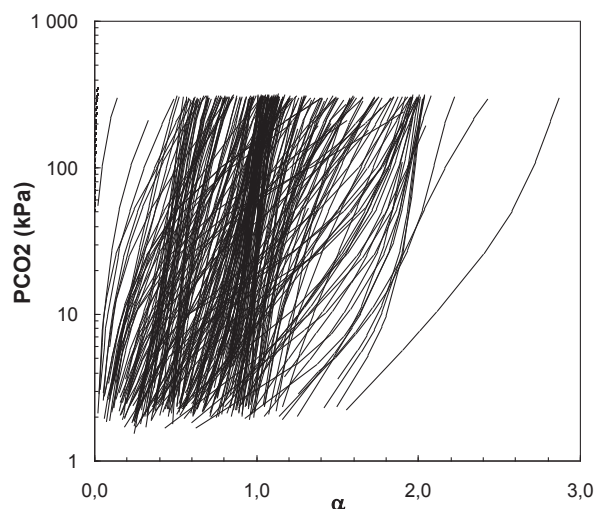


Figure 20 : Isothermes d'absorption du CO₂ dans des solutions aqueuses d'amines obtenues pour 140 structures différentes, à différentes concentrations et températures.

La représentation des isothermes d'absorption du CO₂ dans des solutions aqueuses d'amines montre une très grande diversité de forme, qui est le reflet de la très grande diversité des structures testées : mono-, di- ou triamines ; pour lesquelles les fonctions amines peuvent former des carbamates ou ne pas en former (cas des sites azotés ne possédant pas de proton labile, dites "tertiaires").

Pour faire face à cette très grande diversité de structures, nous introduisons les notations suivantes: les sites azotés qui forment des carbamates sont notés $|C|$, et ceux qui n'en forment pas sont notés $|C|$. Nous affectons également un indice à cette notation pour indiquer le nombre de ces sites azotés présents sur la molécule. A titre d'illustration, une monoamine tertiaire sera notée $|C_1|$ et une diamine possédant deux fonctions primaires, deux fonctions secondaires ou encore une fonction primaire et une fonction secondaire sera notée $|C_2|$. Cette première classification nous permet d'établir trois groupes d'amines complètement arbitraires :

- les mono- di- et triamines ne possédant que des sites tertiaires, notés $|C_k|$ avec $k \in [1, 3]$;
- les mono- di- et triamines ne possédant pas de sites primaires ou secondaires, notés $|C_q|$ avec $q \in [1, 3]$;
- et enfin les di- triamines pouvant à la fois former des carbamates sur q fonctions et pas sur k autres sont appelées amines composites et sont notées $|C_k C_q|$ avec $k, q \in [1, 3]$.

Ces notations seront utilisées tout au long de ce document.

Toutes ces structures ont été testées -à minima- à la concentration de 30% massique, et à deux températures : 40 et 80°C.

Les amines sont comparées à une température donnée, mais l'obtention d'isothermes à deux températures permet d'avoir une première idée de l'évolution des équilibres. En effet, la température est un paramètre crucial pour évaluer la performance d'une solution aqueuse d'amine d'un procédé de captage du CO_2 tel que défini dans la section 1.1 du chapitre 1.

Il aurait été intéressant de faire varier la concentration d'amine -qui a un impact sur les équilibres- mais cela aurait restreint considérablement le nombre de structures testées dans cette thèse. Nous avons donc fait le choix de nous placer à iso-concentration massique (i.e. 30% massique, comme pour la MEA dans le procédé de référence), et donc à différentes concentrations molaire d'amines. On peut faire remarquer qu'en se plaçant à iso-concentrations molaire, on aurait été amené à tester des solutions d'amines à des concentrations massiques très élevées (par exemple 90% massique) pour les molécules de plus grande masse molaire. Ces concentrations massiques ne sont pas réalistes pour une application industrielle (viscosité, dégradation, ...).

A la vue de la très grande diversité de structures et de conditions expérimentales (concentration d'amine, température), la question qui se pose est de savoir comment traiter l'ensemble des données générées par l'outil d'expérimentation à haut débit, afin d'arriver à une compréhension physico-chimique des phénomènes mis en jeu. Nous allons dans le paragraphe suivant détailler la méthodologie mise en place afin de répondre à notre problématique.

2. Mise en place d'une méthodologie

Afin de répondre aux différents problèmes listés dans la section précédente, nous proposons une approche originale pour représenter les données expérimentales obtenues dans cette thèse.

Cette approche repose sur une analyse graphique des données, basée d'une part sur l'analyse de la dérivée première des isothermes d'absorption (section 2.1), et d'autre part sur une normalisation du taux de charge (section 2.2).

2.1. Dérivée des isothermes

La représentation de la dérivée des isothermes est une approche originale qui a été mise en place dans le cadre de cette thèse. Elle est néanmoins issue de l'analyse des expressions analytiques des isothermes d'absorption de Sartori et Savage. Nous revenons tout d'abord sur ce modèle (section 2.1.1), et décrivons les résultats attendus en traçant la dérivée des isothermes d'absorption (section 2.1.2). Enfin, nous confrontons la démarche mise en place aux données obtenues pour les monoamines (section 2.1.3), pour lequel le modèle de Sartori et Savage est conçu.

2.1.1. Retour sur un modèle thermodynamique simple

Le modèle de Sartori et Savage que nous avons évoqué dans l'état de l'art (section 2.3.2) comporte de nombreuses approximations (espèces négligées, solutions idéales,...). Néanmoins, c'est un modèle extrêmement intéressant car il permet d'obtenir une expression analytique de l'isotherme d'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de monoamine.

Pour rappel, cette expression est donnée dans le cas des monoamines formant des carbamates

(K_c ≠ 0) :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2}(T) \cdot \frac{K_a(T)}{K_{CO_2}^1(T)} \cdot [R_1 R_2 NH]_0 \cdot \frac{\left(\alpha - \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{1}{K_c(T) \cdot [R_1 R_2 NH]_0} \right) - \left[\left(1 + \frac{1}{K_c(T) \cdot [R_1 R_2 NH]_0} \right)^2 - 4\alpha(1-\alpha) \right]^{1/2} \right] \right)}{\left(1 - \alpha - \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{1}{K_c(T) \cdot [R_1 R_2 NH]_0} \right) - \left[\left(1 + \frac{1}{K_c(T) \cdot [R_1 R_2 NH]_0} \right)^2 - 4\alpha(1-\alpha) \right]^{1/2} \right] \right)} \alpha \quad \text{Relation 35}$$

Elle tend vers la forme simplifiée suivante dans le cas des monoamines ne formant pas de carbamates (K_c = 0) :

$$P_{CO_2} = \frac{H_{CO_2}(T) K_a(T) [R_1 R_2 R_3 N]_0}{K_{CO_2}^1(T)} \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \quad \text{Relation 36}$$

Avec pour ces deux expressions :

H_{CO_2} : constante de Henry (kPa.L⁻¹.mol⁻¹)

K_a : constante d'acidité de l'amine

K_c : constante de formation des carbamates

$[R_1R_2NH]_0$: concentration initiale pour les monoamines formant des carbamates en mol/L

$[R_1R_2R_3N]_0$: concentration initiale pour les monoamines ne formant pas de carbamates en mol/L

$K_{CO_2}^1$: constante de dissociation du CO₂(aq)/HCO₃⁻

Ce modèle - bien que simpliste - permet donc de nous donner une première idée de l'évolution de la forme de l'isotherme d'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de monoamine, en fonction des deux paramètres thermodynamiques caractéristiques de la structure que sont le K_a et le K_c , et de la concentration de l'amine. L'utilisation de ce modèle est donc tout à fait pertinente dans le cadre de cette thèse, où nous faisons à la fois varier la structure de l'amine, mais aussi la concentration molaire, en ayant fixé la concentration massique à 30%.

Par ailleurs, l'impact de la température sur la forme des isothermes (obtenus à minima à 40 et 80°C) est transcrit par le biais de l'évolution de l'ensemble des constantes thermodynamiques avec la température.

2.1.2. Forme attendue de la dérivée des isothermes

L'expression analytique de la pression partielle de CO₂ en fonction du taux de charge donnée par le modèle de Sartori et Savage permet de mettre en évidence des propriétés mathématiques particulièrement pertinentes pour l'analyse de nos données.

Prenons tout d'abord le cas des monoamines ne formant pas de carbamates $|C_1|$, qui est le plus simple. Si l'on considère la dérivée première du logarithme de la pression partielle en CO₂ en fonction du taux de charge $d \ln P_{CO_2} / d\alpha$, nous obtenons :

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

La dérivée première de l'expression du modèle (cf. Relation 36), n'est donc fonction que du taux de charge. Cette dérivée est représentée sur la Figure 21 (a). La dérivée première diverge lorsque $\alpha \rightarrow 0$ et $\alpha \rightarrow 1$. Entre ces deux limites, la dérivée admet un minimum pour $\alpha = 1/2$.

A ce stade, il nous semble intéressant de faire un parallèle entre un dosage d'une base faible dans

l'eau par un acide faible, et la mesure d'un isotherme d'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse de monoamine tertiaire. Dans les deux cas de figure, une réaction acido-basique se produit.

Dans le cas d'un dosage par un acide faible d'une base faible, on fait varier la concentration d'acide faible en solution par le biais du volume d'acide faible ajouté V . L'avancement de la réaction est déterminé en traçant l'évolution du logarithme de la concentration d'ions H^+ (sonde pHmétrique) en fonction du volume d'acide faible ajouté V . Quand la totalité de la base faible a réagi (point d'équivalence obtenu pour l'ajout d'un volume équivalent), une variation brutale du pH a lieu. Cette variation brutale peut être mise en évidence en traçant la dérivée du pH en fonction du volume d'acide faible ajouté (Chapitre 1 - section 2.2.2).

Dans le cas de la mesure d'un isotherme d'absorption, on fait varier la concentration de CO_2 en solution par le biais de l'augmentation de la pression partielle de CO_2 dans la phase gaz. L'avancement de la réaction est déterminé en traçant l'évolution du logarithme de la pression partielle en fonction de la quantité de CO_2 solubilisé (i.e. le taux de charge, lorsque l'on normalise par la quantité d'amine en solution). Quand la totalité de la base faible a réagi (i.e. autour d'un taux de charge de 1), une variation brutale de la pression partielle a lieu. Cette variation brutale peut être mise en évidence en traçant la dérivée de la pression partielle de CO_2 en fonction de la quantité de CO_2 solubilisé.

Cette analogie nous amène à penser que la dérivée du logarithme de la pression partielle de CO_2 par rapport au taux de charge, permet de mettre en évidence les phénomènes physico-chimiques que l'on cherche à étudier.

Par ailleurs, compte tenu des Relation 36 et Relation 37, nous nous attendons en utilisant la dérivée première à éliminer les variations de la forme des isothermes dus d'une part à la structure de l'amine (qui apparaît via la constante K_a) et d'autre part à la concentration d'amine (qui apparaît via la concentration molaire $[\]^\circ$). Cette démarche nous semble donc particulièrement pertinente dans le cadre de cette thèse où l'on étudie des amines de structures variées et à iso-concentration massique (et donc à différentes concentration molaires).

De plus, on s'attend en utilisant la dérivée des isothermes à éliminer les variations de la forme des isothermes dus à la température, car l'ensemble des constantes thermodynamiques (dépendantes de la température) ont été éliminées.

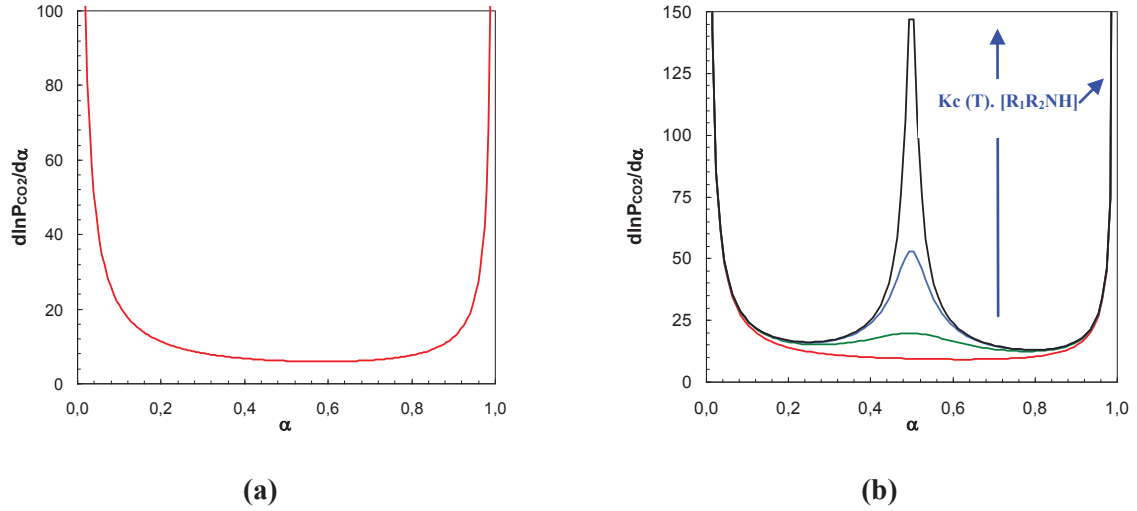


Figure 21 : Forme de la dérivée $d \ln P_{CO_2} / d \alpha$ de l'expression analytique de Sartori et Savage pour les amines $|C_1|$ (a) et les amines $|C_1|$ en faisant varier le produit de $K_c(T)$ et $[R_1R_2NH]$ (b).

Compte tenu de l'intérêt de cette approche pour les monoamines ne formant pas de carbamates, il est intéressant de se demander ce que cette approche donnerait pour les monoamines formant des carbamates ($|C_1|$).

Dans la Relation 35, nous posons :

$$X = \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{1}{K_c \cdot [R_1R_2NH]_0} \right) - \sqrt{\left(\left(1 + \frac{1}{K_c \cdot [R_1R_2NH]_0} \right)^2 - 4 \cdot \alpha \cdot (1 - \alpha) \right)} \right] \quad \text{Relation 38}$$

Nous obtenons donc l'expression suivante :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2}(T) \cdot \frac{K_a(T)}{K_{CO_2}^1(T)} \cdot [R_1R_2NH]_0 \cdot \frac{(\alpha - X) \cdot \alpha}{(1 - \alpha - X)} \quad \text{Relation 39}$$

Nous calculons la dérivée du logarithme de la Relation 39 :

$$\frac{d \ln P_{CO_2}}{d \alpha} = \frac{d \ln}{d \alpha} \left(H_{CO_2}(T) \cdot \frac{K_a(T)}{K_{CO_2}^1(T)} \cdot [R_1R_2NH]_0 \right) + \frac{d \ln}{d \alpha} \left(\frac{\alpha - X}{1 - \alpha - X} \right) + \frac{d \ln}{d \alpha} (\alpha) \quad \text{Relation 40}$$

Nous obtenons l'expression suivante de la dérivée de la relation 38 :

$$\frac{d \ln P_{CO_2}}{d \alpha} = \frac{1 - X'}{\alpha - X} + \frac{1 + X'}{1 - \alpha - X} + \frac{1}{\alpha} \quad \text{Relation 41}$$

$$\text{avec } X' = \frac{d \ln X}{d \alpha} = \frac{1 - 2 \cdot \alpha}{\sqrt{\left(1 + \frac{1}{K_c \cdot [R_1R_2NH]_0} \right)^2 - 4 \cdot \alpha \cdot (1 - \alpha)}}$$

La dérivée première est dans ce cas, beaucoup plus complexe. Comme précédemment, l'effet de nombreuses constantes thermodynamiques a été éliminé, et notamment la constante d'acidité de l'amine K_a caractéristique de la structure de l'amine. En revanche, la dérivée première du logarithme de la pression est toujours dépendante de la constante de stabilité des carbamates K_c (et donc de la température) et de la concentration d'amine.

Dans cette expression, la constante de stabilité des carbamates K_c et la concentration d'amine apparaissent toujours sous la forme d'un produit. Nous traçons donc sur la Figure 21 (b) la dérivée première du logarithme de la pression pour différentes valeurs numériques de ce produit.

Quelle que soit la valeur de ce produit, la dérivée première diverge lorsque $\alpha \rightarrow 0$ et $\alpha \rightarrow 1$ comme dans le cas des $|C_1|$. De même, on observe un extremum pour $\alpha = 1/2$. En revanche, cet extremum peut être :

- un maximum quand la valeur numérique du produit de la constante de stabilité des carbamates et de la concentration d'amine est élevée;
- un minimum quand la valeur numérique du produit de la constante de stabilité des carbamates et de la concentration d'amine est faible.

Nous pouvons également ajouter que lorsque le produit tend vers 0, la Relation 39 tend vers la Relation 37.

La présence d'un maximum de la dérivée autour de $\alpha = 0,5$ nous renseigne donc sur le fait qu'une réaction de stœchiométrie 1:2 se produit aux faibles taux de charge, puis une réaction de stœchiométrie 1:1. En l'absence de maximum à $\alpha = 0,5$, une (ou plusieurs) réaction(s) de stœchiométrie 1:1 se produisent entre $0 < \alpha < 1,0$.

D'après ces observations, représenter la dérivée des isothermes d'absorption devrait permettre de rationaliser plus facilement les différents résultats en éliminant des constantes thermodynamiques quelque soit les monoamines étudiées ($|C_1|$ ou $|C_1|$).

Dans la section suivante (section 2.1.3), nous appliquons cette nouvelle représentation des données de solubilité dans le cas des monoamines $|C_1|$ (section 2.1.3.1) et $|C_1|$ (section 2.1.3.2) obtenues expérimentalement.

2.1.3. Calcul de la dérivée des isothermes des monoamines

Afin de vérifier les observations effectuées dans la section précédente, nous étudions tout d'abord le cas simple des monoamines $|C_1|$ puis nous étendons le raisonnement au cas plus complexe des monoamines $|C_1|$.

2.1.3.1. Application au cas des monoamines $|C_1|$

Nous avons vu dans la section 2.1.2 que la dérivée du modèle de Sartori et Savage permet de s'affranchir des variations de la température, de la concentration en amine et de la constante d'acidité K_a pour les monoamines $|C_1|$. Nous allons dans un premier temps étudier le cas des isothermes d'absorption obtenus à différentes températures et concentrations pour une même amine (et donc le même pK_a). Puis dans un deuxième temps nous étudions le cas des isothermes d'absorption de différentes structures (et donc des pK_a différents). Enfin, dans un troisième temps, nous allons étudier le cas des isothermes d'absorption de toutes les monoamines $|C_1|$ qui ont été obtenues expérimentalement par l'expérimentation à haut débit quelle que soit la température et la concentration.

➤ Isothermes de la MDEA à différentes températures et concentrations

Afin rendre les graphiques plus lisibles, nous étudions uniquement le cas d'une amine $|C_1|$ - la N-méthyl-diéthanolamine - dont les isothermes ont été obtenus à différentes concentrations massiques (30 et 46% massique) et différentes températures (gamme : 20 - 110°C). Nous représentons les isothermes d'absorption du CO_2 de la MDEA obtenus à différentes températures (Figure 22 (a)) et leurs dérivées $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$ (Figure 22 (b)).

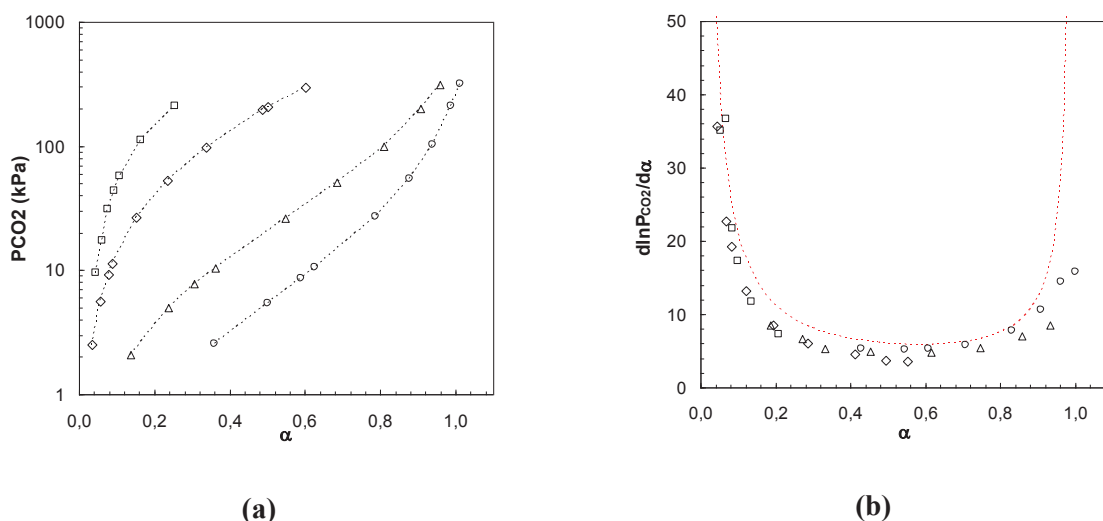


Figure 22 : Isothermes d'absorption du CO_2 de la N-méthyl-diéthanolamine à 20 (○), 40 (Δ), 80 (◇) et 110°C (□) et 30% massique (a) et leurs dérivées $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$ (b). La ligne discontinue rouge (- - -) correspond à la dérivée de l'expression analytique de Sartori et Savage obtenue dans le cas d'une monoamine ne formant pas de carbamates.

Dans le cas des isothermes d'absorption, nous observons une grande diversité de forme des isothermes d'absorption de la N-méthyl-diéthanolamine en fonction de la température (Figure 22 (a)).

Plus la température augmente et plus la capacité d'absorption du CO₂ par la solution aqueuse de MDEA diminue.

En appliquant la dérivée $\ln P_{\text{CO}_2}/d\alpha$ aux isothermes d'absorption de la MDEA, nous n'obtenons pas exactement la même forme dérivée que celle obtenue avec l'expression analytique de Sartori et Savage (section 2.1.2; Figure 21 (a)). En effet, nous observons un écart entre la dérivée de l'expression de Sartori et Savage et la dérivée des points expérimentaux. Cette différence est due au fait que le modèle est approximatif (CO₃²⁻ négligé, non-idéalité notamment). Néanmoins, **nous avons regroupé toutes les dérivées des isothermes expérimentaux en une même courbe dérivée (courbe maîtresse) quelle que soit la température.** Par analogie avec les observations faites dans le cas du modèle de Sartori et Savage pour une monoamine [C₁], nous avons éliminé la température.

Nous allons maintenant étudier l'influence de la concentration. Nous représentons les isothermes d'absorption du CO₂ de la MDEA obtenus à différentes concentrations massiques (Figure 23 (a)) et leurs dérivées $\ln P_{\text{CO}_2}/d\alpha$ (Figure 23 (b)).

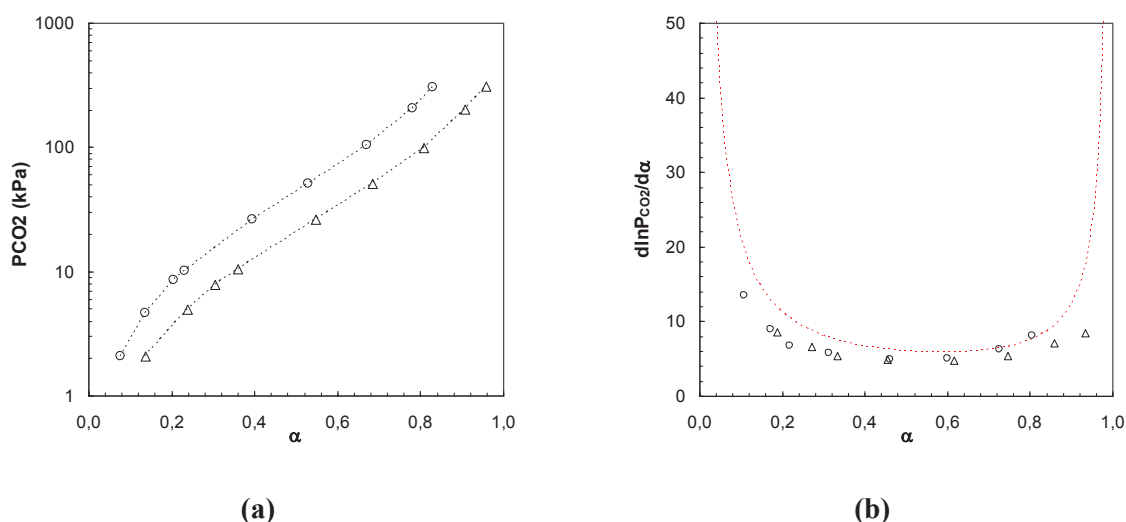


Figure 23: Isothermes d'absorption du CO₂ de la N-méthyl-diéthanolamine à 30% massique (Δ) et 46% massique (o) à 40°C (a) et leurs dérivées $\ln P_{\text{CO}_2}/d\alpha$ (b). La ligne discontinue rouge (- - -) correspond à la dérivée de l'expression analytique de Sartori et Savage obtenue dans le cas d'une monoamine ne formant pas de carbamates.

Dans le cas des isothermes d'absorption, nous observons une grande diversité de forme en fonction de la concentration en amine (Figure 23 (a)). Plus la concentration augmente et plus la capacité d'absorption du CO₂ par la solution aqueuse de MDEA diminue.

En représentant la dérivée $\ln P_{\text{CO}_2}/d\alpha$, comme précédemment nous n'obtenons pas exactement la même forme dérivée que celle obtenue avec le modèle de Sartori et Savage (section 2.1.2 ; Figure 21 (a)). Cette différence entre la dérivée du modèle et la dérivée de nos données expérimentales est due au fait que le modèle est approximatif (CO₃²⁻ négligé, non-idéalité notamment). Néanmoins, **nous avons regroupé toutes les dérivées des isothermes expérimentaux en une même**

courbe dérivée (courbe maîtresse) quelle que soit la concentration. Ce résultat conforte bien notre choix d'utiliser le modèle de Sartori et Savage et notamment la dérivée première $\ln P_{CO_2}/d\alpha$ afin de rationaliser nos données.

Nous venons de voir qu'utiliser la dérivée première $\ln P_{CO_2}/d\alpha$ dans le cas des isothermes d'absorption obtenus à différentes températures et concentrations d'amine pour une amine $|C_1|$ permet bien d'éliminer l'influence de ces deux paramètres.

Par ailleurs, compte tenu de ce que nous avons décrit dans la section 2.1.2, la dérivée $\ln P_{CO_2}/d\alpha$ devrait permettre également de s'affranchir de la constante thermodynamique K_a . C'est ce que nous allons vérifier dans la section suivante.

➤ Monoamines $|C_1|$ de structures différentes

Tout d'abord, nous montrons l'impact de la constante d'acidité sur la forme des isothermes d'absorption. Puis, nous utilisons la dérivée première $\ln P_{CO_2}/d\alpha$ en l'appliquant aux isothermes d'absorption de structures différentes.

Pour rappel, le captage du CO_2 par une solution de monoamine $|C_1|$ en solution aqueuse est décrit par la réaction suivante :



La constante de réaction globale de cette réaction est définie par:

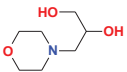
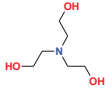
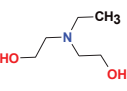

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-].[R_1R_2R_3NH^+]}{[R_1R_2R_3N].[CO_2]} = \frac{K_{CO_2}^1}{K_a} = 10^{-pK_1} \quad \text{Relation 42}$$

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

K_a : constante d'acidité de l'amine

Les constantes d'acidité des amines et de dissociation du CO_2 ont été déterminées à 40°C par dosage acido-basique (Annexes: section 2). La constante d'acidité du CO_2 définie par $pK_{CO_2}^1$ est égale à 6,5 à 40°C et ainsi nous pouvons déterminer la valeur K^1 . Nous corrélons la valeur de K_1 avec les isothermes d'absorption du CO_2 . Pour illustrer, nous choisissons, parmi les monoamines $|C_1|$ testées, 4 structures possédant des valeurs de pK_a comprises entre 5 et 10 (Tableau 1).

Tableau 1: Récapitulatif des données thermodynamiques pK_a et pK_1 de 4 monoamines à 40°C

Nom	Structure moléculaire	pK_a	pK_1
3-morpholino-1,2-propanediol		6,6	0,2
Triéthanolamine (TEA)		7,5	1,0
N-éthyl-diéthanolamine		8,3	1,8
Tropine		10,0	3,5

Nous représentons les isothermes d'absorption correspondants à ces 4 monoamines $|C_1|$ obtenues à 40°C et 30% massique (Figure 24).

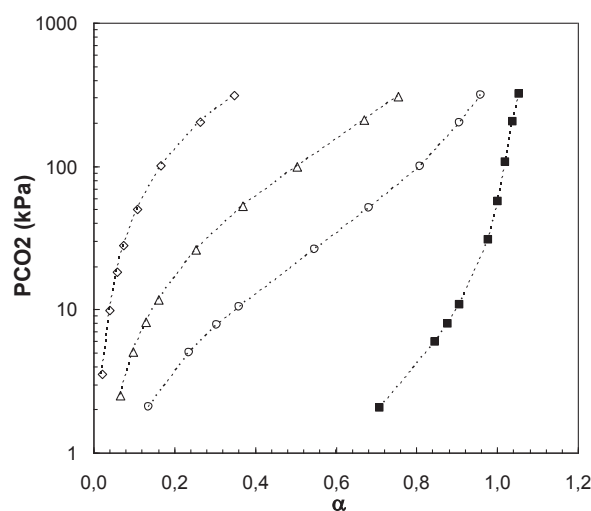


Figure 24 : Isothermes d'absorption de la 3-morpholino-1,2-propanediol (\diamond), la triéthanolamine (Δ), la N-éthyl-diéthanolamine (\circ) et la tropine (\blacksquare) obtenues à 40°C et 30% massique.

La 3-morpholino-1,2-propanediol présente un $pK_1 = 0,2$ et la courbure de l'isotherme montre une réaction chimique entre le CO_2 et l'amine. Le changement de pente des isothermes devient de plus en plus marqué lorsque la valeur de pK_1 augmente (triéthanolamine \rightarrow tropine) et donc lorsque le pK_a augmente.

Nous venons de voir que le pK_a a un effet non négligeable sur la forme des isothermes d'absorption. Nous allons donc calculer la dérivée $\ln P_{CO_2}/d\alpha$ dans le cas d'amines $|C_1|$ de structures variées afin de vérifier si cette dépendance est éliminée. Nous représentons les isothermes d'absorption du CO_2 de l'ensemble des monoamines tertiaires (Figure 25 (a)) ainsi que leurs dérivées

(Figure 25 (b)) obtenues à 40°C et 30% massique

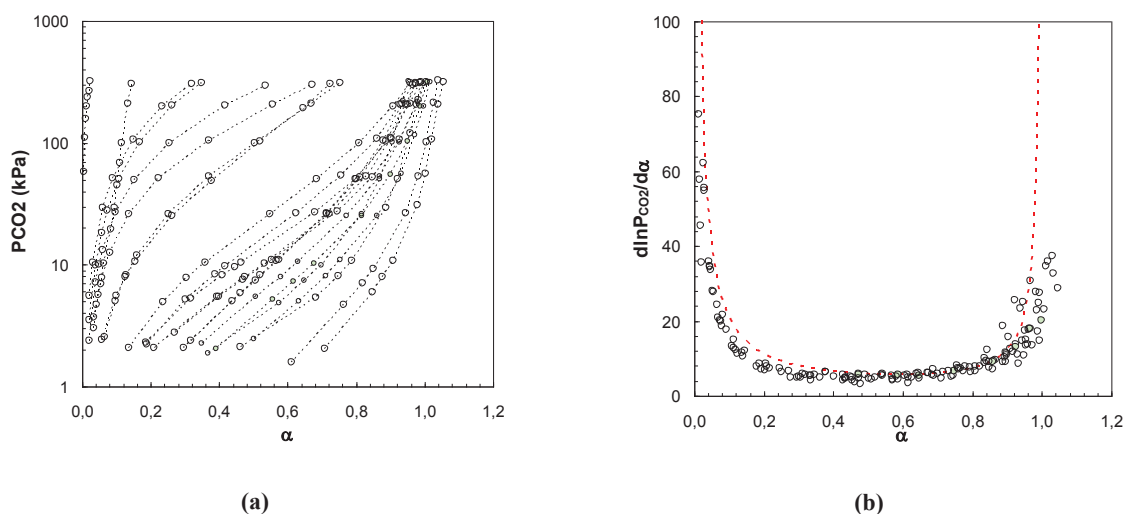


Figure 25 : Isothermes d'absorption du CO_2 des monoamines $|\mathcal{C}_1|$ (a) et leurs dérivées $d\ln P_{\text{CO}_2}/d\alpha$ (b) à 40°C et 30% massique. La ligne discontinue rouge (---) correspond à la dérivée de l'expression analytique de Sartori et Savage obtenue dans le cas d'une monoamine ne formant pas de carbamates.

Au regard des isothermes d'absorption, nous observons une grande disparité des données dans le domaine de taux de charge compris entre 0 et 1 (Figure 25 (a)).

En calculant la dérivée $d\ln P_{\text{CO}_2}/d\alpha$ des isothermes d'absorption de structures différentes (donc de constantes d'acidité K_a différentes), nous n'obtenons pas exactement la même forme dérivée que celle obtenue avec le modèle de Sartori et Savage (section 2.1.2). En effet, un écart est observé pour les taux de charge $\alpha < 0,5$ comme évoqué précédemment. Cette différence entre la dérivée du modèle et la dérivée de nos données expérimentales est due au fait que le modèle est approximatif (CO_3^{2-} négligés, non-idéalité notamment). Néanmoins, **nous avons regroupé toutes les dérivées des isothermes d'absorption de structures différentes en une même courbe dérivée (courbe maîtresse)**. Nous observons également que lorsque α tend vers la valeur 0 ou 1, la dérivée prend des valeurs élevées, comme dans le cas du modèle de Sartori et Savage.

Cette représentation des données permet bien de s'affranchir de la constante d'acidité K_a . Ce résultat conforte encore notre choix d'utiliser le modèle de Sartori et Savage et la dérivée première $d\ln P_{\text{CO}_2}/d\alpha$ afin de rationaliser toutes les isothermes quel que soit la structure.

Nous venons de voir que la mise en place d'une nouvelle représentation des données en utilisant la dérivée première $d\ln P_{\text{CO}_2}/d\alpha$ nous a permis de nous affranchir de la constante d'acidité K_a , de la température, et de la concentration d'amine qui était un grand problème dans le cadre de notre étude (cf. problématique section 1). Nous allons dans la section suivante calculer la dérivée $d\ln P_{\text{CO}_2}/d\alpha$ pour l'ensemble des isothermes des monoamines $|\mathcal{C}_1|$ obtenus expérimentalement.

➤ Monoamines $[C_1]$ de structures différentes obtenues à différentes concentration et température

Nous utilisons la nouvelle représentation des données (dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$) pour l'ensemble des isothermes d'absorption du CO_2 de différentes structures de monoamines $[C_1]$ obtenus à différentes températures et concentrations massiques (Figure 26).

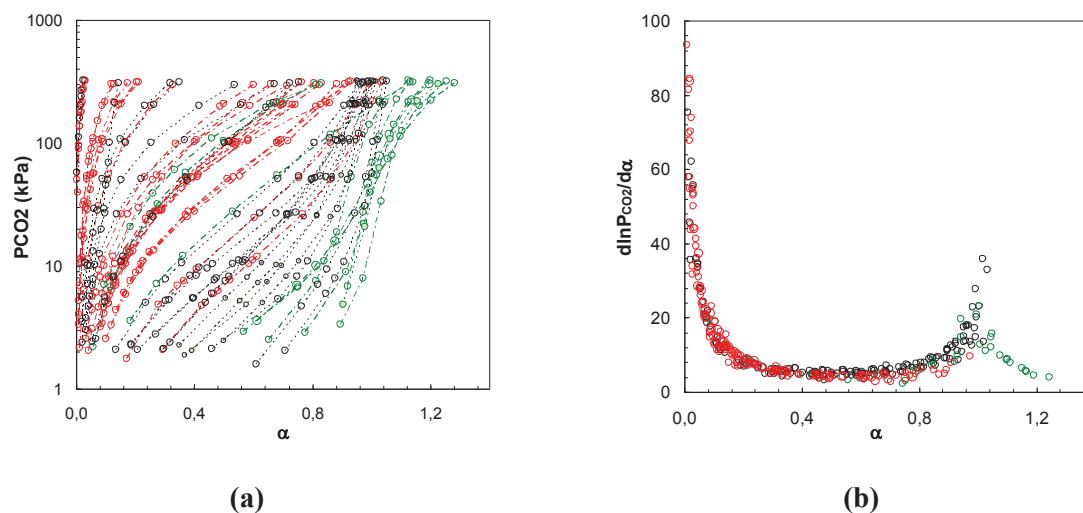


Figure 26 : Isothermes d'absorption du CO_2 des amines $[C_1]$ (a) et leurs dérivées $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$ (b) à 5% massique/40°C (\circ), 30% massique/40°C (\square) et 30% massique/80°C (\triangle).

Nous observons pour les isothermes d'absorption une grande disparité des données dans le domaine de taux de charge compris entre 0 et 1,0 (Figure 26 (a)).

En calculant la dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$ pour les isothermes d'absorption de structures différentes obtenus à différentes températures et concentrations massiques (Figure 26 (b)), **nous avons regroupé toutes les dérivées des isothermes d'absorption en une même courbe dérivée (courbe maîtresse).**

Nous observons également les deux maximums attendus (cf section 2.1.2) avec le modèle de Sartori et Savage ($\alpha = 0$ et $\alpha = 1,0$). Le maximum observé pour le taux de charge $\alpha = 1,0$ correspond à la frontière entre la fin du domaine de réaction chimique ($\alpha < 1$) et le début du domaine physique ($\alpha > 1$) dans lequel le modèle de Sartori et Savage ne s'applique pas.

Par ailleurs, pour un système amine- CO_2 , le domaine de pression partielle de CO_2 accessible avec l'outil d'expérimentation à haut débit ne permet d'accéder qu'à une partie de taux de charge d'un isotherme d'absorption pour une monoamine. La représentation des isothermes d'absorption montre que lorsque la concentration en amine diminue (cas des isothermes à 5% massique et 40°C), la capacité d'absorption α augmente et que lorsque la température augmente (cas des isothermes à 30% massique et 80°C), la capacité d'absorption diminue. L'obtention d'isothermes d'absorption à différentes concentrations en amine et températures permet l'obtention de données de solubilité du

CO₂ pour tout le domaine de taux de charge compris entre 0 et 1,0 (domaine chimique des monoamines). Nous retrouvons bien expérimentalement les résultats attendus en calculant la dérivée des isothermes d'absorption.

L'emploi de la dérivée première pour les amines $|C_1|$ permet de se ramener à une même courbe maîtresse $\ln P_{CO_2}/d\alpha$ quelle que soit la concentration massique en amine, la température et la structure de l'amine.

Nous allons maintenant réaliser le même travail pour le cas des monoamines $|C_1|$ qui est, d'après l'expression du modèle de Sartori et Savage (section 2.1.2), un cas un plus complexe.

2.1.3.2. Application au cas des monoamines $|C_1|$

Nous avons vu dans la section 2.1.2 que la dérivée du modèle de Sartori et Savage dans le cas d'une monoamine $|C_1|$ permet de s'affranchir uniquement de la constante d'acidité K_a . En effet, le produit de la constante de formation des carbamates K_c par la concentration en amine apparaît dans l'expression de la dérivée première. La température apparaît également par le biais de la constante $K_c(T)$.

Pour étudier le cas des monoamines $|C_1|$, nous allons dans un premier temps étudier l'effet de la variation de la température puis dans un deuxième temps nous étudions l'effet de la variation du produit de K_c et de la concentration. Dans un troisième temps, nous allons étudier le cas de différentes structures pour en voir l'impact sur la forme de la dérivée. Enfin, nous allons étudier le cas de toutes les monoamines $|C_1|$ qui ont été obtenues par l'expérimentation à haut débit.

➤ Monoamines $|C_1|$ obtenues à différentes températures

Afin de rendre les graphiques plus lisibles, nous étudions uniquement le cas d'une monoamine $|C_1|$ - la monoéthanolamine - dont les isothermes ont été obtenus à différentes températures [gamme : 40-80°C] pour une concentration de 40% massique. Nous représentons les isothermes d'absorption du CO₂ de la MEA obtenues à différentes températures (Figure 27 (a)) et leurs dérivées $\ln P_{CO_2}/d\alpha$ (Figure 27 (b)).

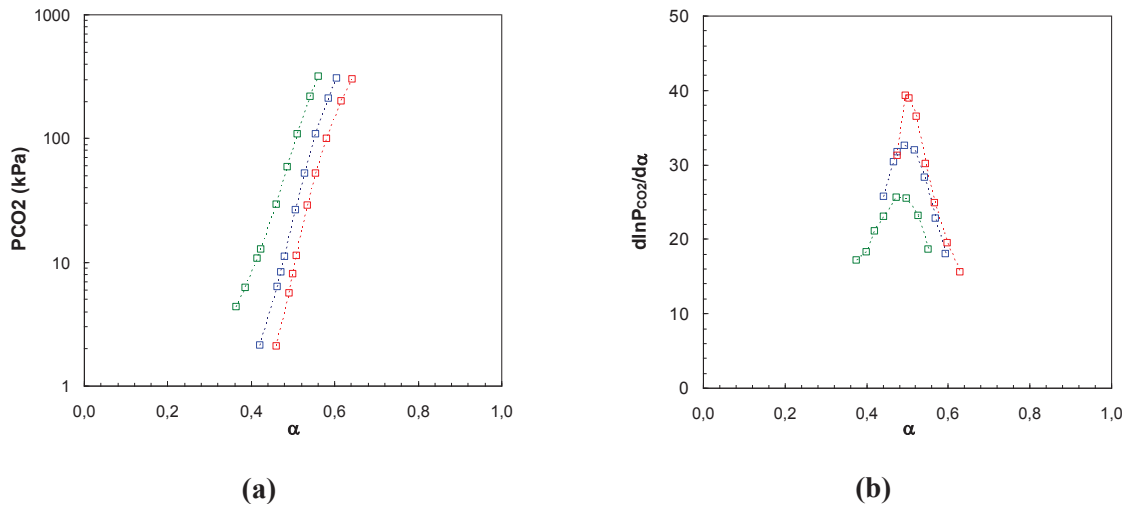


Figure 27 : Isothermes d'absorption de la monoéthanolamine obtenue à 40% massique et 40 (□), 60 (□) et 80°C (□) (a) ainsi que leurs dérivées (b).

Au regard des isothermes d'absorption, lorsque la température augmente, la capacité d'absorption diminue légèrement. En effet, pour une même pression partielle de CO₂ appliquée, le taux de charge déterminé sur l'isotherme à 80°C est inférieur au taux de charge déterminé sur l'isotherme à 60°C, qui est lui-même inférieur à celui déterminé à 40°C. Ce résultat est attendu compte tenu des observations faites dans l'état de l'art (section 2.2.1.5).

Lorsque nous représentons la dérivée première $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$, nous observons un maximum de la dérivée à $\alpha = 0,5$ quelle que soit la température. De plus, **nous observons que l'intensité de ce maximum décroît lorsque la température croît**. Ce résultat confirme bien que contrairement aux amines $[C_1]$, la dérivée ne permet pas d'éliminer la dépendance en fonction de la température dans le cas des monoamines $[C_1]$. En effet, **la température apparaît par le biais de la constante Kc qui n'est pas éliminée dans la dérivée de l'expression de Sartori et Savage** (section 2.1.2, Relation 41).

➤ Monoamines $[C_1]$ obtenues à différentes concentrations

Nous avons mis en évidence dans la section 2.1.2 que la dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$ ne permet pas de s'affranchir du produit de la constante Kc avec la concentration en amine. C'est ce que nous allons vérifier dans la section suivante en étudiant les monoamines $[C_1]$ à une température donnée.

Afin de faciliter la visibilité des données, nous étudions uniquement le cas d'une amine $[C_1]$ - la monoéthanolamine - dont les isothermes ont été obtenus à différentes concentrations massiques [gamme : 6,11 - 40%] pour une température de 40°C. Nous représentons les isothermes d'absorption du CO₂ de la MEA obtenues à différentes concentrations massiques (Figure 28 (a)) et leurs dérivées $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$ (Figure 28 (b)).

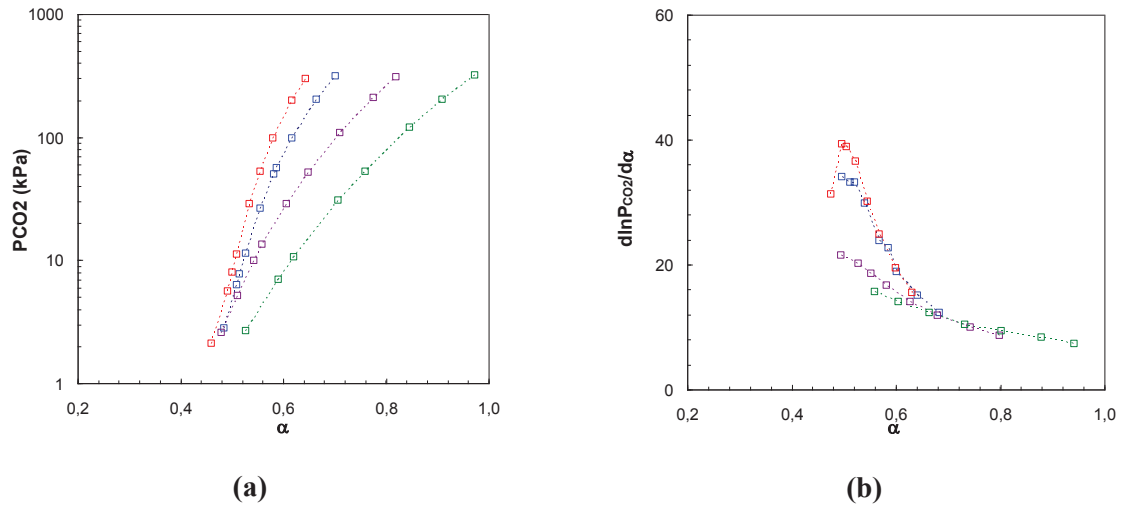


Figure 28: Isothermes d'absorption de la monoéthanolamine à 40°C - □ 40%; □ 30%; □ 12,2%; □ 6,11%; (a) et leurs dérivées (b).

Au regard des isothermes d'absorption (Figure 28 (a)), nous observons que lorsque la concentration massique en MEA diminue, la capacité d'absorption augmente. En effet, pour une même pression partielle de CO₂ appliquée, le taux de charge déterminé sur l'isotherme à 40% massique est inférieur au taux de charge déterminé sur l'isotherme à 30% massique, qui est lui-même inférieur au taux de charge déterminé sur l'isotherme à 12,2% massique, qui est lui-même inférieur au taux de charge déterminé sur l'isotherme à 6,11% massique.

Lorsque nous calculons la dérivée première $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$ des isothermes d'absorption, **nous observons que le maximum de la dérivée à $\alpha=0,5$ décroît quand la concentration massique d'amine diminue.**

La représentation de la dérivée première confirme bien, avec l'appui de l'étude réalisé avec le modèle de Sartori et Savage dans le cas des monoamines formant des carbamates (section 2.1.2, Relation 41), que **la dérivée ne permet pas d'éliminer l'influence de la concentration massique d'amine.**

Par analogie avec l'étude des monoamines $|C_1|$, nous allons voir comment évolue la dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$ en fonction de la structure des amines.

➤ Monoamines $|C_1|$ de structures différentes

Afin de rendre les graphiques plus lisibles, dans cette section, nous étudions la dérivée première $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$ de trois monoamines ayant approximativement la même masse molaire: la 4-amino-1-butanol, la morpholine et la 2-amino-2-méthyl-1-propanol afin de voir l'impact de la structure sans faire varier la concentration molaire. Nous représentons les isothermes d'absorption du CO₂ de ces

trois monoamines (Figure 29 (a)) obtenues à 40°C et 30% massique et leurs dérivées (Figure 29 (b)).

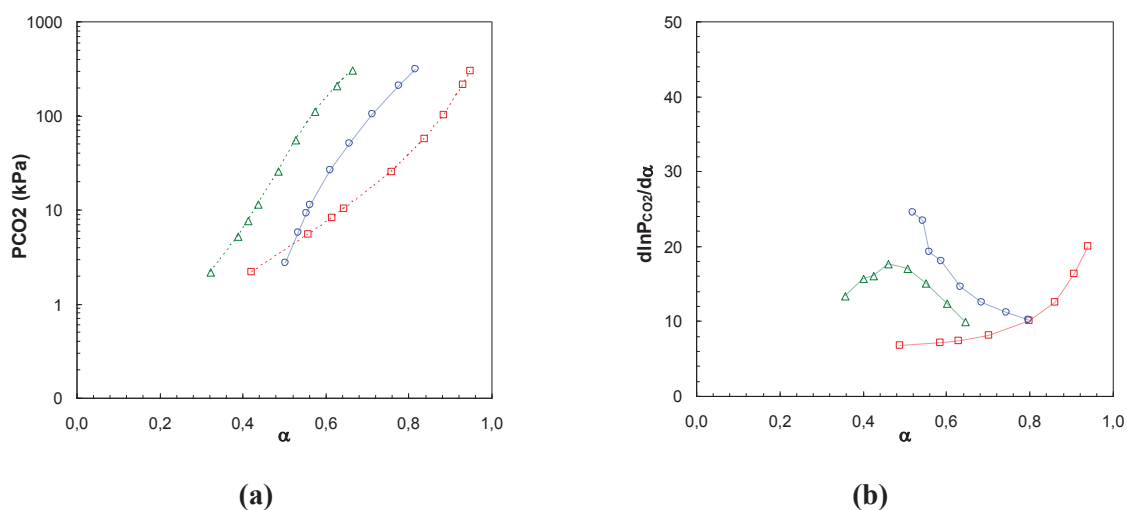


Figure 29: Isothermes d'absorption de la 4-amino-1-butanol (\circ), la morpholine (Δ) et la 2-amino-2-méthyl-1-propanol (\square) à 40°C et 30% massique (a) et leurs dérivées (b).

La forme des isothermes d'absorption diffère selon la structure de l'amine.

Lorsque nous calculons la dérivée première $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$ des isothermes d'absorption, nous observons que l'intensité du maximum de la dérivée à $\alpha=0,5$ est plus ou moins importante selon la structure de l'amine. Le maximum de la 4-amino-1-butanol est plus élevé que celui de la morpholine qui est lui-même plus élevé que la 2-amino-2-méthyl-1-propanol. D'après la forme de la dérivée de l'expression de Sartori et Savage (section 2.1.2, Relation 41), la constante de formation des carbamates K_c n'a pas été éliminée. La différence des valeurs du maximum observé ici est due à la constante K_c (la température et la concentration ayant été fixées). En effet, plus K_c est grand et plus l'intensité du maximum est grande.

Contrairement au cas des monoamines $|C_1|$, la dérivée première $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$ ne permet pas de normaliser les isothermes d'absorption de différentes structures d'amines en une même courbe maîtresse. Néanmoins, **l'utilisation de la dérivée première des isothermes d'absorption pour les monoamines $|C_1|$ permet de mettre en évidence l'impact de la constante K_c .**

Nous allons dans la section suivante calculer la dérivée première $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$ pour l'ensemble des monoamines $|C_1|$ testées expérimentalement. La dérivée des isothermes de différentes structures obtenues à différentes températures et concentrations massiques nous permettra également d'obtenir des informations pour tout le domaine de taux de charge $[0 ; 1]$.

➤ Monoamines $|C_1|$ de structures différentes obtenues à différentes températures et concentrations

Dans les sections précédentes, nous avons vu que le cas de ces amines est plus complexe que celui

des amines $[C_1]$. Néanmoins, la dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$ des isothermes d'absorption permet de s'affranchir de la constante thermodynamique K_a . En effet, les isothermes d'absorption du CO_2 sont impactées par les constantes K_a et K_c alors que dans l'expression de la dérivée (cf section 2.1.2), l'effet de la constante K_a est éliminé. Ainsi, dans la dérivée des isothermes, seule la constante K_c influence leur forme.

Nous représentons les isothermes d'absorption obtenus (Figure 30 (a)) et calculons la dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$ des isothermes d'absorption (Figure 30 (b)) pour l'ensemble de nos données expérimentales $[C_1]$.

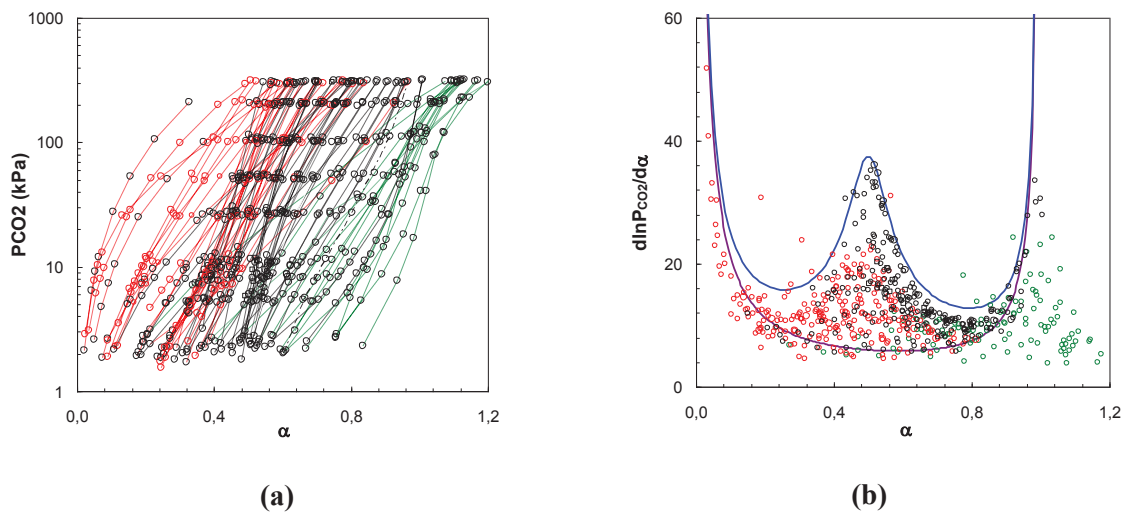


Figure 30: Isothermes d'absorption du CO_2 des amines $[C_1]$ (a) à 5% massique/40°C (\circ), 30% massique/40°C (\square) et 30% massique/80°C (\triangle) et leurs dérivées $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$ (b). La ligne bleue (—) représente la dérivée de l'expression analytique de Sartori et Savage avec un produit $K_c(T).[A]_0$ élevé et la ligne violette (—) représente la dérivée de l'expression analytique de Sartori et Savage avec un produit $K_c(T).[A]_0$ faible.

Dans le cas des amines $[C_1]$, nous observons une grande disparité des isothermes d'absorption dans le domaine de taux de charge compris entre 0 et 1,0 (Figure 30 (a)). En calculant la dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha$ des isothermes d'absorption d'amines de structures différentes obtenues à différentes températures et concentrations, nous n'obtenons pas exactement la même dérivée que celles obtenues avec le modèle de Sartori et Savage (section 2.1.2). Néanmoins, nous observons les trois maximum attendus ($\alpha = 0; 0,5$ et $1,0$). Le maximum observé à $\alpha=0,5$ correspond à l'extremum déterminé par le modèle de Sartori et Savage dans la section 2.1.2., l'intensité de ce maximum évolue selon la structure, la concentration en amine et la température. Comme dans le cas des amines $[C_1]$, la représentation des isothermes d'absorption montre que lorsque la concentration en amine diminue (cas des isothermes à 5% massique et 40°C), la capacité d'absorption augmente et lorsque la température augmente (cas des isothermes à 30% massique et 80°C), la capacité d'absorption diminue. Le maximum observé pour le taux de charge $\alpha = 1,0$ correspond à la frontière entre la fin du domaine de réaction chimique ($\alpha < 1$) et le début du domaine physique ($\alpha > 1$) dans lequel le modèle de Sartori et Savage ne s'applique pas.

Les isothermes obtenues à 5% massique et 40°C sont les plus représentés dans ce domaine de taux de charge.

2.1.3.3. Conclusions sur l'étude des monoamines $|C_1|$ et $|C_1|$

En conclusion de cette étude, la représentation $\ln P_{CO_2}/d\alpha$ pour les monoamines $|C_1|$ a permis d'éliminer l'impact de la structure des amines (en s'affranchissant du K_a) et de la température pour obtenir une courbe dérivée maîtresse. Elle a également permis d'éliminer l'impact des variations de la concentration molaire du au fait que les amines ont été étudiées à iso-concentration massique.

L'étude réalisée dans le cas des amines $|C_1|$ en utilisant la dérivée $\ln P_{CO_2}/d\alpha$ a également permis de mettre en évidence **un comportement unique au sein des monoamines $|C_1|$ avec un extremum de la dérivée à $\alpha=0,5$** . Cependant, ce cas est plus complexe que celui des amines $|C_1|$ car trois paramètres (K_c , température et concentration en amine) n'ont pas été éliminés lors du calcul de la dérivée des isothermes d'absorption alors que la constante d'acidité K_a n'apparaît plus. Ce résultat est néanmoins intéressant car il permet de mettre en évidence l'impact de la constante de formation des carbamates K_c , indépendamment du K_a .

Nous venons d'étudier le cas des monoamines. Or, dans le cadre de notre étude, nous étudions également les multiamines. Nous avons vu que la représentation de la dérivée $\ln P_{CO_2}/d\alpha$, découlant du modèle de Sartori et Savage, n'est valable que pour les monoamines. Il n'est donc pas utilisable tel quel dans le cas des multiamines. Par conséquent, il est nécessaire de déterminer une nouvelle représentation de la capacité d'absorption afin de pouvoir étudier les multiamines au même titre que les monoamines. Ce travail fait l'objet de la section suivante (2.2).

2.2. Notion de taux de charge normalisé

Dans cette section, nous décrivons la méthodologie employée afin d'établir une nouvelle représentation de la capacité d'absorption (taux de charge) permettant de répondre à la problématique énoncée dans la sous-section précédente (2.1.3.3).

Dans un premier temps, nous analysons différentes isothermes de multiamines qui vont orienter le choix d'une nouvelle représentation du taux de charge (section 2.2.1). Ce travail permettra de définir le taux de charge normalisé (section 2.2.2)

Dans un deuxième temps, nous validons cette nouvelle définition par l'étude d'amines ne formant pas de carbamates (section 2.2.3) et d'amines formant des carbamates (section 2.2.4).

2.2.1. Observations expérimentales : "passage du régime chimique au régime physique" ou "saturation des sites d'absorption"

Dans l'analyse de l'état de l'art (chapitre 1 – section 2.4), nous avons mis en évidence le manque d'homogénéité dans la grandeur utilisée pour représenter la capacité d'absorption des monoamines et des multiamines.

La notion de taux de charge est très intéressante dans le cas des monoamines car elle permet de distinguer le passage du régime chimique au régime physique. Néanmoins, lorsqu'elle est appliquée au cas des multiamines, ce paramètre n'est plus adapté. Ainsi, pour pouvoir comparer des résultats obtenus pour des monoamines à celui des multiamines, certains auteurs divisent le taux de charge par le nombre de site azotés portés par l'amine. Néanmoins, cette approche ne nous semble pas satisfaisante, car elle sous-entend que la multiplication du nombre de sites azotés entraîne une multiplication de la capacité d'absorption à saturation.

Pour illustrer ce propos, nous représentons pour une température et concentration massique données (30% massique et 40°C) les isothermes d'absorption du CO₂ de quatre amines : la hydroxyéthylpiperazine (HEP), la 2-([2-(diméthylamino)éthyl]méthylamino)éthanol, la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-hexane-diamine (TMHDA) et de la N,N,N',N'-tétraéthyl-diéthylène-triamine (TEDETA). Les trois premières sont des diamines (deux sites azotés au sein de la molécule) et la TEDETA est une triamine (trois sites azotés au sein de la molécule) (Figure 31).

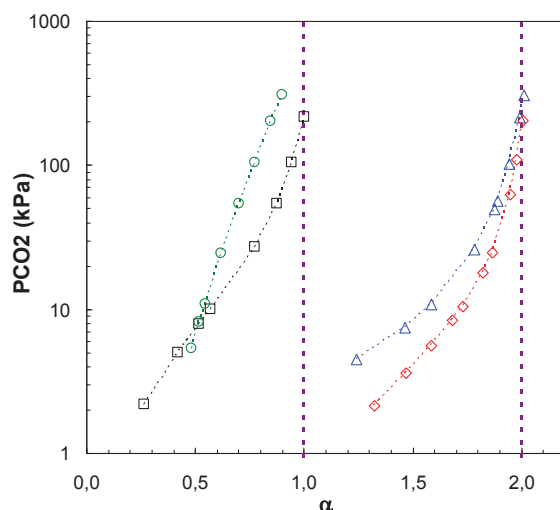


Figure 31 : Isothermes d'absorption de la hydroxyéthylpiperazine (\circ), la 2-([2-(diméthylamino)éthyl]méthylamino)éthanol (\square), la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-hexane-diamine (TMHDA) (Δ) et de la N,N,N',N'-tétraéthyl-diéthylène-triamine (TEDETA) (\diamond) à 40°C et 30% massique.

La capacité d'absorption à saturation représente la quantité de CO₂ nécessaire pour réagir chimiquement avec la totalité des sites azotés présents au sein de la structure. Elle peut être déterminée quand le taux de charge ne varie plus malgré une forte augmentation de la pression partielle en CO₂ ;

nous avons alors $\alpha = \alpha_{\max}$.

Dans le cas de la hydroxyéthylpiperazine qui est une amine $[\mathcal{C}_2]$, nous observons que la capacité d'absorption à saturation atteinte est $\alpha_{\max} < 1,0$ (Figure 31).

Dans le cas de la 2-([2-(diméthylamino)éthyl]méthylamino)éthanol qui est une amine $[\mathcal{C}_2]$, aux taux de charge proche de 1,0, nous observons une forte variation de la pression partielle de CO_2 pour une faible variation de taux de charge. La capacité d'absorption à saturation atteinte est $\alpha_{\max} = 1,0$ (Figure 31).

Dans le cas de la TMHDA, qui est également une amine $[\mathcal{C}_2]$, aux taux de charge proche de 2,0, nous observons une forte variation de la pression partielle de CO_2 pour une faible variation de taux de charge. La capacité d'absorption à saturation atteinte est $\alpha_{\max} = 2,0$ (Figure 31).

Enfin, dans le cas de la TEDETA, qui est une amine $[\mathcal{C}_2\mathcal{C}_1]$, aux taux de charge proche de 2,0, nous observons une forte variation de la pression partielle de CO_2 pour une faible variation de taux de charge. La capacité d'absorption à saturation atteinte est $\alpha_{\max} = 2,0$ (Figure 31),

A l'appui des observations effectuées ci-dessus, la multiplication du nombre de sites azotés au sein de la structure n'entraîne pas nécessairement une multiplication de la capacité de saturation de la solution d'amine.

Nous proposons donc dans la section 2.2.2 une nouvelle représentation de la capacité d'absorption qui est plus pertinente.

2.2.2. Définition du taux de charge normalisé

Dans la section 2.2.1, le comportement de certaines amines vis-à-vis du CO_2 nous amène à dire qu'au sein de la molécule, tous les sites azotés ne réagissent pas chimiquement avec le CO_2 . Il faut donc tenir compte de ces différences. Dans ce but, nous proposons une nouvelle représentation de la capacité d'absorption des amines en considérant les sites azotés ayant une réactivité chimique avec le CO_2 . Nous introduisons donc une **nouvelle définition du taux de charge (α^*)** :

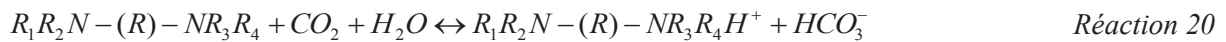
$$\alpha^* = \frac{\alpha}{N} \tag{Relation 43}$$

α : taux de charge

N: nombre de sites azotés tels que $\text{pKa} > \text{pK}_{\text{CO}_2}^1$

2.2.3. Validation du taux de charge α^* dans le cas des amines ne formant pas de carbamates

Dans les sections 2.2.1 et 2.2.2, en nous appuyant sur l'analyse de certains isothermes de multiamines, nous avons établi une nouvelle représentation du taux de charge (α^*). Nous allons expliquer et justifier le fait que cette définition est pertinente dans le cadre des amines ne formant pas de carbamates. Nous étudions le cas simple des amines $|\mathcal{C}_2|$, mais le raisonnement est extrapolable pour les $|\mathcal{C}_3|$. Dans le cas d'une diamine $|\mathcal{C}_2|$, la première réaction entre l'amine et le CO_2 en solution aqueuse est décrite selon la réaction suivante :

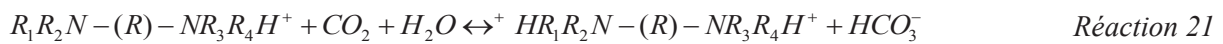


La constante d'équilibre de la réaction est définie par :

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [R_1R_2N-(R)-NR_3R_4H^+]}{[R_1R_2N-(R)-NR_3R_4] \cdot [\text{CO}_2]} = \frac{K_{\text{CO}_2}^1}{Ka_1} = 10^{-pK_1} \quad \text{Relation 44}$$

- $R_1R_2N-(R)-NR_3R_4H^+$: diamine mono-protonée
- $K_{\text{CO}_2}^1$: constante d'acidité du couple $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-$
- Ka_1 : première constante d'acidité de la diamine

La deuxième réaction entre la diamine $|\mathcal{C}_2|$ et le CO_2 en solution aqueuse est décrite selon la réaction suivante :



La constante d'équilibre de la réaction est définie par :

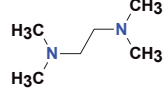
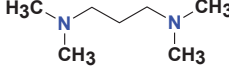
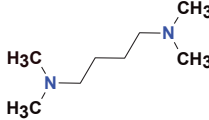
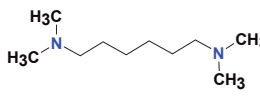
$$K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [{}^+HR_1R_2N-(R)-NR_3R_4H^+]}{[R_1R_2N-(R)-NR_3R_4H^+] \cdot [\text{CO}_2]} = \frac{K_{\text{CO}_2}^1}{Ka_2} = 10^{-pK_2} \quad \text{Relation 45}$$

- $R_1R_2N-(R)-NR_3R_4H^+$: diamine mono-protonée
- ${}^+HR_1R_2N-(R)-NR_3R_4H^+$: diamine di-protonée
- $K_{\text{CO}_2}^1$: constante de d'acidité du couple $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-$
- Ka_2 : deuxième constante d'acidité de l'amine

Nous cherchons à corréliser les valeurs de K_1 et K_2 avec les isothermes d'absorption du CO_2 . Nous choisissons quatre diamines $|\mathcal{C}_2|$ ayant des longueurs de chaîne carbonée variables (2 à 6 carbones) entre deux sites azotés (

Tableau 2) et donc des valeurs de pKa variables.

Tableau 2: Récapitulatif des données thermodynamiques pK_{a_i} et pK_i de 4 diamines [C_2] à 40°C

Nom	Molécule	pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_1	pK_2
N,N,N',N'-tetraméthyléthylènediamine (TMEDA)		8,9	5,6	2,4	-0,9
N,N,N',N'-tetraméthyl-1,3-propanediamine (TMPDA)		9,3	7,4	2,8	0,9
N,N,N',N'-tetraméthyl-1,4-butanediamine (TMBDA)		9,8	8,3	3,3	1,8
N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-hexanediamine (TMHDA)		9,4	9,4	2,9	2,9

Nous représentons sur la Figure 32 l'évolution du pK_{a_1} et du pK_{a_2} suivant le nombre d'atomes de carbone entre les deux sites azotés.

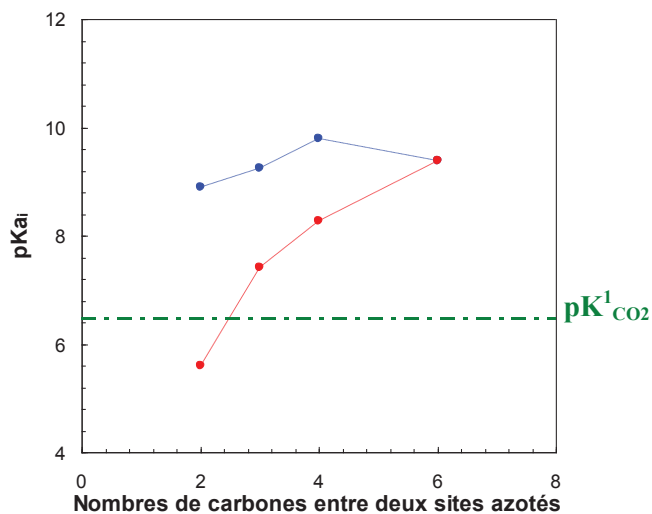


Figure 32: Évolution du pK_{a_1} (●) et du pK_{a_2} (●) en fonction du nombre d'atomes de carbone entre deux sites azotés. La ligne discontinue verte correspond à la constante d'acidité du couple $CO_2(aq)/HCO_3^-$.

Le résultat de la Figure 32 montre que l'écart entre le pK_{a1} et pK_{a2} diminue lorsque le nombre d'atomes de carbone entre les deux sites azotés augmente. Lorsque le premier site a été protoné, les effets électrostatiques en plus des effets inductifs entre deux sites azotés diminuent lorsque la longueur de chaîne carbonée augmente.

Nous représentons les isothermes d'absorption des 4 diamines [C_2] obtenus à 40°C et 30% massique (Figure 33).

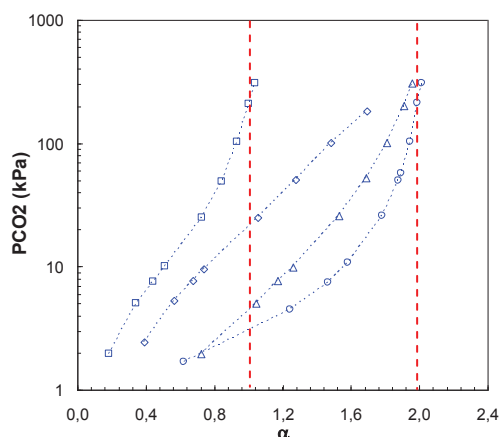


Figure 33: Isothermes d'absorption de la N,N,N',N' -tétraméthylethylène-diamine (\square), la N,N,N',N' -tétraméthyl-1,3-propane-diamine (\diamond), la N,N,N',N' -tétraméthyl-1,4-butane-diamine (Δ) et la N,N,N',N' -tétraméthyl-1,6-hexane-diamine (\circ) obtenus via l'E.H.D. à 30% massique et 40°C.

Tout d'abord, nous observons que toutes les amines ont une constante d'acidité $pK_{a1} \geq 8,9$. La basicité élevée de la première fonction amine implique qu'au moins un des deux sites azotés présents au sein de la structure réagit chimiquement avec le CO_2 . La deuxième constante d'acidité des diamines couvre une gamme de basicité plus étendue, $pK_{a2} \in [5,6 ; 9,4]$.

La TMEDA possède un pK_{a1} de 8,9 et un pK_{a2} de 5,6. La seconde fonction amine ne réagit pas chimiquement avec le CO_2 dans la gamme de pression partielle de CO_2 testée car elle est moins basique que $pK_{CO_2}^1$. L'isotherme d'absorption correspondant à la TMEDA (Figure 33) montre que dans la gamme de pression considérée, la capacité d'absorption maximale atteinte est de $\alpha \approx 1,0$. D'après ce que nous avons vu dans la section 2.2.1, ce résultat confirme bien que la TMEDA a un comportement similaire à celui des monoamines.

Lorsque la longueur de chaîne carbonée augmente d'un atome de carbone (N,N,N',N' -tétraméthyl-1,3-propane-diamine) l'isotherme d'absorption montre que le taux de charge maximum atteint dans la gamme de pression étudiée est de $\alpha \approx 1,5$. Dans ce cas, il est évident que la deuxième fonction présente au sein de la molécule est réactive vis-à-vis du CO_2 mais il faudrait augmenter d'avantage la pression partielle de CO_2 pour atteindre la saturation de l'ensemble des sites ($\alpha=2,0$). L'allongement de la distance entre azote permet d'augmenter la basicité du deuxième site azoté au-delà de la basicité du

couple $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-$ et autorise une réactivité chimique avec le CO_2 . Cette observation est confirmée avec la N,N,N',N' -tétraméthyl-1,4-butane-diamine et la N,N,N',N' -tétraméthyl-1,6-hexane-diamine qui possèdent une longueur de chaîne carbonée entre azotes respectivement de 4 et 6 carbones. Le taux de charge maximum atteint pour la TMHDA dans le domaine de pression étudié est $\alpha = 2,0$.

L'étude des amines ne formant pas de carbamates a montré que l'introduction de la nouvelle définition du taux de charge α^* est pertinente. Maintenant, la question est de savoir si elle est aussi applicable dans le cas des amines qui forment des carbamates en solution. C'est ce que nous allons voir dans la section suivante.

2.2.4. Validation du taux de charge α^* dans le cas des amines formant des carbamates

Dans cette section, nous montrons que la nouvelle définition du taux de charge α^* est applicable aux amines formant des carbamates. Nous réalisons cette étude pour une amine mais elle est généralisable à l'ensemble des amines formant des carbamates.

Nous reprenons comme exemple le cas étudié dans la section 2.2.1 de la N,N,N',N' -tetraéthyl-diéthylène-triamine (TEDETA; Figure 34).

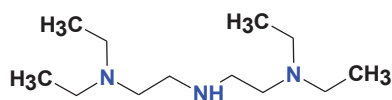


Figure 34: N,N,N',N' -tetraéthyl-diéthylène-triamine (TEDETA).

La TEDETA est une triamine contenant deux fonctions tertiaires en bout de chaîne et une fonction secondaire en position centrale. Les constantes d'acidité des sites tertiaires sont $\text{pK}_{a1} = \text{pK}_{a2} = 9,2$ à 40°C (déterminés par dosage acido-basique ; Annexe section 2). La constante d'acidité de la fonction centrale qui est secondaire n'a pu être identifiée par dosage car son pK_a est inférieur à 2. Néanmoins, le site secondaire peut tout de même former l'espèce carbamate.

Le captage du CO_2 par une solution aqueuse de TEDETA montre que nous pouvons protoner les deux fonctions externes qui sont basiques et former des ions HCO_3^- (Figure 35 (a)). Nous pouvons également former un carbamate sur la fonction secondaire et protoner une des deux fonctions tertiaires. Ensuite, le deuxième site tertiaire libre réagit avec le CO_2 pour former des ions HCO_3^- car il est basique (Figure 35 (b)). Pour augmenter le nombre de moles de CO_2 captés il faudrait hydrolyser le carbamate en hydrogénocarbonate. On libérerait ainsi un site susceptible de réagir à nouveau.

Néanmoins, le site secondaire ne peut pas capter une troisième molécule de CO_2 car son pK_a est inférieur à celui du couple $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$. Avec cette molécule, nous pouvons capter au maximum 2 molécules de CO_2 .

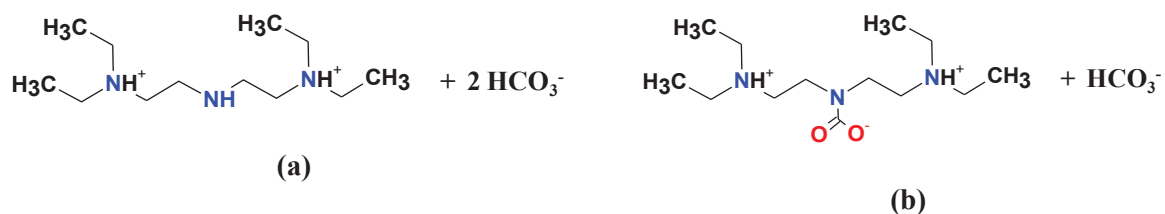


Figure 35 : Espèces susceptibles d'être obtenues lors du captage du CO_2 par une solution aqueuse de TEDETA : amine diprotoné (a) et amine formant le carbamate (b).

Ce résultat est confirmé par l'isotherme obtenu dans la section 2.2.1 où nous avons vu que l'isotherme de la TEDETA a une capacité d'absorption à saturation de $\alpha_{\text{max}} = 2,0$.

2.2.5. Conclusion sur la notion de taux de charge normalisé

Le but de cette étude était de déterminer une nouvelle représentation de la capacité d'absorption pouvant être appliquée aux multiamines afin de distinguer la solubilité chimique de la solubilité physique. En s'appuyant sur les isothermes de multiamines, nous avons défini un nouveau taux de charge α^* permettant de répondre à cette problématique. La validation dans le cas d'amines $|\mathbb{C}_k|$, $|\mathbb{C}_q|$ et $|\mathbb{C}_k\mathbb{C}_q|$ a confirmé que cette représentation est pertinente.

Cette représentation originale va nous permettre de normaliser les données des multiamines avec celles des monoamines. Nous allons donc dans la suite du document utiliser cette nouvelle représentation des données afin de voir si nous pouvons rationaliser l'ensemble des données des mono- di et triamines obtenues dans le cadre de la thèse.

Nous allons dans le chapitre suivant appliquer cette approche sur l'ensemble des isothermes d'absorption obtenus expérimentalement.

CHAPITRE 3 : Analyse qualitative des données par groupe d'amines

Dans ce chapitre, nous appliquons la méthodologie mise en place dans le chapitre 2 aux différents groupes d'amines $|C_k|$, $|C_q|$ et $|C_kC_q|$. Nous allons voir comment l'utilisation de la dérivée première des isothermes et l'utilisation du taux de charge normalisé α^* permettent de dégager des informations précieuses des nombreuses données expérimentales obtenues par l'outil expérimentation à haut débit. Nous rappelons que N représente le nombre de sites azotés i tels que $pK_{a_i} > pK_{CO_2}^1$. Si nous comparons le nombre de sites réactifs vis-à-vis du CO_2 avec le nombre de sites azotés présents au sein de la structure moléculaire ($k+q$), nous avons deux cas de figure possibles :

- $N = k+q$
- $N \neq k+q$

avec k le nombre de site $|C|$ et q le nombre de site $|C|$ au sein de la structure.

Nous étudions dans un premier temps le cas des amines où nous avons $N = k+q$ (section 1) puis dans un deuxième temps celui où nous avons $N \neq k+q$ (section 2). Nous considérons les isothermes d'absorption des amines obtenus à 30% massique et aux températures de 40 et 80°C.

1. Amines telles que $N = k+q$

Dans cette section, nous étudions le cas où tout les sites azotés présents au sein de la structure sont plus basiques que le couple $CO_2(aq)/HCO_3^-$. Par conséquent la totalité des sites azotés présents dans la structure réagissent avec le CO_2 . Nous étudions dans un premier temps (section 1.1) le cas des amines $|C_k|$ tel que $N = k$ puis dans un deuxième temps (section 1.2) le cas des amines $|C_q|$ tel que $N = q$ et $|C_kC_q|$ tel que $N = k+q$.

1.1. Amines $|C_k|$ telles que $N = k$

Nous représentons les données de solubilité du CO_2 en fonction de α (Figure 36 (a)) et de la nouvelle définition du taux de charge α^* (Figure 36 (b)).

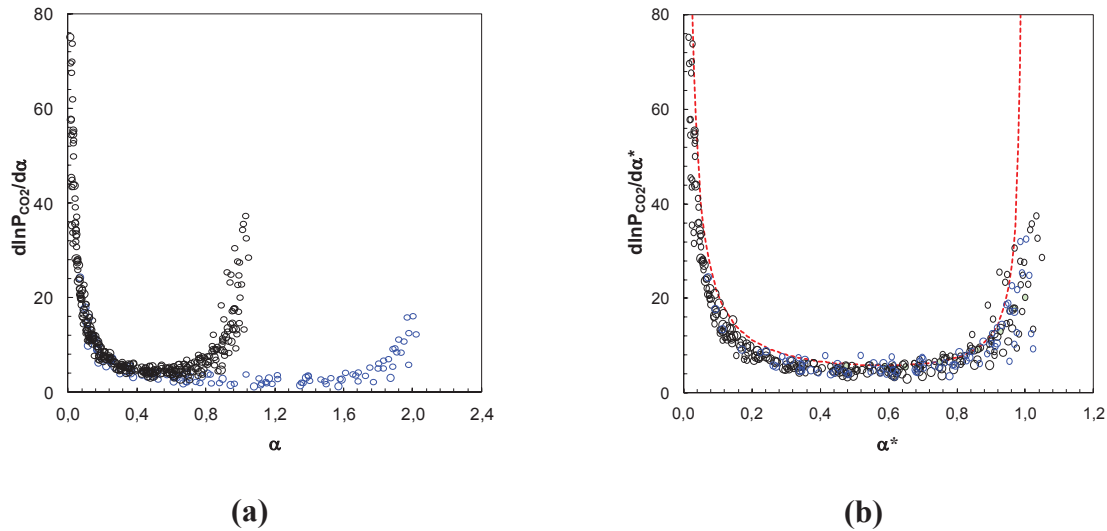


Figure 36 : Dérivées des isothermes d'absorption des amines $|C_1|$ (o) et $|C_2|$ (o) tels que $N = k$ obtenus à 30% massique et 40° et 80°C selon α (a) et selon α^* (b). La ligne pointillée en rouge (---) correspond à la dérivée de l'expression analytique de Sartori et Savage.

La représentation de la dérivée des isothermes d'absorption selon α montre la présence de trois maximums : $\alpha = 0$; 1,0 et 2,0 (Figure 36 (a)). Le maximum $\alpha = 1,0$ correspond aux isothermes d'absorption des amines $|C_1|$ et le maximum $\alpha = 2,0$ correspond aux isothermes d'absorption des amines $|C_2|$.

La représentation de la dérivée selon α^* montre un résultat très intéressant (Figure 36 (b)). Toutes les dérivées des isothermes d'absorption des amines $|C_1|$ et $|C_2|$ qui avaient une dérivée différente en fonction de α sont désormais rassemblées en une même courbe maîtresse en fonction de α^* avec un minimum à $\alpha^* = 0,5$. Avec le taux de charge α^* , nous mettons également en évidence la frontière entre la solubilité chimique et la solubilité physique à $\alpha^* = 1,0$. Nous pouvons également ajouter que le minimum obtenu à $\alpha^* = 0,5$ correspond à une réaction stœchiométrique 1:1 entre le CO_2 et l'amine dans tout le domaine de taux de charge $\alpha^* \in [0, 1]$.

1.2. Amines $|C_q|$ telles que $N = q$ et $|C_k C_q|$ telles que $N = k+q$

Nous représentons les données de solubilité du CO_2 en fonction de α (Figure 37 (a)) et de la nouvelle définition du taux de charge α^* (Figure 37 (b)).

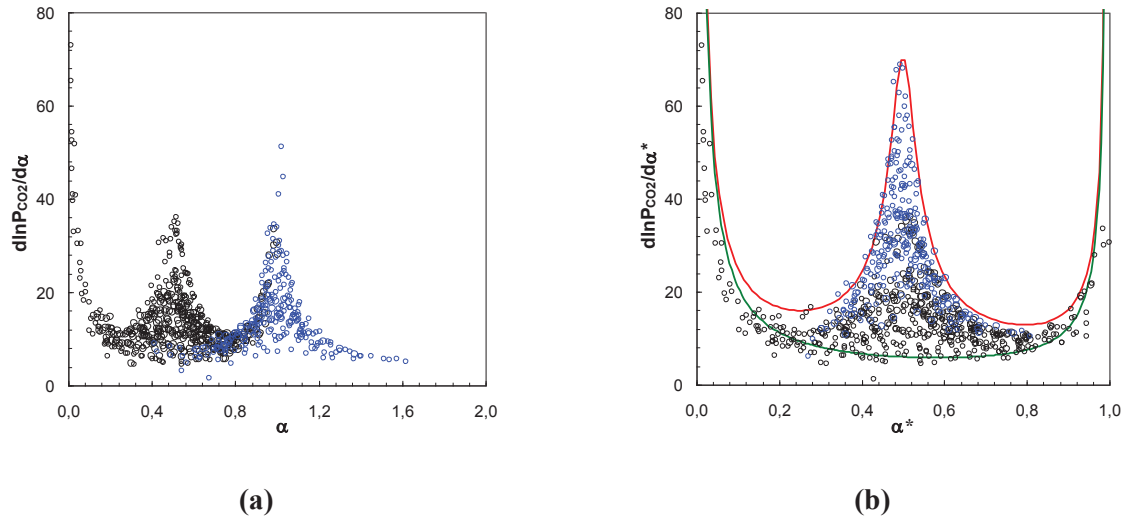


Figure 37 : Dérivées des isothermes d'absorption des amines $|C_1|$ (\circ), $|C_q|$ (\circ) et $|C_k C_q|$ (\circ) obtenus à 30% massique et 40° et 80°C selon α (a) et selon α^* (b). Sur la figure (b) la ligne rouge (—) correspond à la dérivée de l'expression analytique de Sartori et Savage avec un produit $Kc(T).[A]_0$ élevé et la ligne verte (—) correspond à la dérivée de l'expression analytique de Sartori et Savage avec un produit $Kc(T).[A]_0$ faible.

La représentation de la dérivée des isothermes en fonction de α montre l'existence de trois maximums : $\alpha = 0$; 0,5 et 1,0 (Figure 37 (a)). Le maximum à $\alpha = 0,5$ correspond aux isothermes d'absorption des monoamines $|C_1|$ et le maximum $\alpha = 1,0$ correspond aux isothermes d'absorption des amines $|C_q|$ ou $|C_k C_q|$. En calculant la dérivée suivant la nouvelle définition du taux de charge α^* , nous avons normalisé les données des amines $|C_q|$ ou $|C_k C_q|$ avec celle des monoamines $|C_1|$ (Figure 37 (b)). Toutes les dérivées des isothermes d'absorption des amines qui avaient une dérivée différente suivant α sont désormais rassemblées entre elles suivant α^* avec un extremum à $\alpha^* = 0,5$. Cette représentation permet d'obtenir un extremum à $\alpha^* = 0,5$ aussi bien pour les monoamines que pour les multiamines. L'intensité du maximum des amines $|C_q|$ ou $|C_k C_q|$ est environ deux fois plus important que celui des amines $|C_1|$. Nous rappelons que la valeur du maximum dépend de Kc et de la concentration et que en fonction de α^* , la concentration devient 2 fois plus élevé car nous avons $N = 2$.

De plus, si cet extremum est un maximum, nous avons le passage d'une réaction stœchiométrique 1:2 ($\alpha^* \in [0, 0,5]$) à 1:1 ($\alpha^* \in [0,5, 1]$) entre le CO_2 et l'amine. Si cet extremum est un minimum, nous avons une réaction stœchiométrique 1:1 dans tout le domaine de taux de charge $\alpha^* \in [0, 1]$.

2. Amines telles que $N \neq k+q$

Dans cette section, nous étudions le cas plus complexe où le nombre de site azotés présents au sein de la structure est différent du nombre de sites azotés réactifs vis-à-vis du CO_2 ($N \neq k+q$). Dans ce cas de figure, nous avons dans la structure au moins un site azoté qui a une réactivité "particulière" avec le CO_2 qui peut être :

- un site $|C|$ tel que $pK_a < pK^1_{\text{CO}_2}$
- un site $|C|$ tel que $pK_a < pK^1_{\text{CO}_2}$

2.1. Amines avec un site $|C|$ tel que $pK_a < pK^1_{\text{CO}_2}$

Dans cette section, nous considérons le cas des amines où nous avons $N \neq k+q$ avec un site $|C|$ tel que $pK_a < pK^1_{\text{CO}_2}$. Par l'analyse des structures, nous avons déterminé deux cas de figure :

- 1^{er} cas : amines $|C_k|$ avec un site $|C|$ tel que $pK_a < pK^1_{\text{CO}_2}$
- 2^{ème} cas : amines $|C_k C_q|$ avec un site $|C|$ tel que $pK_a < pK^1_{\text{CO}_2}$

2.1.1. Amines $|C_k|$ avec un site $|C|$ tel que $pK_a < pK^1_{\text{CO}_2}$

Nous représentons les données de solubilité du CO_2 en fonction de α (Figure 38 (a)) et de la nouvelle définition du taux de charge α^* (Figure 38 (b)).

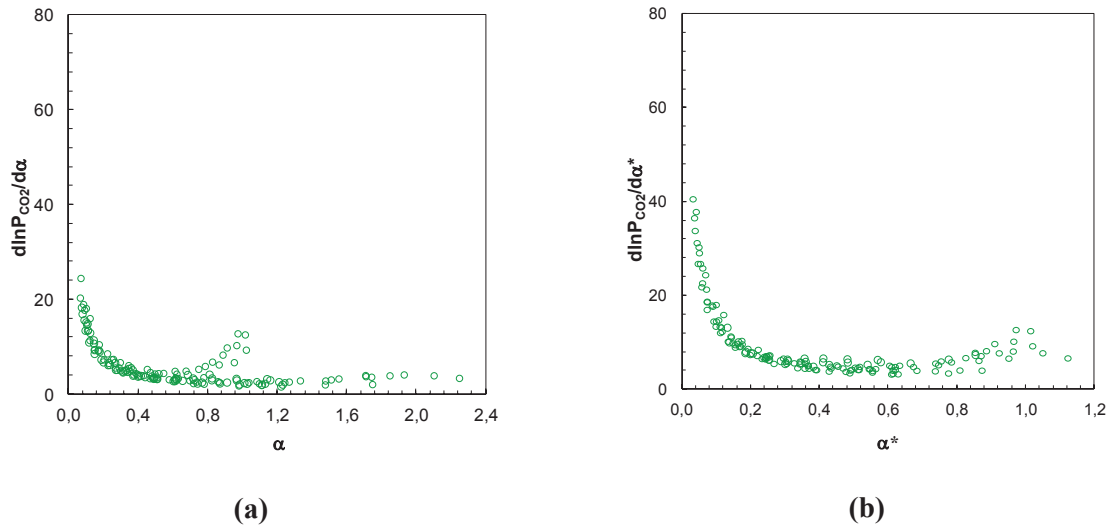


Figure 38 : Dérivées des isothermes d'absorption des amines $|\mathcal{C}_k|$ avec un site $|\mathcal{C}|$ tel que $pK_a < pK^1_{CO_2}$ obtenues à 30% massique et 40° et 80°C selon α (a) et selon α^* (b).

La représentation de la dérivée des isothermes selon α montre l'existence de deux maximums pour $\alpha = 0$ et 1 ((Figure 38 (a)). Lorsque nous calculons la dérivée des isothermes d'absorption selon α^* , les dérivées sont désormais rassemblées en une même courbe maîtresse en fonction de α^* avec un minimum à $\alpha^* = 0,5$ (Figure 38 (b)). Les dérivées des isothermes d'absorption se superposent en une courbe maîtresse présentant un minimum pour $\alpha^* = 0,5$, par conséquent, nous sommes dans le même cas de figure qu'une monoamine $|\mathcal{C}_1|$. Ce minimum montre que nous avons une réaction stœchiométrique 1:1 dans tout le domaine de taux de charge $\alpha^* \in [0, 1]$.

2.1.2. Amines $|\mathcal{C}_k\mathcal{C}_q|$ avec un site $|\mathcal{C}|$ tel que $pK_a < pK^1_{CO_2}$

Nous représentons les données de solubilité du CO_2 en fonction de α (Figure 39 (a)) et de la nouvelle définition du taux de charge α^* (Figure 39 (b)).

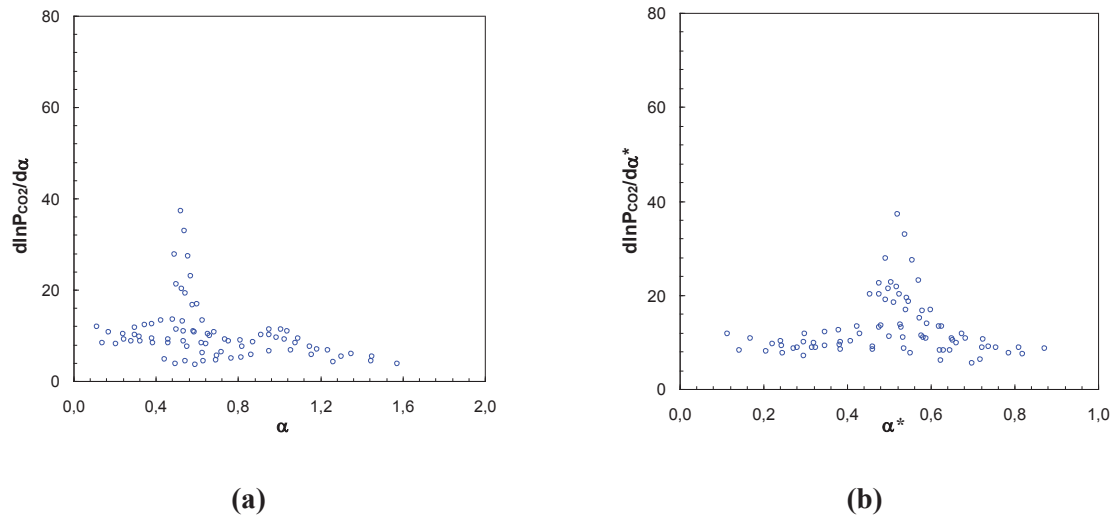


Figure 39 : Dérivées des isothermes d'absorption des amines $|C_k C_q|$ avec un site $|C|$ tel que $pK_a < pK^1_{CO_2}$ obtenus à 40° et 80°C et 30% massique selon α (a) et selon α^* (b).

Dans ce cas de figure, le site tertiaire tel que $pK_a < pK^1_{CO_2}$ ne peut pas réagir avec le CO_2 . Seuls les sites primaires ou secondaires peuvent réagir avec le CO_2 . La représentation de la dérivée des isothermes selon α montre l'existence de deux maximums à $\alpha = 0,5$ et $1,0$ (Figure 39 (a)). La représentation de la dérivée selon α^* montre un seul maximum à $\alpha^* = 0,5$ comme celui déterminé dans la section 1.2 (Figure 39 (b)). Ce maximum montre le passage d'une réaction stœchiométrique 1:2 ($\alpha^* \in [0, 0,5]$) à une réaction stœchiométrique 1:1 ($\alpha^* \in [0,5; 1]$) entre le CO_2 et l'amine.

2.2. Amines avec un site $|C|$ tel que $pK_a < pK^1_{CO_2}$

Dans cette section, nous considérons le cas des amines où nous avons $N \neq k+q$ avec un site $|C|$ tel que $pK_a < pK^1_{CO_2}$. Nous avons déterminé deux cas de figures :

- 1^{er} cas : Amines $|C_k C_q|$ avec un site $|C|$ tel que $pK_a < pK^1_{CO_2}$
- 2^{ème} cas : Amines $|C_q|$ avec un site $|C|$ tel que $pK_a < pK^1_{CO_2}$

2.2.1. Amines $|C_k C_q|$ avec un site $|C|$ tel que $pK_a < pK^1_{CO_2}$

Nous représentons les données de solubilité du CO_2 suivant α (Figure 40 (a)) ou α^* (Figure 40 (b)).

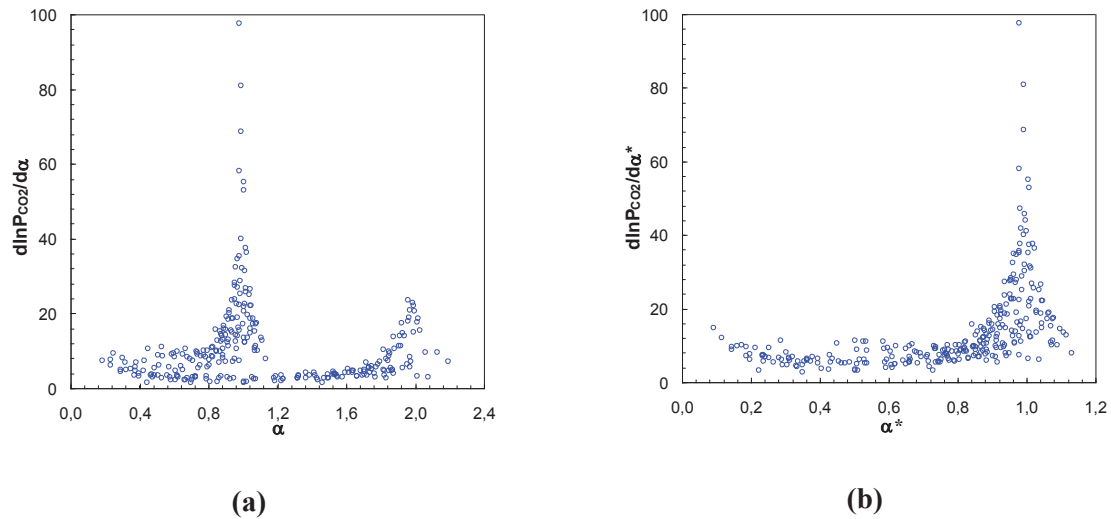


Figure 40 : Dérivées des isothermes d'absorption des amines $[C_kC_q]$ avec un site $|C|$ tel que $pK_a < pK^1_{CO_2}$ obtenus à 40° et 80°C et 30% massique selon α (a) et selon α^* (b).

La représentation de la dérivée des isothermes selon α montre l'existence d'un maximum à $\alpha = 1,0$ et d'un maximum à $\alpha = 2,0$ (Figure 40 (a)). En appliquant la nouvelle définition du taux de charge α^* , nous observons un minimum de la dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha^*$ à $\alpha^* = 0,5$ et un maximum à $\alpha^* = 1,0$ (Figure 40 (b)). Le minimum montre une réaction stœchiométrique 1:1 entre le CO_2 et l'amine pour tout le domaine de taux de charge $\alpha^* \in [0; 1,0]$. Le maximum de la dérivée à $\alpha^* = 1,0$ correspond à la frontière entre le domaine chimique ($\alpha^* < 1$) et le domaine physique ($\alpha^* > 1$).

2.2.2. Amines $[C_q]$ avec un site $|C|$ tel que $pK_a < pK^1_{CO_2}$

Nous représentons les données de solubilité du CO_2 suivant α (Figure 41 (a)) ou α^* (Figure 41 (b)).

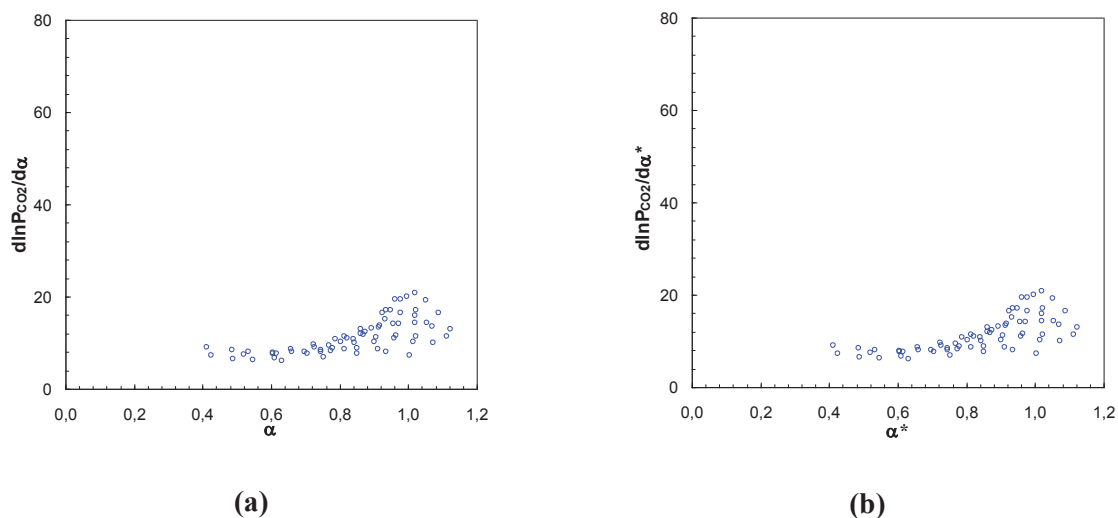


Figure 41 : Dérivées des isothermes d'absorption des amines $|C_q|$ avec un site $|C|$ tel que $pK_a < pK^1_{CO_2}$ obtenus à 40° et 80°C et 30% massique selon α (a) et selon α^* (b).

La représentation de la dérivée des isothermes selon α montre l'existence d'un maximum à $\alpha = 1,0$ (Figure 41 (a)). Lorsque nous appliquons la dérivée des isothermes d'absorption selon α^* , nous obtenons le même graphique que celui obtenu en dérivant selon α car nous avons $N = 1$ (Figure 41 (b)). Ce résultat est très intéressant car il montre que pour le taux de charge $\alpha^* = 0,5$, nous avons un minimum. Ce dernier indique que nous avons une réaction stœchiométrique 1:1 entre le CO_2 et l'amine dans tout le domaine de taux de charge $\alpha^* \in [0, 1]$.

3. Conclusion de l'analyse qualitative : regroupement des molécules par famille

La mise en place d'une nouvelle représentation de la capacité d'absorption en complément de l'utilisation de la dérivée des isothermes d'absorption selon α^* a permis de regrouper certaines molécules entre elles. En effet cette première étude a permis, grâce une approche originale consistant d'une part à utiliser une nouvelle représentation de la capacité d'absorption α^* et d'autre part la dérivée des isothermes d'absorption de ressortir des résultats très intéressants. Nous avons observé trois grands comportements que nous avons regroupés en famille de molécule (Figure 42) :

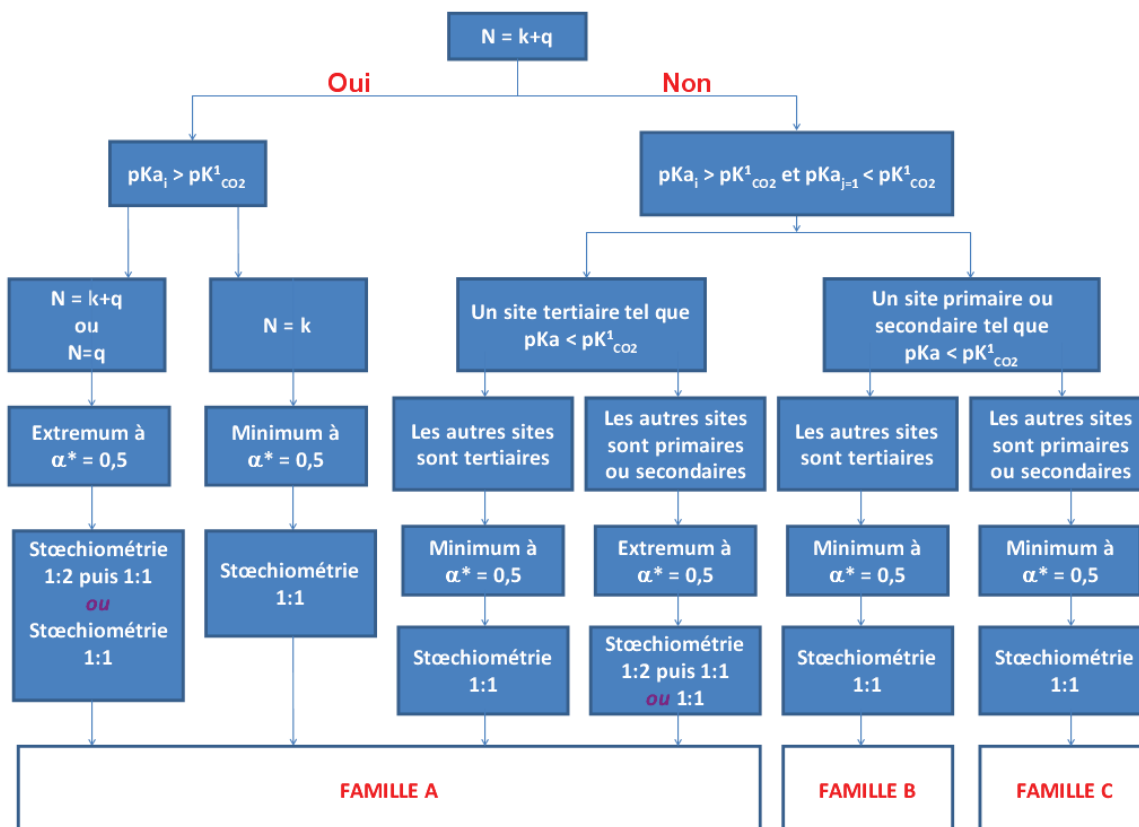


Figure 42 : Regroupement par famille des résultats de l'analyse qualitative des données de solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse d'amine.

L'analyse qualitative montre que le traitement des données doit être adapté à chacune des familles (Figure 42). Pour aller plus loin dans l'analyse de nos données – et passer à une analyse quantitative – il faut que nous disposions d'un modèle thermodynamique permettant de représenter la réactivité des systèmes Amine-H₂O-CO₂ pour chacune de ces familles. Cette analyse quantitative fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE 4 : Analyse quantitative des données

Différents auteurs ont développé des modèles afin de représenter la solubilité du CO₂ dans une solution d'amine (chapitre 1 – section 2.3). Ces modèles sont en général très performants mais valables pour un système amine-CO₂-H₂O bien défini. Or dans le cadre de la thèse, nous souhaitons étudier le comportement de l'ensemble des amines quelles que soient leur structure.

Dans ce chapitre, nous allons essayer de tirer des informations quantitatives des isothermes d'absorption du CO₂ mesurés. Pour cela, nous allons développer différents modèles thermodynamiques, un par famille de molécules identifiées dans le chapitre précédent sauf la famille C (le nombre de molécules étudiées, trois seulement, est insuffisant). Ces modèles sont basés sur une réactivité chimique simplifiée (HO⁻, H₃O⁺, CO₃²⁻ négligés), fortement inspirée du modèle de Sartori et Savage, mais amélioré pour prendre en compte la non-idéalité des solutions aqueuses d'amines.

Nous nous intéressons aux molécules de la famille A, dans laquelle on retrouve des molécules bien connues comme la MEA, la DEA, la MDEA,... (section 1) mais aussi de nombreuses multiamines.

Nous nous intéressons ensuite aux molécules de la famille B, qui ont un comportement singulier (section 2) de part la présence d'un site amine primaire ou secondaire peu basique.

1. Modèle thermodynamique pour la famille A

En nous appuyant sur les travaux de Sartori et Savage, nous allons développer un modèle thermodynamique suffisamment général pour représenter la solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amines appartenant à cette famille.

1.1. Problématique

Pour rappel (chapitre 2 – section 2.1.1), nous avons vu que le modèle de Sartori et Savage est un modèle qui a été développé dans le cas des monoamines formant ou ne formant pas de carbamates. Or, dans le cadre de la thèse, nous avons étudié des multiamines. Il faut donc que nous puissions transposer le modèle de Sartori et Savage au cas des amines contenant plusieurs sites azotés pouvant capter le CO₂.

Dans le chapitre 3, nous avons montré que la forme des isothermes des multiamines n'était pas différente de celui des monoamines. Ce résultat nous amène à considérer un unique site réactif **S**, dont la réactivité serait la réactivité moyenne des différents sites *i* présents tels que $pK_{a_i} > pK_{CO_2}^1$.

Il est alors possible d'étendre le modèle de Sartori et Savage pour pouvoir modéliser la solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de multiamines.

La deuxième problématique concerne le fait que le modèle de Sartori et Savage contient des approximations et hypothèses simplificatrices. Il est nécessaire de disposer d'un modèle qui puisse être suffisamment réaliste pour représenter la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse d'amine. Ce travail fait l'objet de la section 1.2.

Ensuite, le modèle développé est confronté dans la section 1.3 aux données expérimentales d'équilibre obtenues dans le cadre de la thèse. Nous vérifierons que le modèle permet bien de représenter l'évolution des isothermes en fonction de la concentration et de la température.

De plus, des études de spéciation par RMN du ¹³C ont été réalisées selon la méthode décrite en Annexes (section 3). Ces données sont utilisées afin de confronter la spéciation expérimentale obtenue par RMN du ¹³C avec la spéciation résultant du modèle. Ce travail fait l'objet de la section 1.4.

1.2. Hypothèses du modèle, forme analytique et procédure de modélisation

Dans cette section nous décrivons dans un premier temps les hypothèses et la forme analytique du modèle permettant de modéliser les amines de la famille A (sous-section 1.2.1.)

Dans un deuxième temps, nous décrivons la procédure de modélisation utilisée pour représenter les données de solubilités du CO₂ obtenues expérimentalement (sous-section 1.2.2.)

1.2.1. Hypothèses du modèle et forme analytique

Il n'est pas évident de mettre en évidence une différence de forme des isothermes entre une monoamine et une multiamine au sein de la famille A. Dans le cas des amines $|C_k|$, toutes les dérivées d'isothermes se superposent. Dans le cas des amines $|C_k C_q|$ et $|C_q|$ appartenant à la famille A, nous observons un extremum pour $\alpha^* = 0,5$, qui peut être plus ou moins important selon la structure de la molécule. Ces résultats nous amènent à considérer que la réactivité des sites azotés des multiamines peut être ramenée à une réactivité moyennée sur un unique site S où $[S] = N.[A]_0$.

Nous construisons alors le modèle thermodynamique sous couverts des hypothèses de Sartori et Savage. La réaction entre le CO₂ et le site S en solution aqueuse forme le site protoné et l'ion hydrogénocarbonate :



La constante d'équilibre de la réaction est la suivante :

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-] \cdot [SH^+]}{[S] \cdot [CO_2]_{aq}} = \frac{K_{CO_2}^1}{K_a^*} \quad \text{Relation 46}$$

Le site moyen S peut également former les carbamates et la constante de stabilité des carbamates K_c^* associée est la suivante :

$$K_c^* = \frac{[SCOO^-]}{[S][HCO_3^-]} \quad \text{Relation 47}$$

Nous appliquons ces différentes hypothèses au modèle de Sartori et Savage et nous obtenons alors une nouvelle expression du modèle de Sartori et Savage qui dans le cas de sites formant des carbamates est :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot \frac{K_a^*}{K_{CO_2}^1} \cdot [S]_0 \cdot \frac{\left(\alpha^* - \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{1}{K_c^* \cdot [S]_0} \right) - \left[\left(1 + \frac{1}{K_c^* \cdot [S]_0} \right)^2 - 4\alpha^* \cdot (1 - \alpha^*) \right]^{1/2} \right] \right) \cdot \alpha^*}{\left(1 - \alpha^* - \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{1}{K_c^* \cdot [S]_0} \right) - \left[\left(1 + \frac{1}{K_c^* \cdot [S]_0} \right)^2 - 4\alpha^* \cdot (1 - \alpha^*) \right]^{1/2} \right] \right)} \quad \text{Relation 48}$$

Et dans le cas où les sites ne forment pas de carbamates, nous avons :

$$P_{CO_2} = \frac{H_{CO_2}(T) K_a^*(T) [S]_0}{K_{CO_2}^1(T)} \cdot \frac{\alpha^{*2}}{(1 - \alpha^*)} \quad \text{Relation 49}$$

Quand $N = 1$, nous retrouvons bien entendu l'expression de Sartori et Savage avec $K_a^* = K_a$, $K_c^* = K_c$ et $\alpha^* = \alpha$ et $[S]_0 = [A]_0$.

Ce modèle souffre néanmoins d'un déficit de description dû à la non prise en compte de l'écart à l'idéalité dans ces solutions. Sartori et Savage considèrent en effet que les coefficients d'activités sont $\gamma_i = 1$. Or, les systèmes amine- CO_2 - H_2O sont loin d'être des solutions idéales. Par ailleurs, dans le modèle, nous considérons la constante de Henry du CO_2 dans l'eau, or il faut considérer la constante de Henry du CO_2 dans la solution d'amine. Afin d'être plus rigoureux, il est nécessaire d'introduire des coefficients d'activité dans le développement du modèle thermodynamique. Cependant, cette prise en compte rend les résolutions d'équations difficiles à cause de la présence de différentes espèces ioniques en solution. Nous allons donc utiliser une autre approche pour pouvoir tenir compte de la non-idéalité du système. Pour cela, nous nous inspirons des travaux de Mahajani *et* Daptardar (1994) qui ont développé une expression analytique permettant de représenter la solubilité du CO_2 dans des solutions de monoamines formant ou ne formant pas de carbamates. Dans leur modèle, les auteurs considèrent le système amine- H_2O - CO_2 comme étant idéal ($\gamma_i = 1$). Toutefois, dans l'expression finale $P_{CO_2} = f(\alpha)$, les auteurs introduisent un facteur β qui tient compte de la non-idéalité et qui a pour expression :

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

Relation 50

k_1 et k_2 sont deux paramètres prenant en compte la non-idéalité du système considéré.

Ainsi, dans le cadre de notre étude nous utilisons β comme étant la fonction de non-idéalité et nous avons dans le cas où les sites ne forment pas de carbamates :

$$P_{CO_2} = \frac{H_{CO_2}(T) K_a^*(T) [S]_0}{K_{CO_2}^1(T)} \cdot \frac{\alpha^{*2}}{(1-\alpha^*)} \cdot \exp(k_1 + k_2 \cdot \alpha^*)$$

Relation 51

Nous remarquons que si nous dérivons l'expression ci-dessus, seul le paramètre k_2 qui est dépendant du taux de charge se retrouve dans la dérivée. Ce résultat montre que nous pouvons déterminer le paramètre k_2 en modélisant la dérivée des isothermes d'absorption et le paramètre k_1 en modélisant l'isotherme d'absorption. De plus nous pouvons voir que si $k_1 = k_2 = 0$, nous retrouvons l'expression initiale de Sartori et Savage (système idéal).

Pour les sites qui forment des carbamates nous avons l'expression suivante :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot \frac{K_a^*}{K_{CO_2}^1} \cdot [S]_0 \cdot \frac{\left(\alpha^* - \frac{1}{2} \cdot \left[\left(1 + \frac{1}{K_c^* \cdot [S]_0} \right) - \left[\left(1 + \frac{1}{K_c^* \cdot [S]_0} \right)^2 - 4\alpha^* \cdot (1-\alpha^*) \right]^{1/2} \right] \right) \cdot \alpha^*}{\left(1 - \alpha^* - \frac{1}{2} \cdot \left[\left(1 + \frac{1}{K_c^* \cdot [S]_0} \right) - \left[\left(1 + \frac{1}{K_c^* \cdot [S]_0} \right)^2 - 4\alpha^* \cdot (1-\alpha^*) \right]^{1/2} \right] \right)} \cdot \exp(k_1 + k_2 \cdot \alpha^*)$$

Relation 52

A partir de ces formes analytiques $P_{CO_2} = f(\alpha^*)$, nous allons dans la section suivante mettre en place un protocole de modélisation des isothermes d'absorption obtenues pour la famille A.

1.2.2. Procédure de modélisation

Pour les sites ne formant pas de carbamates, trois paramètres doivent être déterminés : K_a^* , k_1 et k_2 (Relation 51). Dans le cas des monoamines, un site S correspond au seul site azoté présent dans la structure. Par conséquent, la constante d'acidité K_a^* de la monoamine est égale à la constante d'acidité K_a . Dans le cas des multiamines, le cas est plus complexe. Nous avons le site moyen S qui correspond aux sites azotés i tels que $pK_{a_i} > pK_{CO_2}^1$. Nous considérons que les multiamines présentent une réactivité globale moyenne s'apparentant à celle d'un unique site S . Ainsi, nous introduisons une **constante d'acidité moyenne pK_a^*** du site telle que :

$$pK_a^* = \frac{\sum pK_{a_i}}{N} \text{ soit } K_a^* = 10^{-pK_a^*}$$

Relation 53

pK_a^* : constante d'acidité moyenne du site S

pK_{a_i} : constante d'acidité du site i tel que $pK_{a_i} > pK_{CO_2}^1$ déterminé par dosage acido-basique (Annexes : section 2)

N : nombres de sites azotés i portés par l'amine tels que $pK_{a_i} > pK_{CO_2}^1$

Le protocole employé pour modéliser la solubilité du CO_2 dans le cas de sites formant des carbamates est le suivant :

1°) La constante d'acidité K_{a^*} d'une amine est déterminée par dosage acido-basique (Annexe section : 2). Nous fixons cette valeur dans l'expression $P_{CO_2} = f(\alpha^*)$.

2°) K_{c^*} et k_2 qui sont des paramètres de régression sont déterminés en modélisant la dérivée de l'isotherme d'absorption $d \ln P_{CO_2} / d\alpha^*$.

3°) k_1 qui est un paramètre de régression n'intervenant pas dans la dérivée est déterminé en modélisant l'isotherme d'absorption.

Dans le cas de sites ne formant pas de carbamates, $P_{CO_2} = f(\alpha^*)$ possède trois paramètres : K_{a^*} , k_1 et k_2 car $K_{c^*} = 0$.

Pour minimiser l'erreur entre les données expérimentales et le modèle thermodynamique, nous utilisons les fonctions objectives suivantes :

$$F_{dérivée} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\ln\left(\frac{d \ln P_{CO_2}^{exp.}}{d\alpha^*}\right) - \ln\left(\frac{d \ln P_{CO_2}^{modèle}}{d\alpha^*}\right)}{\ln\left(\frac{d \ln P_{CO_2}^{exp.}}{d\alpha^*}\right)} \right)^2 \quad \text{Relation 54}$$

$$F_{isotherme} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\ln(P_{CO_2}^{exp.}) - \ln(P_{CO_2}^{modèle})}{\ln(P_{CO_2}^{exp.})} \right)^2 \quad \text{Relation 55}$$

Nous disposons maintenant d'un protocole de modélisation général tenant compte de la non-idéalité pour modéliser les amines de la famille A. Nous allons dans la section suivante confronter le modèle aux isothermes d'absorption expérimentaux.

1.3. Confrontation du modèle aux données expérimentales de solubilité du CO_2

Dans cette section, nous utilisons le protocole de modélisation thermodynamique décrit dans la sous-section précédente (1.2.2). Compte tenu du grand nombre de données, nous découpons cette section en différentes sous-section (correspondant à chaque groupe d'amine), pour simplifier la lecture. Pour les molécules de la famille A, nous étudions tout d'abord le cas des amines $|C_k|$ qui est le cas le

plus simple (sous-section 1.3.1). Ensuite, nous étudions le cas complexe des amines $|C_q|$ (sous-section 1.3.2) et enfin le cas encore plus complexe des amines $|C_k C_q|$ (sous-section 1.3.3).

Nous nous intéressons uniquement aux isothermes d'absorption obtenus à 40°C et 30% massique. Néanmoins, cette étude est généralisable pour toute température et concentration massique.

1.3.1. Cas des amines $|C_k|$

L'étude des amines $|C_k|$ est le cas le plus simple d'étude car seule la constante thermodynamique Ka^* et les paramètres k_1 et k_2 sont considérés. Notre protocole de modélisation nécessite dans un premier temps de fixer Ka^* déterminé grâce au dosage acido-basique (Relation 53). Les deux paramètres de régression, k_1 et k_2 sont ensuite à ajuster lors de l'étape de modélisation des isothermes d'absorption.

Nous allons vérifier la pertinence de notre modèle par rapport au modèle de Sartori et Savage original en les confrontant.

1.3.1.1. Confrontation entre le modèle de Sartori et Savage original et le modèle de Sartori et Savage amélioré

Nous prenons l'exemple de la N-méthyl-diéthanolamine dont les constantes thermodynamiques à 40°C sont les suivantes :

- $H_{CO_2} = 4,13 \cdot 10^3 \text{ kPa.L.mol}^{-1}$ (déterminé d'après les travaux de Versteeg *et* Van Swaalj (1988))
- $K^1_{CO_2} = 3,31 \cdot 10^{-7}$ ($pK^1_{CO_2} = 6,5$)
- $Ka^* = 5,49 \cdot 10^{-9}$ ($pKa^* = pKa = 8,3$) à 40°C

Nous représentons maintenant la modélisation thermodynamique de la dérivée $d \ln P_{CO_2} / d\alpha^*$ et de l'isotherme d'absorption $P_{CO_2} = f(\alpha^*)$ de la N-Méthyléthylènediamine à 40°C et 30% massique en utilisant le modèle de Sartori et Savage original (Figure 43 (a et b)).

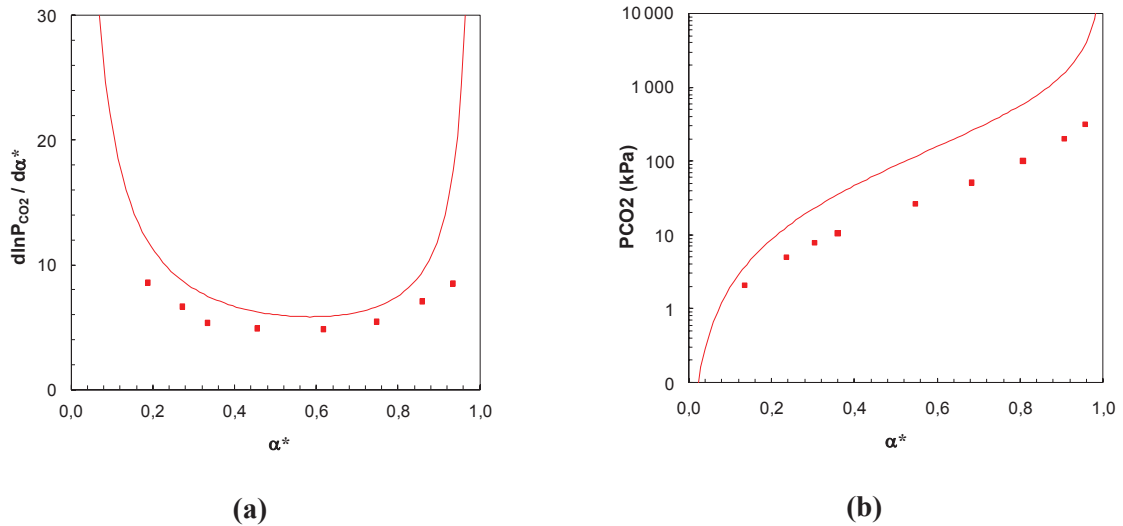


Figure 43 : Modélisation de la dérivée $d \ln P_{CO_2} / d \alpha^*$ (a) et de l'isotherme $P_{CO_2} = f(\alpha^*)$ (b) de la N-Méthyl-diéthanolamine à 40°C et 30% massique (■ : données expérimentales) par le modèle de Sartori et Savage (—).

Nous observons des écarts entre la dérivée de l'isotherme d'absorption et la dérivée de l'expression analytique de Sartori et Savage avec les données expérimentales (Figure 43 (a)). La modélisation de l'isotherme d'absorption $P_{CO_2} = f(\alpha^*)$ montre qu'en prenant en compte les constantes thermodynamiques obtenues à 40°C, un fort écart entre le modèle et les points expérimentaux est observé (Figure 43 (b)). Ces écarts entre le modèle et les points expérimentaux proviennent des approximations et hypothèses du modèle.

Nous représentons maintenant la modélisation de la dérivée $d \ln P_{CO_2} / d \alpha^*$ et de l'isotherme d'absorption $P_{CO_2} = f(\alpha^*)$ de la N-Méthyléthylènediamine à 40°C et 30% massique en utilisant le modèle amélioré de Sartori et Savage dans le cadre de ce travail (Figure 44 (a et b)).

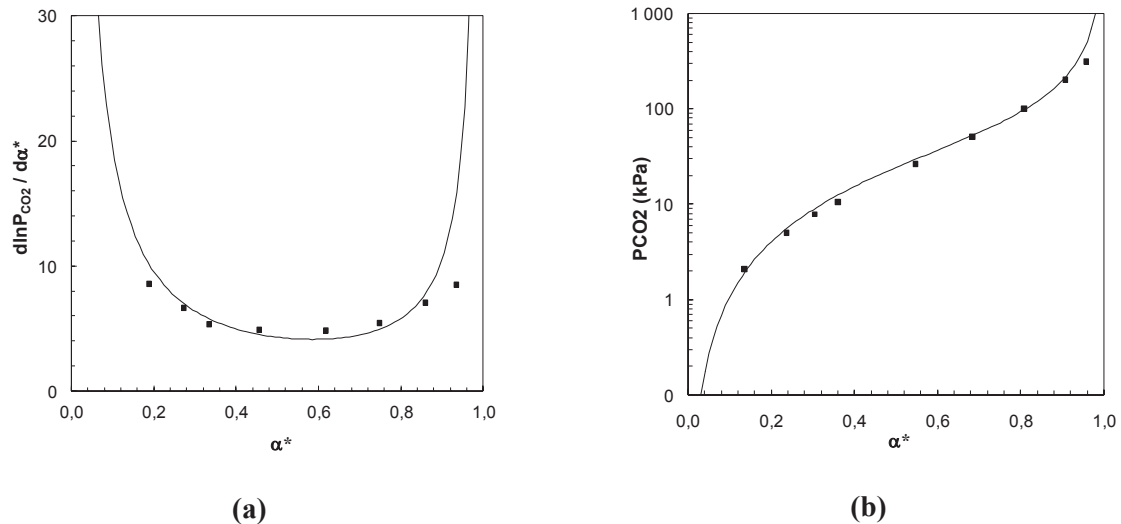


Figure 44 : Modélisation de la dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha^*$ (a) et de l'isotherme $P_{CO_2} = f(\alpha^*)$ (b) de la N-Méthyl-diéthanolamine à 40°C et 30% massique (■ : données expérimentales) par le modèle de Sartori et Savage amélioré dans ce travail (—).

L'utilisation du modèle amélioré de Sartori et Savage montre que la modélisation de la dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha^*$ est très satisfaisante. En effet, les écarts que nous avons dans le cas du modèle original ne sont plus observés grâce à l'introduction de la fonction correctrice β . Néanmoins, pour des taux de charge proche de $\alpha^* = 1,0$, un léger écart entre le modèle et les points expérimentaux est observé car nous sommes en présence d'une forte solubilité physique par rapport à la solubilité chimique (saturation du solvant). La modélisation de l'isotherme d'absorption montre quand à elle une très bonne corrélation entre le modèle et les points expérimentaux. L'introduction de la fonction β pour compenser les approximations et hypothèses simplificatrices du modèle de Sartori et Savage est pertinente.

La méthodologie employée est donc bien adaptée pour la modélisation des isothermes d'absorption du système MDEA-eau-CO₂ à 40°C et 30% massique.

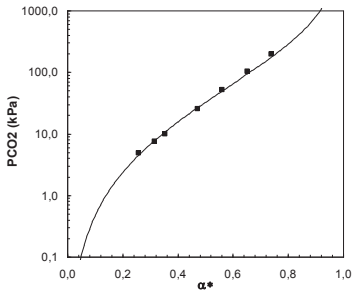
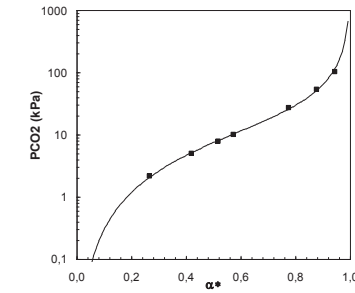
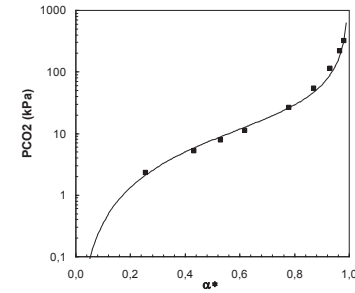
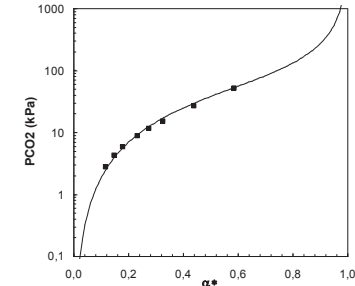
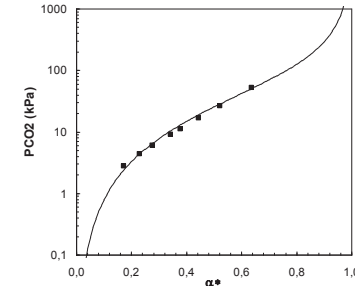
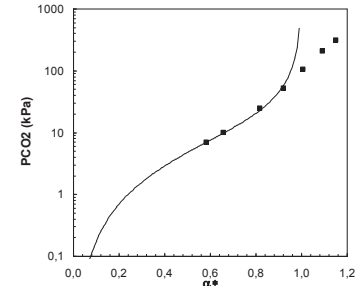
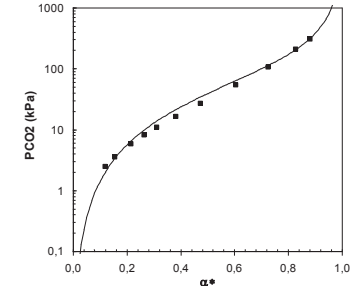
Nous venons de montrer que la fonction correctrice β permettant de tenir compte des approximations hypothèses simplificatrices du modèle est très satisfaisante. Nous allons dans la section suivante appliquer ce modèle à l'ensemble des amines $|\mathcal{C}_k|$ (mono et multiamines).

1.3.1.2. Modélisation de l'ensemble des isothermes d'absorption des amines $|\mathcal{C}_k|$

Nous étendons à présent la modélisation avec le modèle de Sartori et Savage amélioré à l'ensemble des amines $|\mathcal{C}_k|$ étudiées dans le cadre de la thèse. Nous représentons Figure 45 à Figure 60 quelques modélisations de données expérimentales d'amines $|\mathcal{C}_k|$ à 40°C et 30% massique. La modélisation des

isothermes d'absorption des autres amines étudiées ainsi que leurs dérivées des isothermes est référencée en annexes (section 4.4).

<p>Figure 45: Modélisation de l'isotherme de la <i>N</i>-tert-Butyldiéthanolamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 46: Modélisation de l'isotherme de la Triéthanolamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 47: Modélisation de l'isotherme de la 3-diméthylaminol-1-propanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>
<p>Figure 48: Modélisation de l'isotherme de la 3-morpholino-1,2 propanediol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 49: Modélisation de l'isotherme de la 1-méthylpipéridine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 50: Modélisation de l'isotherme de la 2(diméthylamino)éthanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>
<p>Figure 51: Modélisation de l'isotherme de la <i>N,N,N',N'</i>-triméthylethylènediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 52: Modélisation de l'isotherme de la <i>N,N,N',N'</i>-triméthyl-1,3-propanediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 53: Modélisation de l'isotherme de la <i>N,N,N',N'</i>-triméthyl-1,6-hexanediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>

		
<p>Figure 54: Modélisation de l'isotherme de la 1,3-Bis(diméthylamino)-2-propanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 55: Modélisation de l'isotherme de la 2-[2(Diméthylamino)éthyl]méthylamino-éthanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 56: Modélisation de l'isotherme de la Bis(diméthylaminopropyl)éther (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>
		
<p>Figure 57: Modélisation de l'isotherme de la N-méthyl-N'-[2-diméthylaminoéthyl]-pipérazine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 58: Modélisation de l'isotherme de la N-méthyl-N'-[2-diéthylaminoéthyl]-pipérazine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 59: Modélisation de l'isotherme de la Pentaméthylpropylenetriamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>
		
<p>Figure 60: Modélisation de l'isotherme de la N-méthyl-N'-[N''-pipéridino-2-éthyl]-pipérazine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>		

D'une manière générale le modèle développé représente de manière satisfaisante les données de solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses des amines étudiées (Figure 45 à Figure 60). La stratégie de modélisation est donc pertinente.

Dans le cas de la PMDPTA (Figure 59), nous observons des écarts au-delà du taux de charge $\alpha^* = 1,0$. Le dosage acido-basique de cette molécule à 40°C a montré que les deux fonctions azotées situées en extrémité de chaîne ont un pKa de 9,0, et que la fonction azotée centrale a quand à elle un pKa de 6,1. Cette dernière est moins basique que le couple CO₂ (aq)/HCO₃⁻ et donc le taux de charge maximum atteint par cette molécule devrait être de $\alpha^* = 1,0$. Or, une forte augmentation de la pression partielle de CO₂ appliquée au système permet de dépasser le taux de charge $\alpha = 2,0$. Si l'équipement E.H.D. permettait d'atteindre des pressions partielles de CO₂ supérieures à 3 bars, ce système pourrait atteindre un taux de charge $\alpha = 3,0$. Pour la modélisation de cette triamine nous avons uniquement pris en compte les points expérimentaux correspondant à l'absorption chimique $\alpha^* \in [0; 1,0]$.

Nous représentons Figure 61 la comparaison entre les pressions partielles de CO₂ expérimentales et les pressions partielles déterminées par le modèle.

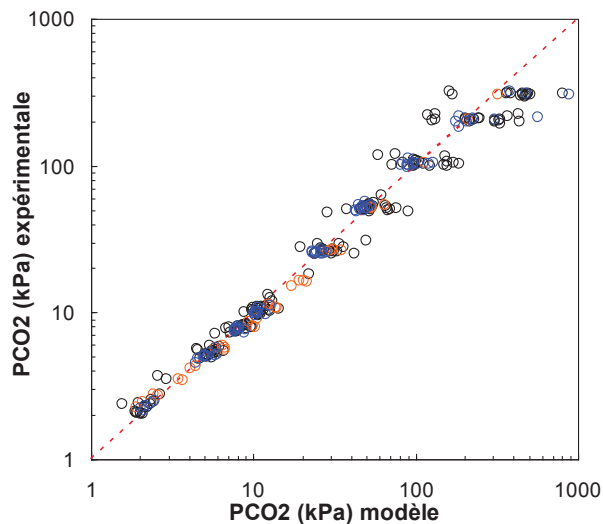


Figure 61 : Comparaison entre les pressions partielles de CO₂ expérimentales et les pressions obtenues par modélisation des amines $|C_1|$ (○), $|C_2|$ (○) et $|C_3|$ (○) à 40°C et 30% massique.

Nous observons que pour des pressions partielles en CO₂ inférieures à 10kPa, les écarts entre la pression mesurée expérimentalement et la pression déterminée par le modèle sont assez faibles. Pour des pressions supérieures à 10 kPa, des écarts un peu plus importants sont observés. D'après les isothermes d'absorption, pour de fortes pressions partielles appliquées au système amine-CO₂-H₂O, nous sommes proches du taux de charge $\alpha^* = 1,0$ (saturation du solvant). Nous sommes alors en présence simultanément d'absorption chimique et d'absorption physique.

Nous représentons sur la Figure 62 la variation du paramètre k_1 en fonction de k_2 . Les valeurs de k_1 et k_2 sont référencées en annexes (section 8).

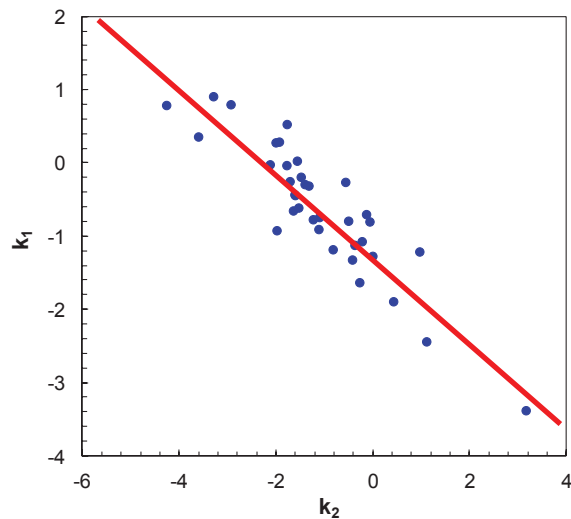


Figure 62 : Représentation de la variation du paramètre k_1 en fonction de k_2 .

k_2 est un paramètre de lissage utilisé pour tenir compte des approximations lors de la modélisation la dérivée des isothermes d'absorption. Ce paramètre modifie la forme des isothermes. Nous avons observé que plus la valeur de k_2 est faible, plus la pente des isothermes est faible et inversement. Le paramètre k_1 quand à lui minimise l'écart entre le modèle et les points expérimentaux lors de la modélisation de $P_{CO_2} = f(\alpha^*)$. La Figure 62 montre qu'il existe une corrélation entre k_1 et k_2 .

Dans la section 1, nous avons vu qu'obtenir des isothermes d'absorption pour différentes concentrations ou températures permet d'avoir une idée sur l'état d'équilibre du système en fonction de ces deux paramètres. Une modélisation en fonction de ces deux paramètres est intéressante afin de valider le modèle. Ce travail fait l'objet de la sous-section suivante.

1.3.1.3. Modélisation des isothermes d'absorption des amines $[C_k]$ en fonction de la température et de la concentration en amine

Nous nous intéressons à présent à la modélisation d'isothermes à différentes températures et concentrations. Afin de rendre les graphiques plus lisibles, nous étudions le cas d'une monoamine $[C_1]$ (la MDEA) et d'une diamine $[C_2]$ (la N,N,N',N'-tetraméthyl-1,3-propanediamine) mais cette étude est extrapolable à l'ensemble des amines $[C_k]$

Nous représentons la modélisation thermodynamique de la MDEA à 40°C et 23,5-46 % massique et de la N,N,N',N'-tetraméthyl-1,3-propanediamine à 40°C et 15-30 % massique pour montrer l'influence de la concentration en amine sur le modèle (Figure 63 (a) et (c)). Nous représentons également la modélisation thermodynamique de la MDEA à 30 % massique et 20-40-80°C et de la N,N,N',N'-tetraméthyl-1,3-propanediamine à 30% massique et 40-60-80°C pour montrer l'influence

de la température (Figure 63 (b) et (d)).

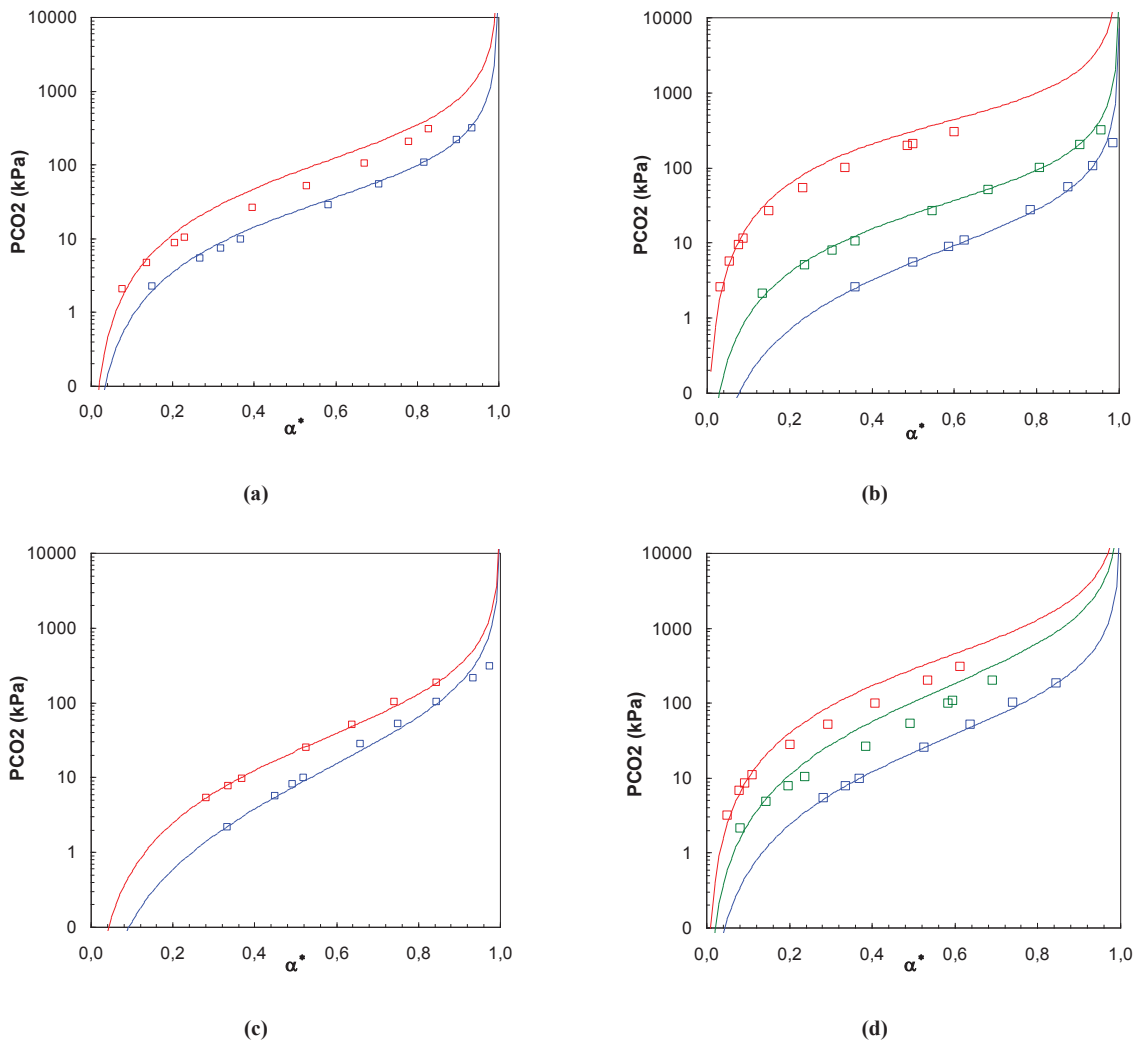


Figure 63 : Modélisation des isothermes d'absorption de la N-Méthyléthylènediamine par le modèle thermodynamique établi dans ce travail à 40°C – 23,5% massique (\square : points expérimentaux ; — : modélisation) et 46% massique (\square : points expérimentaux ; — : modélisation) (a). Modélisation des isothermes d'absorption de la N-Méthyléthylènediamine par le modèle thermodynamique établi dans ce travail à 30% massique – 80°C (\square : points expérimentaux ; — : modélisation) ; 40°C (\square : points expérimentaux ; — : modélisation) et 20°C (\square : points expérimentaux ; — : modélisation) (b). Modélisation des isothermes d'absorption de la N,N,N',N'-tetraméthyl-1,3-propanediamine par le modèle thermodynamique établi dans ce travail à 40°C – 15% massique (\square : points expérimentaux ; — : modélisation) ; 30% massique (\square : points expérimentaux ; — : modélisation) (c). Modélisation des isothermes d'absorption de la N,N,N',N'-tetraméthyl-1,3-propanediamine par le modèle thermodynamique établi dans ce travail à 30% massique – 80°C (\square : points expérimentaux ; — : modélisation) ; 60°C (\square : points expérimentaux ; — : modélisation) et 40°C (\square : points expérimentaux ; — : modélisation).

La modélisation des isothermes d'absorption de la MDEA à différentes concentrations (Figure 63 (a)) est très satisfaisante pour une concentration 23,5% massique. Des écarts sont observés pour l'isotherme obtenu à 46% massique.

La représentation de la modélisation des isothermes de la MDEA à différentes températures

(Figure 63 (b)) et une concentration en amine fixe montre un bon accord avec les données expérimentales. Cette modélisation est très satisfaisante pour les températures de 20 et 40°C. Pour l'isotherme à 80°C, des écarts entre les points expérimentaux et le modèle existent aux taux de charge $\alpha^* > 0,2$.

La représentation des isothermes d'absorption de la N,N,N',N'-tetraméthyl-1,3-propanediamine obtenues à différentes concentrations et 40°C montre un très bon accord (Figure 63 (b)). Pour les isothermes d'absorption à 30% massique et différentes températures, un très bon accord est obtenu à 40°C (Figure 63 (d)). Par contre, à 60 et 80°C, nous observons des écarts entre le modèle et les points expérimentaux pour des taux de charge $\alpha^* > 0,2$.

Nous représentons les valeurs de k_1 et k_2 obtenues par modélisation des données de solubilité du CO₂ dans les solutions aqueuses de MDEA et TMPDA à différentes températures et concentrations (Tableau 3).

Tableau 3: Valeurs des paramètres k_1 et k_2 obtenues par modélisation thermodynamiques des isothermes d'absorption de la MDEA et de la TMPDA à différentes températures et concentrations.

<i>MDEA</i>			<i>TMPDA</i>		
T°C	k_1	k_2	T°C	k_1	k_2
20	-1,07	-0,80	40	-1,66	-0,30
40	-0,43	-1,70	60	-0,63	-0,18
80	0,76	-2,32	80	0,35	-1,14
[MDEA%] ₀	k_1	k_2	[TMPDA%] ₀	k_1	k_2
24,5	-0,38	-1,37	15	-2,61	0,90
46	0,10	-1,24	30	-1,62	-0,33

Le Tableau 3 montre que les paramètres k_1 et k_2 sont fortement dépendants de la température et de la concentration. Pour les deux amines, nous observons que quand la température augmente, k_1 augmente et k_2 diminue. Concernant la concentration en amine, k_1 augmente avec la concentration pour les deux amines. Dans le cas de la MDEA, k_2 augmente légèrement avec la concentration alors que pour la TMPDA, k_2 diminue.

L'étude des amines $|C_k|$ montre que le modèle amélioré est suffisamment pertinent afin de modéliser de manière très satisfaisante les isothermes d'absorption du CO₂ de l'ensemble des amines $|C_k|$.

Nous venons de voir le cas simple des amines $|C_k|$. Nous allons maintenant étudier le cas des amines $|C_q|$ qui est un cas un plus complexe car il y a deux constantes thermodynamiques Ka^* et Kc^* en plus des deux paramètres k_1 et k_2 tenant compte de la non-idéalité.

1.3.2. Cas des amines $|C_q|$

Dans le cas des amines $|C_q|$, notre protocole de modélisation nécessite de fixer la constante Ka^* déterminée grâce aux dosages acido-basiques (Relation 53). La constante Kc^* et les deux paramètres de lissage, k_1 et k_2 , sont à ajuster lors de l'étape de modélisation des isothermes d'absorption comme indiqué dans la section 1.2.2. Par analogie avec l'étude des amines $|C_k|$ nous allons vérifier la pertinence de notre modèle par rapport au modèle de Sartori et Savage. Une modélisation ne tenant pas compte de la non-idéalité et une modélisation tenant compte de la non-idéalité est réalisée.

1.3.2.1. Confrontation modèle de Sartori et Savage original et modèle de Sartori et Savage amélioré

Nous prenons l'exemple de la monoéthanolamine dont les constantes thermodynamiques à 40°C sont les suivantes :

- $H_{CO_2} = 4,13.10^3 \text{ kPa.L.mol}^{-1}$ (déterminé d'après les travaux de Versteeg *et* Van Swaalj (1988))
- $K^1_{CO_2} = 3,31.10^{-7}$ ($pK^1_{CO_2} = 6,5$)
- $Ka^* = 9,12.10^{-10}$ ($pKa^* = pKa = 9,0$) à 40°C

Nous représentons maintenant la modélisation thermodynamique de la dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha^*$ et de l'isotherme d'absorption $P_{CO_2} = f(\alpha^*)$ de la monoéthanolamine à 40°C et 30% massique en utilisant le modèle de Sartori et Savage original (Figure 64 (a et b)).

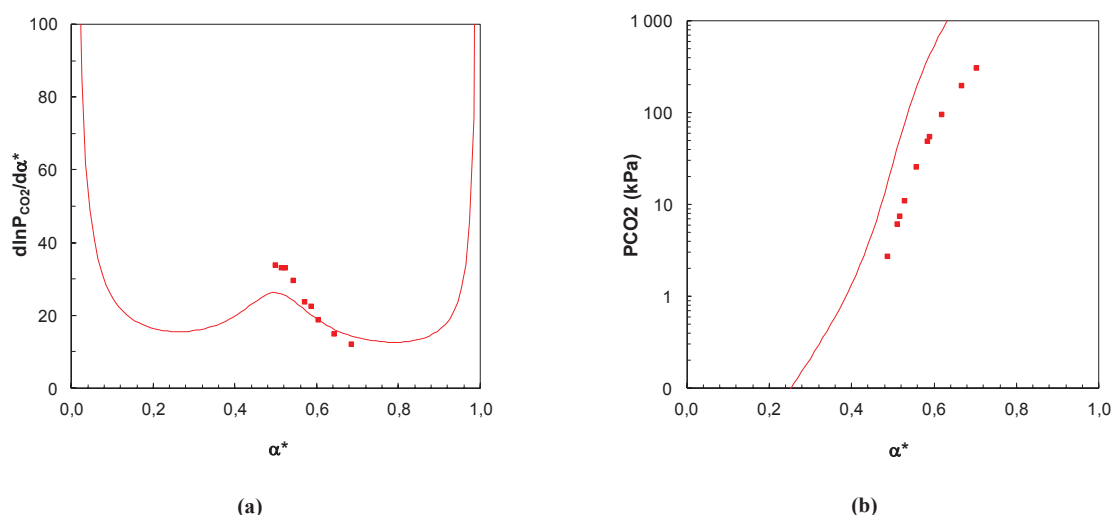


Figure 64: Modélisation de la dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha^*$ et de l'isotherme $P_{CO_2} = f(\alpha^*)$ de la monoéthanolamine à 40°C et 30% massique (■ : données expérimentales) par le modèle de Sartori et Savage (—).

Dans leurs travaux, Sartori et Savage ont répertorié une valeur de la constante de formation des carbamates $Kc^*=Kc=12,5$ à 40°C ; nous fixons cette valeur dans le modèle. De même, la modélisation de la dérivée montre des écarts entre le modèle et les points expérimentaux. La modélisation de l'isotherme d'absorption montre également de forts écarts entre le modèle et les points expérimentaux du fait des approximations et hypothèses simplificatrices du modèle (Figure 64 (a et b)).

Nous représentons maintenant la modélisation thermodynamique de l'isotherme d'absorption $P_{\text{CO}_2} = f(\alpha^*)$ et la dérivée $d\ln P_{\text{CO}_2}/d\alpha^*$ de la monoéthanolamine à 40°C et 30% massique en utilisant le modèle amélioré de Sartori et Savage mis au point dans le cadre de ce travail et le protocole établi dans la section 1.2.2 pour les amines formant des carbamates (Figure 65 (a et b)).

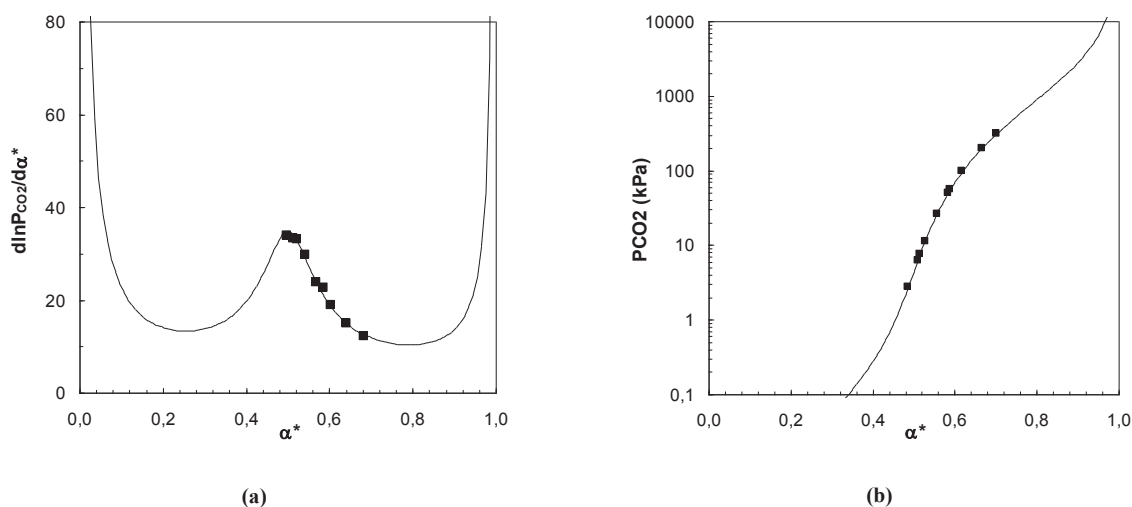


Figure 65: Modélisation de la dérivée $d\ln P_{\text{CO}_2}/d\alpha^*$ et de l'isotherme $P_{\text{CO}_2} = f(\alpha^*)$ de la monoéthanolamine à 40°C et 30% massique (■ : données expérimentales) par le modèle de Sartori et Savage amélioré dans ce travail (—).

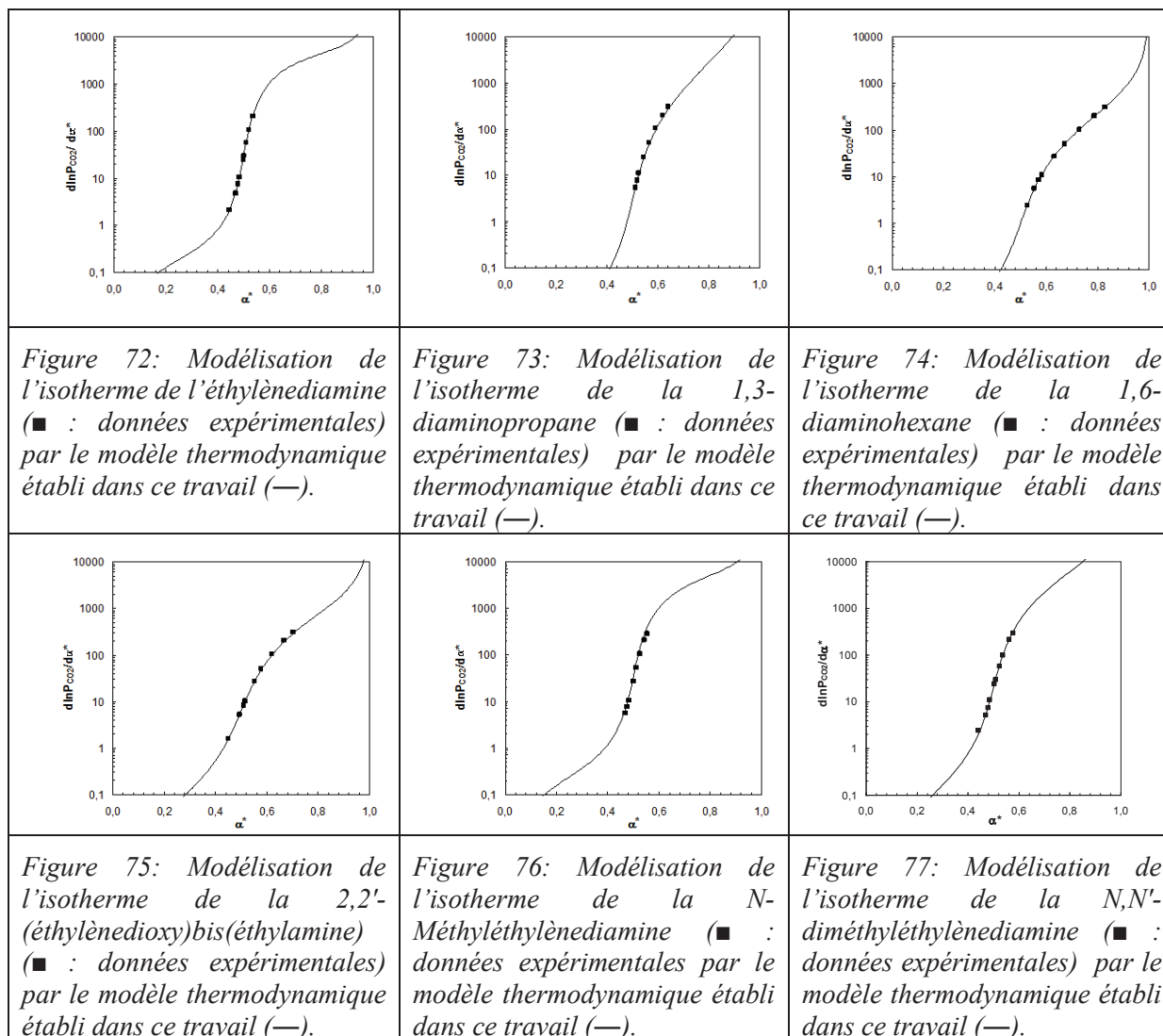
L'utilisation du modèle amélioré de Sartori et Savage montre que la modélisation de la dérivée $d\ln P_{\text{CO}_2}/d\alpha^*$ est très satisfaisante. En effet, les écarts que nous avons dans le cas du modèle original ne sont plus observés avec la nouvelle modélisation. L'introduction du paramètre k_2 (section 1.2.2) dans le protocole de modélisation de la dérivée de l'isotherme est donc très satisfaisante. La modélisation de l'isotherme d'absorption montre également une très bonne corrélation entre le modèle et les points expérimentaux. La méthodologie employée est donc efficace afin de modéliser les isothermes d'absorption du système MEA- H_2O - CO_2 à 40°C et 30% massique.

Nous venons de montrer que la prise en compte du facteur correctif β dans le modèle de Sartori et Savage permet de représenter les données avec une très bonne corrélation. Nous allons dans la sous-section suivante étendre cette étude au cas des amines $[\text{C}_q]$.

1.3.2.2. Modélisation à l'ensemble des isothermes d'absorption des amines $[C_q]$

Nous représentons la modélisation thermodynamique en utilisant le modèle de Sartori et Savage amélioré pour quelques amines $[C_q]$ appartenant à la famille A à 40°C et 30% massique. Nous représentons quelques modélisations de données expérimentales à 40°C et 30% massique (Figure 66 à Figure 77). La modélisation des isothermes d'absorption des autres amines étudiées ainsi que leurs dérivées des isothermes est référencée en annexes (section 5.3).

<p>Figure 66: Modélisation de l'isotherme de la 1-amino-2-propanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 67: Modélisation de l'isotherme de la Diglycolamine ou 2-(2-aminoethoxy)éthanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 68: Modélisation de l'isotherme de la 2-amino-2-methyl-1-propanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>
<p>Figure 69: Modélisation de l'isotherme de la trans-4-aminocyclohexanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 70: Modélisation de l'isotherme de la 2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 71: Modélisation de l'isotherme de la 2-tert-butylamino-éthanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>



La procédure de modélisation thermodynamique employée pour représenter les isothermes d'absorption expérimentaux est très satisfaisante pour les amines $[C_k]$. Pour certaines amines, de légers écarts entre les points expérimentaux et le modèle subsistent.

Nous représentons la comparaison entre les pressions partielles de CO_2 expérimentales et les pressions partielles modélisées (Figure 78).

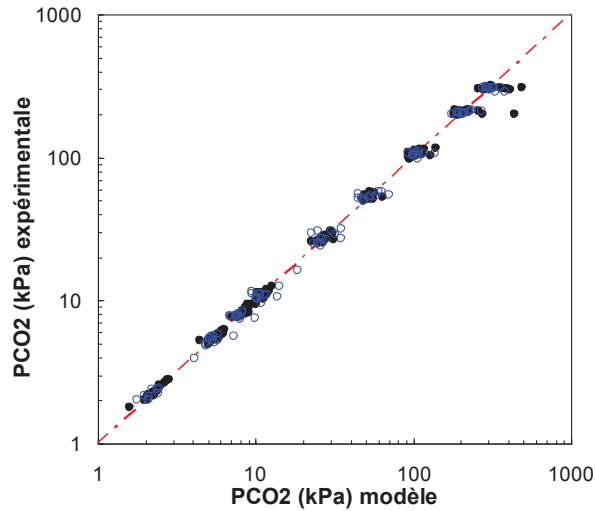


Figure 78 : Comparaison entre les pressions partielles de CO_2 expérimentales et les pressions obtenues par modélisation thermodynamique des amines $|C_1|$ (o) et $|C_2|$ (o) à 40°C et 30% massique.

Nous observons une très bonne corrélation entre les pressions déterminées grâce à l'outil E.H.D. et les pressions déterminées par le modèle thermodynamique aussi bien pour les monoamines que pour les multiamines.

Nous représentons sur la Figure 79 la variation du paramètre k_1 en fonction de k_2 (Figure 79). Les valeurs de k_1 et k_2 sont référencées en annexes (section 8).

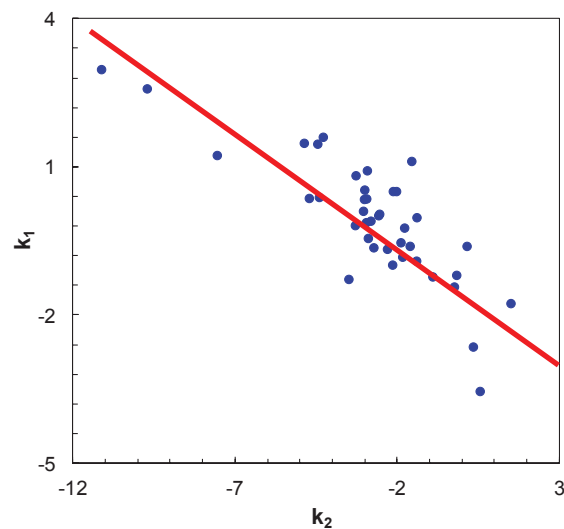


Figure 79 : Représentation de la variation du paramètre k_1 en fonction de k_2 .

Les observations concernant k_1 et k_2 faites précédemment dans le cas des amines $|C_k|$ (section 1.3.1.2) se retrouvent dans le cas des amines $|C_q|$.

Le protocole de modélisation utilisé dans le cadre de ce travail pour les amines formant des carbamates est très satisfaisant et permet de conclure que le choix porté initialement sur le modèle de Sartori et Savage est pertinent.

1.3.2.3. Modélisation des isothermes d'absorption des amines $[C_q]$ à différentes concentrations et températures

Dans cette section, nous modélisons les données de solubilité du CO_2 en fonction de deux paramètres : concentration et température. L'étude est effectuée uniquement par modélisation de la dérivée $\text{dln}P_{\text{CO}_2}/\text{d}\alpha^*$ car cette représentation permet de voir l'évolution des données expérimentales en fonction de ces deux paramètres. Nous allons étudier le cas des monoamines (sous-section 1.3.2.3.1) puis celui des multiamines (sous-section 1.3.2.3.2).

1.3.2.3.1. Cas des monoamines

Nous étudions tout d'abord l'influence de la concentration. Ensuite, nous étudions l'influence de la température.

➤ Influence de la concentration en amine

Nous étudions le cas des isothermes de monoamines obtenus à une température fixée et différentes concentrations. Cette étude permet de voir l'influence de la concentration sur la forme des dérivées des isothermes et sur la valeur de Kc^* . Nous choisissons de représenter Figure 80 (a) la modélisation des dérivées des isothermes d'absorption de la MEA obtenues à 40% et différentes concentrations massiques [6,11 – 40%]. L'étude réalisée avec la MEA est extrapolable pour toute monoamine. Nous représentons également la variation du paramètre k_2 en fonction de la concentration (Figure 80 (b)).

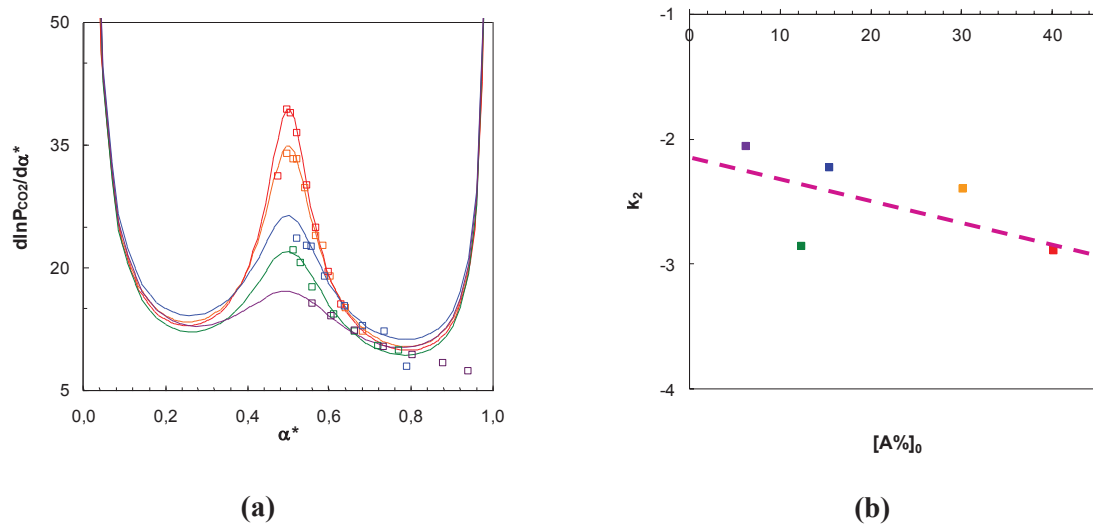


Figure 80 : Modélisation de la dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha^*$ par le modèle thermodynamique pour la MEA à 40°C pour différentes concentrations en monoéthanolamine – 40% massique (\square : points expérimentaux; — : modèle thermodynamique), 30% massique (\square : expérimentaux; — : modèle thermodynamique), 15,3% massique (\square : points expérimentaux; — : modèle thermodynamique), 12,22% massique (\square : points expérimentaux; — : modèle thermodynamique), 6,11% massique (\square : points expérimentaux; — : modèle thermodynamique) (a) et représentation du paramètre k_2 en fonction de la concentration en amine (b).

Nous avons modélisé toutes les dérivées des isothermes d'absorption avec un seul paramètre Kc^* identique pour toutes les concentrations. La valeur obtenue est $Kc^* = 28,3$ à 40°C. En utilisant cette stratégie, nous voyons que les dérivées des isothermes issues du modèle permettent de représenter de manière satisfaisante les dérivées des isothermes d'absorption expérimentales de la MEA quelle que soit la concentration en amine pour les taux de charge compris entre 0,4 et 0,8. Nous observons des écarts entre la modélisation et les points expérimentaux pour les taux de charge supérieurs à $\alpha^* = 0,8$. Cette différence entre la modélisation et les points expérimentaux est due au fait que nous sommes proches de la saturation chimique et que nous sommes en présence de solubilité chimique et physique. Nous savons que le modèle ne peut pas représenter la solubilité physique (Figure 80 (a)).

La Figure 80 (b) montre qu'il existe une corrélation entre le paramètre k_2 et la concentration en amine. Plus la concentration en amine diminue et plus la valeur du paramètre k_2 diminue. Néanmoins, nous observons que pour $[A\%]_0 = 12,22\%$ massique, la valeur de k_2 s'éloigne de la corrélation.

➤ Influence de la température

Nous considérons le cas de monoamines étudiées à une concentration massique fixée et différentes températures. D'après la littérature, nous nous attendons à observer une variation du Kc^* en fonction de la température (loi de Van't Hoff). Nous représentons Figure 81 la modélisation des dérivées des

isothermes d'absorption de la MEA obtenues à 40% massique et différentes températures [40 - 80°C]. L'étude réalisée avec la MEA est extrapolable à toutes les monoamines.

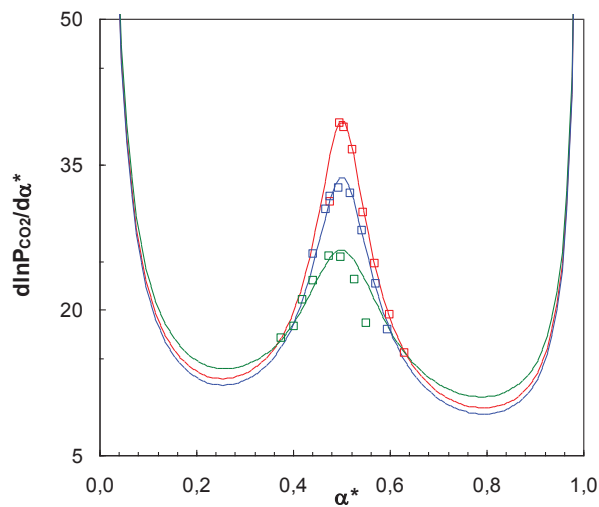


Figure 81 : Modélisation de la dérivée $d \ln P_{CO_2} / d \alpha^*$ par le modèle thermodynamique de la MEA obtenues à 40% massique pour différentes températures – 40°C (\square : points expérimentaux; — : modèle thermodynamique), 60°C (\square : points expérimentaux; — : modèle thermodynamique), 80°C (\square : expérimentaux; — : modèle thermodynamique).

La modélisation de la dérivée des isothermes de la MEA obtenus à 40% massique pour différentes températures montre une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle. Nous observons que Kc^* est fortement dépendant de la température. Afin de vérifier l'influence de la température sur le paramètre Kc^* , nous représentons Figure 82 (a) les valeurs déterminées par le modèle thermodynamique. Nous représentons également la variation du paramètre k_2 en fonction de la température (Figure 82 (b)).

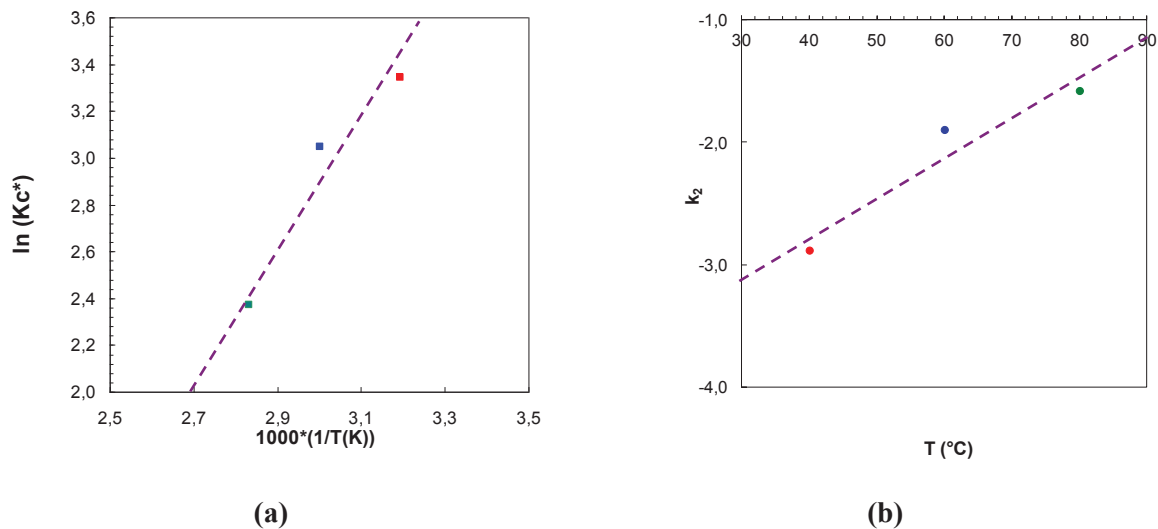


Figure 82 : Variation de Kc^* obtenu par le modèle thermodynamique pour la MEA à 40% massique en fonction de la température – 40°C (■); 60°C (■) et 80°C (■) - (a) et représentation du paramètre k_2 en fonction de la température - 40°C (●); 60°C (●) et 80°C (●) - (b).

La représentation des valeurs de Kc^* obtenues par la modélisation thermodynamique montre que la variation de ce paramètre en fonction de la température est tout à fait en accord avec les observations faites dans la littérature. Plus la température augmente, plus la stabilité des carbamates diminue donc la constante Kc^* diminue (Figure 82 (a)). Nous observons également que le paramètre k_2 est corrélé à la température. Plus la température augmente, plus k_2 augmente (Figure 82 (b)).

➤ Conclusions sur les monoamines

Dans le cas des monoamines, la modélisation de la dérivée des isothermes d'absorption a permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres (concentration, température et structure). Les résultats montrent que la constante Kc^* diminue lorsque la température augmente et est indépendante de la concentration, ce qui est cohérent avec les observations de la littérature (Chapitre 1 – section 2.1.3).

1.3.2.3.2. Cas des multiamines

Nous allons effectuer pour les multiamines le même travail que celui réalisé dans le cas des monoamines. Tout d'abord, nous étudions l'influence de la concentration en amine puis l'influence de la température.

➤ Influence de la concentration en amine

Afin de rendre les graphiques plus lisibles, nous étudions le cas de trois multiamines mais l'étude est extrapolable à l'ensemble des multiamines de la famille A. Nous représentons sur la Figure 83, la

dérivée des isothermes d'absorption de l'EDA, de la 1,3-diaminopropane et de la 1,6-diaminohexane à 15-30% massique et 40°C.

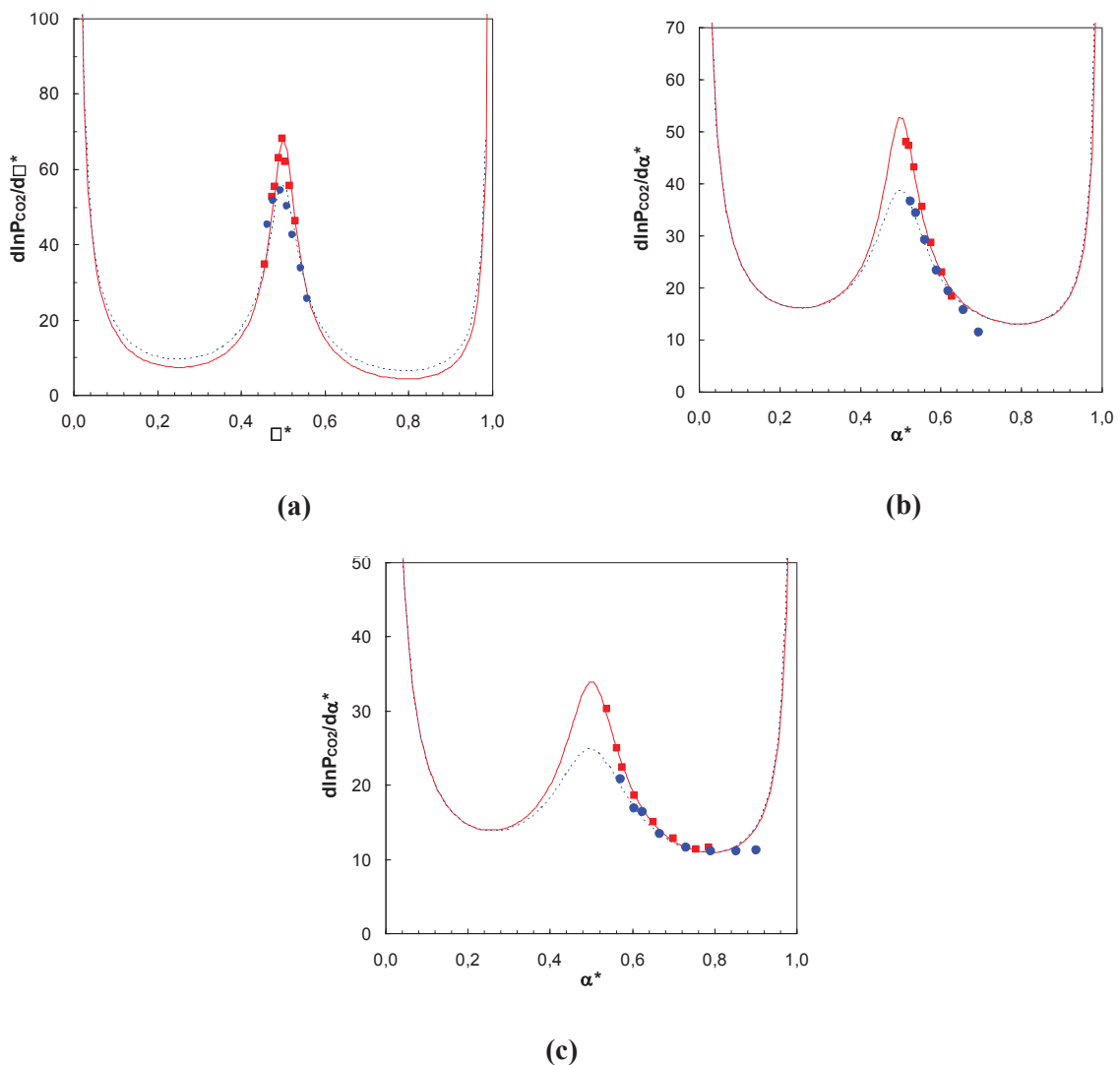


Figure 83 : Modélisation de la dérivée $d \ln P_{CO_2} / d \alpha^*$ par le modèle thermodynamique pour l'EDA (a), la 1,3-diaminopropane (b) et la 1,6-diaminohexane (c) à 30% massique/40°C (■ : points expérimentaux; — : modèle thermodynamique) et 15% massique/40°C (● : points expérimentaux; --- : modèle thermodynamique).

La modélisation de la dérivée des isothermes d'absorption de l'EDA et de la 1,3-diaminopropane à 15% et 30% massique à 40°C est très satisfaisante. Le même constat est établi dans le cas de la 1,6-diaminohexane 15% et 30% massique à 40°C. Nous obtenons $Kc^* = 66,8$ pour l'EDA, $Kc^* = 36,8$ pour la 1,3-diaminopropane et $Kc^* = 24,5$ pour la 1,6-diaminohexane quelle que soit la concentration en amine.

➤ Influence de la température

Nous réalisons la même étude que celle réalisée dans le cas des monoamines en représentant la dépendance de Kc^* des multiamines en fonction de la température (Tableau 4) sur la Figure 84. Nous prenons comme exemple le cas de la éthylènediamine, la 1,3-diaminopropane et de la 1,6-diaminohexane à 30, 40, 60 et 80°C et 30% massique. Cette étude est extrapolable à l'ensemble des multiamines.

Tableau 4: Valeurs de la constante Kc^* obtenues par modélisation à 30, 40, 60 et 80°C pour l'éthylènediamine, la 1,3-diaminopropane et la 1,6-diaminohexane.

T°C	1000.(1/T(K))	Ethylènediamine (EDA)		1,3-diaminopropane		1,6-diaminohexane	
		Kc^*	$\ln(Kc^*)$	Kc^*	$\ln(Kc^*)$	Kc^*	$\ln(Kc^*)$
30	3,30	75,46	4,32	39,62	3,70	26,95	3,29
40	3,19	66,85	4,20	36,84	3,61	24,45	3,20
60	3,00	28,20	3,34	21,06	3,05	16,60	2,81
80	2,83	22,35	3,11	16,81	2,82	7,74	2,05

Nous représentons l'évolution de la constante Kc^* en fonction de la température de l'EDA, la 1,3-diaminopropane et de la 1,6-diaminohexane (Figure 84).

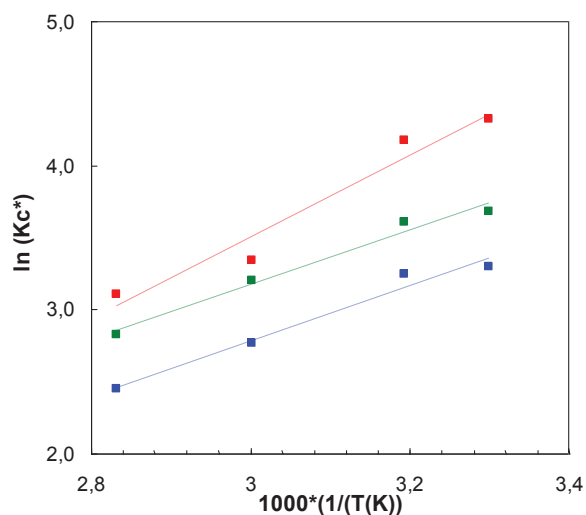


Figure 84: Évolution du Kc^* en fonction de la température pour ces trois diamines (EDA : ■; 1,3-diaminopropane : ■ et 1,6-diaminohexane : ■).

Nous observons la même évolution que pour les monoamines, lorsque la température augmente, la stabilité des carbamates diminue quelle que soit la multiamine étudiée. La valeur Kc^* déterminée par le modèle permet de bien représenter l'évolution de cette constante en fonction de la température.

➤ Conclusion sur les multiamines

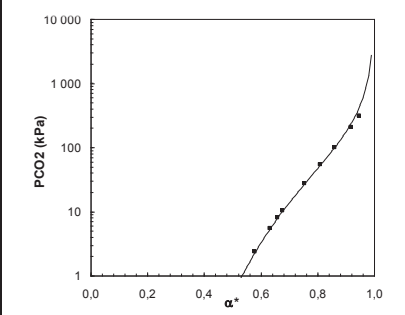
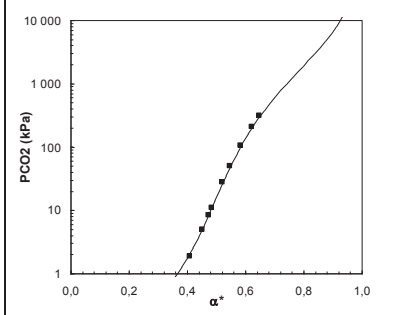
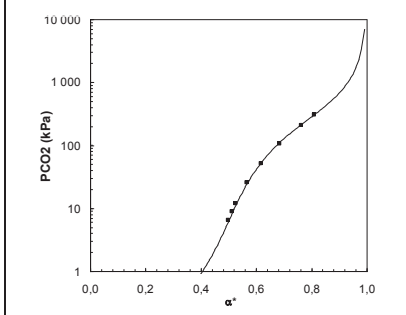
Comme dans le cas des monoamines, nous n'observons pas de dépendance de Kc^* en fonction de la concentration mais une dépendance en fonction de la température. Pour cette dernière l'évolution du Kc^* est identique à celle observée pour la MEA. Plus la température augmente, plus la constante Kc^* diminue.

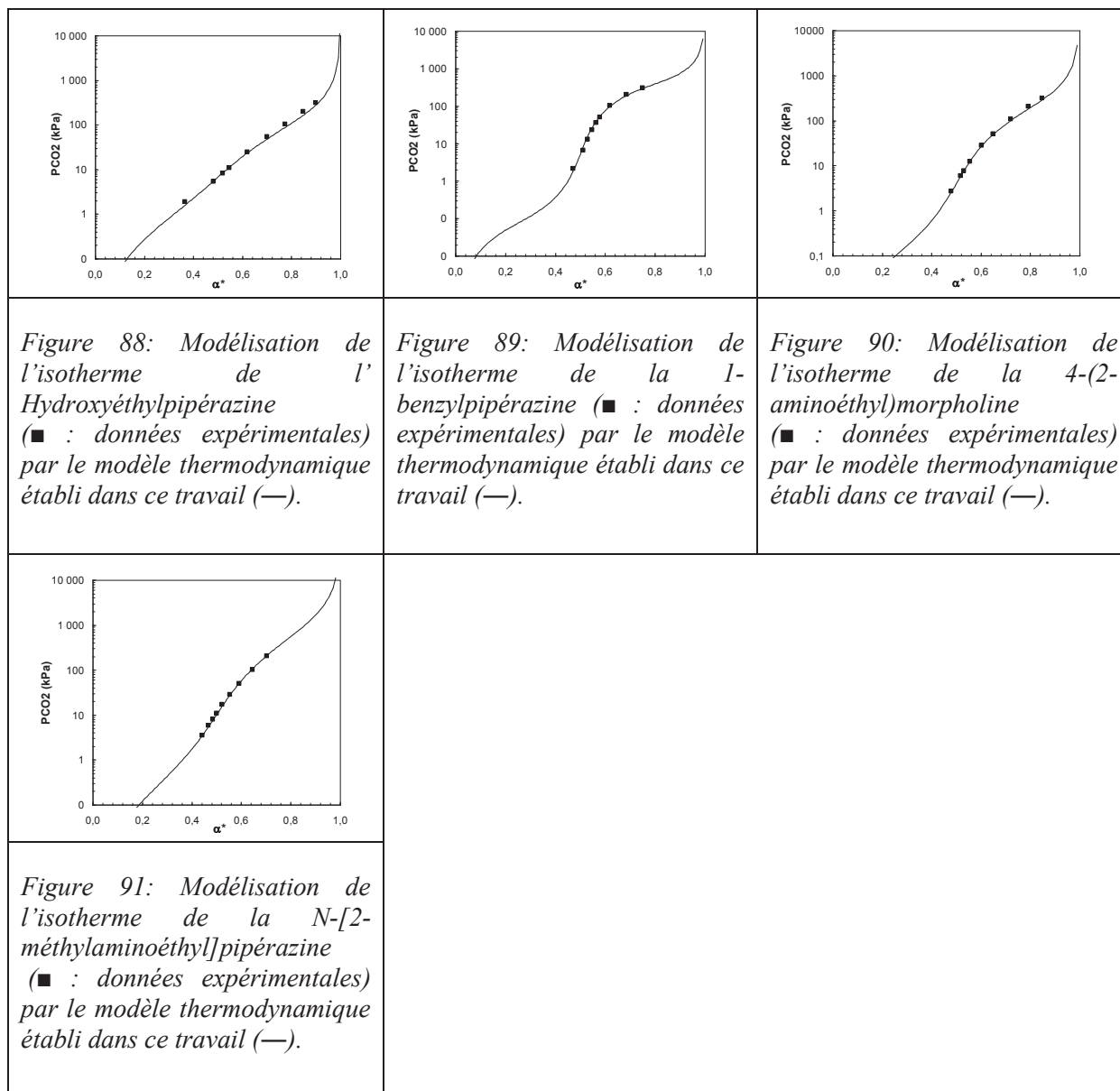
Nous allons dans la section suivante modéliser les amines $|C_kC_q|$ en utilisant le modèle pour les amines formant des carbamates.

1.3.3. Cas des amines Composites $|C_kC_q|$ de la famille A

1.3.3.1. Modélisation des isothermes d'absorption de l'ensemble des amines $|C_kC_q|$

La modélisation des amines $|C_kC_q|$ est en tout point identique à celle des amines $|C_q|$ (section 1.2.2). Nous modélisons Figure 85 à Figure 91 les isothermes d'absorption du CO_2 des amines $|C_kC_q|$ obtenues à 40°C et 30% massique. La dérivée des isothermes est référencée en annexes (section 6.2).

		
<p>Figure 85: Modélisation de l'isotherme de la 1-amino-6-pyrodinyl-hexane (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 86: Modélisation de l'isotherme de la 3-diméthylamino-propylamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 87: Modélisation de l'isotherme de la N,N-diéthyl-N'-[2-éthyl-N''-morpholino]-1,3-propanediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>



Nous pouvons voir que la modélisation permet de représenter de manière très satisfaisante les isothermes d'absorption. De légers écarts subsistent néanmoins entre les points expérimentaux et le modèle thermodynamique. Nous représentons Figure 92 la comparaison entre les pressions partielles de CO₂ expérimentales et les pressions partielles modélisées.

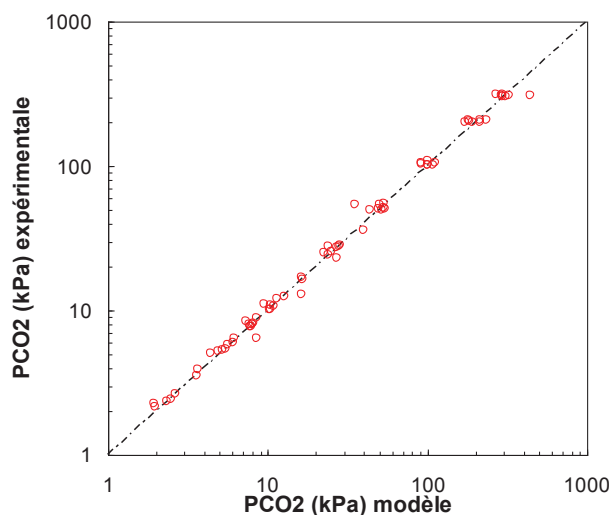


Figure 92 : Comparaison entre les pressions partielles de CO_2 expérimentales et les pressions obtenues par modélisation thermodynamique des amines $|\text{C}_k\text{C}_q|$ (\circ) à 40°C et 30% massique.

Nous observons une très bonne corrélation entre les pressions partielles de CO_2 déterminées expérimentalement et les pressions partielles obtenues par modélisation.

Nous représentons Figure 93 la variation du paramètre k_1 en fonction de k_2 . Les valeurs de k_1 et k_2 sont référencées en annexes (section 8).

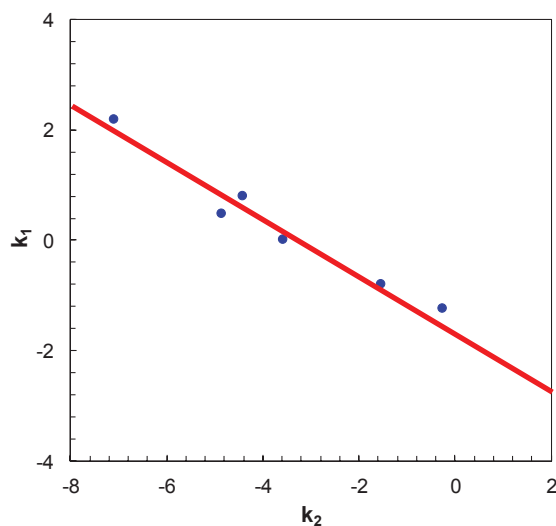


Figure 93 : Représentation du paramètre k_1 en fonction de k_2 .

Comme dans le cas des amines $|\text{C}_k|$ et $|\text{C}_q|$, nous observons une corrélation entre k_1 et k_2 dans le cas des amines $|\text{C}_k\text{C}_q|$ (Figure 93).

1.3.3.2. Modélisation des isothermes d'absorption des amines $[C_kC_q]$ à différentes températures

Dans cette section, nous modélisons les données de solubilité du CO_2 pour différentes températures uniquement car pour ces amines, les isothermes d'absorption n'ont été obtenus qu'à 30% massique. Nous représentons Figure 94 la modélisation des dérivées des isothermes d'absorption de la 4-(2-aminoéthyl)morpholine obtenus à 30% massique et aux températures de 40 et 80°C. L'étude réalisée est extrapolable à toutes les amines étudiées.

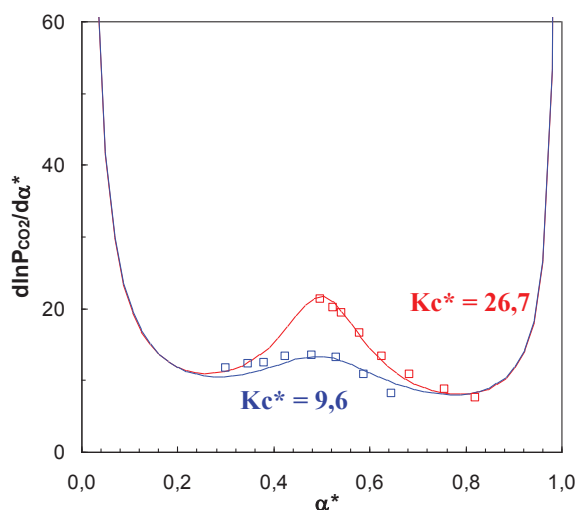


Figure 94: Modélisation de la dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha^*$ par le modèle thermodynamique de la 4-(2-aminoéthyl)morpholine obtenus à 40% massique pour différentes températures – 40°C (\square : points expérimentaux; — : modèle thermodynamique), 80°C (\square : points expérimentaux; — : modèle thermodynamique).

La modélisation des dérivées des isothermes de la 4-(2-aminoéthyl)morpholine montre une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle. Nous observons que le Kc^* est fortement dépendant de la température. La représentation des données de Kc^* obtenues par la modélisation thermodynamique montre que la variation de ce paramètre en fonction de la température est tout à fait en accord avec les observations faites dans la littérature. Plus la température augmente, plus la stabilité des carbamates diminue ce qui entraîne une diminution de Kc^* .

1.3.4. Conclusions

La modélisation des isothermes d'absorption permet de déterminer deux constantes Ka^* et Kc^* propres à chaque structure. La constante Ka^* est calculé en moyennant les valeurs de Ka_i déterminées par dosage acido-basique ($Ka_i > K^1_{CO_2}$). Par conséquent cette grandeur est fixée. En revanche, la constante Kc^* est considérée comme un paramètre de régression.

Dans le cas des amines $|C_k|$, seule la constante Ka^* a une influence sur la forme des isothermes d'absorption. Dans le cas des amines $|C_q|$ et $|C_k C_q|$, les constantes Ka^* et Kc^* influencent la forme des isothermes. La modélisation de la dérivée $d \ln P_{CO_2} / d\alpha^*$ des amines $|C_q|$ et $|C_k C_q|$ a permis de déterminer la constante Kc^* en fonction de la température.

Dans le cadre de la thèse, nous avons obtenu des données de RMN du ^{13}C . Cette étude a été réalisée pour deux raisons :

- Nous avons vu que les isothermes d'absorption obtenus expérimentalement aux faibles températures ne permettent généralement pas d'obtenir des informations sur les systèmes amine- H_2O - CO_2 aux faibles taux de charge. La RMN du ^{13}C (décrite en annexe 3) nous renseigne sur la répartition des espèces présentes en solution dès les très faibles taux de charge ($\alpha^* \approx 0$).
- Le modèle de Sartori et Savage permet de déterminer la spéciation. Cette spéciation nécessite la connaissance de la constante Kc^* . Il serait intéressant de confronter la spéciation expérimentale avec la spéciation issue du modèle afin de valider le modèle thermodynamique.

Ces études font l'objet de la section suivante.

1.4. Confrontation de la spéciation du modèle de Sartori et Savage avec la spéciation expérimentale (RMN du ^{13}C) pour les amines formant des carbamates

Dans cette section, nous allons voir le cas des amines de la famille A formant des carbamates. Nous confrontons la spéciation du modèle de Sartori et Savage avec la spéciation obtenue par RMN du ^{13}C . La RMN du ^{13}C est une technique expérimentale très utilisée pour déterminer la répartition des espèces en solution pour un système amine- CO_2 - H_2O . Cette technique d'analyse permet d'obtenir des informations pour des taux de charge inaccessibles par l'expérimentation à haut débit mais aussi de comprendre les réactions mises en jeu. Nous allons dans la suite de ce document étudier quelques systèmes amine- H_2O - CO_2 .

Nous étudions tout d'abord le cas des monoamines (sous-section 1.4.1). Ensuite nous étudions le cas des multiamines (sous-section 1.4.2).

La spéciation pour un site S obtenue par le modèle est déterminée par la relation suivante issue de l'établissement de l'expression analytique du modèle de Sartori et Savage (section 2.3.2 – Relation 29) :

$$\frac{[SCOO^-]}{[S]_0} = \frac{1}{2} \cdot \left[\left(1 + \frac{1}{K_c^* \cdot [S]_0} \right) - \left[\left(1 + \frac{1}{K_c^* \cdot [S]_0} \right)^2 - 4\alpha^* \cdot (1 - \alpha^*) \right]^{1/2} \right] \quad \text{Relation 56}$$

[SCOO⁻] = concentration des carbamates

[HCO₃⁻] = concentration des hydrogénocarbonates

[S]₀ = concentration de site initiale

Kc* = constante de formation des carbamates déterminée par le modèle

α* = taux de charge

La Relation 56 permet de déterminer la concentration des carbamates SCOO⁻. La concentration des ions HCO₃⁻ est quand à elle déterminée à partir du taux de charge α* (en tenant compte des approximations et hypothèses du modèle) :

$$\alpha^* = \frac{[SCOO^-] + [HCO_3^-]}{[S]_0} \quad \text{Relation 57}$$

$$[HCO_3^-] = (\alpha^* \cdot [S]_0) - [SCOO^-] \quad \text{Relation 58}$$

A partir des concentrations des carbamates et HCO₃⁻, nous pouvons déterminer la fraction molaire de chacune des espèces :

$$x_{SCOO^-} = \frac{[SCOO^-]}{[SCOO^-] + [HCO_3^-]} \quad \text{Relation 59}$$

$$x_{HCO_3^-} = \frac{[HCO_3^-]}{[SCOO^-] + [HCO_3^-]} \quad \text{Relation 60}$$

La Relation 56 tient compte des approximations et hypothèses du modèle de Sartori et Savage. Néanmoins, nous l'utilisons afin de valider le choix porté sur le modèle de Sartori et Savage en le confrontant avec des données de spéciation déterminée par RMN du ¹³C.

Dans les spectres RMN du ¹³C quantitatif, l'aire de chaque pic est proportionnelle à la quantité de l'espèce correspondante pour un taux de charge donné. A partir des aires des pics des carbamates et des carbonates, nous pouvons en déduire la fraction molaire de chacune des espèces :

- Fraction molaire des carbamates notés SCOO⁻ :

$$x_{SCOO^-} = \frac{A_{SCOO^-}}{A_{SCOO^-} + A_{HCO_3^-/CO_3^{2-}}} \quad \text{Relation 61}$$

- Fraction molaire des espèces HCO₃⁻/CO₃²⁻ :

$$x_{HCO_3^-/CO_3^{2-}} = \frac{A_{HCO_3^-/CO_3^{2-}}}{A_{SCOO^-} + A_{HCO_3^-/CO_3^{2-}}} \quad \text{Relation 62}$$

Nous déterminons la fraction molaire des HCO_3^- et CO_3^{2-} grâce à une droite de calibration dont le protocole d'obtention est mentionné en annexe (section 3.4.3).

Nous allons dans la suite du document confronter la spéciation issue du modèle de Sartori et Savage avec les données expérimentales obtenues par RMN du ^{13}C . Nous allons dans un premier temps étudier le cas des monoamines (section 1.4.1) puis dans un deuxième temps, celui des multiamines (section 1.4.2).

1.4.1. Spéciation des monoamines

1.4.1.1. Étude des spectres RMN du ^{13}C obtenus

Dans cette section, nous étudions la monoéthanolamine et l'AMP. Les analyses RMN du ^{13}C ont été effectuées pour une solution aqueuse de MEA chargée en CO_2 . L'acquisition des spectres a été réalisée à 30°C pour une solution à 30% massique. Nous ne détaillons pas les observations faites sur les spectres RMN du ^{13}C de la MEA car celles-ci sont réalisées dans la validation de l'équipement utilisé (Annexes section 3.4). Dans le cas de l'AMP, nous observons l'existence de deux pics : le carbamate et les $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (Figure 95). Lorsque la solution aqueuse d'amine se charge en $^{13}\text{CO}_2$, nous observons que le déplacement chimique du pic des carbamates reste constant à $\delta \approx 164$ ppm et que le pic des $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ évolue des grands déplacements chimiques vers les faibles déplacements chimiques. De plus, les spectres nous montrent que l'intensité du pic correspondant aux espèces $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ est plus élevée que celui du mono-carbamate, et ceci dès les faibles taux de charges.

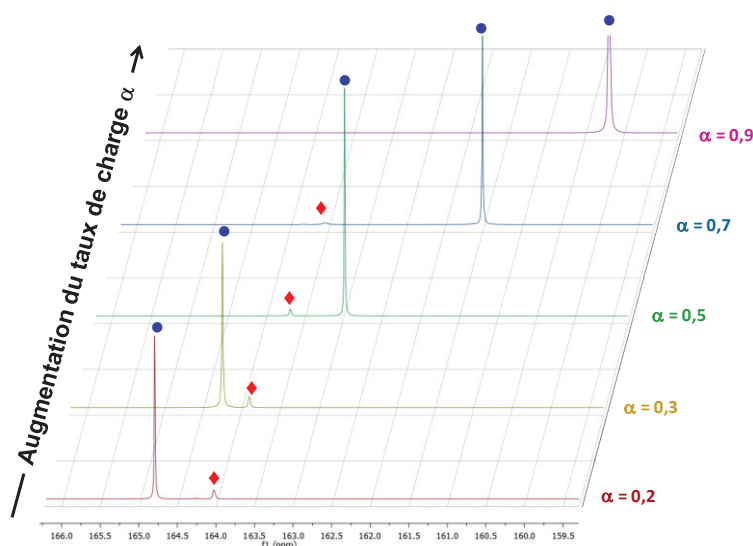


Figure 95 : Représentation de l'évolution du mono-carbamate (♦) et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (●) de l'AMP en fonction de taux de charge α à 30°C et 30% massique obtenue par RMN du ^{13}C .

1.4.1.2. Confrontation de la spéciation obtenue par RMN du ^{13}C et de celle issue du modèle thermodynamique

- **Monoéthanolamine :**

Nous étudions le cas de la monoéthanolamine. Nous répertorions la concentration des espèces MEACOO^- , HCO_3^- et CO_3^{2-} obtenues par RMN du ^{13}C (Tableau 5).

Tableau 5 : Fraction molaire des espèces obtenues par RMN du ^{13}C pour la MEA à 30°C et 30% massique.

α^*	x MEACOO^-	x HCO_3^-	x CO_3^{2-}
0,00	1,00	0,00	0,00
0,04	0,95	0,02	0,03
0,10	0,98	0,01	0,01
0,20	0,97	0,01	0,02
0,40	0,95	0,03	0,02
0,45	0,91	0,07	0,02
0,49	0,81	0,17	0,02
0,53	0,73	0,26	0,01
0,57	0,60	0,40	0,00

La modélisation de la dérivée de l'isotherme obtenu à 30°C et 30% massique a permis de déterminer une valeur de $Kc^* = 44,6$. Nous fixons cette valeur de Kc^* dans la Relation 56. Dans le cas de la MEA, la concentration de sites est telle que $[S]_0 = [\text{MEA}]_0$ car $N = 1$. Nous représentons Figure 96 la spéciation provenant de la RMN du ^{13}C et celle du modèle de Sartori et Savage.

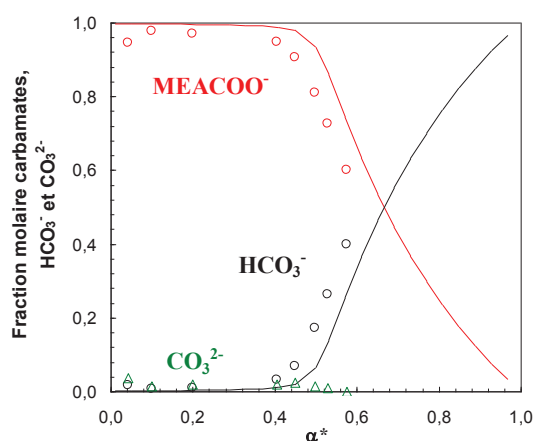


Figure 96: Comparaison entre la spéciation de la Monoéthanolamine à 30° C et 30% massique obtenue par RMN du ^{13}C (o : MEACOO^- , o : HCO_3^- et Δ : CO_3^{2-}) et la spéciation obtenue par le modèle de Sartori et Savage (— : carbamates et — : HCO_3^-).

Nous remarquons que les espèces CO_3^{2-} sont négligeables par rapport aux autres espèces ce qui valide l'hypothèse faite par Sartori et Savage. Pour les espèces HCO_3^- , nous observons une quantité quasi-nulle jusqu'à un taux de charge $\alpha^* = 0,5$. Au-delà de cette valeur de taux de charge, la concentration en HCO_3^- augmente coïncidant avec le début de l'hydrolyse des carbamates. La comparaison de la spéciation obtenue par le modèle et celle obtenue par RMN du ^{13}C montre un écart entre la modélisation et les points expérimentaux car le modèle contient des approximations et hypothèses simplificatrices. En effet, la Relation 56 ne tient pas compte du facteur correctif β car nous l'avons intégré dans l'expression finale $P_{\text{CO}_2} = f(\alpha^*)$ (section 1.2.1).

Il est également intéressant de comparer la spéciation issue du modèle avec des données de la littérature obtenues par RMN du ^{13}C . Nous considérons les travaux de Boëttinger *et al* (2008) ainsi que ceux de Jakobsen *et al* (2005) sur la monoéthanolamine à 40°C et 30% massique. Nous répertorions Tableau 6 et Tableau 7 la spéciation obtenue par ces auteurs.

Tableau 6 : Fraction molaire des carbamates et hydrogénocarbonates obtenus par RMN du ^{13}C de Boëttinger *et al* (2008) pour la MEA à 40°C et 30% massique.

α^*	x (MEACOO ⁻)	x (HCO ₃ ⁻)
0,13	1,00	0,00
0,21	1,00	0,00
0,24	1,00	0,00
0,28	1,00	0,00
0,34	1,00	0,00
0,35	1,00	0,00
0,46	1,00	0,00
0,47	0,93	0,07
0,49	0,91	0,09
0,51	0,84	0,16
0,66	0,45	0,55
0,68	0,46	0,54
0,76	0,24	0,76

Tableau 7 : Fraction molaire des carbamates et hydrogénocarbonates obtenues par RMN du ^{13}C de Jakobsen *et al* (2005) pour la MEA à 40°C et 30% massique.

α^*	x (MEACOO ⁻)	x (HCO ₃ ⁻)
0,09	0,99	0,01
0,21	0,90	0,10
0,27	0,99	0,01
0,26	0,98	0,02
0,39	0,98	0,02
0,59	0,77	0,23
0,78	0,46	0,54
0,95	0,31	0,69

Nous représentons Figure 97 les résultats de leurs travaux et les résultats du modèle employé ici

pour une température de 40°C et une concentration en amine de 30% massique.

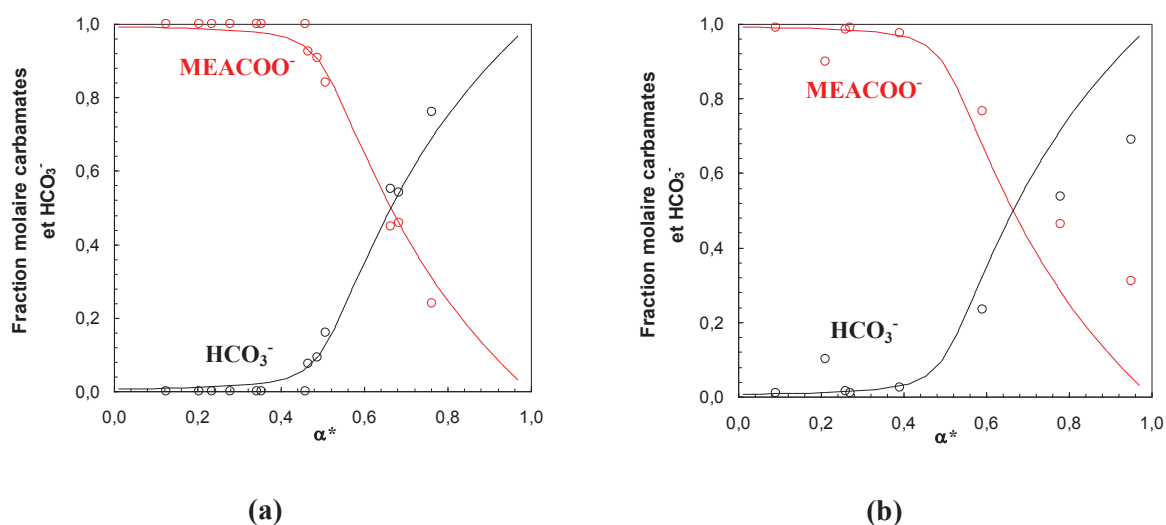


Figure 97: Comparaison entre la spéciation de la Monoéthanolamine à 40°C et 30% massique obtenue par RMN du ^{13}C par Boëttinger *et al* (2008) (a) et Jakobsen *et al* (2005) (b) (o : carbamates et o : HCO_3^-) et la spéciation obtenue par le modèle de Sartori et Savage (— : carbamates et — : HCO_3^-).

Les auteurs ne font pas apparaître l'espèce CO_3^{2-} dans leur spéciation (cette espèce est considérée comme négligeable ce qui est vérifié par notre analyse). En comparant les travaux de RMN du ^{13}C issus de Boëttinger *et al* (2008) et Jakobsen *et al* (2005) avec le modèle de Sartori et Savage, nous observons que le modèle représente de manière très satisfaisante les données expérimentales. Néanmoins, des écarts entre le modèle et les points expérimentaux sont observés car le modèle de spéciation de Sartori et Savage contient des approximations. Pour les taux de charge $\alpha^* > 0,5$, la spéciation du modèle est plus en accord avec les points expérimentaux de Boëttinger *et al* (2008) que ceux de Jakobsen *et al* (2005). Les écarts observés entre la spéciation prédite par le modèle et les données expérimentales publiées proviennent des approximations et hypothèses simplificatrices du modèle de Sartori et Savage et des incertitudes expérimentales.

- **2-amino-1-méthyl-2-propanol (AMP) :**

Nous étudions le cas de la 2-amino-1-méthyl-2-propanol. La modélisation de la dérivée de l'isotherme obtenu à 30°C et 30% massique a permis de déterminer une valeur de $Kc^* = 0,73$. Nous fixons cette valeur de Kc^* dans la Relation 56.

Nous confrontons la spéciation obtenue par le modèle de Sartori et Savage avec la spéciation obtenue par RMN du ^{13}C . Dans un premier temps, nous considérons le cas où nous déterminons les espèces AMPCOO^- , HCO_3^- et CO_3^{2-} séparément (cf Annexes – section 3.4.3). Les résultats montrent que le modèle représente très bien l'évolution des HCO_3^- en fonction de α^* . Concernant l'évolution

des carbamates et CO_3^{2-} , la corrélation entre le modèle et les points expérimentaux n'est pas correcte. Ce résultat est logique puisque dans le modèle de Sartori et Savage, les espèces CO_3^{2-} sont négligées. Or, les résultats expérimentaux montrent que les CO_3^{2-} sont présents en quantité importante en solution (Figure 98 (a)). Nous additionnons les espèces CO_3^{2-} aux espèces carbamates. En effectuant cette modification, nous observons que le modèle représente très bien l'évolution des (carbamates + CO_3^{2-}) et les espèces HCO_3^- (Figure 98 (b)) en fonction du taux de charge.

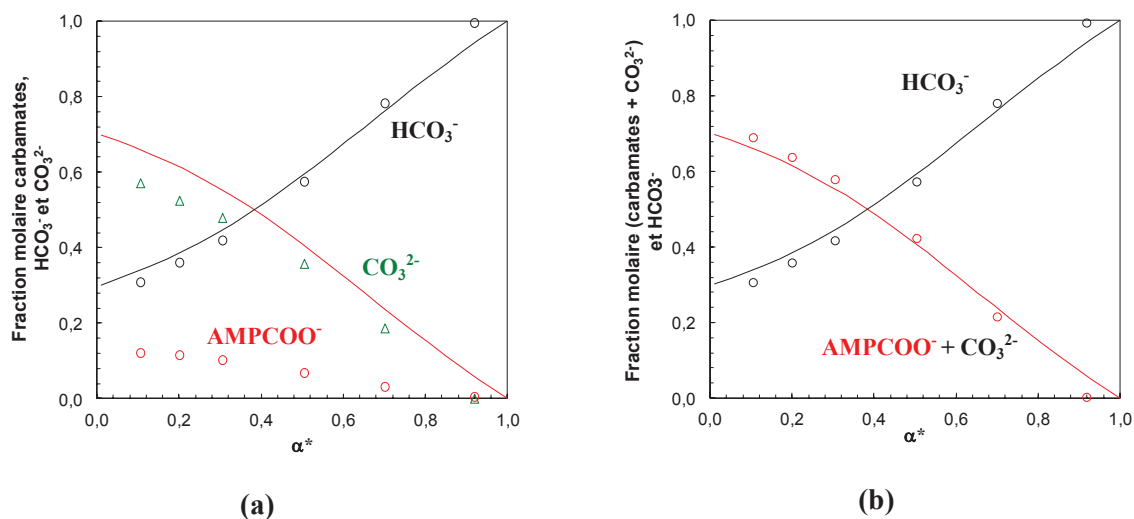


Figure 98: Comparaison entre la spéciation de l'AMP à 30°C et 30% massique obtenue par RMN du ^{13}C en considérant les espèces AMPCOO^- , HCO_3^- et CO_3^{2-} séparément (a) et ($\text{AMPCOO}^- + \text{CO}_3^{2-}$) et HCO_3^- (b) avec la spéciation obtenue par le modèle de Sartori et Savage (— : carbamates et — : HCO_3^-).

1.4.1.3. Conclusions

Les résultats de la spéciation obtenue par le modèle thermodynamique montrent une bonne corrélation avec la spéciation obtenue par RMN du ^{13}C dans le cas de la MEA. Des écarts sont néanmoins observés qui sont notamment dus aux hypothèses et approximations du modèle de Sartori et Savage. Dans le cas de l'AMP, l'hypothèse du modèle de Sartori et Savage de négliger les CO_3^{2-} ne permet pas de corréler la spéciation des carbamates et CO_3^{2-} du modèle avec la spéciation obtenue par RMN. Nous avons décidé de considérer une espèce carbamate total ($\text{AMPCOO}^- + \text{CO}_3^{2-}$). Cette démarche a permis d'obtenir une très bonne corrélation entre le modèle et les points expérimentaux.

Bien qu'il contienne des approximations et des hypothèses simplificatrices, le modèle de Sartori et Savage est satisfaisant pour représenter l'évolution des espèces en fonction du taux de charge et valide ainsi la valeur de la constante Kc^* obtenue par modélisation de la dérivée des isothermes d'absorption.


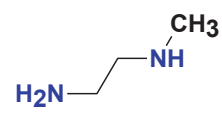
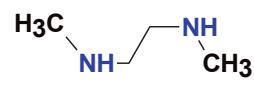
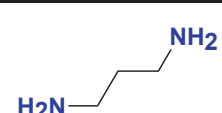
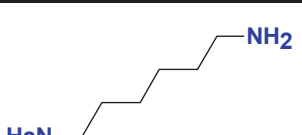
Nous allons dans la section suivante voir le cas plus complexe des multiamines.

1.4.2. Spéciation des multiamines

1.4.2.1. Observations des spectres RMN du ^{13}C obtenus

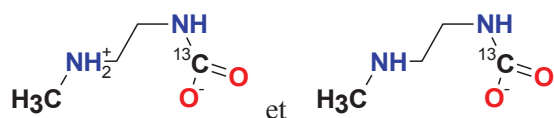
Très peu d'études de la RMN du ^{13}C ont été réalisées sur les multiamines. Nous avons donc déterminé la spéciation par RMN du ^{13}C pour cinq multiamines appartenant à la famille A (Tableau 8). Nous choisissons l'éthylènediamine (EDA), où partant de la MEA, la fonction alcool est remplacée par une fonction $-\text{NH}_2$. La N,N'-diméthyléthylènediamine permet d'étudier l'influence sur la spéciation d'un changement de degré des fonctions amines (primaire-primaire \rightarrow secondaire-secondaire). La N-méthyléthylènediamine permet d'étudier l'impact d'une asymétrie de la structure moléculaire sur les spectres RMN. Enfin la 1,3-diaminopropane et la 1,6-diaminohexane permettent d'étudier l'impact de la longueur de la chaîne carbonée entre les deux sites azotés.

Tableau 8 : Diamines étudiées par RMN du ^{13}C .

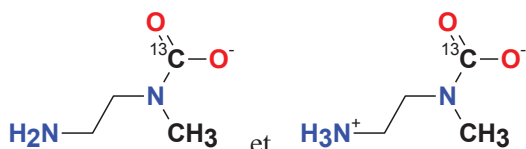
 Ethylènediamine	Encombrement des sites azotés	
	 N-méthyléthylènediamine	 N,N'-diméthyléthylènediamine
	Allongement de la chaîne carbonée	
	 1,3-diaminopropane	 1,6-diaminoexane

Afin d'attribuer les pics du spectre RMN ^{13}C , nous prenons comme exemple le cas de la N-méthyléthylènediamine. La réaction de captage du CO_2 par la solution aqueuse de N-méthyléthylènediamine donne les espèces suivantes contenant le ^{13}C :

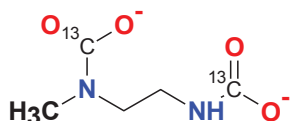
- le mono-carbamate protoné ou non du site primaire :



- le mono-carbamate protoné ou non du site secondaire :



- le di-carbamate :



- les espèces $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$:



Les spectres RMN de la N-méthyléthylènediamine (Figure 99) montrent la présence de 5 pics. L'identification de ces pics a permis de mettre en évidence les espèces suivantes :

- le monocarbamate protoné et non protoné du site primaire
- le monocarbamate protoné et non protoné du site secondaire
- le dicarbamate du carbone présent sur le site primaire
- le dicarbamate du carbone présent sur le site secondaire
- le pic $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$

Les mono-carbamates protonés et non protonés correspondent à un seul déplacement chimique car le proton s'échange rapidement entre ces deux espèces. Nous avons la même remarque pour les HCO_3^- et CO_3^{2-} (un 'pic moyen' correspond à ces deux espèces). Le dicarbamate apparaît deux fois car le déplacement chimique du ^{13}C du site primaire est différent du déplacement chimique du ^{13}C du site secondaire mais nous avons une seule et même espèce.

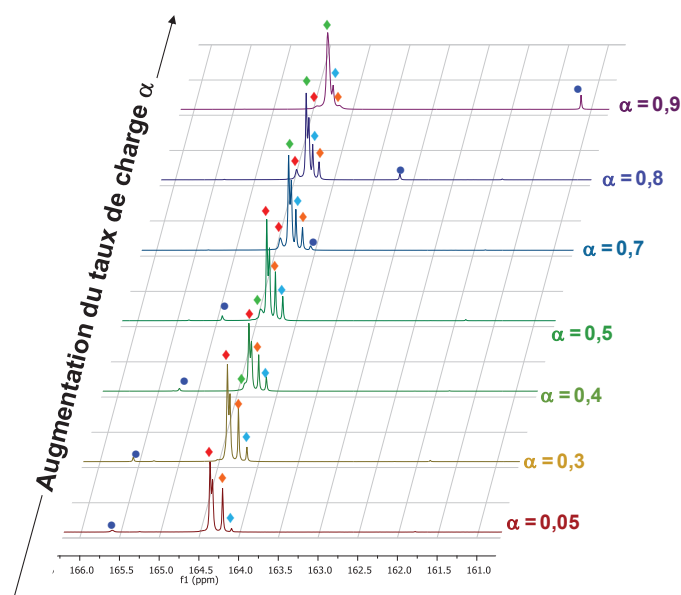


Figure 99: Représentation de l'évolution des espèces mono-carbamates du site primaire (♦), mono-carbamates du site secondaire (♦), di-carbamates du site primaire (♦), di-carbamates du site secondaire (♦), et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (●) en fonction du taux de charge α de la *N*-méthyléthylènediamine à 30°C et 30% massique obtenue par RMN du ^{13}C .

Dans le cas de l'EDA (Figure 100 (a)), à partir du taux de charge $\alpha = 0,5$, un épaulement apparaît à gauche du pic des mono-carbamates. Cet épaulement correspond au di-carbamate. Nous observons uniquement deux pics correspondant au pic des dicarbamates et au pic des monocarbamates. Ceci s'explique par le fait que l'EDA est une diamine symétrique et donc le déplacement chimique de ^{13}C d'un site primaire est identique au second. A partir du taux de charge $\alpha \approx 0,5$, les pics des espèces mono-carbamates et di-carbamates se croisent (Figure 100 (b)). Ensuite, au fur et à mesure que la solution se charge en $^{13}\text{CO}_2$, la surface du pic des di-carbamates augmente et celle des mono-carbamates diminue. Lorsque la solution se charge, le déplacement chimique du pic des $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ évolue alors que celui du pic des carbamates reste à peu près constant. Le pic du déplacement chimique des espèces $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ évolue car le proton est présent directement sur le ^{13}C alors que pour le carbamate protoné et non protoné, le proton qui s'échange entre ces deux espèces est trop éloigné du ^{13}C pour influencer sur le déplacement chimique. Le même profil et les mêmes tendances ont été également observés dans le cas de la *N,N'*-diméthyléthylènediamine à la différence près que l'épaulement apparaissant au pied du pic des mono-carbamates qui correspond au di-carbamate est situé à droite.

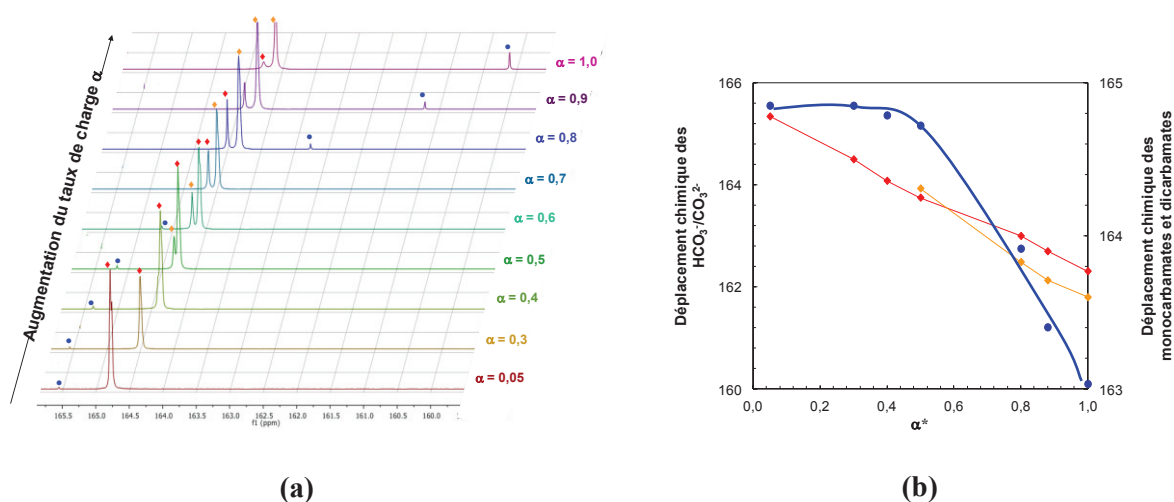


Figure 100: Représentation de l'évolution des espèces mono-carbamates (♦), di-carbamates (◆) et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (●) en fonction du taux de charge α de l'éthylènediamine à 30°C et 30% massique obtenue par RMN du ^{13}C (a) et du déplacement chimique des mono-carbamates (♦), di-carbamates (◆) et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (●) en fonction du taux de charge α (b).

Dans le cas de la 1,3-diaminopropane (Figure 101), les spectres RMN du ^{13}C montrent la présence de deux pics pour tout taux de charge : le pic des carbamates et le pic des $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. Pour ces diamines, l'éloignement des deux sites azotés qui ne s'influencent plus mutuellement induit un déplacement chimique identique pour les mono-carbamates et les di-carbamates. Le même spectre a été observé pour la 1,6-diaminohexane. Il résulte qu'au delà d'une certaine distance entre les deux sites azotés de plus de 2 carbones, le di-carbamate ne peut plus être distingué du mono-carbamate.

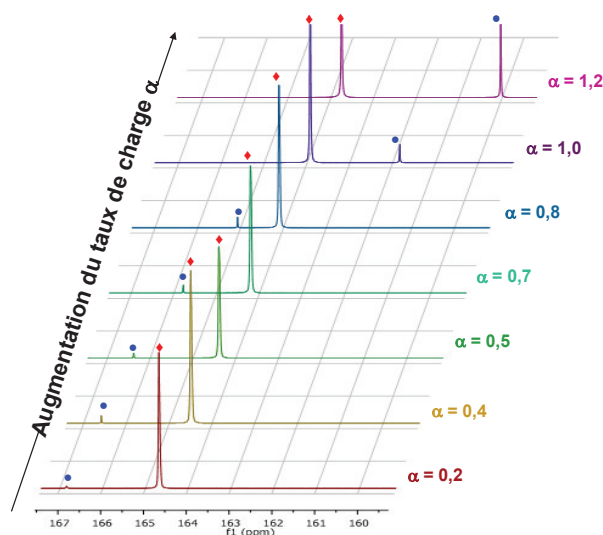


Figure 101 : Représentation de l'évolution des espèces carbamates (♦) et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (●) en fonction du taux de charge α de la 1,3-diaminopropane à 30°C et 30% massique obtenue par RMN du ^{13}C .

Dans la suite du document, dans un premier temps, nous allons, étudier l'influence de l'encombrement des sites azotés de l'EDA (Tableau 9) sur la spéciation puis dans un deuxième temps, l'influence de l'allongement de la chaîne carbonée (Tableau 10).

Tableau 9 : Encombrement d'un site azoté et observations en RMN du ^{13}C .

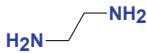
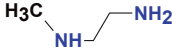
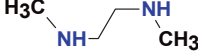

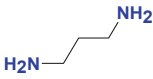
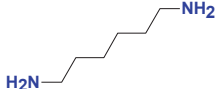
Nom	Structure	Observations par RMN du ^{13}C
Ethylènediamine		- 1 pic pour le ^{13}C monocarbamate - 1 pic pour le ^{13}C dicarbamate - 1 pic pour $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
N-Méthyléthylènediamine		- 1 pic pour le ^{13}C monocarbamate (site primaire) - 1 pic pour le ^{13}C monocarbamate (site secondaire) - 1 pic pour le ^{13}C dicarbamate (site primaire) - 1 pic pour le ^{13}C dicarbamate (site secondaire) - 1 pic pour $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
N,N'-diméthyléthylènediamine		- 1 pic pour le ^{13}C monocarbamate - 1 pic pour le ^{13}C dicarbamate - 1 pic pour $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$

Tableau 10 : Allongement de la chaîne carbonée entre les deux sites azotés et observations en RMN du ^{13}C .

Nom	Structure	Observations par RMN du ^{13}C
Ethylènediamine		- 1 pic pour le ^{13}C monocarbamate - 1 pic pour le ^{13}C dicarbamate - 1 pic pour $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
1,3-diaminopropane		- 1 pic pour le ^{13}C monocarbamate/dicarbamate - 1 pic pour $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
1,6-Diaminohexane		- 1 pic pour le ^{13}C monocarbamate/dicarbamate - 1 pic pour $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$

1.4.2.2. Confrontation entre la spéciation obtenue par RMN du ^{13}C et la spéciation obtenue par le modèle de Sartori et Savage

Dans cette sous-section, nous considérons le cas des multiamines étudiées précédemment. Nous avons étudié uniquement des amines $[\text{C}_2]$ de la famille A ($N = 2$).

- **Ethylènediamine :**

Nous avons déterminé la spéciation de l'EDA par RMN du ^{13}C . Nous répertorions la concentration des espèces obtenues à 30°C et 30% massique (Tableau 11 - Tableau 12).

Tableau 11: Fraction molaire des espèces mono-carbamates, di-carbamates, hydrogénocarbonates et carbonates de l'EDA en fonction du taux de charge α^* obtenues à 30°C et 30% massique par RMN du ^{13}C .

α^*	x (EDACOO ⁻)	x (ˉOOCEDACOO ⁻)	x (HCO ₃ ⁻)	x (CO ₃ ²⁻)
0,03	0,99	0,00	0,00	0,00
0,15	0,99	0,00	0,00	0,01
0,20	0,35	0,62	0,02	0,01
0,24	0,20	0,67	0,13	0,00
0,40	0,99	0,00	0,00	0,01
0,44	0,88	0,11	0,00	0,01
0,49	0,29	0,67	0,03	0,01

Tableau 12: Fraction molaire du carbamate total, des hydrogénocarbonates et des carbonates de l'EDA en fonction du taux de charge α^* obtenues à 30°C et 30% massique par RMN du ^{13}C .

α^*	x (carbamates)	x (HCO ₃ ⁻)	x (CO ₃ ²⁻)
0,03	0,99	0,00	0,01
0,15	0,99	0,00	0,01
0,20	0,99	0,00	0,01
0,24	0,99	0,00	0,01
0,40	0,98	0,02	0,00
0,44	0,98	0,02	0,00
0,49	0,92	0,08	0,00

L'expérimentation utilisée dans le laboratoire n'a pas permis de déterminer les espèces au-delà de $\alpha^* \approx 0,5$. Les résultats répertoriés dans les tableaux montrent que les CO₃²⁻ sont négligeables. Nous rappelons que l'analyse RMN du ^{13}C de l'EDA a permis de distinguer les mono-carbamates et les di-carbamates. La détermination de la répartition des espèces en solution par RMN du ^{13}C est réalisée suivant deux cas de figure :

- le premier cas distingue les espèces mono-carbamates et di-carbamates (Figure 102 (a)). La fraction molaire des espèces en fonction de α^* montre que le mono-carbamate est formé de

manière importante par rapport aux HCO_3^- jusqu'à un taux de charge $\alpha^* \approx 0,2$. A partir de ce taux de charge, nous observons une diminution de la concentration du mono-carbamate et une augmentation de celle du di-carbamate. Au taux de charge $\alpha^* \approx 0,4$, la concentration du di-carbamate se stabilise, celle du mono-carbamate continue de diminuer et celle des HCO_3^- augmente.

- le deuxième cas considère un carbamate total (Figure 102 (b)). Nous observons que les carbamates sont présents majoritairement en solution par rapport aux HCO_3^- pour des taux de charge compris entre 0 et 0,4. A partir de cette dernière valeur de taux de charge, la concentration du carbamate commence à diminuer et les celles des HCO_3^- augmente.

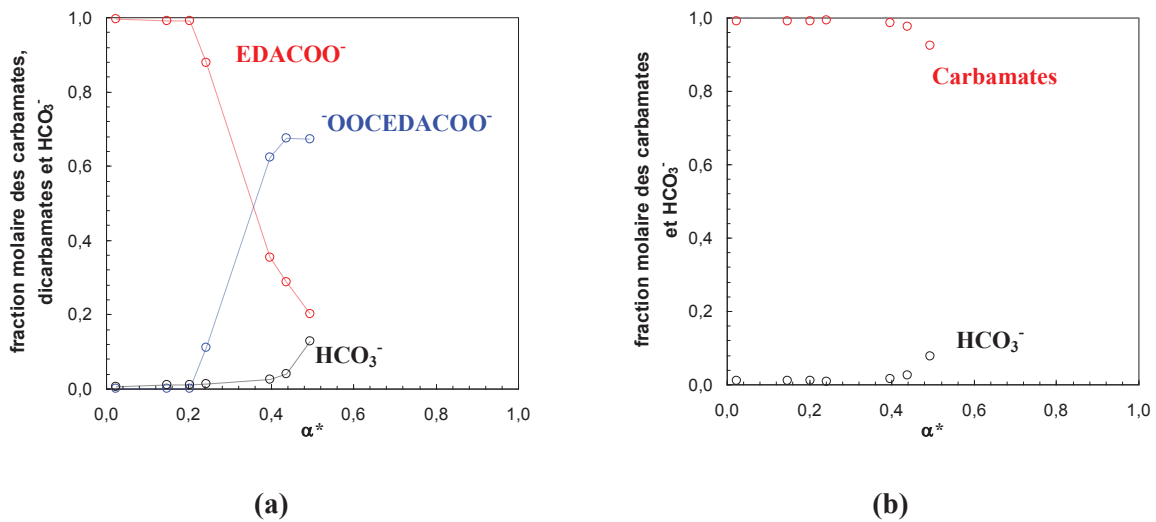


Figure 102: Spéciation de l'éthylènediamine à 30° C et 30% massique obtenue par RMN du ^{13}C . La figure (a) représente la spéciation de l'EDA en considérant séparément le mono-carbamate et di-carbamate (o : mono-carbamates, o : di-carbamates et o : HCO_3^-). La figure (b) représente la spéciation de l'EDA en considérant un carbamate total (di-carbamate + mono-carbamate) (o : carbamates et o : HCO_3^-).

La modélisation thermodynamique de l'EDA permet d'obtenir une valeur de $Kc^* = 75,5$ à 30°C. Nous fixons cette valeur de Kc^* dans la Relation 56. Nous comparons la spéciation obtenue pour l'EDA par RMN du ^{13}C avec la spéciation du modèle en considérant un carbamate total car le modèle de Sartori et Savage ne distingue pas les espèces mono-carbamates des di-carbamates (Figure 103).

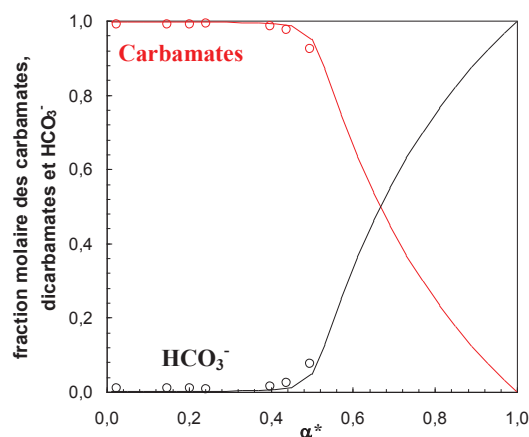


Figure 103: Comparaison entre la spéciation de l'éthylènediamine à 30°C et 30% massique obtenue par la RMN du ^{13}C (\circ : carbamates et \circ : HCO_3^-) et la spéciation obtenue par le modèle de Sartori et Savage ($-$: carbamates et $-$: HCO_3^-).

La spéciation obtenue par le modèle permet de représenter de manière très satisfaisante les données expérimentales. Nous observons que la concentration en carbamate déterminée par le modèle est la somme de celles des espèces mono et di-carbamates.

- **N,N'-diméthyléthylènediamine**

Nous étudions dans cette partie le cas de la N,N'-diméthyléthylènediamine. Nous représentons Figure 104 la spéciation obtenue par RMN du ^{13}C à 30°C et 30% massique. Les données obtenues par RMN du ^{13}C sont référencées en annexes (section 9.2).

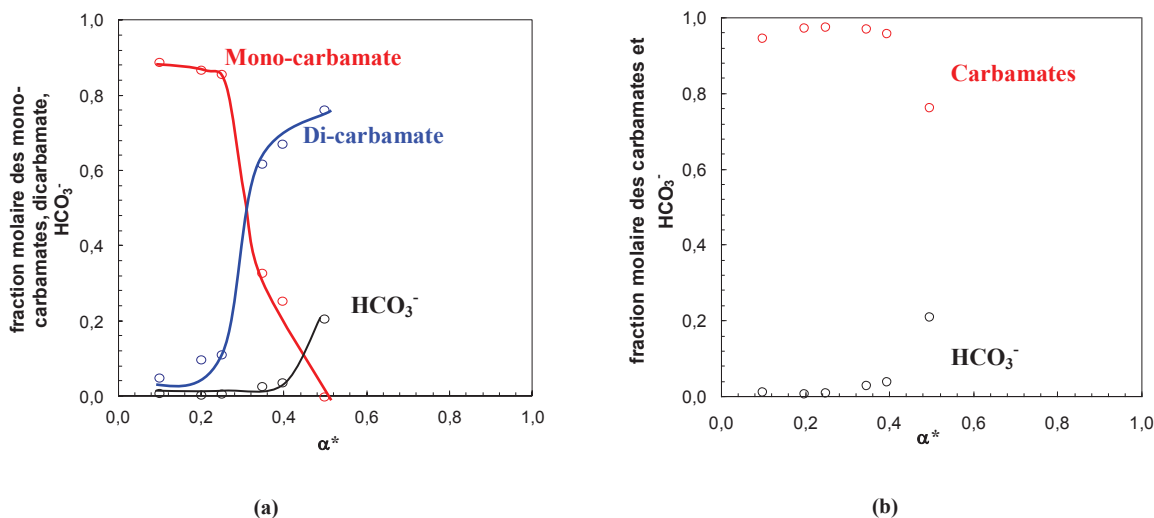


Figure 104 : Spéciation de la N,N' -diméthyléthylènediamine à 30°C et 30% massique obtenue par RMN. La figure (a) représente la spéciation de la N,N' -diméthyléthylènediamine en considérant séparément le mono-carbamate et le di-carbamate (\circ : mono-carbamate, \circ : di-carbamate et \circ : HCO_3^-). La figure (b) représente la spéciation de la N,N' -diméthyléthylènediamine en considérant un carbamate total (di-carbamate + mono-carbamate) (\circ : carbamates et \circ : HCO_3^-).

Tout d'abord, les résultats ont montré que les CO_3^{2-} sont négligeables ; nous ne les représentons donc pas. La fraction molaire des espèces en fonction du taux de charge α^* montre que, contrairement au cas de l'EDA, le mono-carbamate et le di-carbamate sont présent majoritairement jusqu'à un taux de charge $\alpha^* \approx 0,25$. A partir de ce taux de charge, nous observons une diminution plus importante de la concentration du mono-carbamate (jusqu'à être nul à $\alpha^* = 0,5$) et une augmentation importante de celle du di-carbamate. Les HCO_3^- commencent à se former de manière importante en solution à partir de $\alpha^* \approx 0,4$ (Figure 104 (a)). En considérant le carbamate total, le profil de spéciation expérimental est identique à celui de l'EDA (Figure 104 (b)). Nous observons que les carbamates sont présent majoritairement en solution par rapport aux HCO_3^- pour des taux de charge compris entre 0 et 0,4. A partir de cette dernière valeur de taux de charge, la teneur en carbamate commence à diminuer et celles des HCO_3^- augmente.

Nous comparons la spéciation du modèle thermodynamique avec la spéciation expérimentale (Figure 105). Avec le modèle thermodynamique, nous avons obtenu $Kc^* = 39,6$ pour la N,N' -diméthyléthylènediamine.

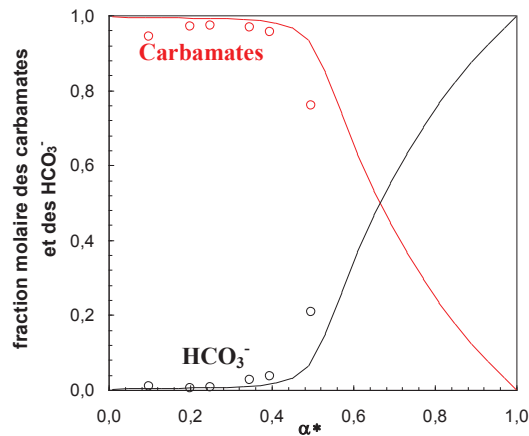


Figure 105: Comparaison entre la spéciation de la *N,N'*-diméthyléthylènediamine à 30°C et 30% massique obtenue par la RMN du ^{13}C (o : carbamates et o : HCO_3^-) et la spéciation obtenue par le modèle de Sartori et Savage (—: carbamates et —: HCO_3^-).

Nous observons une bonne corrélation entre la spéciation obtenue par la modèle de Sartori et Savage et les points expérimentaux obtenus par RMN du ^{13}C . Un écart entre le modèle et les données expérimentales est observé pour les taux de charge $\alpha^* > 0,4$ car le modèle contient des approximations. Ces écarts peuvent également provenir des erreurs expérimentales.

- **N-méthyléthylènediamine**

Nous étudions dans cette partie le cas de la N-méthyléthylènediamine. Nous représentons Figure 106 la spéciation obtenue par RMN du ^{13}C à 30°C et 30% massique.

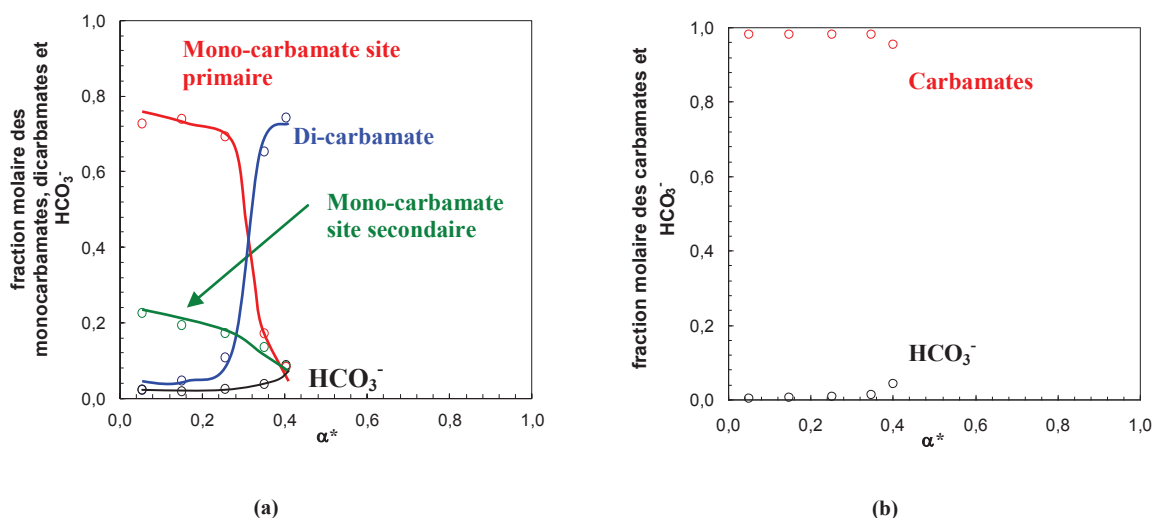


Figure 106: Spéciation de la N-méthyléthylènediamine à 30° C et 30% massique obtenue par RMN. La figure (a) représente la spéciation de la N-méthyléthylènediamine en considérant séparément le mono-carbamate et le di-carbamate (o : mono-carbamate du site primaire, o : mono-carbamate du site secondaire, o : di-carbamate et o : HCO_3^-). La figure (b) représente la spéciation de la N-méthyléthylènediamine en considérant un carbamate total (di-carbamate + mono-carbamate) (o : carbamates et o : HCO_3^-).

Tout d'abord, les résultats ont montré que les CO_3^{2-} sont négligeables; nous ne les représentons donc pas. Le cas de la N-méthyléthylènediamine est plus complexe que celui de l'EDA et de la N,N'-diméthyléthylènediamine. En effet, l'obtention des spectres RMN a mis en évidence les mono-carbamates de chaque site azoté présent au sein de la molécule mais également le di-carbamate (Figure 106 (a)). Pour des taux de charge compris entre 0 et 0,3, les résultats montrent que le mono-carbamate du site primaire est présent en plus grande quantité que le mono-carbamate du site secondaire. Pour ce même domaine de taux de charge, nous observons une légère augmentation de la teneur en di-carbamate. Les hydrogénocarbonates sont quand à eux négligeables. A partir du taux de charge $\alpha^*=0,3$, nous observons une forte diminution de la concentration du mono-carbamate du site primaire et une forte augmentation de celle du di-carbamate. La teneur en mono-carbamate du site secondaire continue de diminuer légèrement. Les hydrogénocarbonates quand à eux commencent à se former de manière non négligeable. En considérant le carbamate total, les profils de spéciation expérimentaux sont identiques à ceux de l'EDA et de la N,N'-diméthyléthylènediamine (Figure 106 (b)).

Avec la modélisation thermodynamique, nous avons obtenu $Kc^* \approx 73,4$ pour la N-méthyléthylènediamine à 30°C. Nous comparons Figure 107 la spéciation du modèle thermodynamique avec la spéciation expérimentale en considérant le carbamate total.

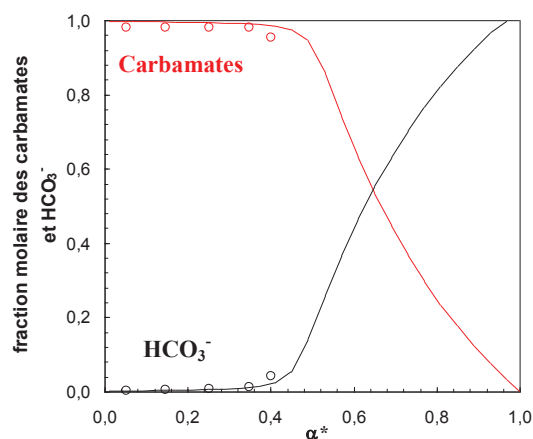


Figure 107: Comparaison entre la spéciation de la N-méthyléthylènediamine à 30°C et 30% massique obtenue par la RMN du ^{13}C (o : carbamates et o : HCO_3^-) et la spéciation obtenue par le modèle de Sartori et Savage (—: carbamates et —: HCO_3^-).

Nous observons une bonne corrélation entre la spéciation obtenue par le modèle de Sartori et Savage et les points expérimentaux obtenus par RMN du ^{13}C . Les différents résultats montrent que l'EDA forme des carbamates plus stables que la N-méthyl-diéthanolamine qui à son tour forme des carbamates plus stable que la N,N-diméthyléthylènediamine.

Nous allons maintenant étudier le cas où nous avons une augmentation de la longueur de la chaîne carbonée entre deux sites azotés à partir de l'EDA.

- **1,3-diaminopropane et 1,6-diaminohexane**

Nous étudions le cas de la 1,3-diaminopropane et 1,6-diaminohexane. La modélisation thermodynamique des isothermes d'absorption a permis de déterminer une valeur de Kc^* de 39,6 pour la 1,3-diaminopropane et 27,0 pour la 1,6-diaminopropane. Les données obtenues par RMN du ^{13}C sont référencées en annexes (section 9.4 et 9.5). Nous comparons Figure 108 et Figure 109 les résultats obtenus par RMN du ^{13}C avec ceux issus du modèle. Il est à noter que pour ces deux diamines, l'analyse RMN a montré la présence d'un seul pic correspondant à toutes les espèces carbamates présentes en solution.

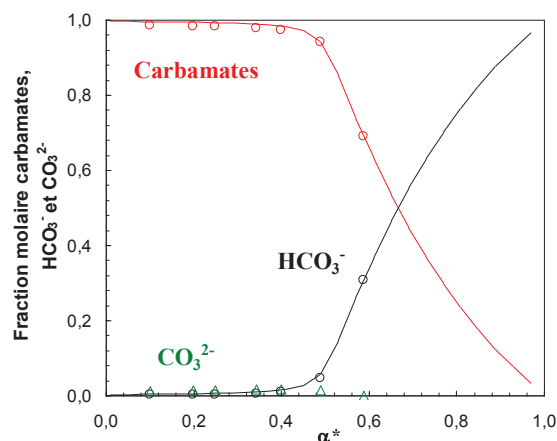


Figure 108 : Comparaison entre la spéciation de la 1,3-diaminopropane à 30°C et 30% massique obtenue par la RMN du ^{13}C (o : carbamates, o : HCO_3^- et Δ : CO_3^{2-}) et la spéciation obtenue par le modèle de Sartori et Savage (— : carbamates et — : HCO_3^-).

Les résultats concernant la 1,3-diaminopropane montrent un très bon accord entre la spéciation provenant de la RMN et celle de la modélisation.

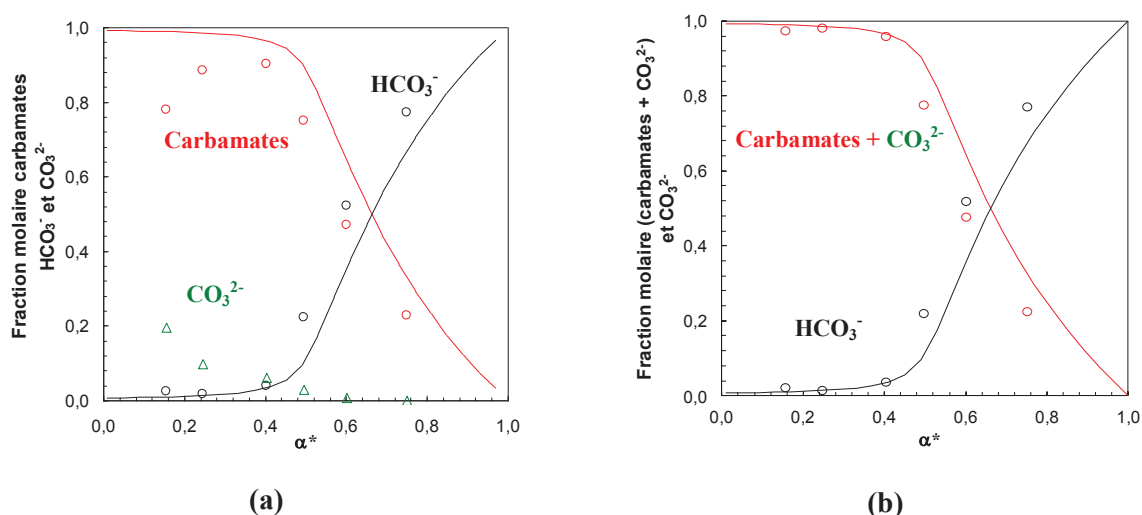


Figure 109 : Comparaison entre la spéciation de la 1,6-diaminohexane à 30°C et 30% massique obtenue par la RMN du ^{13}C en considérant les espèces séparément (a) et (carbamates + CO_3^{2-}) (b) (o : carbamates o : HCO_3^- et Δ : CO_3^{2-}) et la spéciation obtenue par le modèle de Sartori et Savage (— : carbamates et — : HCO_3^-).

Concernant la 1,6-diaminohexane, de plus grands écarts sont observés entre la spéciation du modèle et la spéciation obtenue par RMN du ^{13}C (Figure 109 (a)). Pour cette dernière, les écarts proviennent du fait que négliger la concentration en CO_3^{2-} n'est plus vrai pour cette diamine car celle-ci est très basique ($\text{pK}_a^* = 10,0$). Le modèle de Sartori et Savage ne peut pas représenter la concentration des CO_3^{2-} car ils sont considérés comme négligeables. Par conséquent nous nous

trouvons dans un cas limite de l'emploi de ce modèle. Nous avons donc réalisé la même étude que celle effectuée pour l'AMP en considérant la somme des carbamates et des CO_3^{2-} (Figure 109 (b)). Le résultat montre une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle.

Nous notons que plus la longueur de chaîne carbonée entre deux sites azotés augmente (EDA \rightarrow 1,6-diaminohexane) plus la stabilité des carbamates diminue.

La modélisation de la dérivée des isothermes d'absorptions expérimentales lorsque nous considérons l'allongement de la chaîne carbonée entre les deux sites azotés est réalisée afin de vérifier les résultats obtenus par RMN du ^{13}C (Figure 110).

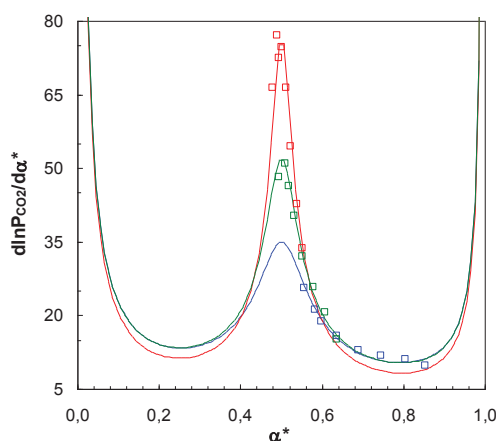


Figure 110: Modélisation de la dérivée $d\ln P_{\text{CO}_2}/d\alpha^*$ par le modèle thermodynamique de l'EDA (\square : points expérimentaux, — : modèle thermodynamique), la 1,3-diaminopropane (\square : points expérimentaux, — : modèle thermodynamique), et la 1,6-diaminohexane (\square : points expérimentaux, — : modèle thermodynamique) à 30°C et 30% massique.

La modélisation est très satisfaisante. Les résultats montrent que dans le domaine de température étudié, nous avons:

$$Kc^*_{\text{EDA}} > Kc^*_{1,3\text{-diaminopropane}} > Kc^*_{1,6\text{-diaminohexane}}$$

Ce résultat confirme bien que plus la longueur de la chaîne carbonée entre deux sites azotes augmente, plus la stabilité des carbamates diminue (Kc^* diminue). L'EDA forme des carbamates très stables par rapport à la 1,3-diaminopropane ou encore la 1,6-diaminohexane. Ce résultat est donc en accord avec celui observé par RMN du ^{13}C .

➤ Conclusion sur la spéciation

Nous avons vu que le cas des multiamines est un cas plus complexe que celui des monoamines. En effet, dans certains cas, nous avons mis en évidence par RMN du ^{13}C la présence du mono-carbamate et du dicarbamate, ce qui n'a jamais été observé dans la littérature et notamment le cas de la

N-méthyléthylènediamine. En considérant une concentration totale des espèces carbamates (mono + dicarbamate), nous avons obtenu le même profil de spéciation que celui du modèle thermodynamique.

L'étude de la spéciation des multiamines a montré une bonne corrélation entre les prévisions du modèle et les données expérimentales. Ce travail a également permis de valider la valeur de Kc^* déterminée par la modélisation de la dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha^*$ des isothermes d'absorption.

De plus, cette étude a permis de comprendre la répartition des espèces en fonction du taux de charge α^* dans la phase liquide et d'obtenir des informations complémentaires aux isothermes d'absorption.

Ce travail a montré que l'utilisation du modèle de Sartori et Savage est donc très pertinent pour représenter l'évolution des espèces présentes dans la phase liquide.

1.5. Conclusions sur la modélisation de la famille A

Nous avons montré que le modèle de Sartori et Savage original est très intéressant car il permet de mettre en évidence les paramètres influençant la forme des isothermes (constantes thermodynamiques, concentration, température via les constantes thermodynamiques). Néanmoins, il contient des approximations (CO_3^{2-} négligés, non-idéalité notamment) et n'est valable que pour des solutions de monoamines. Nous avons donc apporté des améliorations à ce modèle dans le cas des amines de la famille A. A l'aide des résultats obtenus dans le chapitre 3, nous avons transposé ce modèle au cas des multiamines en nous rapportant à un site S . De plus, afin de tenir compte des approximations du modèle, nous avons intégré une fonction correctrice β .

Le protocole de modélisation mis en place a montré une très bonne corrélation entre le modèle amélioré et les données expérimentales aussi bien pour les amines $|C_k|$ et $|C_q|$ que pour les amines composites $|C_k C_q|$ de la famille A.

Les amines appartenant à la famille A ont été modélisées de manière à obtenir des paramètres thermodynamiques : Ka^* et Kc^* . La constante Ka^* a été déterminée par dosage acido-basique et Kc^* a été obtenue comme paramètre de régression lors de la modélisation de la dérivée des isothermes d'absorption $d\ln P_{CO_2}/d\alpha^*$. Une confrontation de spéciation modélisée et expérimentale par RMN du ^{13}C a été réalisée afin de valider l'évolution des espèces en fonction du taux de charge. **Les résultats ont montré une bonne corrélation entre les deux spéciations et ont validé la valeur de la constante Kc^* . Cependant, les résultats ont également montré les limites du modèle.**

Nous venons de voir le cas de la modélisation de la famille A, nous allons dans la section suivante étudier le cas de la famille B.

2. Modèle thermodynamique pour la famille B

2.1. Problématique

Nous avons vu, par analyse de la structure des amines composites $|C_k C_q|$ de la famille B (Chapitre 3 – section 2.2.1) que nous avons des sites $|C|$ tels que $pK_a > pK^1_{CO_2}$ et un site $|C|$ (soit $q=1$) tel que $pK_a < pK^1_{CO_2}$ qui peut néanmoins former des carbamates. Il s'avère que le modèle de Sartori et Savage amélioré utilisé pour la famille A ne peut pas s'appliquer ici.

La démarche proposée est de s'appuyer sur les approximations faites par Sartori et Savage pour développer un nouveau modèle adapté au comportement des amines de la famille B afin de modéliser leurs isothermes d'absorption (section 2.2).

Ensuite, le modèle développé est confronté aux données expérimentales obtenues dans le cadre de la thèse (section 2.3).

Enfin, comme pour les molécules de la famille A, des études de spéciation par RMN du ^{13}C sont réalisées par la méthode décrite en Annexes (section 3). Ce travail fait l'objet de la section 2.4.

2.2. Hypothèses du modèle, forme analytique et procédure de modélisation

Dans cette section, dans un premier temps, nous décrivons les hypothèses et la forme analytique du modèle permettant de modéliser les amines de la famille B (sous-section 2.2.1).

Dans un deuxième temps, nous exposons la procédure de modélisation utilisée pour représenter les données de solubilités du CO_2 obtenues expérimentalement (sous-section 2.2.2).

2.2.1. Hypothèses du modèle et forme analytique

Dans le cas des amines de la famille B étudiées dans le cadre de la thèse (Chapitre 3 – section 2.2.1), toutes les molécules possèdent un site $|C|$ ($q=1$), que nous notons I, tel que $pK_a < pK^1_{CO_2}$ (le site ne peut pas être protoné). Néanmoins, ce site peut former des carbamates. Les autres sites, qui sont des sites tertiaires de nombres égal à k , ont un $pK_{a_i} > pK^1_{CO_2}$.

Nous considérons que les sites tertiaires tels que $pK_{a_i} > pK^1_{CO_2}$ se comportent comme un « site moyen » noté III dont le pK_a moyen noté pK_a^{III} est :

$$pKa^{III} = \frac{\sum_{i=1}^k pKa_i}{k} \quad \text{Relation 63}$$

Si $[A_0]$ est la concentration initiale en amine, les concentrations initiales en sites primaire et tertiaires sont respectivement :

$$[I_0] = [A_0] \quad \text{Relation 64}$$

$$[III_0] = k.[A_0] \quad \text{Relation 65}$$

Nous définissons comme suit les fractions molaires respectivement des sites I et III :

- Fraction molaire du site I :

$$x = \frac{[I_0]}{[I_0] + [III_0]} \quad \text{Relation 66}$$

$$\text{Soit } x = \frac{1}{1+k} \quad \text{Relation 67}$$

- Fraction molaire du site III :

$$(1-x) = \frac{[III_0]}{[I_0] + [III_0]} \quad \text{Relation 68}$$

$$\text{Soit } (1-x) = \frac{k}{1+k} \quad \text{Relation 69}$$

Le modèle que nous développons part des mêmes hypothèses que celles du modèle de Sartori et Savage (Chapitre 1 – section 2.3.2) :

- les coefficients d'activités sont égaux à 1 (solutions idéales).
- la constante de Henry du CO_2 dans la solution d'amine est égale à celle dans l'eau (solution infiniment diluée).

La solubilité du CO_2 dans la phase liquide est telle que :



Elle est décrite par la loi de Henry :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot [CO_2]_{aq} \quad \text{Relation 70}$$

avec H_{CO_2} : constante de Henry du CO_2 dans l'eau ($kPa \cdot L \cdot mol^{-1}$)

$[CO_2]_{aq}$: concentration du CO_2 ($mol \cdot L^{-1}$)

Lors du captage du CO_2 par les solutions aqueuses d'amines, les différentes réactions qui ont lieu sont :



avec I : site primaire ou secondaire

$ICOO^-$: carbamate du site primaire ou secondaire

III : site tertiaire moyen

k : nombre de sites tertiaires

$IIIH^+$: site tertiaire moyen protoné

Les constantes d'équilibre associées respectivement à chaque réaction sont :

- Constante d'acidité du couple $CO_2(aq)/HCO_3^-$:

$$K_{CO_2}^1 = \frac{[H_3O^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2]_{aq}} \quad \text{Relation 71}$$

- Constante d'acidité du couple HCO_3^-/CO_3^{2-} :

$$K_{CO_2}^2 = \frac{[H_3O^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad \text{Relation 72}$$

- Constante de formation des carbamates du site I :

$$K_c^I = \frac{[ICOO^-]}{[I].[HCO_3^-]} \quad \text{Relation 73}$$

- Constante d'acidité du site moyen III :

$$K_a^{III} = \frac{[H_3O^+].[III]}{[IIIH^+]} \quad \text{Relation 74}$$

Nous considérons, afin de simplifier les expressions, que les espèces CO_3^{2-} , H_3O^+ et OH^- sont négligeables devant les autres espèces en solution.

La conservation de masse pour chacun des sites s'écrit :

- Concentration initiale du site I :

$$[I_0] = [I] + [ICOO^-] \quad \text{Relation 75}$$

La concentration $[IH^+]$ est négligée car le site I ne peut pas être protoné ($pK_a < pK_{CO_2}^1$).

- Concentration initiale du site moyen III :

$$[III_0] = [IIIH^+] + [III] \quad \text{Relation 76}$$

Le bilan matière sur le CO_2 capté et le bilan d'électroneutralité sont :

- Bilan sur le CO_2 :

$$[CO_2]_{aq} = [HCO_3^-] + [ICOO^-] \quad \text{Relation 77}$$

- Électro-neutralité :

$$[HCO_3^-] + [ICOO^-] = [IIIH^+] \quad \text{Relation 78}$$

Nous définissons le taux de charge α' par site amine présent dans la molécule tel que :

$$\alpha' = \frac{n_{CO_2}}{n_{[I_0]} + n_{[III_0]}} = \frac{[CO_2]_{aq}}{[I_0] + [III_0]} = \frac{[CO_2]_{aq}}{(1+k).[A_0]} = \frac{[HCO_3^-] + [ICOO^-]}{(1+k).[A_0]} \quad \text{Relation 79}$$

Or $[CO_2]_{aq} = \alpha.[A_0]$, nous avons donc :

$$\alpha' = \frac{\alpha}{1+k} \quad \text{Relation 80}$$

Dans cette expression, nous tenons compte de l'ensemble des sites basiques ou non basiques présents dans la molécule.

Nous rappelons que pour la famille B, nous avons $N \neq k+q$ (Chapitre 3 – section 2.2.1) et que la nouvelle définition du taux de charge que nous avons introduite dans le chapitre 2 est telle que :

$$\alpha^* = \frac{\alpha}{N} \quad \text{Relation 81}$$

avec α : taux de charge en mole de CO_2 / mole d'amine

N : nombre de sites azotés tels que $\text{pKa}_i > \text{pK}^1_{\text{CO}_2}$

En combinant les Relation 81 et Relation 81, nous obtenons donc :

$$\alpha^* = \frac{1+k}{N} \cdot \alpha' \quad \text{Relation 82}$$

Par combinaison des Relation 78 et Relation 79, nous pouvons exprimer le site tertiaire protoné IIIH^+ en fonction de la concentration d'amine :

$$[\text{IIIH}^+] = \alpha' \cdot (1+k) \cdot [A_0] \quad \text{Relation 83}$$

Nous exprimons également la concentration de l'espèce ICOO^- en fonction de la concentration en HCO_3^- soit :

$$[\text{ICOO}^-] = \frac{K_c^I \cdot [A_0] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{1 + K_c^I \cdot [\text{HCO}_3^-]} \quad \text{Relation 84}$$

Considérant les relations établies, nous obtenons l'équation du second degré en $[\text{HCO}_3^-]$ suivante :

$$\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{(1+k)[A_0]} \right)^2 \cdot K_c^I \cdot (1+k) \cdot [A_0] + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{(1+k)[A_0]} \cdot [1 + K_c^I \cdot (x - \alpha') \cdot (1+k) \cdot [A_0]] - \alpha' = 0 \quad \text{Relation 85}$$

Nous posons :

$$y = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{(1+k) \cdot [A_0]} \quad \text{Relation 86}$$

En retenant la racine qui a un sens physique (signe positif devant le radical), nous obtenons :

$$y = \frac{-[1 + K_c^I \cdot (x - \alpha') \cdot (1+k) \cdot [A_0]] + \sqrt{[1 + K_c^I \cdot (x - \alpha') \cdot (1+k) \cdot [A_0]]^2 + 4 \cdot \alpha' \cdot K_c^I \cdot (1+k) \cdot [A_0]}}{2 \cdot K_c^I \cdot (1+k) \cdot [A_0]} \quad \text{Relation 87}$$

En tenant compte des hypothèses simplificatrices sur les espèces négligées, la loi de Henry peut s'écrire :

$$P_{\text{CO}_2} = H_{\text{CO}_2} \cdot \frac{K_a^{\text{III}}}{K_{\text{CO}_2}^1} \cdot \frac{[\text{IIIH}^+]}{[\text{III}]} \cdot [\text{HCO}_3^-] \quad \text{Relation 88}$$

Le terme $[IIIH^+]$ est donné par la relation 83 et $[III]$ se déduit des relations 65 et 76 :

$$[III] = k.[A_0] - \alpha'.(1+k).[A_0] \quad \text{Relation 89}$$

Soit en tenant compte de la relation 69 :

$$[III] = (1-x).(1+k).[A_0] - \alpha'.(1+k).[A_0] \quad \text{Relation 90}$$

Ou encore :

$$[III] = (1-x-\alpha').(1+k).[A_0] \quad \text{Relation 91}$$

En prenant en compte les relations 83 et 91, la relation 88 devient :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot \frac{K_a^{III}}{K_{CO_2}^1} \cdot \frac{\alpha'}{1-x-\alpha'} \cdot (1+k)[A_0] \cdot y \quad \text{Relation 92}$$

Avec y donné par la relation 87.

H_{CO_2} : constante de Henry dans l'eau

K_a^{III} : constante d'acidité de l'amine

$K_{CO_2}^1$: constante d'acidité du couple $CO_2(aq)/HCO_3^-$

K_c^I : constante de formation des carbamates

$[I_0]$: concentration initiale du site primaire ou secondaire formant des carbamates

$[III_0]$: concentration initiale du site tertiaire moyen III

x : fraction molaire du site primaire ou secondaire

1-x: fraction molaire du site tertiaire moyen III

k : nombres de sites tertiaires

α' : taux de charge

Quand K_c^I tend vers 0, la Relation 92 tend vers celle bien connue de Sartori et Savage pour les amines tertiaires.

A la Relation 92 nous ajoutons le terme de non-idéalité β utilisé pour modéliser la famille A et nous considérons le taux de charge α^* :

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot \frac{K_a^{III}}{K_{CO_2}^1} \cdot \frac{\alpha'}{1-x-\alpha'} \cdot (1+k)[A_0] \cdot y \cdot \exp(k_1 + k_2 \cdot \alpha') \quad \text{Relation 93}$$

- k_1 et k_2 sont deux paramètres tenant en compte la non-idéalité du système considéré.

$$- \alpha' = \frac{N}{1+k} \cdot \alpha^*$$

Nous avons maintenant à disposition un modèle permettant de modéliser les amines de la famille

B. Nous allons dans un premier temps décrire la procédure de modélisation (section 2.2.2) et dans un deuxième temps confronter le modèle aux données de solubilités expérimentales (section 2.3).

2.2.2. Procédure de modélisation

Nous calculons, tout d'abord, la **constante d'acidité moyenne pKa^{III}** telle que :

$$pKa^{III} = \frac{\sum pK_a^i}{N} \text{ soit } Ka^{III} = 10^{-pKa^{III}} \quad \text{Relation 94}$$

pKa^{III} : constante d'acidité moyenne des k sites tertiaires

pK_aⁱ : constante d'acidité des sites tertiaires tels que pKa_i > pK¹_{CO2} déterminé par dosage acido-basique

N : nombre de sites azotés tels que pKa_i > pK¹_{CO2} (ici N=k).

La Relation 93, P_{CO2} = f(α*), possède quatre paramètres : Ka^{III}, Kc¹, k₁ et k₂. Le protocole employé pour modéliser la solubilité du CO₂ dans ces solutions est le suivant :

1°) La constante d'acidité Ka^{III} d'une amine est déterminée par dosage acido-basique. Nous fixons cette valeur dans l'expression P_{CO2}=f(α*).

2°) Kc¹ et k₂ qui sont des paramètres de régression sont déterminés en modélisant la dérivée de l'isotherme d'absorption dlnP_{CO2}/dα*.

3°) k₁ qui est un paramètre de régression est déterminé en modélisant l'isotherme d'absorption.

Dans les deux cas de figure, pour minimiser l'erreur entre les données expérimentales et le modèle thermodynamique, nous utilisons les fonctions objectives suivantes :

$$F_{dérivée} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\ln\left(\frac{d \ln P_{CO2}^{exp.}}{d\alpha^*}\right) - \ln\left(\frac{d \ln P_{CO2}^{modèle}}{d\alpha^*}\right)}{\ln\left(\frac{d \ln P_{CO2}^{exp.}}{d\alpha^*}\right)} \right)^2 \quad \text{Relation 95}$$

$$F_{isotherme} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\ln(P_{CO2}^{exp.}) - \ln(P_{CO2}^{modèle})}{\ln(P_{CO2}^{exp.})} \right)^2 \quad \text{Relation 96}$$

Nous allons dans la section suivante grâce à l'utilisation de ce protocole modéliser les isothermes des amines de la famille B.

2.3. Confrontation du modèle aux données de solubilité du CO₂ expérimentales

Dans cette section, nous utilisons le protocole de modélisation thermodynamique décrit dans la sous-section précédente (2.2.2).

Nous nous intéressons uniquement aux isothermes d'absorption obtenues à 40°C et 30% massique. Néanmoins, cette étude est généralisable pour toute température et concentration massique.

Nous allons dans un premier temps montrer un exemple de modélisation d'une amine composite $|\mathbb{C}_k\mathbb{C}_q|$ (section 2.3.1). Puis dans un deuxième temps, nous donnons les résultats de la modélisation des isothermes d'absorption de l'ensemble des amines $|\mathbb{C}_k\mathbb{C}_q|$ étudiées répondant à la famille B (section 2.3.2).

2.3.1. Modélisation d'une amine composite $|\mathbb{C}_k\mathbb{C}_q|$

Avec le modèle établi dans la sous-section 2.2.2, nous étudions le cas d'une triamine composite $|\mathbb{C}_2\mathbb{C}_1|$: la N,N-diméthyl-N'-[2-diméthylaminoéthyl]-1,3-propanediamine (Figure 111).

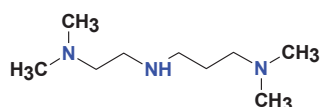


Figure 111 : N,N-diméthyl-N'-[2-diméthylaminoéthyl]-1,3-propanediamine

Les constantes d'acidité, à 40°C, des deux sites azotés situés en extrémité de chaîne sont égales à 8,8. Le site azoté central a quand à lui une constante d'acidité de 5,0. Nous avons pour cette triamine :

- $N = 2$ (car nous avons deux sites III tels que $pK_a > pK_{CO_2}^1$ et un site I tel que $pK_a < pK_{CO_2}^1$)
- $x = 1/3$ (car nous avons un site I et deux sites III)
- $k = 2$
- $\alpha^* = \frac{(1+k).\alpha'}{N} = \frac{3.\alpha'}{2}$

Nous représentons la modélisation de la dérivée $\ln P_{CO_2}/d\alpha^*$ (Figure 112 (a)) et de l'isotherme d'absorption (Figure 112 (b)) $P_{CO_2} = f(\alpha^*)$ de cette amine à 40°C et 30% massique.

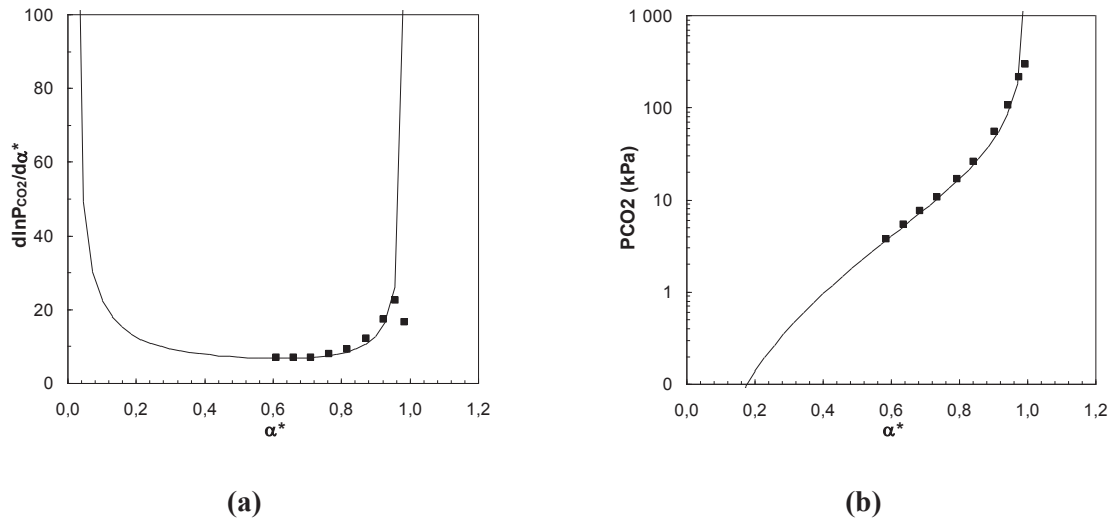


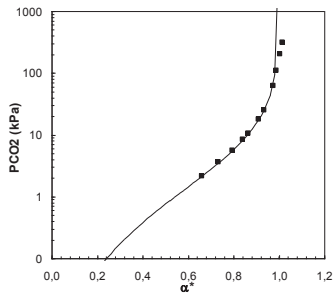
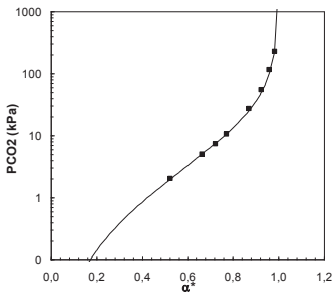
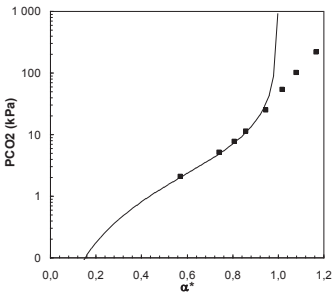
Figure 112: Modélisation de la dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha^*$ (a) et de l'isotherme d'absorption (b) de la *N,N*-diméthyl-*N'*-[2-diméthylaminoéthyl]-1,3-propanediamine à 40°C et 30% massique (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi pour la famille B (—).

Le modèle élaboré dans la section 2.2.1 part des mêmes hypothèses que celles de Sartori et Savage. Par conséquent, son domaine de validité est compris pour $\alpha^* \in [0, 1,0]$. Nous ne pouvons modéliser que les points expérimentaux se situant dans ce domaine de taux de charge. Les résultats montrent que le modèle développé pour la famille B est en bon accord avec les points obtenus à $\alpha^* < 0,9$. Au delà de cette valeur des écarts sont observés car nous sommes proche de la saturation ($\alpha^* = 1,0$) qui correspond à la limite entre la solubilité chimique et physique.

2.3.2. Modélisation de l'ensemble des amines $|\mathcal{C}_k\mathcal{C}_q|$

Nous étendons à présent la modélisation de la famille B à l'ensemble des amines $|\mathcal{C}_k\mathcal{C}_q|$ étudiées dans le cadre de la thèse. Nous représentons Figure 113 à Figure 121 quelques modélisations de données expérimentales à 40°C et 30% massique. Les modélisations des isothermes des autres amines ainsi que leurs dérivées sont référencées annexes (section 7.1).

<p>Figure 113: Modélisation de l'isotherme de la <i>N,N</i>-diméthyléthylènediamine (■ : points expérimentaux) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 114: Modélisation de l'isotherme de la <i>N,N,N'</i>-triméthyléthylènediamine (■ : points expérimentaux) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 115: Modélisation de l'isotherme de la <i>N'</i>-éthyl-<i>N,N</i>-diméthyléthylènediamine (■ : points expérimentaux) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>
<p>Figure 116: Modélisation de l'isotherme de la <i>N,N'</i>-diméthyl-<i>N'</i>-(1-hydroxy-2-propane)-1,2-propanediamine (■ : points expérimentaux) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 117: Modélisation de l'isotherme de la <i>N'</i>-[2-(diéthylamino)éthyl]-<i>N,N</i>-diméthylpropane-1,3-diamine (■ : points expérimentaux) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 118: Modélisation de l'isotherme de la <i>N,N</i>-diméthyl-<i>N'</i>-[2-(piperidin-1yl)éthyl]propane-1,3-diamine (■ : points expérimentaux) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>

		
<p><i>Figure 119: Modélisation de l'isotherme de la N,N,N',N'-tetraéthyl-diéthylènetriamine (TEDETA) (■ : points expérimentaux) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</i></p>	<p><i>Figure 120: Modélisation de l'isotherme de la 3(N,N-diméthylaminopropyl)imino-2-(N,N-diméthylpropylamine) (■ : points expérimentaux) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</i></p>	<p><i>Figure 121: Modélisation de l'isotherme de la 1-[N,N-diéthyl]-3-[3-diméthylaminopropyl]-butanediamine (■ : points expérimentaux) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</i></p>

Les résultats de la modélisation des isothermes d'absorption des amines composites $|\mathcal{C}_k\mathcal{C}_q|$ de la famille B montrent une bonne corrélation pour les points expérimentaux se situant à $\alpha^* < 1,0$. Au voisinage de $\alpha^* = 1$, des écarts sont observés car nous sommes proche de la saturation qui correspond à la limite entre la solubilité chimique et physique.

Nous allons dans la section suivante effectuer une modélisation de la dérivée des isothermes d'absorption pour vérifier l'influence de la température sur la constante Kc^I .

2.3.3. Modélisation de la dérivée des isothermes d'absorption à différentes températures

Nous étudions le cas d'amines $|\mathcal{C}_k\mathcal{C}_q|$ dont les isothermes sont obtenus à un % massique fixé et différentes températures. D'après la littérature, nous nous attendons à observer une variation du Kc^I en fonction de la température (loi de Van't Hoff). Nous représentons, à titre d'exemple, Figure 122 l'évolution de la constante Kc^I déterminée par le modèle thermodynamique en fonction de la température de la N,N,N'-triméthyléthylènediamine à 30% massique. Cette étude est extrapolable à l'ensemble des amines composites $|\mathcal{C}_k\mathcal{C}_q|$ de la famille B.

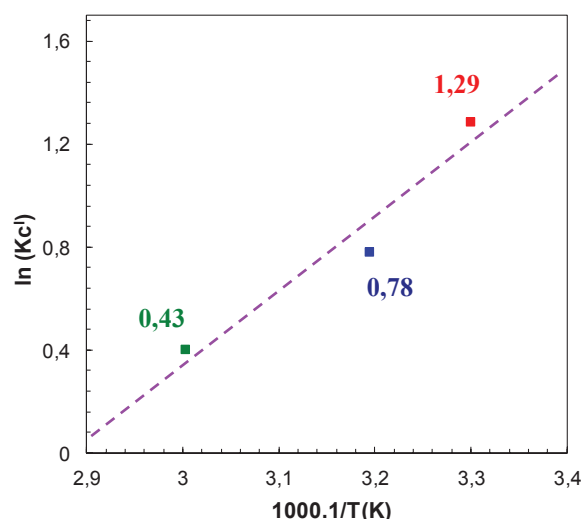


Figure 122: Variation du paramètre Kc^I obtenu par le modèle thermodynamique pour la N,N,N' -triméthyléthylènediamine à 30% massique en fonction de la température – 30°C (■); 40°C (■) et 60°C (■).

La représentation des données de Kc^I obtenues par la modélisation thermodynamique montre que la variation de ce paramètre en fonction de la température est cohérente avec ce que nous avons vu dans le cas de la famille A. Plus la température augmente, plus la stabilité des carbamates diminue entraînant une diminution de la constante Kc^I .

2.3.4. Conclusions

Dans cette étude, nous avons développé un modèle permettant de modéliser les amines composites $[C_kC_q]$ de la famille B. La modélisation des amines appartenant à la famille B montre une bonne corrélation pour les taux de charge $\alpha^* < 1,0$.

Avec cette modélisation, nous avons déterminé deux constantes thermodynamiques représentatives d'une structure: Ka^{III} et Kc^I . La constante Ka^{III} a été déterminée par dosage acido-basique alors que la constante Kc^I est un paramètre de régression. Nous avons, dans le cadre de la thèse, obtenu des données de RMN du ^{13}C de deux amines de la famille B en plus des données obtenues dans la thèse de De Oliveira Aleixo (2010). Il est intéressant de valider la valeur de Kc^I obtenue par modélisation des isothermes en confrontant la spéciation du modèle et la spéciation obtenue par RMN du ^{13}C . Cette étude est l'objet de la section suivante.

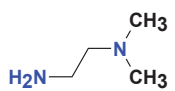
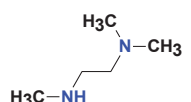
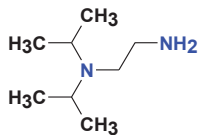
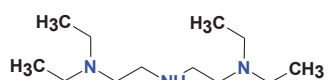
2.4. Confrontation de la spéciation du modèle de Sartori et Savage avec la spéciation expérimentale (RMN du ^{13}C) pour les amines formant des carbamates

Dans cette section, nous étudions la spéciation de quelques amines qui ont été déterminée par RMN du ^{13}C . Dans une première partie, nous présentons les amines étudiées dans cette sous-section et le profil d'un spectre RMN du ^{13}C obtenu pour ces amines puis, dans une deuxième partie, nous confrontons la spéciation obtenue par le modèle et la spéciation obtenue expérimentalement.

2.4.1. Observation des spectres RMN du ^{13}C

Nous étudions le cas de 4 amines de la famille B dont nous avons obtenu des données de RMN du ^{13}C (Tableau 13) et qui ont été choisies de manière à avoir des structures variées. Deux de ces amines (la 2-(diisopropylamino)éthylamine et la N,N,N',N'-tetraéthyl-diéthylène-triamine) ont été étudiées dans le cadre de la thèse de De Oliveira Aleixo (2010). La RMN du ^{13}C a été réalisée pour des amines à 30°C et 30% massique.

Tableau 13: Amines composites $|\text{C}_k\text{C}_q|$ de la famille B étudiées par RMN du ^{13}C à 30°C.

Nom molécules	Structure moléculaire	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	N
N,N-diméthyléthylènediamine		9,6	6,4	-	1
N,N,N'-triméthyléthylènediamine		9,7	6,3	-	1
2-(diisopropylamino)éthylamine		9,9	6,4	-	1
N,N,N',N'-tetraéthyl-diéthylène-triamine		9,4	9,4	-	2

Nous représentons à titre d'exemple l'évolution des espèces à 30°C et 30% massique d'une solution aqueuse de N,N-diméthyléthylènediamine chargée en $^{13}\text{CO}_2$ en fonction du taux de charge (Figure 123).

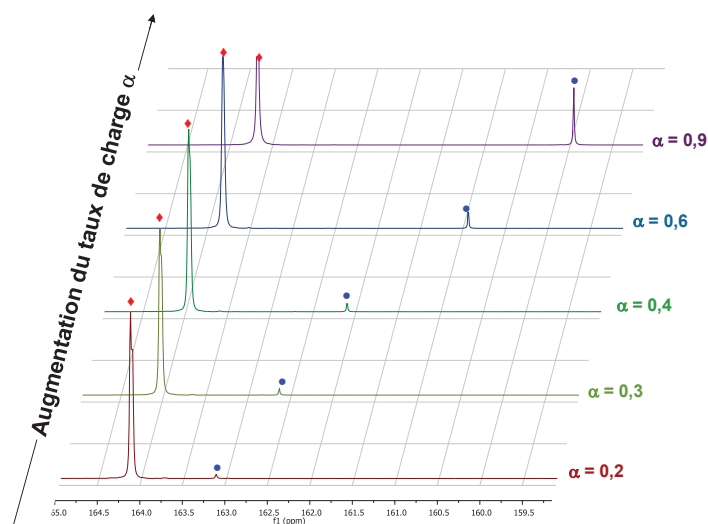


Figure 123: Représentation de l'évolution des espèces carbamates (♦) et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (●) en fonction du taux de charge α de la *N,N*-diméthyléthylènediamine à 30°C et 30% massique obtenue par RMN du ^{13}C .

Les spectres RMN du ^{13}C obtenus montrent la même évolution que celle observé dans le cas de la monoéthanolamine qui est une monoamine. Nous observons un pic correspondant au déplacement chimique des carbamates (≈ 164 ppm) et un pic correspondant au déplacement chimique des $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ qui évolue lorsque le taux de charge augmente. Le déplacement chimique du pic des $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ évolue car le proton est présent directement sur le carbone marqué ^{13}C . Par contre, le déplacement chimique du pic des carbamates, correspondant au carbamate protoné et non protoné, n'évolue pas car le proton présent est éloigné du ^{13}C .

Nous observons le même profil d'évolution des espèces pour toutes les amines étudiées du Tableau 13.

Nous allons dans la section suivante confronter la spéciation obtenue par RMN du ^{13}C avec la spéciation obtenue par modélisation thermodynamique.

2.4.2. Spéciation des amines $|\text{C}_k\text{C}_q|$

Dans cette section, nous confrontons la spéciation obtenue par le modèle à celle obtenue par RMN du ^{13}C . La spéciation est déterminée à partir du modèle par la relation suivante issue du modèle développé dans la section 2.2.1 (Relation 85) :

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{(1+k).[A_0]} = \frac{-[1+K_c^I.(x-\alpha').(1+k).[A_0]] + \sqrt{[1+K_c^I.(x-\alpha').(1+k).[A_0]]^2 + 4.\alpha'.K_c^I.(1+k).[A_0]}}{2.K_c^I.(1+k).[A_0]} \quad \text{Relation 97}$$

- $(1+k)[A_0]$: concentration de site I et III
- $[\text{HCO}_3^-]$: concentration des ions hydrogénocarbonates
- Kc^1 : constante de formation des carbamates
- x : fraction molaire du site formant des carbamates
- $\alpha^* = \frac{1+k}{N} \cdot \alpha'$

Pour déterminer la spéciation provenant de la RMN du ^{13}C , le même raisonnement que celui décrit dans la section 1.4 est employé ici.

➤ **N,N-diméthyléthylènediamine**

Nous étudions le cas de la N,N-diméthyléthylènediamine. Nous avons, pour cette diamine $|\text{C}_1\text{C}_1|$:

- $N = 1$ (car nous avons un site III tels que $\text{pKa} > \text{pK}^1_{\text{CO}_2}$ et un site I tel que $\text{pKa} > \text{pK}^1_{\text{CO}_2}$)
- $x = 1/2$ (car nous avons un site I et un site III)
- $k = 1$
- $\alpha^* = 2 \cdot \alpha'$

Avec la modélisation de la dérivée de l'isotherme d'absorption, nous avons déterminé $Kc^1 = 36,5$ à 30°C . Nous indiquons les concentrations obtenues par RMN du ^{13}C (Tableau 14). La teneur en bicarbonates et carbonates est obtenue grâce à une droite de calibration (voir annexes – section 3.4.3).

Tableau 14: Fractions molaires des espèces carbamates, hydrogénocarbonates et carbonates en fonction du taux de charge déterminées par RMN du ^{13}C de la N,N-diméthyléthylènediamine.

α^*	$x (\text{ICOO}^-)$	$x (\text{HCO}_3^-)$	$x (\text{CO}_3^{2-})$
0,20	0,99	0,00	0,01
0,30	0,98	0,01	0,01
0,41	0,98	0,02	0,00
0,61	0,96	0,04	0,00
0,88	0,86	0,14	0,00

Nous représentons la spéciation donnée par le modèle thermodynamique et nous la comparons à celle obtenue par RMN du ^{13}C (Figure 124). Nous représentons uniquement les espèces carbamates et les espèces HCO_3^- (les ions CO_3^{2-} étant négligeables; Tableau 14).

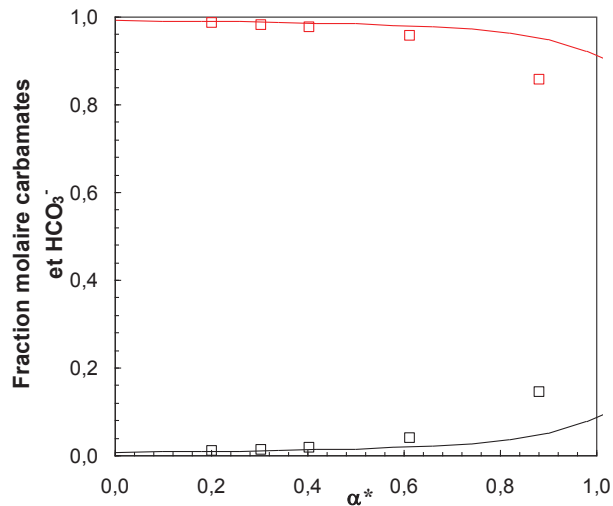


Figure 124: Comparaison entre la spéciation de la *N,N*-diméthyléthylènediamine à 30°C et 30% massique obtenue par la RMN du ^{13}C (\square : carbamates, \square : HCO_3^-) et la spéciation obtenue par le modèle de Sartori et Savage (— : carbamates et — : HCO_3^-).

Nous observons que la formation de carbamates est plus importante que celles des espèces HCO_3^- pour des taux de charge compris entre 0 et 1,0 (Figure 124). A partir du taux de charge $\alpha^* \approx 0,6$, nous observons que la fraction molaire des HCO_3^- augmente. Des écarts sont observés entre le modèle et les points expérimentaux pour un taux de charge supérieur 0,6. En plus des incertitudes expérimentales, ces écarts proviennent des approximations du modèle et du fait que dans la relation permettant d'obtenir la spéciation par le modèle, nous n'avons pas intégré le terme correctif β . Les écarts peuvent également provenir des incertitudes expérimentales.

➤ **N,N,N'**-triméthyléthylènediamine

Nous étudions maintenant le cas de la *N,N,N'*-triméthyléthylènediamine qui est également une diamine $[\text{C}_1\text{C}_1]$. La modélisation de la dérivée de l'isotherme d'absorption $\text{dln}P_{\text{CO}_2}/\text{d}\alpha^*$ à 30% massique et 30°C a permis de déterminer une valeur de la constante Kc^1 égale à 3,6. Les fractions molaires des différentes espèces sont référencées en annexes (section 9.6). Nous représentons la spéciation obtenue par le modèle thermodynamique et nous la comparons à celle obtenue par RMN du ^{13}C (Figure 125). Nous représentons uniquement les espèces carbamates et les HCO_3^- .

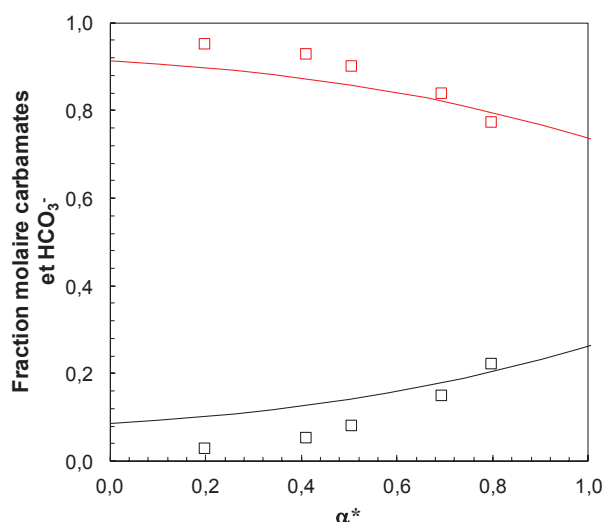


Figure 125: Comparaison entre la spéciation de la *N,N,N'*-triméthyléthylènediamine à 30°C et 30% massique obtenue par la RMN du ^{13}C (\square : carbamates, \square : HCO_3^-) et la spéciation obtenue par le modèle de Sartori et Savage (— : carbamates et — : HCO_3^-).

Nous observons un bon accord entre le modèle thermodynamique et les points expérimentaux. Des écarts sont cependant observés du fait des approximations du modèle. Contrairement au cas de la *N,N*-diméthyléthylènediamine, la fraction molaire des carbamates commence à diminuer à partir de $\alpha^* \approx 0,2$ et dans le même temps, la fraction molaire des HCO_3^- commence à augmenter.

➤ 2-(diisopropylamino)éthylamine

Nous considérons le cas de la 2-(diisopropylamino)éthylamine qui est également une diamine [C_1C_1]. Au cours de nos travaux, nous n'avons pas pu modéliser la dérivée des isothermes d'absorption à 30 et 30°C car les points expérimentaux obtenus se situent à des taux de charge $\alpha^* > 1,0$. Il est donc impossible de modéliser l'isotherme et sa dérivée et d'accéder à la valeur Kc^1 . Dans ce cas de figure, la stratégie employée est de modéliser les isothermes d'absorption aux hautes températures puis de déterminer leurs Kc^1 et enfin d'extrapoler aux faibles températures afin de déterminer la valeur de Kc^1 à 30°C. Nous déterminons l'isotherme d'absorption de la 2-(diisopropylamino)éthylamine à 30% massique et à une températures : 80°C. Avec le modèle nous obtenons une valeur de $\text{Kc}^1 \approx 103,4$. Ce résultat montre que les carbamates formés par la DIPEDA sont très stables quelle que soit la température d'étude. Afin de confirmer cette hypothèse, nous allons dans la section suivante corréler la spéciation du modèle avec la spéciation obtenue par RMN du ^{13}C . Nous représentons la spéciation obtenue par le modèle thermodynamique en prenant comme valeur $\text{Kc}^1 \approx 103,4$ et nous la comparons à celle obtenue par RMN du ^{13}C (données en annexes – section 9.9). Nous représentons uniquement les espèces carbamates et les espèces HCO_3^- (Figure 126).

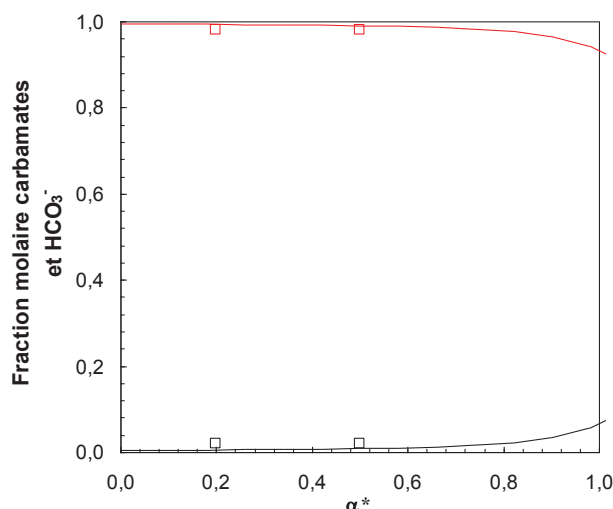


Figure 126 : Comparaison entre la spéciation de la DIPEDA à 30°C et 30% massique obtenue par la RMN du ^{13}C (\square : carbamates, \square : HCO_3^-) et la spéciation obtenue par le modèle de Sartori et Savage (— : carbamates et — : HCO_3^-).

La Figure 126 montre un très bon accord entre le modèle thermodynamique et les points expérimentaux. Par rapport au cas de la N,N-diméthyléthylènediamine et la N,N,N'-triméthyléthylènediamine, nous observons une très faible diminution des carbamates dans tout le domaine de taux de charge qui est le reflet d'une stabilité des carbamates très élevée.

Dans le cas des trois amines étudiées précédemment, les résultats montrent que la stabilité des carbamates de la DIPEDA ($Kc^I \approx 103$) est plus élevée que celle de la N,N-diméthyléthylènediamine ($Kc^I = 36,5$) qui à son tour est plus élevée que celle de la N,N,N'-triméthyléthylènediamine ($Kc^I = 3,6$).

➤ N,N,N',N'-tetraéthyl-diéthylènetriamine

Nous étudions maintenant le cas d'une triamine: la N,N,N',N'-tetraéthyl-diéthylènetriamine (TEDETA) qui est une triamine $[\text{C}_2\text{C}_1]$. Nous sommes dans le même cas de figure que l'étude réalisée avec la N,N-diméthyl-N'-[2-diméthylaminoéthyl]-1,3-propanediamine (section 2.3.1). La modélisation de la dérivée de l'isotherme d'absorption de la TEDETA obtenue à 30% massique et 30°C a permis de déterminer une valeur de Kc^I égale à 17,2. Nous représentons la spéciation obtenue par le modèle thermodynamique et la comparons à celle obtenue par RMN du ^{13}C (données en annexes – section 9.8). Nous représentons uniquement les espèces carbamates et les espèces HCO_3^- (Figure 127).

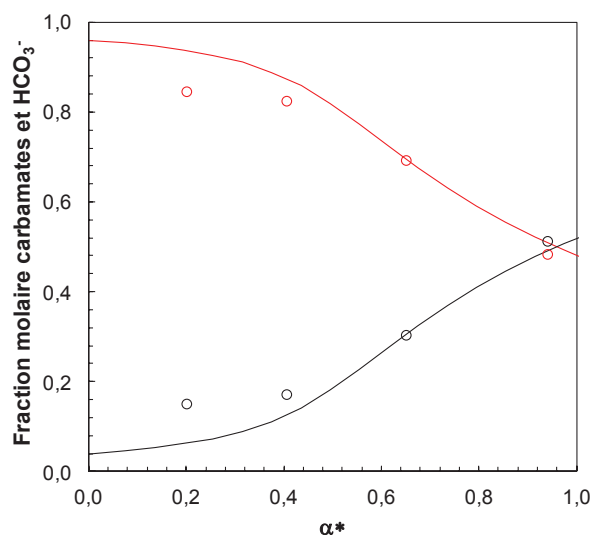


Figure 127: Comparaison entre la spéciation de la TEDETA à 30°C et 30% massique obtenue par la RMN du ^{13}C (o : carbamates, o : HCO_3^-) et la spéciation obtenue par le modèle thermodynamique (— : carbamates et — : HCO_3^-).

Nous observons un bon accord entre la spéciation obtenue par le modèle thermodynamique et la spéciation obtenue par la RMN du ^{13}C . Jusqu'au taux de charge $\alpha^* = 0,5$, les carbamates se forment de façon prépondérante par rapport aux espèces HCO_3^- . Au-delà du taux de charge $\alpha^* \approx 0,5$, la concentration des carbamates diminue et celle des ions HCO_3^- augmente jusqu'à devenir égale à celle des carbamates à $\alpha^* \approx 0,9$. Nous observons des écarts entre la spéciation du modèle et la spéciation expérimentale du fait des approximations du modèle.

2.5. Conclusions sur la modélisation de la famille B

L'étude de la famille B a mis en évidence un comportement atypique qui nous a conduit à établir une modélisation adaptée. En effet, dans ce cas, nous considérons que nous avons des sites tertiaires qui peuvent être protonés et un site, primaire ou secondaire, qui a une réactivité particulière tel que $\text{pK}_a < \text{pK}_{\text{CO}_2}^1$ et qui peut uniquement former le carbamate. A partir des mêmes hypothèses que celles du modèle de Sartori et Savage, nous avons élaboré un modèle spécifique à cette famille. La modélisation des isothermes d'absorption des amines de la famille B a montré une bonne corrélation dans le domaine chimique $\alpha^* \in [0, 1]$. Les amines appartenant à la famille B sont caractérisés par deux constantes thermodynamiques : K_a^{III} et K_c^1 . La constante K_c^1 a été obtenue comme paramètre de régression lors de la modélisation de la dérivée des isothermes d'absorption $\text{dln}P_{\text{CO}_2}/\text{d}\alpha^*$. Les comparaisons entre la spéciation du modèle et la spéciation expérimentale obtenue par RMN du ^{13}C ont montré une bonne corrélation et ont donc validé la valeur de la constante K_c^1 . Nous avons observé que plus la température augmente, plus la stabilité des carbamates diminue.

3. Conclusions sur la modélisation des familles A et B

L'étude des $|C_k|$ -H₂O-CO₂ a permis de mettre en évidence un comportement singulier quelque soit le type d'amine ($|C_1|$, $|C_2|$ et $|C_3|$) et de montrer que les multiamines peuvent être ramenées à des amines possédant un site moyen S . Dans le cadre des études sur les amines $|C_k|$, nous avons établi à partir des travaux de Sartori et Savage, un modèle permettant de représenter les isothermes d'absorption du CO₂. Ce modèle permet de représenter de manière satisfaisante tous les types d'amines $|C_k|$ quelque soit la température et la concentration en amine. Nous pouvons résumer l'étude des amines $|C_k|$ en représentant le type d'amine en fonction du nombre de sites azotés réactifs (Tableau 15).

Tableau 15: Récapitulatif de l'étude des amines $|C_k|$.

Nombres de sites réactifs N tels que $pK_a > pK_a(\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-)$	0	1	2	3
MONOAMINES	Solubilité physique du CO ₂	Solubilité chimique du site azoté Modélisation avec modèle de la Famille A	-	-
DIAMINES		Solubilité chimique d'un site azoté (=identique à une monoamine) Modélisation avec modèle de la Famille A	Solubilité chimique des deux sites azotés Modélisation avec modèle de la Famille A	-
TRIAMINES			Solubilité chimique des deux sites azoté (=identique à une diamine) Modélisation avec modèle de la Famille A	Solubilité chimique des trois sites azotés Modélisation avec modèle de la Famille A

Les amines $|C_k|$ forment des carbamates en réagissant avec le CO₂. Le modèle de Sartori et Savage généralisé avec les mêmes observations que celle faites pour les amines $|C_k|$ a permis de modéliser de manière très satisfaisante les isothermes d'absorption. La constante Ka^* a été déterminé par dosage

acido-basique. La modélisation de la dérivée des isothermes a permis de déterminer le paramètre Kc^* correspondant à la constante de formation des carbamates décrite par le modèle. Afin de valider la valeur du Kc^* issue du modèle, nous avons comparé la spéciation prédite par le modèle avec des données de spéciation d'amines obtenues par RMN du ^{13}C . Cette étude nous a montré que le modèle représente de manière très satisfaisante le profil de spéciation des amines $|C_q|$. Nous pouvons résumer l'étude des amines $|C_q|$ en représentant le type d'amine en fonction du nombre de sites azotés réactifs. La famille C n'a pas été étudiée car le modèle correspondant n'a pu être développé du fait que seules trois molécules appartenant à cette famille ont été identifiées.

Tableau 16: Récapitulatif de l'étude des amines $|C_q|$

Nombres de sites réactifs tels que $pKa > pKa(CO_2(aq)/HCO_3^-)$	0	1	2	3
MONOAMINES	Solubilité physique du CO_2	Solubilité chimique du site azoté Modélisation avec modèle de la Famille A		
DIAMINES		Famille C	Solubilité chimique des deux sites azotés Modélisation avec modèle de la Famille A	
TRIAMINES			Famille C	Solubilité chimique des trois sites azotés Modélisation avec modèle de la Famille A

Dans le cas des amines composites $|C_k C_q|$, deux cas de figures ont été identifiés. L'analyse de la structure des amines, de leurs constantes d'acidité et de la dérivée des isothermes d'absorption nous permet de choisir le modèle approprié pour modéliser les isothermes d'absorption. Soit nous utilisons le modèle utilisé pour de la famille A, soit nous utilisons le modèle utilisé pour les amines de la famille B. La modélisation des amines qui sont classés dans la famille A a montré une bonne corrélation entre le modèle et les données de solubilité expérimentale. Il en est de même pour la modélisation des amines qui sont classés dans la famille B. Nous avons déterminé pour cette dernière

deux constantes K_a^{III} et K_c^I La spéciation du modèle et la spéciation obtenue par RMN du ^{13}C ont montré une bonne corrélation et ont permis de valider la valeur de K_c^I déterminée par la modélisation des isothermes d'absorption.

Il est intéressant d'établir une relation entre la structure des amines et les constantes déterminées par le modèle afin de comprendre le comportement des amines de la famille A vis-à-vis du CO_2 . Ce travail fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE 5 : Relations structures/propriétés

Dans cette section, nous étudions le cas des amines de la famille A. Nous définissons la capacité cyclique $\Delta\alpha^*$ comme étant la différence entre le taux de charge à l'équilibre à 40°C en fond d'absorbeur (α_{rich}) pour une pression partielle en CO₂ de 10 kPa (pression du CO₂ dans les fumées des centrales à charbon par exemple) et le taux de charge en tête d'absorbeur (α_{lean}) pour une pression partielle en CO₂ de 1 kPa (pression maximale en tête d'absorbeur pour faire 90% d'abatement de CO₂) :

$$\Delta\alpha^* = \alpha^*_{Rich} (P_{CO_2} = 10 \text{ kPa}; 40^\circ\text{C}) - \alpha^*_{Lean} (P_{CO_2} = 1 \text{ kPa}; 40^\circ\text{C}) \quad \text{Relation 98}$$

Nous représentons sur un graphique en trois dimensions ($\Delta\alpha^*$ - pKa^* - pKc^*) les résultats obtenus (Figure 128) par la modélisation des données thermodynamiques. Dans le cas de la constante pKc^* , les valeurs sont comprises entre [-2, 2]. Une amine ayant un carbamate très stable a une valeur de pKc^* de -2 et une amine ne formant pas de carbamates a arbitrairement une valeur de 2 (cas des amines C_k).

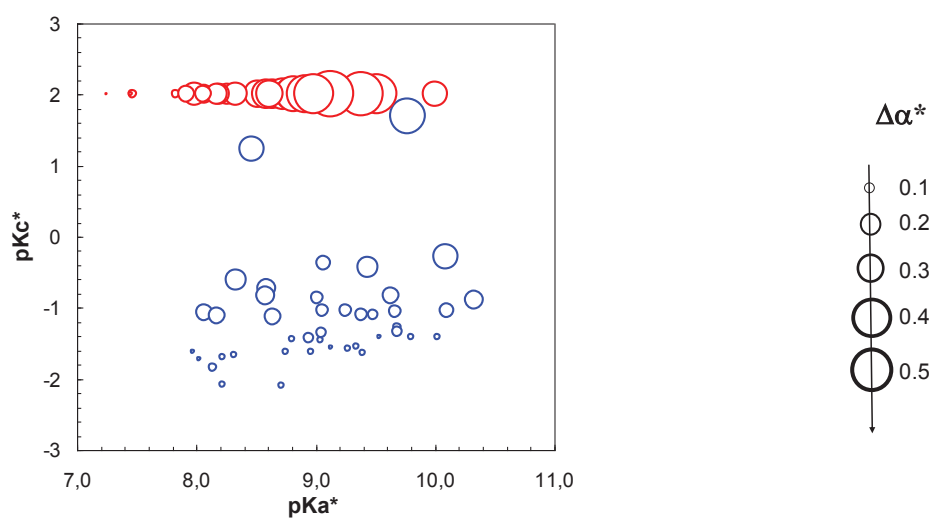


Figure 128: Représentation du pKa^* , pKc^* et de la capacité cyclique $\Delta\alpha^*$ des amines ne formant pas de carbamates (\circ) et des amines formant des carbamates (\circ) de la famille A à 40°C et 30% massique.

Avec cette représentation, nous voyons qu'il est difficile de déterminer des relations entre les structures étudiées et les propriétés thermodynamiques. Nous allons donc établir des relations entre les structures, en prenant en compte leur évolution (encombrement d'une fonction, augmentation de la chaîne carbonée entre sites azotés...), et les propriétés thermodynamiques (pKa^* , pKc^* et capacité cyclique $\Delta\alpha^*$) déterminées par le modèle généralisé de la famille A. Nous allons dans la suite de ce document étudier le cas des monoamines (section 1) puis le cas des multiamines (section 2).

1. Monoamines

Dans cette section, nous étudions tout d'abord le cas des monoamines. Nous allons voir comment évoluent les paramètres thermodynamiques (pKc^* , pKc^* et $\Delta\alpha^*$) en faisant varier les structures (encombrement stérique d'une monoamine, évolution des groupements des sites azotés, variation de la longueur de la chaîne carbonée de la molécule...).

1.1. Influence de la fonctionnalisation d'un site azoté

Dans cette sous-section, nous étudions la dépendance du pKc^* en fonction de la structure moléculaire. Nous prenons pour cela le cas de monoamines bien connues de la littérature (monoéthanolamine, diéthanolamine, diglycolamine (DGA), morpholine (MOR) et 2-amino-2-méthyl-1-propanol). Nous ajoutons à cette étude, pour vérification la MDEA car c'est une amine tertiaire ($pKc^*_{MDEA} = 2$). Nous représentons Figure 129 la modélisation thermodynamique de la dérivée des isothermes d'absorption des monoamines obtenus à 40°C et 30% massique.

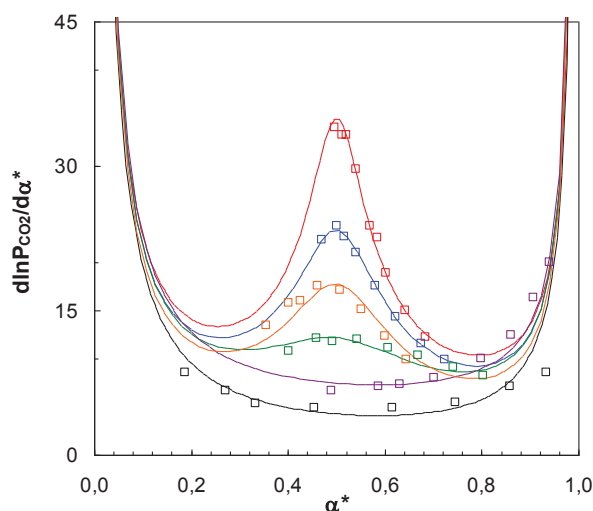


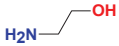
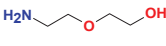

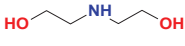
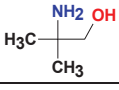
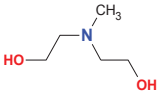
Figure 129: Modélisation de la dérivée $d\ln P_{CO_2}/d\alpha^*$ des isothermes d'absorption par le modèle thermodynamique de la MEA (\square : points expérimentaux, — : modèle thermodynamique), la DGA (\square : points expérimentaux, — : modèle thermodynamique), la MOR (\square : points expérimentaux, — : modèle thermodynamique), la DEA (\square : points expérimentaux, — : modèle thermodynamique), l'AMP (\square : points expérimentaux, — : modèle thermodynamique) et la MDEA (\square : points expérimentaux, — : modèle thermodynamique) à 40°C et 30% massique.

La représentation de la dérivée des isothermes d'absorption et de leur modélisation montre que pour les amines étudiées, la constante pKc^* évolue comme suit (Tableau 17) :

$$pKc^*_{MEA} < pKc^*_{DGA} < pKc^*_{MOR} < pKc^*_{DEA} < pKc^*_{AMP} < pKc^*_{MDEA}$$

D'après notre modèle, la stabilité des carbamates de la MEA est plus importante que celles des autres amines étudiées ici. De la MEA (amine $|C_1|$) à la MDEA (amines $|C_1|$), nous avons la constante pKc^* qui augmente car nous tendons vers le comportement qu'une amine tertiaire ($pKc^* = 2$). L'évolution de la constante pKc^* est cohérente avec ce que nous pouvons voir dans la littérature. De cette étude, nous observons que l'AMP possède la capacité cyclique $\Delta\alpha^*$ la plus élevée.

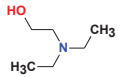
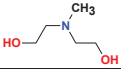
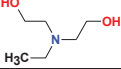
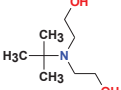
Tableau 17: Valeurs des constantes pKc^* obtenues par modélisation de la dérivée des isothermes d'absorption

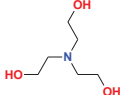
	MEA	DGA	MOR	DEA	AMP	MDEA
Structure moléculaire						
pKc^* à 40°C	-1,5	-1,4	-1,1	-0,7	1,7	2,0
pKa^*	9,0	9,1	8,1	8,6	9,3	8,3
$\Delta\alpha^*$	0,07	0,11	0,19	0,20	0,30	0,22

1.2. Influence de la fonctionnalisation d'une amine $|C_1|$

Nous considérons le cas de monoamines $|C_1|$ dont les groupements du site azoté sont modifiés. En partant de la 2-diéthylamino-éthanol qui possède deux groupements éthyles et un groupement hydroxyéthyle, nous arrivons à la TEA qui possède trois groupements hydroxyéthyles. Nous représentons sur le Tableau 18 la structure de cinq amines $|C_1|$: la 2-diéthylamino-éthanol, la N-méthyl-diéthanolamine, la N-éthyl-diéthanolamine, la N-tert-butyl-diéthanolamine et la triéthanolamine et les pKa^* et $\Delta\alpha^*$ associés à ces amines.

Tableau 18 : Modification des groupements portés par une amine $|C_1|$

Molécules	Structure	pKa^*	$\Delta\alpha^*$
2-diéthylamino-éthanol		9,5	0,38
N-méthyl-diéthanolamine		8,3	0,22
N-éthyl-diéthanolamine		8,5	0,28
N-tert-butyl-diéthanolamine		8,6	0,31

Triéthanolamine (TEA)		7,5	0,10
-----------------------	---	-----	------

Nous avons vu dans la section 2.1.3.1 que dans le cas des monoamines $|C_1|$ le pK_a^* a un impact sur la forme des isothermes et donc sur la capacité cyclique. En effet, plus le pK_a^* est élevé plus la capacité $\Delta\alpha^*$ augmente (Figure 130).

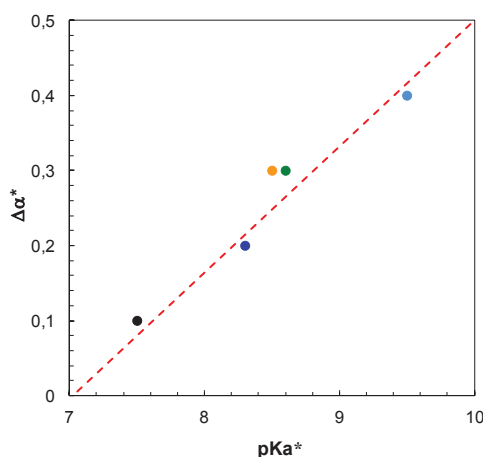


Figure 130: Évolution de la capacité cyclique $\Delta\alpha^*$ en fonction de la constante pK_a^* de la 2-diéthylamino-éthanol (●), la *N*-méthyldiéthanolamine (●), la *N*-éthyldiéthanolamine (●) et la *N*-tert-butyl-diéthanolamine (●) et la triéthanolamine (●).

Nous étudions le cas de la 2-diéthylamino-éthanol et la triéthanolamine. Dans ce cas de figure, nous passons d'une amine ayant deux groupements éthyles et un groupement hydroxyéthyle (2-diéthylamino-éthanol) à une amine ayant trois groupements hydroxyéthyles (TEA). Nous observons que la TEA a la plus faible capacité cyclique. Ce résultat est cohérent car les groupements hydroxyéthyles sont inductifs attracteurs (pK_a^* faible) alors que les groupements éthyles sont inductifs donneurs (pK_a^* élevé).

A titre d'illustration, nous représentons sur la Figure 131 les isothermes d'absorption de la 2-diéthylamino-éthanol et de la triéthanolamine ayant les valeurs de pK_a^* les plus extrêmes. Dans la gamme de pression considérée [1-10 kPa], nous observons que la pente des isothermes est différente suivant l'amine. En effet, dans le cas de la 2-diéthylamino-éthanol, nous observons que l'isotherme d'absorption a une pente plus faible que celle de la triéthanolamine dans le domaine de pression étudié. Plus la pente d'un isotherme est faible, plus la variation de taux de charge est importante et plus la capacité cyclique $\Delta\alpha^*$ est importante.

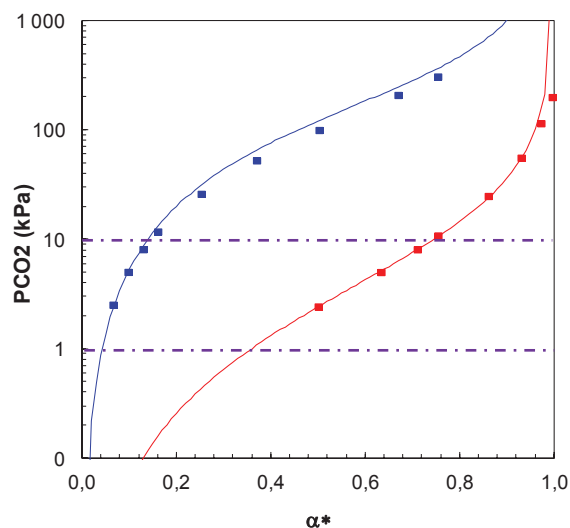


Figure 131: Isothermes d'absorption de la triéthanolamine (■: points expérimentaux, —: modélisation thermodynamique) et la 2-diéthylamino-éthanol (■: points expérimentaux, —: modélisation thermodynamique).

Nous étudions maintenant le cas de la N-méthyl-diéthanolamine, de la N-éthyl-diéthanolamine et la N-tert-butyl-diéthanolamine. Dans les trois cas, le site azoté possède deux groupements hydroxyéthyles. Que le troisième groupement porté par le site azoté soit un méthyle, un éthyle ou un tertbutyle, nous observons pour ces trois amines, quelque soit la nature de ce troisième groupement, une faible variation du pK_a^* et de la capacité $\Delta\alpha^*$ (Tableau 18).

A titre d'illustration, nous représentons sur la Figure 132 les isothermes d'absorption de la N-méthyl-diéthanolamine, la N-éthyl-diéthanolamine et la N-tert-butyl-diéthanolamine. Pour ces trois types d'amines, nous observons que les isothermes sont très voisines, les capacités cycliques sont donc très proches.

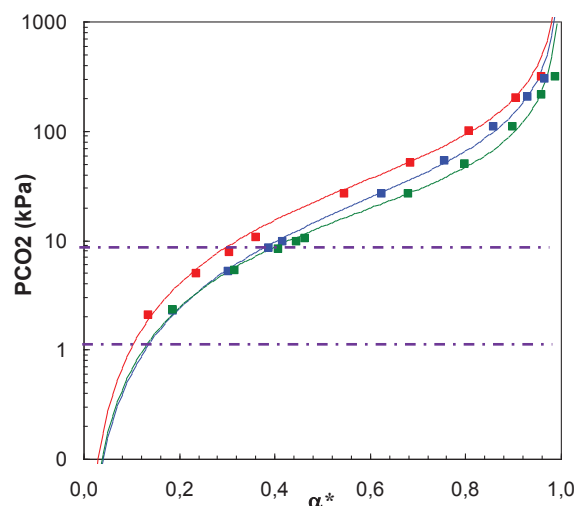


Figure 132: Isothermes d'absorption de et la N-méthyl-diéthanolamine (■ : points expérimentaux, — : modélisation thermodynamique), la N-éthyl-diéthanolamine (■ : points expérimentaux, — : modélisation thermodynamique) et la N-tert-butyl-diéthanolamine (■ : points expérimentaux, — : modélisation thermodynamique).

De cette étude, nous constatons que plus le pK_a^* d'une amine est élevé, plus sa capacité cyclique $\Delta\alpha^*$ est également élevée.

1.3. Variation de la longueur de la chaîne carbonée d'une amine $|C_1|$

Nous considérons dans cette sous-section différentes structures d'alcanolamines pour lesquelles la chaîne carbonée entre le site azoté et la fonction $-OH$ augmente. Cette dernière croît de C_2 à C_6 (de la MEA à la 6-amino-1-hexanol (Tableau 19)).

Tableau 19: Allongement de la chaîne carbonée d'une monoamine primaire

Molécules	Structure	pK_a^*	pK_c^*	Δa^*
Monoéthanolamine	<chem>NCCO</chem>	9,0	-1,5	0,07
3-amino-1-propanol	<chem>NCCCO</chem>	9,3	-1,5	0,07
4-amino-1-butanol	<chem>NCCCCO</chem>	9,7	-1,3	0,10
6-amino-1-hexanol	<chem>NCCCCCCO</chem>	9,7	-1,3	0,11

La fonction alcool exerce un effet inductif attracteur. Nous remarquons que plus la longueur de la chaîne carbonée augmente, plus l'effet inductif attracteur de la fonction alcool diminue (le pK_a^* du site azoté augmente). Contrairement au cas des monoamines de la section 1.2, l'augmentation du pK_a^* n'a aucun impact sur la capacité cyclique. Ceci s'explique par la forme de l'isotherme d'absorption des monoamines $|C_1|$ qui est différente de celle des monoamines $|C_1|$. A titre d'illustration, nous représentons Figure 133 les isothermes d'absorption de la MEA et de la 6-amino-1-hexanol (les deux cas extrêmes de cette étude). Dans l'intervalle de pression considérée, nous observons que les isothermes ont une pente très importante conduisant à une capacité cyclique faible et sensiblement identique pour chaque molécule.

En ce qui concerne la stabilité des carbamates, nous remarquons que ceux issus de la MEA et de la 3-amino-1-propanol sont les plus stables. Par contre à partir de la 4-amino-1-butanol, les carbamates sont moins stables.

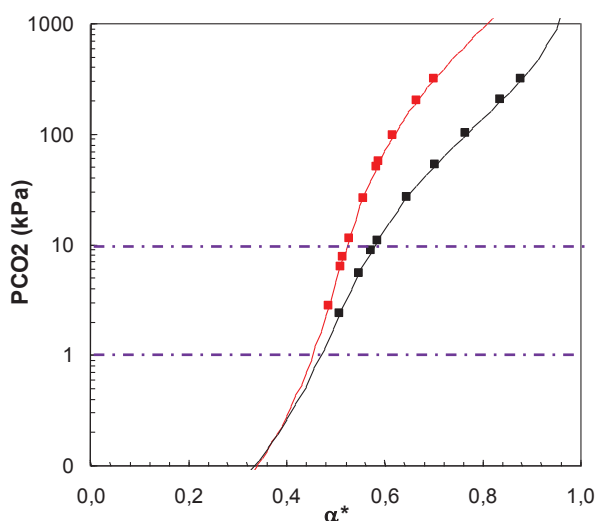


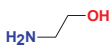
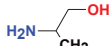
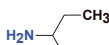
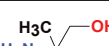
Figure 133: Isothermes d'absorption de la MEA (■ : points expérimentaux, — : modélisation thermodynamique) et la 6-amino-1-hexanol (■ : points expérimentaux, — : modélisation thermodynamique) à 40°C et 30% massique.

Cette étude montre que l'augmentation de la chaîne carbonée à partir de la MEA n'a pas d'effet majeur sur la capacité cyclique mais permet d'avoir des carbamates moins stable.

1.4. Encombrement stérique et influence de la nature du substituant en alpha d'une amine $|C_1|$

Dans cette section, nous étudions l'effet de l'encombrement stérique du carbone placé en α du site azoté en considérant la monoéthanolamine (MEA) (Tableau 20).

Tableau 20: Évolution de l'encombrement stérique de la MEA

Molécules	Structure	pK_a^*	pK_c^*	$\Delta\alpha^*$
Monoéthanolamine (MEA)		9,0	-1,5	0,07
2-amino-1-propanol		9,0	-0,9	0,14
2-amino-1-butanol		9,1	-1,0	0,13
2-amino-2-méthylpropanol (AMP)		9,3	2,0	0,30

Les résultats montrent que lorsque le carbone situé en position alpha est encombré par un méthyle ou un éthyle, nous n'observons aucun impact sur pK_a^* . Par contre, si nous considérons la MEA et la 2-amino-1-butanol, nous observons que l'ajout d'un éthyle sur le carbone alpha encombre le site azoté et la stabilité des carbamates diminue. Le remplacement d'un éthyle par un méthyle ne montre pas de grands effets sur les propriétés thermodynamiques (Tableau 20).

La présence de deux méthyles sur le carbone situé en α de la fonction amine (cas de l'AMP) augmente l'encombrement du site azoté et il en résulte une diminution du pK_c^* . Nous observons également que lorsque nous passons de la MEA à l'AMP, la capacité cyclique augmente. La forme de l'isotherme change avec la modification de la structure et la capacité cyclique également. En effet, d'après la Figure 134, nous observons que la pente de l'isotherme de la MEA est plus importante que celle de l'AMP. Dans la gamme de pression considérée [1-10 kPa], nous avons une forte variation du taux de charge dans le cas de l'AMP contrairement au cas de la MEA. L'AMP a un isotherme qui a une forme similaire à celle d'une amine $|C_1|$.

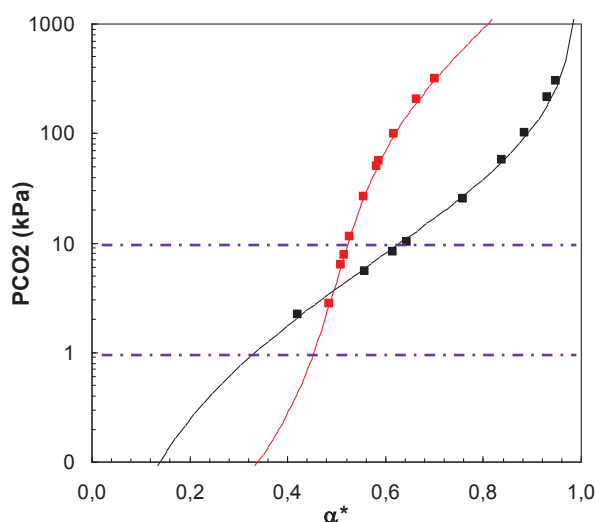
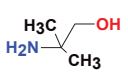
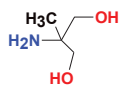
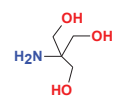


Figure 134: Isothermes d'absorption de la MEA (■ : points expérimentaux, — : modélisation thermodynamique) et l'AMP (■ : points expérimentaux, — : modélisation thermodynamique) à 40°C et 30% massique.

Nous étudions à présent l'effet de la nature du substituant du carbone placé en α à partir de la 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol (AMP) (Tableau 21).

Tableau 21: Modification de la nature du substituant porté par le carbone placé en α à partir de l'AMP.

Molécules	Structure	pK_a^*	pK_c^*	$\Delta\alpha^*$
2-amino-2-méthylpropanol (AMP)		9,3	2,0	0,30
2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol		8,5	1,2	0,26
2-amino-(2-hydroxyméthyl)-1,3-propanediol		7,7	-0,4	0,15

Lorsqu'un méthyle porté par un carbone placé en α est remplacé par un groupement hydroxyméthyle, le pK_a^* diminue. Cette modification entraîne également une légère augmentation de la stabilité des carbamates. De même, lorsque les deux groupements méthyles de l'AMP sont remplacés par deux groupements hydroxyméthyles, nous observons une forte diminution du pK_a^* et une forte augmentation de la stabilité des carbamates. Par contre, nous n'observons pas pour cette catégorie d'amine un fort impact sur la capacité cyclique $\Delta\alpha^*$ même si le pK_a^* est différent entre ces trois amines. A titre d'illustration, nous représentons uniquement les isothermes de l'AMP et de l' amino-(2-hydroxyméthyl)-1,3-propanediol qui correspondent aux structures ayant des pK_a^*

extrêmes (Figure 135).

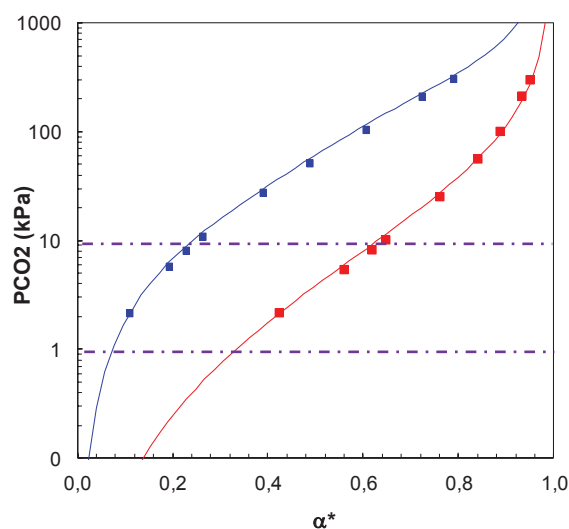


Figure 135: Isothermes d'absorption de l'AMP (■ : points expérimentaux, — : modélisation thermodynamique) et l'amino-(2-hydroxyméthyl)-1,3-propanediol (■ : points expérimentaux, — : modélisation thermodynamique).

La forme des isothermes (Figure 135) explique le faible impact de la nature du substituant en α de la fonction amine sur la capacité cyclique.

1.5. Encombrement stérique du site azoté d'une monoamine $|C_1|$

Nous considérons, à partir de la MEA, l'influence de l'allongement de la chaîne carbonée portée par le site azoté. Nous représentons dans le

Tableau 22 l'effet de l'encombrement stérique de la fonction amine à partir de la MEA.

Nous observons que lorsqu'un méthyle est ajouté au site azoté de la MEA, il en résulte une augmentation du pK_a^* de 0,5 unité. Cette augmentation est légèrement plus grande lorsque nous avons un groupement éthyle et se stabilise quand nous passons au groupement butyle (+0,6 unité de pK_a^*). Lorsque ce dernier groupement est remplacé par un tert-butyle, nous observons à nouveau une augmentation du pK_a^* .

Par contre, la stabilité des carbamates diminue lorsque le site azoté est de plus en plus encombré (Monoéthanolamine \rightarrow 2-tert-butylamino-éthanol). Un groupement tert-butyle encombre plus qu'un groupement butyle qui est sensiblement identique à un groupement éthyle.

Tableau 22 : Encombrement stérique de la fonction azotée de la Monoéthanolamine

Molécules	Structure	pK_a^*	pK_c^*	Δa^*
Monoéthanolamine (MEA)	<chem>NCCO</chem>	9,0	-1,5	0,07
2-méthylamino-ethanol	<chem>CNC</chem>	9,5	-1,1	0,11
2-(éthylamino)-éthanol	<chem>CCNC</chem>	9,6	-0,8	0,17
2-(butylamino)-éthanol	<chem>CCCCNC</chem>	9,6	-0,4	0,22
2-tert-butylamino-éthanol	<chem>CC(C)(C)NC</chem>	9,8	1,7	0,36

En parallèle, nous observons que la capacité cyclique augmente avec l'encombrement. Pour illustrer ce propos nous représentons les isothermes d'absorption de la MEA et la 2-tert-butylamino-éthanol qui correspondent aux deux cas extrêmes et la 2-(butylamino)-éthanol qui est un cas intermédiaire (Figure 136).

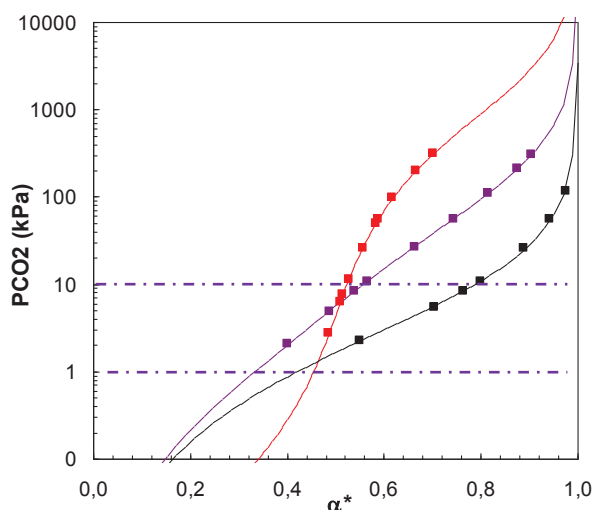


Figure 136: Isothermes d'absorption de la MEA (■ : points expérimentaux, — : modélisation thermodynamique) et la 2-(butylamino)-éthanol (■ : points expérimentaux, — : modélisation thermodynamique) et la 2-tert-butylamino-éthanol (■ : points expérimentaux, — : modélisation thermodynamique) à 40°C et 30% massique.


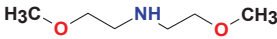
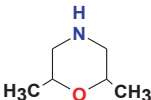
La pente de la MEA (Figure 136) est plus importante que celle de la 2-(butylamino)-éthanol qui à son tour est plus importante que celle de la 2-tert-butylamino-éthanol dans la gamme de pression P_{CO_2}

∈ [1, 10 kPa]. Plus la pente est importante et moins la capacité cyclique est élevée.

1.6. Évolution des groupements portés par un site azoté d'une amine |C₁|

Dans cette section nous considérons des amines |C₁| dont nous modifions les groupements. En partant de la diéthanolamine, nous remplaçons ses groupements –OH par des groupements –O-CH₃. Nous représentons dans le Tableau 23, trois structures d'amines où nous modifions les groupements portés par la fonction amine secondaire : la diéthanolamine, la bis-(2-méthoxyéthyl)amine et la 2,6-diméthylmorpholine.

Tableau 23: Modification des groupements d'une monoamine secondaire.

Molécules	Structure	pKa*	pKc*	Δα*
Diéthanolamine		8,6	-0,7	0,20
Bis-(2-méthoxyéthyl)amine		8,3	-0,6	0,22
2,6-diméthylmorpholine		8,2	-1,1	0,20

Dans le cas de la diéthanolamine et la Bis-(2-méthoxyéthyl)amine, nous observons une diminution légère du pKa*. Ce résultat indique que l'effet inductif attracteur des méthoxyéthyles est plus important que celui des hydroxyéthyles. De même, ces derniers diminuent légèrement la stabilité des carbamates.

A partir de la Bis-(2-méthoxyéthyl)amine, nous considérons la formation d'un cycle pour arriver à la 2,6-diméthylmorpholine. Nous observons que le pKa* diminue légèrement par contre la stabilité des carbamates augmente.

Cependant, les résultats montrent que dans le domaine de pression considéré P_{CO2} ∈ [1, 10 kPa], la capacité cyclique des trois monoamines est identique. Les variations structurales ne permettent pas d'augmenter les capacités cycliques de ce type d'amine.

2. Multiamines

Dans cette section, nous étudions le cas des multiamines. Nous allons voir comment évoluent les paramètres thermodynamiques (pKa*, pKc* et Δα*) en fonction de la structure (encombrement stérique, modification des groupements des sites azotés, variation de la longueur de chaîne carbonée...).

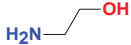
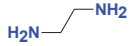
2.1. Augmentation du nombre de fonctions amine

Dans cette section nous étudions le cas du remplacement d'une fonction alcool par une fonction azotée. Trois cas sont étudiés:

- Monoéthanolamine $|C_1| \rightarrow$ Ethylènediamine $|C_2|$
- 2-(diméthylamino)éthanol $|C_1| \rightarrow$ N,N,N',N'-triméthyléthylènediamine $|C_2|$
- 3-diméthylamino-1-propanol $|C_1| \rightarrow$ N,N,N',N'-triméthylpropanediamine $|C_2|$

Tout d'abord, nous nous intéressons au cas des amines $|C_q|$ (Tableau 24).

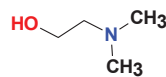
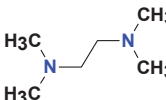
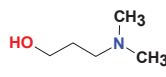
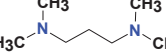
Tableau 24 : Remplacement d'une fonction alcool par un site azoté dans le cas des amines $|C_q|$

Molécules	Structure	pK_a^*	pK_c^*	$\Delta\alpha^*$
Monoéthanolamine		9,0	-1,5	0,07
Ethylènediamine		8,0	-1,8	0,06

Nous observons que le changement de la fonction $-OH$ de la MEA par un site azoté abaisse le pK_a^* . Le site azoté qui a remplacé la fonction alcool a un effet inductif attracteur plus important et par conséquent la constante pK_a^* diminue. Ce changement a pour effet d'augmenter la stabilité des carbamates. Cependant, cette modification de structure n'a aucun effet sur la capacité cyclique $\Delta\alpha^*$.

Nous étudions maintenant le cas des amines $|C_k|$ (Tableau 25).

Tableau 25: Remplacement d'une fonction alcool par un site azoté dans le cas des amines $|C_k|$

Molécules	Structure	pK_a^*	$\Delta\alpha^*$
2(diméthylamino)éthanol		8,9	0,32
TMEDA		8,9	0,36
3-diméthylamino-1-propanol		9,1	0,38
TMPDA		8,3	0,24

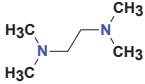
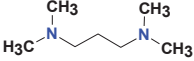
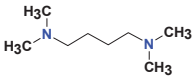
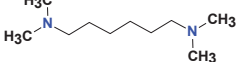
Nous observons dans le cas de la 2(diméthylamino)éthanol et de la TMEDA que le remplacement d'une fonction alcool par un site azoté n'a aucun effet sur la constante pK_a^* . Ce changement structural a un léger effet sur la capacité cyclique qui augmente de 0,3 à 0,4.

La variation de structure de la 3-diméthylamino-1-propanol à la TMPDA entraîne une diminution du pK_a^* (Tableau 25). Dans ce cas de figure, cette diminution de la constante pK_a^* conduit à une diminution de la capacité cyclique.

2.2. Augmentation de la longueur de la chaîne carbonée entre azote d'une amine $|\mathcal{C}_2|$

Dans cette section, nous étudions l'influence de la longueur de la chaîne carbonée entre deux sites azotés d'une amine $|\mathcal{C}_2|$ (TMEDA \rightarrow TMHDA). Nous donnons dans le Tableau 26 les paramètres thermodynamiques.

Tableau 26 : Influence de la longueur de la chaîne carbonée entre deux sites azotés au sein d'une diamine $|\mathcal{C}_2|$

Molécules	Structure	pK_a^*	$\Delta\alpha^*$
N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA)		8,9	0,36
N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propanediamine (TMPDA)		8,3	0,24
N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-butanediamine (TMBDA)		9,0	0,34
N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexanediamine (TMHDA)		9,4	0,45

Tout d'abord, lorsque nous passons de la TMEDA à la TMPDA, nous observons que le pK_a^* diminue, la capacité cyclique également. Nous avons vu dans la section 2.2.1 que la TMEDA se comporte comme une monoamine. Son pK_a^* correspond à la basicité d'un seul site azoté. Dans le cas de la TMPDA, le pK_a^* correspond à la moyenne des deux sites azotés. Si nous considérons maintenant le passage de la TMPDA à la TMHDA, nous observons que plus la distance entre azote augmente, plus le pK_a^* de l'amine augmente et plus la capacité cyclique augmente. Dans le cas de la

TMHDA, l'éloignement des sites est tel que les deux sites ne s'influencent pas mutuellement. Ainsi, un éloignement des sites azotés permet d'avoir une meilleure capacité d'absorption du CO₂ dans le cas de ces trois amines. Les valeurs de la capacité cyclique sont expliquées par la forme des isothermes d'absorption qui deviennent de plus en plus 'plates' (Figure 137).

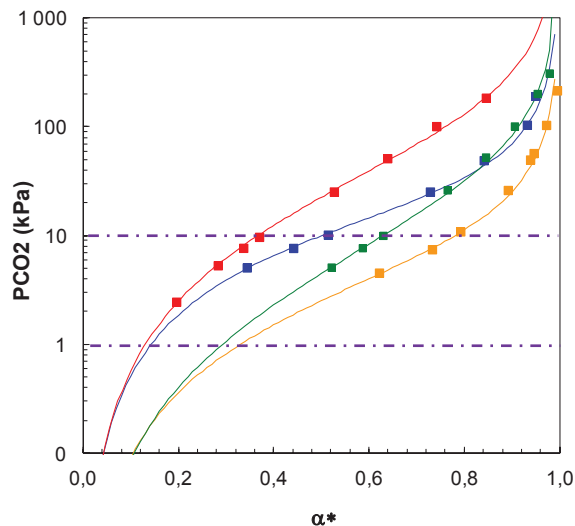


Figure 137: Isothermes d'absorption de la TMEDA (■ : points expérimentaux, — : modélisation thermodynamique), la TMPDA (■ : points expérimentaux, — : modélisation thermodynamique), la TMBDA (■ : points expérimentaux, — : modélisation thermodynamique) et de la TMHDA (■ : points expérimentaux, — : modélisation thermodynamique).

La Figure 137 montre que la forme de l'isotherme a un effet sur la capacité cyclique. En effet, dans le domaine de pression partielle de CO₂ $P_{CO_2} \in [1 ; 10\text{kPa}]$, nous observons que l'amine ayant le pK_a^* le plus élevé (TMHDA) possède la capacité cyclique la plus élevée.

Cette étude montre que la TMEDA et la TMHDA ont la meilleure capacité cyclique.

2.3. Augmentation de la longueur de la chaîne carbonée entre deux sites azotés d'une amine |C₂|

Dans cette section, nous considérons l'effet de l'augmentation de la distance entre deux sites azotés sur les propriétés thermodynamiques d'une amine |C₂| (EDA → 1,6-diaminohexane). Nous représentons dans le Tableau 27 des structures d'amines pour lesquelles la distance entre azote augmente de 2 à 6 carbones.

Tableau 27 : Augmentation de la distance entre deux sites azotés au sein d'une diamine [C₂]

Molécules	Structure	pKa*	pKc*	Δα*
Ethylènediamine	<chem>NCCN</chem>	8,0	-1,8	0,06
1,3-diaminopropane	<chem>NCCCN</chem>	9,1	-1,6	0,05
1,4-diaminobutane	<chem>NCCCCN</chem>	9,5	-1,4	0,06
1,5-diaminopentane	<chem>NCCCCCN</chem>	9,8	-1,4	0,07
1,6-diaminohexane	<chem>NCCCCCCN</chem>	10,0	-1,4	0,08

Si nous étudions le pKa*, nous observons que lorsque la chaîne carbonée entre les deux sites azotés augmente, celui-ci augmente également. Comme dans le cas précédent des amines [C₂], les effets inductifs et électronégatifs entre les sites azotés diminuent (cas de la 1,6-diaminohexane). En étudiant le pKc*, nous observons qu'en passant de l'EDA à la 1,4-diaminobutane, la stabilité des carbamates diminuent. De la 1,4-diaminobutane à la 1,6-diaminohexane cette diminution se stabilise.

Les résultats montrent également que l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée entre deux sites azotés n'a pas d'impact sur la capacité cyclique (Figure 138). Contrairement au cas des diamines [C₂], la Figure 138 montre, dans le domaine de pression partielle de CO₂ P_{CO2} ∈ [1 ; 10kPa], que la pente (sensiblement identique) des isothermes implique une faible capacité cyclique quelle que soit la diamine.

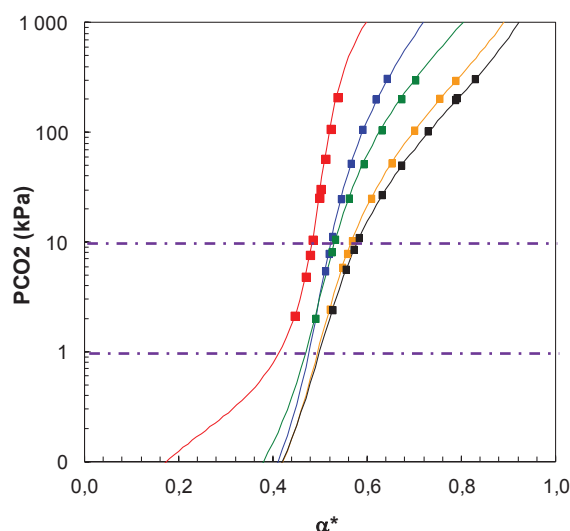



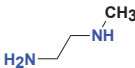
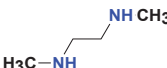
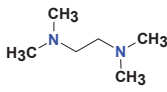
Figure 138: Isothermes d'absorption de l'EDA (■: points expérimentaux, —: modélisation thermodynamique), la 1,3-diaminopropane (■: points expérimentaux, —: modélisation thermodynamique), la 1,4-diaminobutane (■: points expérimentaux, —: modélisation thermodynamique), la 1,5-diaminopentane (■: points expérimentaux, —: modélisation thermodynamique) et la 1,6-diaminohexane (■, —: modélisation thermodynamique).

2.4. Encombrement d'une fonction |C₂|

Nous considérons ici l'encombrement d'un site primaire/secondaire portée par une amine |C₂| (

Tableau 28). En partant de l'EDA, un groupement méthyle est ajouté aux sites azotés afin d'obtenir au final la TMEDA.

Tableau 28 : Encombrement d'un site primaire ou secondaire d'une amine |C₂|

Molécules	Structure	pKa*	pKc*	Δα*
Ethylènediamine (EDA)		8,0	-1,8	0,06
N-méthylethylènediamine		8,1	-1,8	0,09
N,N'-diméthyléthylènediamine		8,2	-1,6	0,08
N,N,N',N' - tetraméthylethylènediamine (TMEDA)		8,9	2,0	0,36

Les résultats montrent que plus l'encombrement des sites azotés par des méthyles à partir de l'EDA augmente plus le pKa* augmente. Les méthyles qui sont des groupements inductifs donneurs augmentent le pKa* de la molécule.

Nous observons que la stabilité des carbamates diminue de l'EDA à la TMEDA. En effet, si nous comparons l'EDA et la N-méthyléthylènediamine, le groupement méthyle encombre plus le site azoté qu'un groupement hydrogène. Lorsque les deux sites azotés de l'EDA possèdent un méthyle chacun, la stabilité diminue encore. Enfin, lorsque les sites azotés possèdent deux groupements méthyles nous retrouvons le cas des amines |C_k|.

Nous observons que de l'EDA à la N,N'-diméthyléthylènediamine en passant par la N-méthyléthylènediamine, la capacité cyclique reste identique. Par contre, le passage d'une amine |C₂| à une amine |C_k| permet d'augmenter de manière significative la capacité cyclique. Cette dernière observation s'explique par la forme des isothermes qui dans le cas des amines |C_k| est plus étendue dans le domaine de pression partielle de CO₂ considéré P_{CO₂} ∈ [1 ; 10kPa] que celui des amines |C₂|. Ce résultat est illustré sur la Figure 139.

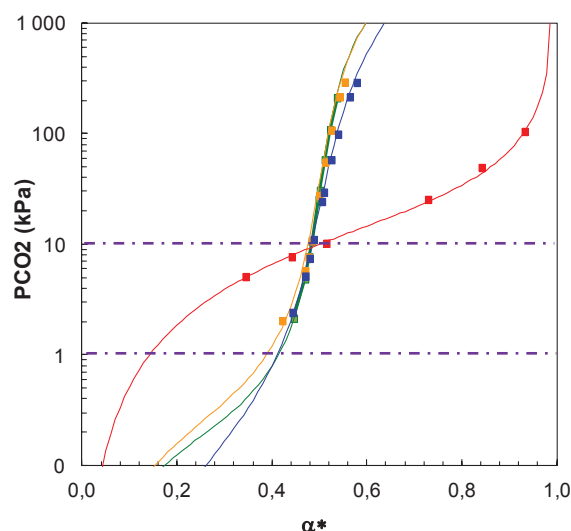


Figure 139: Isothermes d'absorption de l'EDA (■: points expérimentaux, —: modélisation thermodynamique), la N-méthyléthylènediamine (■: points expérimentaux, —: modélisation thermodynamique), la N,N'-diméthyléthylènediamine (■: points expérimentaux, —: modélisation thermodynamique), la TMEDA (■: points expérimentaux, —: modélisation thermodynamique).

Nous étudions maintenant des diamines dont les groupements portés par les sites azotés séparés par deux carbones sont différents (Tableau 29).

Tableau 29: Influence de l'encombrement d'une di- amine $[C_2]$

Molécules	Structure	pK_a^*	pK_c^*	$\Delta\alpha^*$
Ethylènediamine (EDA)	<chem>NCCN</chem>	8,0	-1,8	0,06
N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine	<chem>OCCN(CCO)CCN(CCO)CCO</chem>	8,0	2,0	0,25

En considérant l'EDA et la N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine, nous n'observons aucun impact sur la constante pK_a^* . Nous observons une stabilité des carbamates élevée pour l'EDA et que sa capacité cyclique est la plus faible. Cette différence s'explique par la forme des isothermes d'absorption car celle de la diamine tertiaire a une pente faible dans le domaine de pression partielle de CO_2 $P_{CO_2} \in [1 ; 10kPa]$ (Figure 140). D'après les résultats, la forte pente des isothermes d'absorption de la diamine $[C_2]$ est due aux carbamates puisque nous sommes à iso- pK_a^* .

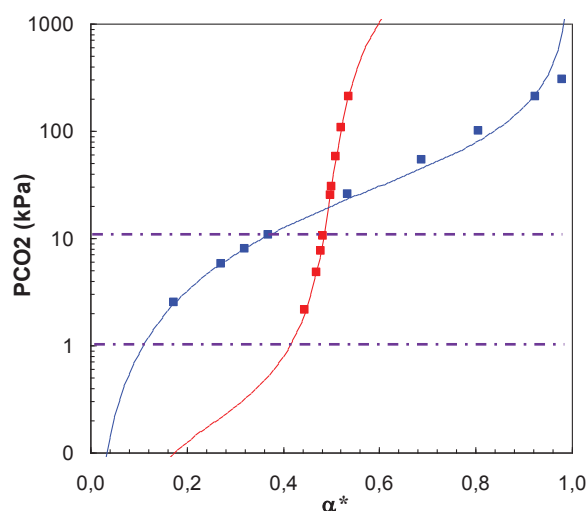


Figure 140: Isothermes d'absorption de l'EDA (■: points expérimentaux, —: modélisation thermodynamique) et la *N,N,N',N'*-Tetrakis(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine (■: points expérimentaux, —: modélisation thermodynamique).

Nous étudions pour terminer l'influence de la classe des sites azotés séparés par un nombre d'atome de carbone ou d'oxygène important (Tableau 30).

Tableau 30 : Modification de la classe des sites azotés

Molécules	Structure	pK_a^*	pK_c^*	$\Delta\alpha^*$
2,2'(éthylènedioxy)bis(éthylamine)	<chem>NCCOCCOCCN</chem>	8,8	-1,4	0,08
1,2-Bis(diméthylaminoéthyl)éthane	<chem>CN(C)CCOCCOCCN(C)C</chem>	8,6	2,0	0,29

Nous considérons pour cela deux amines $|C_2|$ et $|C_2|$ linéaires possédant deux fonctions éther au sein de leur structure dont les pK_a^* sont assez proches. La 1,2-Bis(diméthylaminoéthyl)éthane conduit à une meilleure capacité cyclique que la 2,2'(éthylènedioxy)bis(éthylamine) (trois fois plus élevée). Cette étude montre à nouveau qu'une diamine $|C_2|$ a une capacité cyclique plus faible que celle d'une diamine $|C_2|$ car la pente de l'isotherme d'absorption est plus importante (Figure 141).

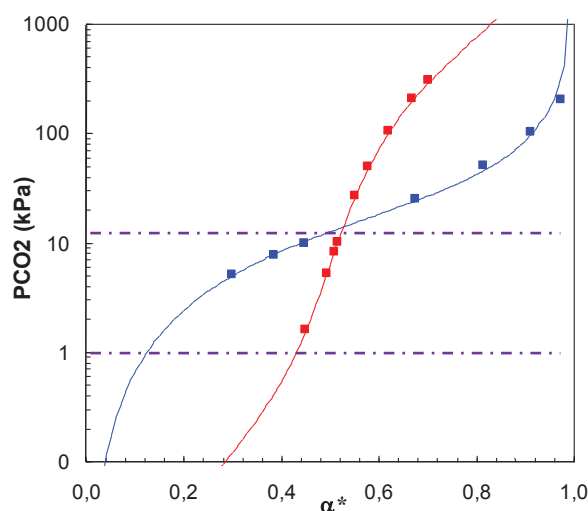


Figure 141: Isothermes d'absorption de la 2,2'(éthylènedioxy)bis(éthylamine) (■ : points expérimentaux, —: modélisation thermodynamique) et la 1,2-Bis(diméthylaminoéthyl)éthane (■ : points expérimentaux, —: modélisation thermodynamique).

3. Synthèse sur l'étude structure/propriétés

Grâce au modèle nous avons déterminé des paramètres thermodynamiques tel que le pK_a^* , le pK_c^* et la capacité cyclique $\Delta\alpha^*$ permettant de corrélérer ces données aux structures. La connaissance de la constante de formation des carbamates pK_c^* et de la constante pK_a^* a permis en les corrélant à la structure des amines, de comprendre et d'expliquer la forme des isothermes. De plus, la valeur de la capacité cyclique $\Delta\alpha^*$ nous renseigne, dans le domaine de pression considéré dans notre étude ($P_{CO_2} \in [1 ; 10\text{kPa}]$), sur la capacité d'absorption d'une amine.

Dans le cas des monoamines $|C_1|$, l'étude a montré que lorsque la fonction amine possède des groupements inductifs donneurs tels qu'un méthyle ou un éthyle, la constante pK_a^* augmente et la capacité cyclique également. Dans le cas des groupements hydroxyéthyles, le pK_a^* diminue fortement et par conséquent la capacité cyclique diminue également. Dans le cas des mono-alcanolamines $|C_1|$, l'analyse structure-propriété a montré des résultats très intéressants. En partant de la MEA, l'allongement de la chaîne carbonée entre le site azoté et la fonction alcool a montré que le pK_a^* augmente (diminution de l'effet inductif de l'alcool) et la constante de formation des carbamates pK_c^* diminue. Si le carbone en alpha de la MEA contient deux groupements méthyle, le pK_a^* augmente et la stabilité des carbamate diminue fortement pour être équivalente à celle d'une monoamine $|C_1|$. Si nous remplaçons les deux groupements méthyles par deux groupement hydroxyéthyles, le pK_a^* diminue fortement et le pK_c^* augmentent. Ainsi, lorsque nous encombrons le site azoté par des

groupements inductifs donneurs (méthyle, éthyle, butyle ou tert-butyle), nous avons le pKa* qui augmente et la capacité cyclique également.

Dans le cas des multiamines $|C_2|$, nous avons observé que plus le pKa* augmente plus la capacité cyclique augmente. Dans le cas des multiamines $|C_2|$, les résultats montrent que l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée entre deux sites azotés n'a aucun effet sur la capacité cyclique même si le pKa* augmente. Par contre, cette augmentation induit une diminution de la constante de formation des carbamates. L'étude a également montré que les multiamines $|C_2|$ ont des capacités cycliques plus élevées que les multiamines $|C_2|$, ce qui est dû à la forme des isothermes d'absorption. En effet, les premiers ont des pentes d'isothermes d'absorption plus faibles d'où une forte variation de taux de charge. Lorsque nous considérons l'encombrement par des méthyles des sites azotés de l'EDA (diamines $|C_2|$), nous observons que plus les sites sont encombrés, plus le pKa* augmente et donc la capacité également. Ces derniers résultats montrent que l'encombrement du site azoté diminue la constante de formation des carbamates pKc*.

4. Modélisation statistique des paramètres thermodynamiques des amines

L'acquisition d'une expérimentation à haut débit a permis de générer une base de données importante d'isothermes d'absorption. Néanmoins, il existe encore des structures qui n'ont pas été testées expérimentalement et qui peuvent être intéressantes pour le captage du CO₂. En complément à l'expérimentation à haut débit et afin de réduire le délai pour l'obtention des réponses expérimentales, nous avons utilisé une modélisation statistique nommée QSAR (*Quantitative Structure and Activity Relationship*) qui permet d'établir une relation entre la structure et les propriétés physico-chimiques. Cette modélisation consiste à déterminer des similitudes dans la base de données des structures existantes dont les propriétés sont connues afin de prédire les propriétés physico-chimiques de nouvelles structures.

4.1. Méthodologie

QSAR (Quantitative Structure Activity Relationship) est une méthode de modélisation des propriétés physico-chimiques grâce à la description de la structure moléculaire. Cette méthode est surtout utilisée dans le domaine de la biologie et de la chimie. La représentation de la structure moléculaire s'appuie en général sur des descripteurs moléculaires : nombres de liaisons chimiques,

propriétés physico-chimiques... Cependant, les nombreux descripteurs moléculaires possibles permettant de décrire une structure induisent des calculs très consommateur de « temps machine ».

Une méthode de modélisation statistique appelée QSAR-Graph machine permet de relier la structure à la propriété à partir d'un réseau de neurone (Goulon *et al* (2007)). Au lieu de prendre en compte tous les descripteurs moléculaires possibles, la méthode est basée sur le codage des molécules par l'utilisation des SMILES (Simplified Molecular Input Line Entry Specification – formule développée de la molécule). Une structure moléculaire peut être représentée par un graphe orienté dont les nœuds sont associés aux atomes constituant la molécule (sauf l'atome d'hydrogène). Parmi ces nœuds, un nœud central est choisi. Ensuite, chaque liaison est orientée vers le nœud central. Puis, chaque atome est défini par une étiquette (nature de l'atome + nombres de liaisons).

A partir de cette classification, une base d'expérimentation est réalisée afin de construire le modèle. Des molécules représentant les différents ensembles sont sélectionnées de manière à obtenir un modèle optimal. Ce travail consiste à choisir une base de données expérimentale qui est découpée en trois ensembles :

1°) Base d'apprentissage : cette base permet de construire des modèles en déterminant les paramètres du réseaux de neurones afin de minimiser l'erreur entre les données expérimentales et modélisées.

2°) Base de validation : cette base consiste à choisir parmi les modèles construits par la base d'apprentissage le modèle optimal.

3°) Base de prédiction : cette base consiste à vérifier que les données obtenues par le modèle choisi par la base de validation soit bien prédictif.

Dans la section suivante, nous allons illustrer des résultats obtenus par cette méthode appliquée aux amines étudiées dans ce travail.

4.2. Résultats

Le choix du modèle statistique est d'une très grande importance. Un modèle simpliste ne permettra pas de représenter correctement les liens entre la structure des amines et la propriété à modéliser. Un modèle complexe entrainera un sur-apprentissage et par conséquent, une amine ne répondant pas à ce modèle ne sera pas modélisée de manière satisfaisante.

Puxty *et al* (2009) ont étudié le comportement thermodynamique de 76 amines. Ils ont montré que le pKa des amines tertiaires est fortement corrélé à la formation des ions bicarbonates (réaction principale du système amine $|\text{C}_k|-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$). Pour les amines primaire ou secondaire, cette corrélation

n'existe pas à cause de la formation des carbamates. Nous décidons donc de modéliser α^*_{rich} en prenant comme paramètre externe pKa^* afin de déterminer le meilleur modèle. Nous représentons Figure 142 la modélisation statistique de la propriété α^*_{rich} obtenue pour les amines $|C_k|$ et $|C_q|$ à 30% massique et 40°C avec le modèle optimal avec 3 réseaux de neurones.

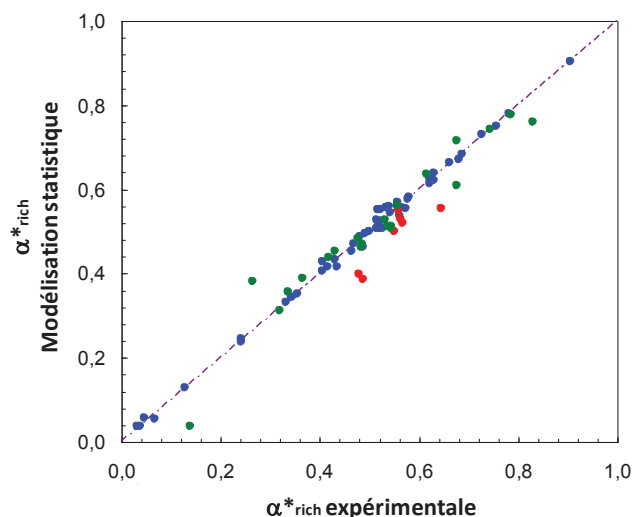


Figure 142: Modalisation statistique du α^*_{rich} des amines $|C_k|$ et $|C_q|$ obtenues à 30% massique et 40°C. Base d'entraînement (●), base de validation (●) et base de prédiction (●).

Concernant la base d'entraînement, nous remarquons que la comparaison entre α^*_{rich} modélisé et celui déterminé expérimentalement est très satisfaisante. Pour la base de validation, la comparaison entre le modèle et l'expérience est satisfaisant sauf pour deux molécules se situant à $\alpha^*_{rich} < 0,4$. Ceci s'explique par le fait que dans cette région un nombre limité de molécules se trouve dans la base d'entraînement.

Tableau 31: Modélisation de α^*_{rich} de la base de prédiction.

Nom	Smiles	CAS	pKa^*	$\alpha^*_{rich} exp.$	$\alpha^*_{rich} modélisation$	Écart absolu
4-amino-1-butanol	NCCCCO	13325-10-5	9,7	0,56	0,55	0,01
3-amino-1-propanol	NCCCO	156-87-6	9,3	0,56	0,53	0,03
2-amino-1-propanol	CC(N)CO	6168-72-5	9,0	0,55	0,50	0,05
2-(ethylamino)ethanol	CCNCCO	110-73-6	9,6	0,64	0,56	0,09
1,2-Diaminopropane	CC(N)CN	78-90-0	8,0	0,49	0,39	0,10
1,5-Diaminopentane	NCCCCCN	462-94-2	9,8	0,57	0,52	0,05
1,3-Diamino-2-propanol	NCC(O)CN	616-29-5	8,3	0,48	0,40	0,08

Pour ce qui est de la prédiction, nous observons que les résultats sont corrects. La base d'entraînement couplée à la base de validation permet de prédire avec une assez bonne précision les molécules de la base de prédiction. Nous observons un écart absolu maximum de 0,10 unités (Tableau 31).

4.3. Conclusions de la modélisation statistique

La modélisation statistique est un bon outil de prédiction des propriétés thermodynamiques. En effet, l'avantage est que nous pouvons obtenir un paramètre thermodynamique en l'absence de données expérimentales. Nous avons effectué des premiers tests pour voir si nous pouvions prédire certaines données que nous avons obtenues dans le cadre de la thèse. Les premiers résultats ont montré une bonne prédiction de α^*_{rich} correspondant au taux de charge pour une pression partielle de CO_2 , $P_{CO_2}=10kPa$. Il serait intéressant de développer la modélisation statistique en étudiant l'influence des différents paramètres (enrichissement de la base de données par exemple) sur la qualité des prédictions des paramètres thermodynamiques (α^*_{rich} , α^*_{lean} et la capacité cyclique...).

CHAPITRE 6 : Conclusions et Perspectives

Dans le cadre du captage du CO₂, le développement du lavage aux amines des gaz acides en post-combustion a démontré tout son intérêt. Les études se sont orientées vers la recherche de structures performantes thermodynamiquement dans le procédé de captage du CO₂. En somme, il est nécessaire de trouver une alternative à la MEA dont l'énergie de régénération est très élevée. Tout d'abord, les travaux se sont orientés vers des solutions de monoamines. Depuis ces dernières années, un intérêt pour les amines possédant plus d'un site azoté au sein de la structure moléculaire est observé. Néanmoins, au vu du nombre conséquent de structures variées d'amine existantes dans le commerce, le recours à une compréhension des propriétés thermodynamiques des systèmes amine-H₂O-CO₂ est nécessaire.

Dans cette thèse, l'objectif était d'établir une relation entre la structure des amines et leurs propriétés thermodynamiques. Afin de mieux comprendre le comportement des monoamines et des multiamines en solution aqueuse pour le captage du CO₂, nous avons étudié les propriétés thermodynamiques de ces systèmes. Nous avons mis en place une expérimentation à haut débit permettant d'acquérir un grand nombre de données de solubilités du CO₂ pour différentes structures et différentes conditions expérimentales (température, concentration).

A partir de ces données de solubilité, nous avons utilisé une approche originale afin de mettre en évidence le comportement des différents types d'amines. Cette approche, établie à partir des travaux de Sartori et Savage, consiste à utiliser la dérivée des isothermes d'absorption $\ln P_{\text{CO}_2}/d\alpha$. Dans le cas des monoamines $|C_1|$, **l'étude de la dérivée des isothermes de l'ensemble des amines étudiées a permis de regrouper toutes les données en une courbe maitresse quelle que soit la structure, la concentration en amine et la température.** La plupart des constantes thermodynamiques sont éliminés et notamment la constante d'acidité K_a ainsi que la concentration et la température. La concentration était une problématique dans le cadre de la thèse et cette nouvelle représentation des données a permis de nous en affranchir. **Dans le cas des monoamines $|C_q|$, la dérivée des isothermes de l'ensemble des amines étudiées a montré un comportement totalement différent : les dérivées présentent un extremum à $\alpha = 0,5$. Cet extremum dépend de la constante de formation des carbamates, de la concentration en amine et de la température. Néanmoins, nous nous sommes affranchis de la constante K_a .**

Une autre problématique a été mise en évidence dans le cadre de la thèse. Afin de pouvoir étudier les monoamines au même titre que les multiamines, il a fallu déterminer une nouvelle représentation du taux de charge (α^*) Cette nouvelle notation permet de distinguer le domaine chimique du domaine physique.

L'utilisation de la nouvelle représentation des isothermes d'absorption $P_{CO_2} = f(\alpha^*)$ et de la dérivée $d \ln P_{CO_2} / d\alpha^*$ a permis de mettre en évidence des comportements singuliers. Avec cette représentation des données, les analyses qualitatives des isothermes d'absorption des divers groupes d'amines nous a permis de déterminer trois grandes familles.

La famille A contient les amines telles que $N = k+q$ dont la dérivée des isothermes d'absorption possède un extremum à $\alpha^* = 0,5$ et pour lesquelles nous considérons une réactivité moyenne des sites azotés réactifs vis-à-vis du CO_2 . Cette réactivité moyenne est attribuée à un site unique S . Il existe également des amines $|C_k C_q|$ ou $|C_k|$ pour lesquelles un site $|C|$ est tel que $pK_a < pK^1_{CO_2}$ (ce site ne participe pas à la réaction avec le CO_2).

La famille B contient les amines composites $|C_k C_q|$, telles que $N \neq k+q$, possédant des sites tertiaires basiques ($pK_a > pK^1_{CO_2}$) et un site $|C|$ moins basique ($pK_a < pK^1_{CO_2}$) qui peut néanmoins former le carbamate. La dérivée des isothermes d'absorption possède un minimum à $\alpha^* = 0,5$.

La famille C contient les amines $|C_q|$ telles que $N \neq k+q$ avec un site $|C|$ moins basique que $pK^1_{CO_2}$. La dérivée des isothermes d'absorption possède un minimum à $\alpha^* = 0,5$.

Afin de déterminer des données quantitatives des isothermes d'absorption, nous avons développé, à l'exception de la famille C (nombre d'amines étudiées trop faible), un modèle thermodynamique général pour représenter les données de solubilité du CO_2 .

Dans le cas de la famille A, nous sommes parti du modèle de Sartori. Ce modèle analytique, très séduisant dans son écriture car il permet de mesurer l'impact des différentes paramètres thermodynamiques (notamment K_a et K_c), souffre néanmoins d'approximations (CO_3^{2-} négligés, système idéal et valide pour les monoamines seulement). Nous avons généralisé ce modèle en introduisant le taux de charge normalisé α^* , un facteur correctif β prenant en compte l'écart à l'idéalité et en considérant le captage du CO_2 par un site unique S . La confrontation du modèle thermodynamique amélioré et les données de solubilité du CO_2 expérimentales a montré une très bonne corrélation pour toutes les amines de la famille A. La constante K_a^* a été déterminée par dosage acido-basique alors que la constante K_c^* a été déterminée comme paramètre de régression. Des études RMN du ^{13}C de quelques amines de cette famille ont été réalisées dans le but d'obtenir des informations complémentaires aux isothermes d'absorption pour les faibles taux de charge mais aussi pour valider la constante K_c^* . La spéciation du modèle et la spéciation obtenue par RMN du ^{13}C ont montré une bonne corrélation et permis de valider K_c^* .

Dans le cas de la famille B, nous sommes partis des mêmes hypothèses que Sartori et Savage à la différence près que nous avons considérée dans l'écriture du modèle de sites pouvant uniquement être protoné et un site pouvant uniquement former des carbamates. La modélisation thermodynamique des données expérimentales a montré une bonne corrélation dans le domaine de taux de charge $[0 ; 1,0]$.

Avec ce modèle nous obtenons les constantes thermodynamiques Ka^{III} et Kc^I . Nous avons également réalisé une étude RMN du ^{13}C de quelques amines appartenant à cette famille. La spéciation du modèle et la spéciation obtenue par RMN du ^{13}C ont également montré une bonne corrélation.

Sur la Figure 143, nous représentons un schéma récapitulatif de l'étude des multiamines pour le captage du CO_2 .

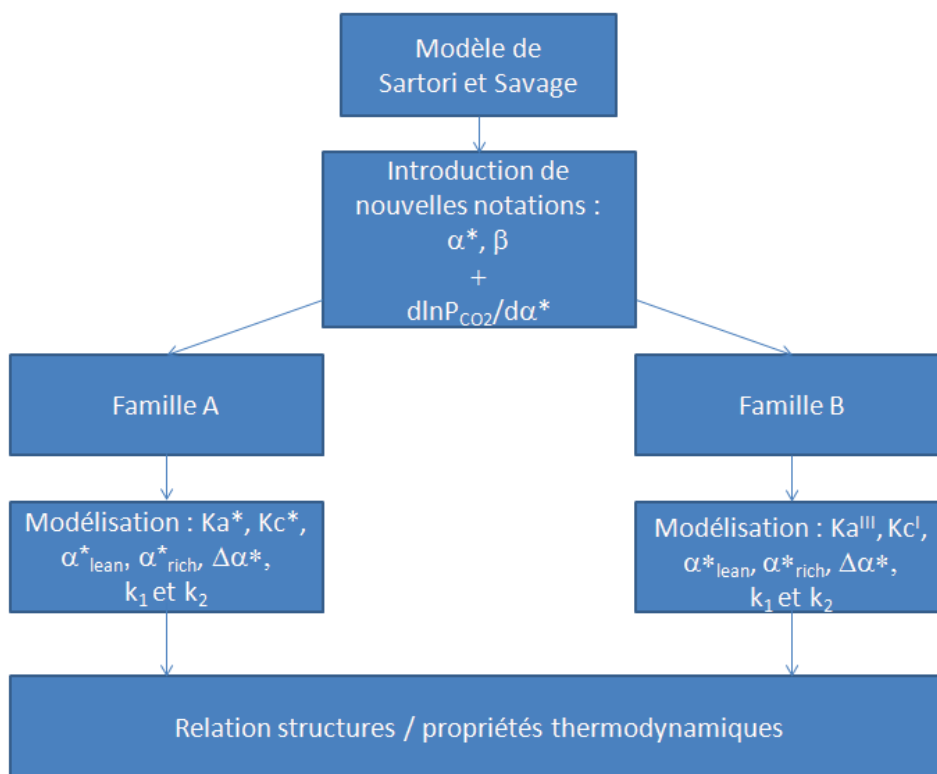


Figure 143: Résumé sur l'étude des isothermes d'absorption du CO_2 des amines

Les modèles thermodynamiques utilisés pour chaque famille de molécule permettent d'extraire les propriétés d'intérêt. Dans notre étude, nous avons effectué une corrélation entre les structures et les propriétés pKa^* , pKc^* , α^*_{rich} , α^*_{lean} et la capacité cyclique $\Delta\alpha^*$ (Figure 143) de la famille A.

Tout d'abord, les résultats obtenus pour les monoamines a permis de confirmer les observations faites dans la littérature. Une amine $|C_1|$ possède une capacité cyclique plus importante que les amines $|C_1|$. Des groupements inductifs donneurs tels que des méthyles ou éthyles permettent une augmentation de la capacité cyclique. Néanmoins, cette observation n'est plus vraie lorsque les groupements du site azoté sont inductifs attracteur. Divers groupements ont été ajoutés au carbone placé en alpha et nous avons montré les $-CH_3$ ou $-CH_2-CH_3$ avait un effet positif sur la capacité d'absorption. L'étude des amines $|C_1|$ a montré que plus une amine est encombrée, plus sa capacité cyclique augmente de manière significative. A partir de la MEA, nous avons observé que lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente entre le site azoté et le groupement alcool, la constante de stabilité des carbamates pKc^* diminue. Nous avons également noté que lorsque le site azoté d'une monoamine $|C_1|$ dont le

carbone placé en alpha est substitué par des groupements méthyle ou éthyle, l'encombrement stérique qui en résulte diminue la constante pK_c^* .

L'étude des multiamines a permis de ressortir des propriétés très intéressantes. Nos travaux ont montré que les multiamines $|C_k|$ ayant un pK_a^* très basique permettent d'obtenir une capacité cyclique élevée. Par exemple, les résultats ont montré que la TMHDA a la capacité cyclique la plus importante des multiamines étudiées. Dans le cas de l'allongement de la chaîne carbonée entre deux sites azotés des diamines $|C_2|$, la capacité cyclique reste identique. Néanmoins, cette augmentation de la longueur de chaîne diminue la constante de stabilité des carbamates. Comme dans le cas des monoamines $|C_1|$, nous avons observé que lorsque nous encombrons les sites azotés des diamines $|C_2|$, nous avons une diminution de la stabilité des carbamates.

De même, nous avons obtenus des premiers résultats par modélisation statistique de la famille A. Il serait intéressant de continuer à développer celle-ci en modélisant α_{lean} et la capacité cyclique.

Dans le cas de la famille B, le nombre de structures étudié étant insuffisant, il ne nous a pas été possible d'établir les relations structures/propriétés. Il serait donc important d'enrichir la base de données.

Une propriété thermodynamique que nous n'avons pas étudiée au cours de la thèse est l'enthalpie de réaction des amines avec le CO_2 . A partir de la modélisation des isothermes d'absorption, nous pouvons accéder à cette grandeur via la loi de Van't Hoff.

BIBLIOGRAPHIE

AL-JUAIED M., ROCHELLE G.T., Thermodynamics and Equilibrium Solubility of Carbon Dioxide in Diglycolamine/Morpholine/Water, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2006, **51**, n°2, pp.708-717.

ALEIXO M. et al. Physical and chemical properties of DMXTM solvents, *Energy Procedia*, 2011, **4**, n°0, pp.148-155.

ARCHANE, A.; GICQUEL, L.; PROVOST, E.; FURST, W. Effect of methanol addition on water-CO₂-diethanolamine system: Influence on CO₂ solubility and on liquid phase speciation. *Chem. Eng. Res. Des.* 2008, **86**, pp. 592–599.

ARCIS H. et al. Modeling of (vapor-liquid) equilibrium and enthalpy of solution of carbon dioxide (CO₂) in aqueous methyldiethanolamine (MDEA) solutions, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2009, **41**, n°6, pp.783-789.

ARCIS H., RODIER L. et COXAM J.Y., Enthalpy of solution of CO₂ in aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2007, **39**, n°6, pp.878-887.

ARONU U.E. et al. Solvent selection for carbon dioxide absorption, *Energy Procedia*, 2009, **1**, n°1, pp.1051-1057.

AUSTGEN D.M., ROCHELLE G.T. et CHEN C.C., Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems. 2. Representation of hydrogen sulfide and carbon dioxide solubility in aqueous MDEA and carbon dioxide solubility in aqueous mixtures of MDEA with MEA or DEA, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1991, **30**, n°3, pp.543-555.

AUSTGEN D.M. et al. Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1989, **28**, n°7, pp.1060-1073.

BAEK J.I., YOON J.H., Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of 2-Amino-2-methyl-1,3-propanediol, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1998, **43**, n°4, pp.635-637.

BAEK J.I., YOON J.H. et EUM H.M., Prediction of equilibrium solubility of Carbon Dioxide in aqueous 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol Solutions, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2000, **17**, n°4, pp.484-487.

BENAMOR A., AROUA M.K., Modeling of CO₂ solubility and carbamate concentration in DEA, MDEA and their mixtures using the DeshmukhΓÇôMather model, *Fluid Phase Equilibria*, 2005, **231**, n°2, pp.150-162.

BISHNOI S., ROCHELLE G.T., Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility, *Chemical Engineering Science*, 2000, **55**, n°22, pp.5531-5543.

BOLLAS G.M., CHEN C.C. et BARTON P.I., Refined electrolyte-NRTL model: Activity coefficient expressions for application to multi-electrolyte systems, *AIChE Journal*, 2008, **54**, n°6, pp.1608-1624.

BONENFANT D., MIMÉAULT M. et 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**, n°14, pp.3179-3184.

BOETTINGER W., MAIWALD M. et HASSE H., Online NMR Spectroscopic Study of Species Distribution in MDEA/H₂O/CO₂ and MDEA/PIP/H₂O/CO₂, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, **47**, n°20, pp.7917-7926.

CAPLOW M., Kinetics of carbamate formation and breakdown, *Journal of the American Chemical Society*, 1968, **90**, n°24, pp.6795-6803.

CHAKMA A., MEISEN A., Improved Kent-Eisenberg model for predicting CO₂ solubilities in aqueous diethanolamine (DEA) solutions, *Gas Separation & Purification*, 1990, **4**, n°1, pp.37-40.

CHAKRABORTY A.K., ASTARITA G. et BISCHOFF K.B., CO₂ absorption in aqueous solutions of hindered amines, *Chemical Engineering Science*, 1986, **41**, n°4, pp.997-1003.

CHEN C.C., EVANS L.B., A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems, *AIChE Journal*, 1986, **32**, n°3, pp.444-454.

CHOI J.H. et al. A study of species formation of aqueous tertiary and hindered amines using quantitative ¹³C NMR spectroscopy, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, **18**, n°1, pp.568-573.

CHOWDHURY F.A. et al. Synthesis and selection of hindered new amine absorbents for CO₂ capture, *Energy Procedia*, 2011, **4**, n°0, pp.201-208.

CIFTJA A.F. et al. Study on carbamate stability in the Amp/CO₂/H₂O system from ¹³C-NMR spectroscopy, *Energy Procedia*, 2011, **4**, n°0, pp.614-620.

CLEGG S.L., PITZER K.S., Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: generalized equations for symmetrical electrolytes, *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, **96**, n°8, pp.3513-3520.

DALLOS A., ALTSACH T. et KOTSIS L., Enthalpies of Absorption and Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Polyamine Solutions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, **65**, n°2, pp.419-423.

DANCKWERTS P.V., The reaction of CO₂ with ethanolamines, *Chemical Engineering Science*, 1979, **34**, n°4, pp.443-446.

DE OLIVEIRA ALEIXO M.A. *Etude de la séparation de phases liquide-liquide entre les amines et les sels d'ammonium appliquée au captage du CO₂*, Université Claude Bernard Lyon 1, 2010.

DESHMUKH R.D., MATHER A.E., A mathematical model for equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous alkanolamine solutions, *Chemical Engineering Science*, 1981, **36**, n°2, pp.355-362.

DIAB F. et al. Quantitative analysis of the liquid phase by FT-IR spectroscopy in the system CO₂/diethanolamine (DEA)/H₂O, *Fluid Phase Equilibria*, 2012, **325**, n°0, pp.90-99.

EDWARDS T.J. et al. Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes, *AIChE Journal*, 1978, **24**, n°6, pp.966-976.

EDWARDS T.J., NEWMAN J. et PRAUSNITZ J.M., Thermodynamics of aqueous solutions containing volatile weak electrolytes, *AIChE Journal*, 1975, **21**, n°2, pp.248-259.

FABRICE LECOMTE P.B.E.L., *Le captage du CO₂, Des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre*, IFP Publications, 2010,

GABRIELSEN J. et al. A Model for Estimating CO₂ Solubility in Aqueous Alkanolamines, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, **44**, n°9, pp.3348-3354.

GOTO K. et al. Development of a low cost CO₂ capture system with a novel absorbent under the COCS project, *Energy Procedia*, 2011, **4**, n°0, pp.253-258.

GOTO K. et al. Evaluation method of novel absorbents for CO₂ capture, *Energy Procedia*, 2009, **1**, n°1, pp.1083-1089.

GOULON A. et al. Predicting activities without computing descriptors: graph machines for QSAR-°, *SAR and QSAR in Environmental Research*, 2007, **18**, n°1-2, pp.141-153.

GUGGENHEIM E.A., L. The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes, *Philosophical Magazine Series 7*, 1935, **19**, n°127, pp.588-643.

HAJI-SULAIMAN M.Z., AROUA M.K. et BENAMOR A., Analysis of Equilibrium Data of CO₂ in Aqueous Solutions of Diethanolamine (DEA), Methyldiethanolamine (MDEA) and Their Mixtures Using the Modified Kent Eisenberg Model, *Chemical Engineering Research and Design*, 1998, **76**, n°8, pp.961-968.

HESSEN E.T., HAUG-WARBERG T. et SVENDSEN H.F., The refined e-NRTL model applied to CO₂/H₂O/alkanolamine systems, *Chemical Engineering Science*, 2010, **65**, n°11, pp.3638-3648.

HOLMES P.E., NAAZ M. et POLING B.E., Ion Concentrations in the CO₂/NH₃/H₂O System from ¹³C NMR Spectroscopy, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, **37**, n°8, pp.3281-3287.

JAKOBSEN J.P. et al. NMR study and quantum mechanical calculations on the 2-[(2-aminoethyl)amino]-ethanol-H₂O-CO₂ system, *Journal of Magnetic Resonance*, 2008, **191**, n°2, pp.304-314.

JAKOBSEN J.P., KRANE J. et SVENDSEN H.F., Liquid-Phase Composition Determination in CO₂/H₂O/Alkanolamine Systems: An NMR Study, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, **44**, n°26, pp.9894-9903.

JOU F.Y., MATHER A.E. et OTTO F.D., The solubility of CO₂ in a 30 mass percent monoethanolamine solution, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1995, **73**, n°1, pp.140-147.

KENT R.L., EISENBERG B., Better Data for Amine Treating, *Hydrocarbon Processing*, 1976, **55**, n°2, pp.87-90.

KHALILI F., HENNI A. et EAST A.L.L., pKa Values of Some Piperazines at (298, 303, 313, and 323) K, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2009, **54**, n°10, pp.2914-2917.

LEE J.I., OTTO F.D. et MATHER A.E., The solubility of H₂S and CO₂ in aqueous monoethanolamine solutions, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1974, **52**, n°6, pp.803-805.

LEPAUMIER H. et al. New Amines for CO₂ Capture. III. Effect of Alkyl Chain Length between Amine Functions on Polyamines Degradation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, **49**, n°10, pp.4553-4560.

LEPAUMIER H., PICQ D. et CARRETTE P.L., New Amines for CO₂ Capture. I. Mechanisms of Amine Degradation in the Presence of CO₂, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009a, **48**, n°20, pp.9061-9067.

LEPAUMIER H., PICQ D. et CARRETTE P.L., New Amines for CO₂ Capture. II. Oxidative Degradation Mechanisms, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009b, **48**, n°20, pp.9068-9075.

LI Y.G., MATHER A.E., Correlation and Prediction of the Solubility of Carbon Dioxide in a Mixed Alkanolamine Solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1994, **33**, n°8, pp.2006-2015.

LITTEL R.J., BOS M. et KNOOP G.J., Dissociation constants of some alkanolamines at 293, 303, 318, and 333 K, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1990, **35**, n°3, pp.276-277.

LIU H.B., ZHANG C.F. et XU G.W., A Study on Equilibrium Solubility for Carbon Dioxide in Methyl-diethanolamine/Piperazine/Water Solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, **38**, n°10, pp.4032-4036.

MA'MUN S. et al. Experimental and Modeling Study of the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous 30 Mass % 2-((2-Aminoethyl)amino)ethanol Solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005a, **45**, n°8, pp.2505-2512.

MA'MUN S. et al. Solubility of Carbon Dioxide in 30 mass % Monoethanolamine and 50 mass % Methyl-diethanolamine Solutions, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2005b, **50**, n°2, pp.630-634.

MAHAJANI V.V., DAPTARDAR S.D., Equilibrium pressure of CO₂ over aqueous alkanolamine solutions: A practical view, *Gas Separation & Purification*, 1994, **8**, n°3, pp.161-166.

MANDAL B.P. et al. Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: modelling of absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions, *Chemical Engineering Science*, 2001, **56**, n°21-22, pp.6217-6224.

MANI F., PERUZZINI M. et STOPPIONI P., CO₂ absorption by aqueous NH₃ solutions: speciation of ammonium carbamate, bicarbonate and carbonate by a ¹³C NMR study, *Green Chemistry*, 2006, **8**, n°11, pp.995-1000.

MERGLER Y. et al. Solvents for CO₂ capture. Structure-activity relationships combined with vapour-liquid-equilibrium measurements, *Energy Procedia*, 2011, **4**, n°0, pp.259-266.

PARK J.Y., YOON S.J. et LEE H., Effect of Steric Hindrance on Carbon Dioxide Absorption into New Amine Solutions: Thermodynamic and Spectroscopic Verification through Solubility and NMR Analysis, *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**, n°8, pp.1670-1675.

PENG D.Y., ROBINSON D.B., A New Two-Constant Equation of State, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1976, **15**, n°1, pp.59-64.

PORCHERON F. et al. High throughput screening of amine thermodynamic properties applied to post-combustion CO₂ capture process evaluation, *Energy Procedia*, 2011a, **4**, n°0, pp.15-22.

PORCHERON F. et al. High Throughput Screening of CO₂ Solubility in Aqueous Monoamine Solutions, *Environmental Science & Technology*, 2011b, **45**, n°6, pp.2486-2492.

PUXTY G. et al. Carbon Dioxide Postcombustion Capture: A Novel Screening Study of the Carbon Dioxide Absorption Performance of 76 Amines, *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**, n°16, pp.6427-6433.

RAYNAL L. et al. The DMX process: An original solution for lowering the cost of post-combustion carbon capture, *Energy Procedia*, 2011, **4**, n°0, pp.779-786.

SARTORI G., SAVAGE D.W., Sterically hindered amines for carbon dioxide removal from gases, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1983, **22**, n°2, pp.239-249.

SEO D.J., HONG W.H., Solubilities of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Diethanolamine and 2-Amino-2-methyl-1-Propanol, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1996, **41**, n°2, pp.258-260.

SHEN K.P., LI M.H., Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine with methyldiethanolamine, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1992, **37**, n°1, pp.96-100.

SINGH P., BRILMAN D.W.F. et GROENEVELD M.J., Evaluation of CO₂ solubility in potential aqueous amine-based solvents at low CO₂ partial pressure, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, **5**, n°1, pp.61-68.

SINGH P., NIEDERER J.P.M. et VERSTEEG G.F., Structure and activity relationships for amine based CO₂ absorbents-I, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2007, **1**, n°1, pp.5-10.

SINGH P., NIEDERER J.P.M. et VERSTEEG G.F., Structure and activity relationships for amine-based CO₂ absorbents-II, *Chemical Engineering Research and Design*, 2009, **87**, n°2, pp.135-144.

SOAVE G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chemical Engineering Science*, 1972, **27**, n°6, pp.1197-1203.

SOUCHON V. et al. In situ determination of species distribution in alkanolamine- H₂O - CO₂ systems by Raman spectroscopy, *Energy Procedia*, 2011, **4**, n°0, pp.554-561.

TONG D. et al. Solubility of carbon dioxide in aqueous solution of monoethanolamine or 2-amino-2-methyl-1-propanol: Experimental measurements and modelling, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012, **6**, n°0, pp.37-47.

TONTIWACHWUTHIKUL P., MEISEN A. et LIM C.J., Solubility of carbon dioxide in 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1991, **36**, n°1, pp.130-133.

VAIDYA P.D., KENIG E.Y., Acceleration of CO₂ Reaction with N,N-Diethylethanolamine in Aqueous Solutions by Piperazine, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, **47**, n°1, pp.34-38.

VERSTEEG G.F., VAN SWAAIJ W.P.M., On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions. Primary and secondary amines, *Chemical Engineering Science*, 1988, **43**, n°3, pp.573-585.

VERSTEEG G.F., VAN SWAALJ W., Solubility and diffusivity of acid gases (carbon dioxide, nitrous oxide) in aqueous alkanolamine solutions, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1988, **33**, n°1, pp.29-34.

XU G.W. et al. Gas/Liquid Equilibrium in a CO₂/MDEA/H₂O System and the Effect of Piperazine on It, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, **37**, n°4, pp.1473-1477.

XU S., OTTO F.D. et MATHER A.E., Dissociation constants of some alkanolamines, *Canadian Journal of Chemistry*, 1993, **71**, n°7, pp.1048-1050.

ZOGHI A.T., FEYZI F. et ZARRINPASHNEH S., Equilibrium solubility of carbon dioxide in a 30wt.% aqueous solution of 2-((2-aminoethyl)amino)ethanol at pressures between atmospheric and 4400kPa: An experimental and modelling study, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2012, **44**, n°1, pp.66-74.

ANNEXES

1. Expérimentation à Haut Débit

Nous présentons d'abord le protocole expérimental avant de valider la démarche en comparant les résultats obtenus avec ceux de la littérature.

1.1. Protocole expérimental

L'équipement d'expérimentation à haut débit utilisée dans ce travail est présenté sur la Figure 144.



Figure 144: Équipement Expérimentation Haut Débit utilisé dans le cadre de ce travail (Porcheron et al (2011b)).

Le dispositif est constitué de 6 réacteurs fonctionnant en parallèle. Chaque réacteur de volume $V_R = 100$ mL est alimenté en gaz via un système de ballasts équipé de deux vannes pneumatiques automatisées. Le corps d'un réacteur est entouré d'un collier chauffant permettant de régler la température ainsi que d'une alimentation en air comprimé permettant le refroidissement. Ce système permet de contrôler la température du réacteur à $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Au départ d'une expérimentation, l'ensemble des réacteurs est tiré sous vide et on considère que le système est étanche si la dérive de pression n'excède pas $\Delta P = 0,3$ mbar/h. Le solvant est alors introduit par le biais d'une seringue dans le réacteur de façon à remplir à peu près la moitié de son volume. Le CO_2 est introduit dans chaque réacteur par le biais de petites injections. Schématiquement, l'ensemble de l'équipement est alimenté par une bouteille de CO_2 et la première vanne entourant un ballast est ouverte de façon à remplir le volume de ce dernier ($V_B = 10$ mL) à la pression de sortie de la

bouteille ($P_B = 5,5$ bars). La première vanne est alors refermée et la seconde s'ouvre, permettant l'injection du gaz dans le réacteur grâce à la différence de pression existant entre les deux sous-systèmes. Le CO_2 est ensuite mis en contact avec le solvant par le biais d'un arbre d'agitation auto-aspirant permettant de minimiser la résistance au transfert de masse.

La pression de CO_2 dans le réacteur est progressivement augmentée grâce à un automate Siemens S7-300 pouvant être programmé de telle manière que chaque réacteur atteigne une suite d'états thermodynamiques ciblés. Un exemple de l'algorithme utilisé est présenté sur la Figure 145.

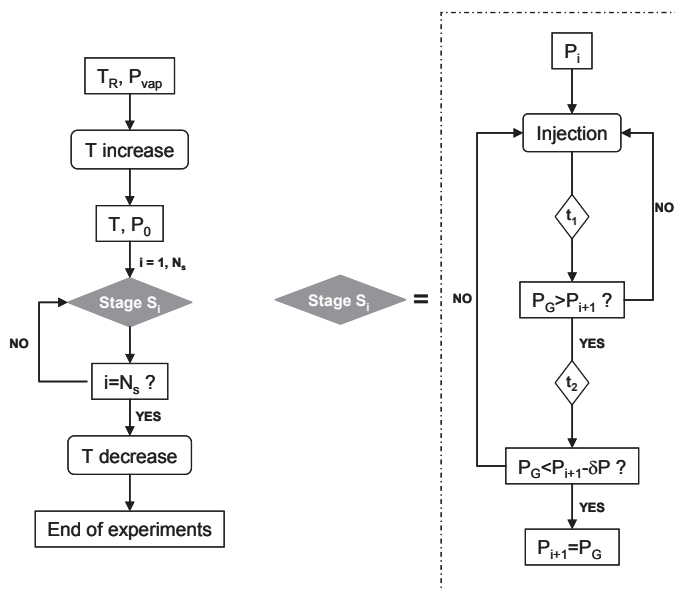


Figure 145 – Algorithme utilisé pour augmenter séquentiellement la pression de CO_2 dans le réacteur.

Le programme démarre après le chargement du solvant dans le réacteur, lorsque le vide est fait. Le réacteur est alors à température ambiante (T_R) et la pression du réacteur correspond à la pression de vapeur (P_{vap}) du solvant à cette température. L'automate procède tout d'abord à la mise en température du réacteur jusqu'à atteindre la température cible (T) à laquelle on souhaite mesurer l'isotherme, induisant une augmentation de la pression de P_{vap} à P_0 . Les injections de CO_2 sont alors effectuées à l'intérieur du réacteur. L'utilisateur définit a priori un nombre N_s de pressions d'équilibre (P_i , $i=1, N_s$) devant être atteintes par le système. A la suite de la première injection, la solution absorbe le CO_2 pendant une durée t_1 définie par l'utilisateur, après quoi la pression transitoire du réacteur P_G est comparée avec la pression cible P_i . Si $P_G < P_i$, le système effectue immédiatement une nouvelle injection; si $P_G > P_i$, la relaxation du système est poursuivie pendant un temps t_2 . Si à l'issue de cette durée la pression du réacteur vérifie $P_G > 0.9P_i$, on considère que le système a atteint la pression d'équilibre ciblée; sinon on procède à une nouvelle injection de CO_2 . L'algorithme effectue un cycle sur la totalité des étapes prédéfinies et à la fin de la dernière étape, le réacteur est refroidi à la température ambiante. Typiquement, une expérimentation programmée pour obtenir 10 points d'équilibre nécessite 3 jours de test.

L'injection automatisée et séquentielle du gaz permet de déterminer la quantité exacte dissoute et ainsi de remonter à l'isotherme d'absorption $P_{CO_2}=f(\alpha)$. Chacun des réacteurs peut fonctionner dans une gamme de températures comprises entre 0 et 120°C et dans une gamme de pressions comprises entre 0 et 10 bars.

1.2. Validation

Dans un premier temps, afin de valider l'équipement EHD, des mesures de solubilité du CO_2 sont effectuées sur des solutions aqueuses de MDEA 23,8 % massique, DEA 21,0 % massique et MEA 15,3 % massique. Ces trois alcanolamines ont été très largement étudiées dans la littérature comme molécules étalons pour le traitement du gaz naturel et le captage du CO_2 . Les isothermes d'absorption de ces amines sont mesurés à $T=40^\circ C$ et la même séquence de paliers de pression est utilisée pour chaque réacteur, à savoir 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 25,0; 50,0; 100,0; 200,0; 300,0 kPa. Les résultats sont reportés sur la Figure 146, et comparés aux données de la littérature de Shen *et* Li (1992) pour la MEA, et de Benamor *et* Aroua (2005) pour la DEA et MDEA.

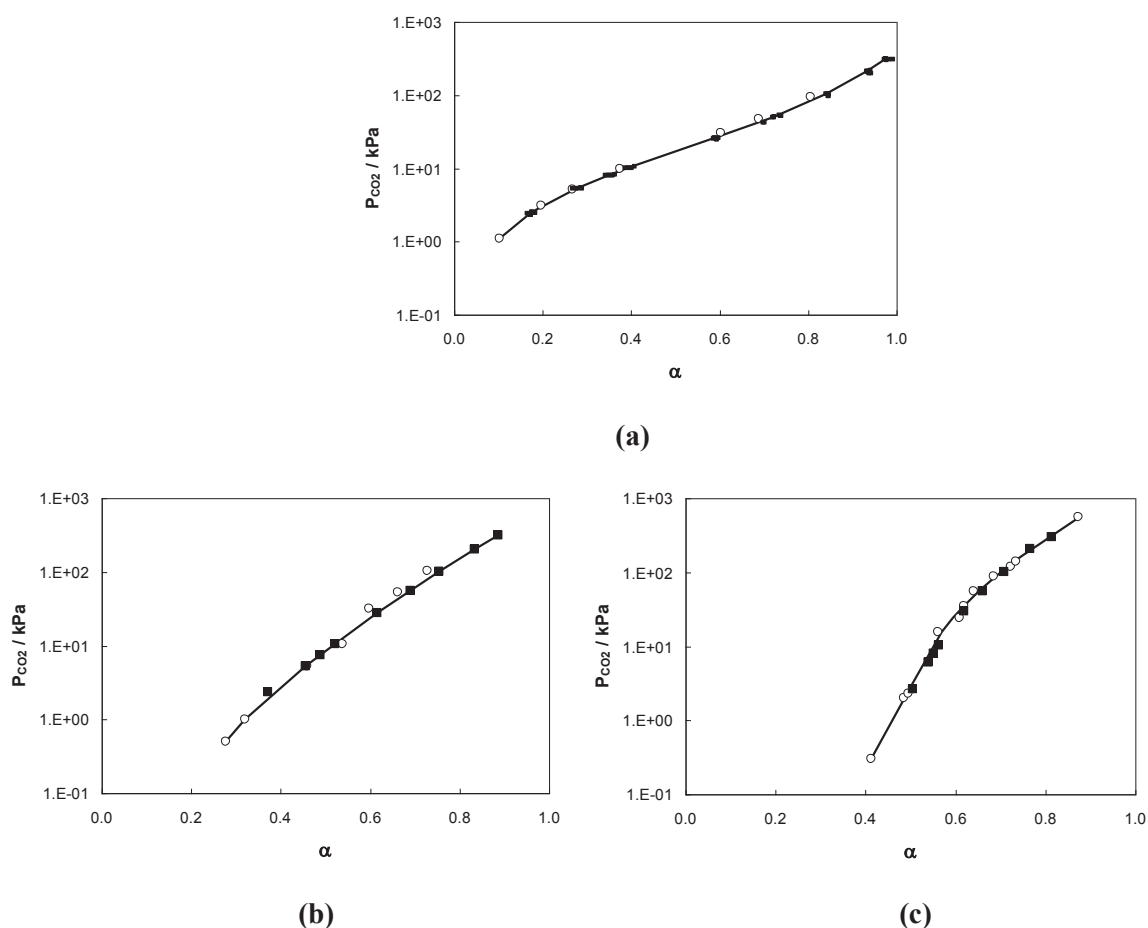


Figure 146 – Mesures d'équilibres de la solubilité du CO_2 dans une solution de MDEA 23,5 % massique (a), DEA 21,0 % massique (b) et MEA 15,3 % massique (c) à $T=40^\circ C$. (■) EHD, (○) littérature.

On obtient un excellent accord entre les mesures obtenues par EHD et les données de la littérature pour les 3 systèmes étudiées. L'écart relatif ne dépasse pas les 10% sur l'ensemble des valeurs obtenues. L'équipement EHD est donc validé sur un ensemble d'amines présentant des réactivités variables.

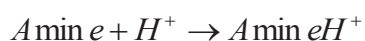
2. Dosage acido-basique

Nous décrivons d'abord le protocole expérimental d'un dosage acido-basique puis nous validons la procédure avec des données de la littérature.

2.1. Protocole expérimental

Nous avons réalisé les dosages acido-basiques des différentes amines au moyen de l'appareil 'titrando' de la société Metrohm (référence 751 GPD) étalonné au préalable à l'aide de solutions tampon Fluka (pH = 4,00 – 7,00 – 10,00) dont la valeur de pH aux températures d'essais sont connues. La solution aqueuse d'amine (1% massique) est placée dans une cellule thermostatée équipée d'une électrode de mesure du pH. La solution de HCl 0,1M est ajoutée lentement afin de limiter les variations de la température. Les dosages ont été réalisés entre 20°C et 60°C (limite haute de l'électrode). Le pKa est donné par le pH à la demi-équivalence.

Dans le cas des monoamines (ex : MEA, MDEA, TEA), lors du dosage par un acide fort comme l'acide chlorhydrique, nous obtenons un seul saut de pH correspondant à la protonation de la fonction azotée (Figure 147) :



Réaction 28

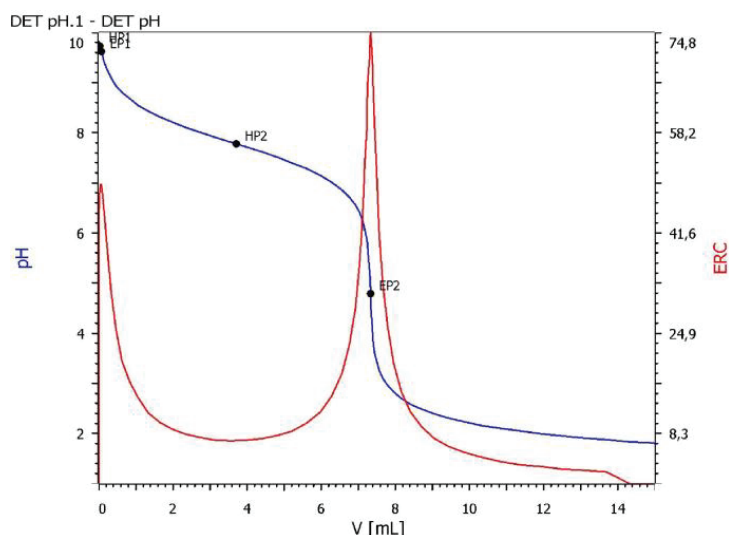


Figure 147 : Profil de dosage d'une monoamine neutralisée par HCl 0,1M. Variation du pH en fonction du volume d'HCl ajouté (—) et sa dérivée $d(\text{pH}) = f(V_{\text{ajoutée}})$ (—).

L'intérêt de la courbe rouge $d(\text{pH})=f(V_{\text{ajoutée}})$ (Figure 147) est qu'elle permet d'identifier le volume équivalent à partir du point d'inflexion de la courbe bleue qui correspond au maximum de la dérivée.

HP1 correspond au dosage des ions hydroxydes. EP2 et HP2 correspondent respectivement au point équivalent et à la demi-équivalence. Le pH correspondant à HP2 donne la valeur du pKa.

Le cas des multiamines est plus complexe que celui des monoamines. Nous illustrons ce point avec les diamines mais cette étude est extrapolable pour les triamines.

Dans le cas des diamines, les molécules présentent deux fonctions amine. Si leur pKa respectifs sont suffisamment différents ($\Delta\text{pKa} \geq 1$), lors d'un dosage par un acide fort nous obtenons deux sauts de pH (Figure 148 (a)) correspondant aux protonations successives des deux fonctions azotées:



Si les pKa des deux fonctions amine sont proches ($\Delta\text{pKa} \leq 1$), on observe un seul point équivalent correspondant à la neutralisation simultanée de ces deux fonctions (Figure 148 (b)).

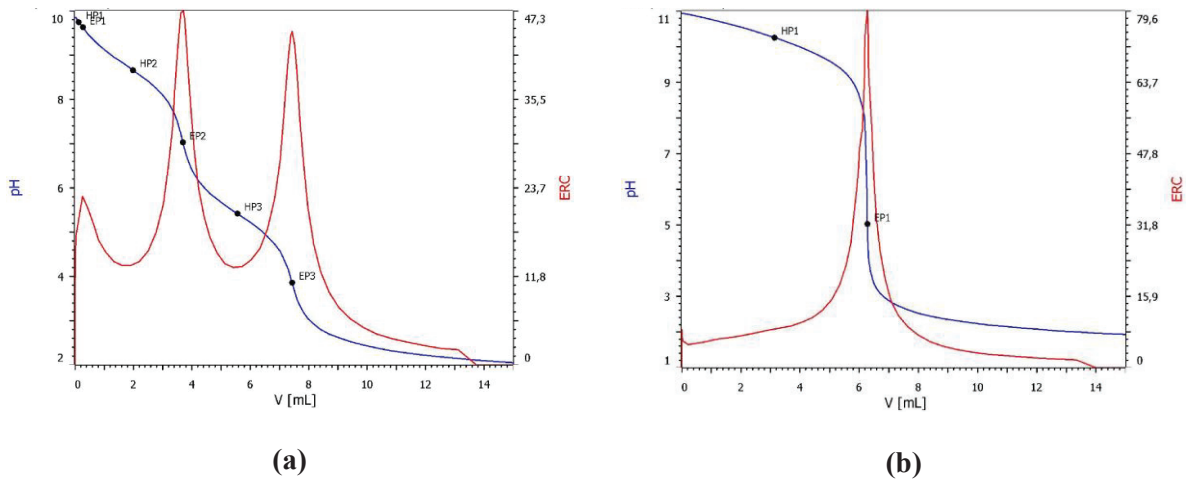


Figure 148 : Profil de dosage d'une diamine neutralisée par HCl 0,1M. Variation du pH en fonction du volume d'HCl ajoutée (—) et sa dérivée $d(\text{pH}) = f(V_{\text{ajoutée}})$ (—). Cas d'une diamine ayant deux fonctions telles que $\Delta\text{p}K_a \geq 1$ (a) et cas d'une diamine ayant deux fonctions azotées de basicité équivalentes (b). Dans le cas de la figure (a), le volume équivalent EP1 correspond au dosage des ions hydroxydes.

Dans le cas du dosage Figure 148 (a), nous avons $V(\text{EP}2)=V(\text{EP}3)$ et nous vérifions que $V(\text{EP}2) + V(\text{EP}3) = \frac{2.n_{\text{Amine}}}{[\text{HCl}]}$. Dans le cas du dosage de la Figure 148 (b), nous vérifions que

$$V(\text{EP}1) = \frac{2.n_{\text{Amine}}}{[\text{HCl}]} \text{ (les deux fonctions azotées de la diamine sont protonées).}$$

$V(\text{EP}i)$ = volume d'acide versé en (L)

n = nombre de moles d'amine (mol)

$[\text{HCl}]$ = concentration en (mol/L)

2.2. Validation

Nous avons validé notre équipement en comparant les résultats obtenus par dosage acido-basique pour d'amines et du CO_2 dissout dans l'eau avec ceux de la littérature.

2.2.1. Dosage des amines

Pour valider les dosages réalisés à différentes températures, une comparaison des résultats obtenus sur la N-Méthyl-diéthanolamine et la pipérazine avec les données de la littérature est effectuée. Les

résultats obtenus sur la MDEA sont comparés aux travaux de Littel *et al* (1990) et ceux obtenus sur la pipérazine sont comparés aux travaux de Khalili *et al* (2009). Les Tableau 32 et Tableau 33 répertorient nos résultats expérimentaux et ceux de la bibliographie ainsi que l'écart relatif entre ces résultats avec:

$$\frac{\Delta pKa}{pKa} (\%) = \frac{pKa_{\text{exp.}} - pKa_{\text{litt.}}}{pKa_{\text{exp.}}} \cdot 100 \quad \text{Relation 99}$$

Tableau 32: pKa de la N-Méthyl-diéthanolamine à différentes températures

<i>T°C</i>	<i>pKa expérimental</i>	<i>pKa littérature</i>	<i>ΔpKa/pKa (%)</i>
20 ± 1	-	8,76	-
30 ± 1	8,53 ± 0,02	8,49	0,47
40 ± 1	8,26 ± 0,02	-	-
45 ± 1	8,22 ± 0,02	8,28	- 0,73
50 ± 1	8,06 ± 0,02	-	-
60 ± 1	8,04 ± 0,02	7,99	0,62

Tableau 33: pKa des deux fonctions amine de la pipérazine à différentes températures

<i>T°C</i>	<i>pKa₁ expérimental</i>	<i>pKa₁ littérature</i>	<i>ΔpKa/pKa (%)</i>	<i>pKa₂ expérimental</i>	<i>pKa₂ littérature</i>	<i>ΔpKa/pKa (%)</i>
25 ± 1	9,67 ± 0,02	9,73	- 0,62	5,62 ± 0,02	5,35	4,80
30 ± 1	9,50 ± 0,02	9,66	- 1,68	5,49 ± 0,02	5,27	4,01
40 ± 1	9,21 ± 0,02	9,39	- 1,95	5,32 ± 0,02	5,02	5,64
50 ± 1	9,03 ± 0,02	9,17	- 1,55	5,15 ± 0,02	4,93	4,27

Nos résultats expérimentaux sont cohérents avec ceux de la littérature. L'écart relatif des pKa est compris entre 0,47% et 5,64%.

2.2.2. Dosage du CO₂

La détermination des pKa du CO₂ dans l'eau a été réalisée par neutralisation du Na₂CO₃ dissout. Nos résultats expérimentaux sont comparés aux données d'Edwards *et al* (1978) déduites des relations suivantes:

$$Ka(HCO_3^- / CO_3^{2-}) = \exp\left(-\frac{12092,1}{T + 273,15} - 36,7816 \cdot \ln(T + 273,15) + 235,482\right) \quad \begin{array}{l} \text{Relation} \\ 100 \end{array}$$

$$Ka(CO_2(aq) / HCO_3^-) = \exp\left(-\frac{12431,7}{T + 273,15} - 35,4819 \cdot \ln(T + 273,15) + 220,067\right) \quad \begin{array}{l} \text{Relation} \\ 101 \end{array}$$

Tableau 34: Valeurs des pKa du CO₂ à différentes températures

	Ce travail	Edwards et al.		Ce travail	Edwards et al.	
<i>T</i> (°C)	<i>pKa</i> (HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻)	<i>pKa</i> (HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻)	$\Delta pKa/pKa$ (%)	<i>pKa</i> (CO ₂ (aq)/HCO ₃ ⁻)	<i>pKa</i> (CO ₂ (aq)/HCO ₃ ⁻)	$\Delta pKa/pKa$ (%)
30 ± 1	10,01 ± 0,02	10,33	-3,20	6,58 ± 0,02	6,33	3,80
40 ± 1	9,81 ± 0,02	10,22	-4,18	6,48 ± 0,02	6,30	2,78
60 ± 1	9,79 ± 0,02	10,14	-3,58	6,36 ± 0,02	6,28	1,26

Nous observons pour le pKa (HCO₃⁻/CO₃²⁻), un écart constant de 0,3 unités dans le domaine de température considéré. En ce qui concerne le pKa (CO₂(aq)/HCO₃⁻), nos résultats sont voisins de ceux publiés par Edwards *et al* (1978) l'écart maximum observé étant de 3,80%.

L'ensemble de ces résultats obtenus par dosage permet de valider le dispositif expérimental mis en place et utilisé pour cette thèse.

3. Spéciation par RMN ¹³C

Dans cette section, nous nous intéressons uniquement aux amines formant des carbamates pour lesquelles les mesures RMN du ¹³C sont pertinentes. Nous décrivons successivement le dispositif utilisé pour préparer les solutions aqueuses d'amine chargées en ¹³CO₂, le mode de détermination du taux de charge, la méthodologie d'analyse RMN puis sa validation.

3.1. Protocole expérimental

Les solutions aqueuses d'amines à une concentration connue (30% massique) sont préparées par pesée au moyen d'une balance analytique. Ensuite, une partie de la solution est conservée (solution non chargée) et une autre partie est mise en contact avec du $^{13}\text{CO}_2$ marqué. Cette dernière est placée dans un flacon en verre comportant un agitateur connecté au dispositif représenté Figure 149 qui permet l'injection du $^{13}\text{CO}_2$. Des ajouts successifs de $^{13}\text{CO}_2$ sont effectués jusqu'à atteindre la pression d'équilibre maximale permise par le dispositif, soit 3 bars.

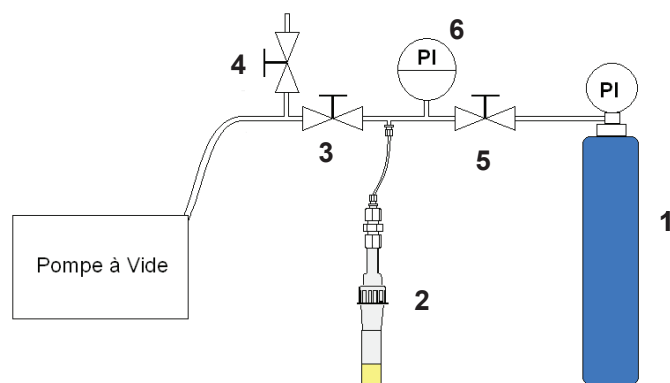


Figure 149 : Schéma représentant le dispositif de chargement d'une solution d'amine par du $^{13}\text{CO}_2$: bouteille de $^{13}\text{CO}_2$ à 99,9% (1), flacon contenant la solution aqueuse d'amine à charger (2), vanne permettant la mise sous vide du flacon contenant la solution aqueuse d'amine (3), vanne permettant la mise sous pression atmosphérique du système (4), vanne permettant l'ajout de $^{13}\text{CO}_2$ dans la solution aqueuse d'amine (5), afficheur de la pression régnant dans le système (6) (De Oliveira Aleixo (2010)).

Tout d'abord, les vannes 4 et 5 sont fermées et le vide est effectué au sein du dispositif. Puis, la vanne 3 est fermée à son tour pour isoler le flacon contenant la solution aqueuse d'amine (2). Des ajouts successifs sont réalisés par l'intermédiaire de la vanne 5. La pression est mesurée au moyen d'un capteur de pression (6). La solution est considérée à l'équilibre lorsque la pression maximale atteinte n'évolue plus au cours du temps.

Le problème à la fin de l'expérimentation est que nous ne connaissons pas le taux de charge de la solution chargée en $^{13}\text{CO}_2$. Ainsi, les solutions chargées obtenues sont ensuite analysées par la procédure décrite dans le paragraphe suivant (paragraphe 3.2) afin de déterminer la concentration en amine et le taux de charge de la solution.

Des solutions de taux de charges variables sont ensuite préparées par dilution de la solution chargée au moyen de la solution d'amine non chargée. Enfin, les spectres RMN ^{13}C sont mesurés et exploités

selon la procédure décrite dans le paragraphe 3.3.

3.2. Détermination du taux de charge des solutions

Dans un premier temps, nous réalisons un dosage acido-basique de la solution chargée pour déterminer la concentration en amine. Dans un deuxième temps, nous déterminons le taux de charge de la solution aqueuse d'amine chargée.

3.2.1. Concentration finale en amine d'une solution chargée en CO₂

La réaction de captage du CO₂ par une solution aqueuse d'amine I ou II donne en solution : l'amine protonée, l'amine libre, les carbamates, les bicarbonates et les carbonates. Nous montrons sur la Figure 150, le dosage obtenu pour la monoéthanolamine chargée en CO₂ par HCl.

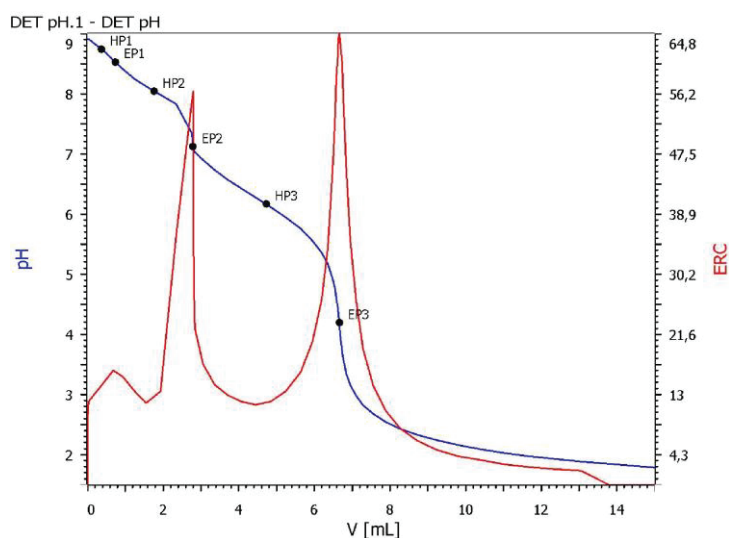
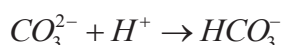


Figure 150: Profil de dosage d'une solution de monoéthanolamine chargée en ¹³CO₂ neutralisée par HCl 0,1M. Variation du pH en fonction du volume d'HCl ajoutée (—) et sa dérivée $d(pH) = f(V_{ajoutée})$ (—).

La Figure 150 montre la présence de trois sauts de pH. Le pKa du couple HCO₃⁻/CO₃²⁻ a un pKa de 10,33 à 25°C. Le pKa du couple CO₂(aq)/HCO₃⁻ a quant à lui un pKa de 6,5 à 25°C. La monoéthanolamine a une constante pKa de 9,5 à 25°C.

Ainsi, le premier point équivalent EP1 correspond à la neutralisation des ions CO₃²⁻ :



Réaction 31

Le deuxième point équivalent EP2 correspond à la protonation de l'amine libre :



Le troisième point équivalent EP3 correspond à la neutralisation des ions HCO_3^- provenant de la réaction entre l'amine et le CO_2 mais également des ions HCO_3^- provenant de la neutralisation des ions CO_3^{2-} (Réaction 31):



Les ions HCO_3^- proviennent également de l'hydrolyse des carbamates ($MEACOO^-$) :



La concentration totale en amine (forme neutre et chargée) pour une solution d'amine I/II chargée en CO_2 est donnée par la relation:

$$[A\%]_{\text{éch}} = \frac{n_{H^+} \cdot Mw}{i \cdot m_{\text{pesée}}} \cdot 100 \quad \text{Relation 102}$$

- $[A\%]_{\text{éch}}$: pourcentage massique en amine dans la solution chargée
- n_{H^+} : nombre de moles d'acide fort ajouté au dernier point équivalent EP3 (mol)
- Mw : masse molaire de l'amine (g/mol)
- $m_{\text{pesée}}$: masse de solution dosée (g)
- i : nombre de fonctions amine basiques présentes au sein de la molécule

Il est à noter que la concentration en amine de la solution chargée, que nous notons $[A\%]_{\text{éch}}$, est différente de la concentration initiale en amine, que nous notons $[A\%]_0$, car la solution initiale d'amine a été diluée par le CO_2 dissout.

3.2.2. Détermination par volumétrie du CO_2 absorbé

Le dosage volumétrique consiste à ajouter dans un système fermé un acide fort en excès dans un échantillon à analyser (Figure 151). L'acide fort réagit avec l'amine et déplace l'équilibre vers la libération du CO_2 qui est un acide plus faible que l'acide fort utilisé. Le CO_2 libéré déplace le liquide contenu dans la burette graduée. La quantité de CO_2 est déterminée à partir du volume déplacé dans la burette graduée auquel on retranche le volume d'acide fort ajouté.

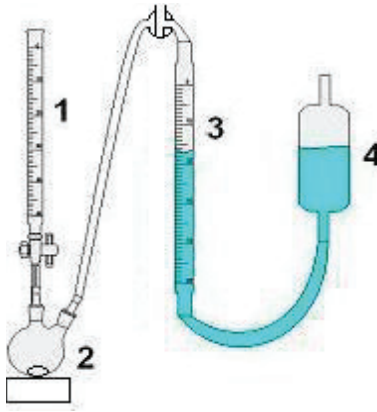


Figure 151 : Schéma représentant le dispositif utilisé pour le dosage volumétrique: burette graduée contenant la solution acide (1), ballon contenant la solution à analyser (2), burette graduée permettant de déterminer le volume de solution déplacée (3) et le réservoir (4) contenant une solution de $pH \approx 1,0$.

A partir de la loi des gaz parfaits ($P \approx 1 \text{ atm}$, $T = 20^\circ \text{C}$), nous pouvons déterminer le nombre de mole de CO_2 absorbé par l'échantillon :

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{atm}} \cdot (V_{\text{déplacée}} - V_{\text{HCl ajouté}})}{R \cdot T} \quad \text{Relation 103}$$

- n_{CO_2} : nombre de moles de CO_2 déterminé par dosage volumétrique (mol)
- P_{atm} : pression atmosphérique (Pa)
- $V_{\text{déplacée}}$: volume déplacé dans la burette (m^3)
- $V_{\text{HCl ajouté}}$: volume d'acide ajouté à la solution chargée (m^3)
- R : constante des gaz parfait ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- T : température de l'expérience (K)

Le nombre de mole d'amine dans la solution chargée en $^{13}\text{CO}_2$ est déterminé par la relation :

$$n_{\text{Amine éch}} = \frac{[A\%]_{\text{éch}} \cdot m_{\text{pesée}}}{100 \cdot M_w} \quad \text{Relation 104}$$

- $[A\%]_{\text{éch}}$: pourcentage massique en amine dans la solution chargée (déterminé dans la section 3.2.1)
- $m_{\text{pesée}}$: masse de solution dosée (g)
- M_w : masse molaire de l'amine (g/mol)

Nous pouvons donc déterminer le taux de charge final obtenu de la solution aqueuse d'amine chargée avec les Relation 103 et Relation 104 :

$$\alpha_{\max} = \frac{n_{CO_2}}{n_{A_{\min e} \text{ éch}}} \quad \text{Relation 105}$$

Connaissance le taux de charge de la solution chargée en $^{13}CO_2$, nous allons dans la section suivante détailler les calculs pour obtenir des solutions à différents taux de charge.

3.3. Préparation des échantillons pour la RMN du ^{13}C

A partir de l'échantillon final chargé en CO_2 , des dilutions successives avec une solution d'amine non chargée sont effectuées pour obtenir des taux de charge intermédiaires. Les solutions ainsi obtenues sont ensuite analysées par RMN.

Il est donc nécessaire de calculer la masse de solution d'amine vierge à ajouter à un échantillon de solution d'amine chargée afin d'obtenir la teneur de taux de charge désiré α_d . Pour un taux de charge désiré, la masse de CO_2 finale m_{CO_2} que l'on souhaite avoir dans la solution diluée est définie par la relation suivante :

$$m_{CO_2} = n_{CO_2} \cdot M_{CO_2} = \alpha_d \cdot n_{A_{\min e}} \cdot M_{CO_2} = \frac{m_{\text{total}} \cdot [A\%]_d \cdot \alpha_d \cdot M_{CO_2}}{Mw \cdot 100} \quad \text{Relation 106}$$

- m_{total} : masse totale de la solution d'amine chargée+amine vierge (fixée a priori, par exemple 1 gramme) (g)
- n_{CO_2} : nombres de moles de CO_2
- $[A\%]_d$: concentration massique d'amine chargée pour le taux de charge α_d
- α_d : taux de charge de la solution désirée
- M_{CO_2} : masse molaire du CO_2 (g/mol)
- Mw : masse molaire de l'amine (g/mol)

La concentration en amine initiale pour une solution d'amine I/II non chargée en CO_2 est donnée par la relation :

$$[A\%]_0 = \frac{n_{H^+} \cdot Mw}{i \cdot m_{\text{pesée}}} \cdot 100 \quad \text{Réaction 35}$$

- $[A\%]_0$: pourcentage massique en amine vierge

- n_{H^+} : nombre de moles d'acide fort ajouté au dernier point équivalent (mol)
- M_w : masse molaire de l'amine (g/mol)
- $m_{pesée}$: masse de solution dosée (g)
- i : nombre de fonctions amine basiques présentes au sein de la molécule

Pour un taux de charge α_d , la concentration massique de l'amine $[A]_d$ dans l'échantillon chargé est différente de la concentration initiale $[A]_0$ par suite de la présence de CO_2 . Il faut donc déterminer la concentration en amine pour chaque solution. Nous introduisons donc le facteur de dilution f qui tient compte de la dilution de la solution chargée par rapport à la solution vierge :

$$f = \frac{[A\%]_0}{[A\%]_d} \quad \text{Relation 107}$$

Avec

$$f = \frac{1}{1 - \alpha_d \cdot \frac{[A\%]_0}{100} \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_w}} \quad \text{Relation 108}$$

- $[A\%]_0$: concentration en amine vierge (% massique)

En intégrant le facteur de dilution dans la Relation 106, nous obtenons la relation suivante :

$$m_{CO_2} = \frac{m_{total} \cdot [A\%]_0 \cdot \alpha_d \cdot M_{CO_2}}{M_w \cdot 100 \cdot f} \quad \text{Relation 109}$$

Nous venons de déterminer la masse de CO_2 finale que l'on souhaite obtenir en solution pour le taux de charge désiré. A partir de ce résultat, nous déterminons la masse de solution d'amine chargée en $^{13}CO_2$ que l'on doit peser pour obtenir la masse de CO_2 dans l'échantillon dilué ayant le taux de charge souhaité α_d .

La masse de solution d'amine chargée en CO_2 , $m_{éch\ 13C}$ à prélever pour obtenir le taux de charge α_d est donnée par :

$$m_{éch\ 13C} = \frac{m_{CO_2} \cdot M_w \cdot 100}{[A\%]_{éch} \cdot \alpha_{max} \cdot M_{CO_2}} \quad \text{Relation 110}$$

- m_{CO_2} : masse de CO_2 désirée dans l'échantillon (g)
- M_w : masse molaire de l'amine étudiée (g/mol)
- M_{CO_2} : masse molaire du CO_2 (g/mol)

- α_{\max} : taux de charge maximal après chargement de la solution (déterminé à la section 3.2.2)
- $[A\%]_{\text{éch}}$: concentration d'amine obtenue au taux de charge maximum : % massique (déterminée à la section 3.2.1)

La masse de solution d'amine vierge (m_{vierge}) à ajouter à $m_{\text{éch }^{13}\text{C}}$ est donnée par la relation :

$$m_{\text{vierge}} = m_{\text{total}} - m_{\text{éch }^{13}\text{C}} \quad \text{Relation 111}$$

Lors du mélange de la solution chargée et de la solution vierge, nous laissons la solution finale atteindre l'équilibre thermodynamique avant d'effectuer une mesure RMN (une nuit à température ambiante).

3.4. Exploitation des données RMN

Dans cette section nous donnons un exemple de spectre RMN du ^{13}C obtenu puis nous décrivons la méthode de quantification des différentes espèces en solution ainsi que la validation de la procédure dans le cas de la MEA.

3.4.1. Acquisition des spectres RMN

Les études ont été réalisées au moyen d'un spectromètre RMN 300 MHz (Bruker). La référence interne utilisée est du TSP-D4 (triméthyl-silyl-3-propionic acid D4 – 98% atom D) et son déplacement chimique en RMN du ^{13}C est -2,35ppm. La durée d'acquisition d'un spectre (64 scans) est d'environ 11 heures pour une solution d'amine à 30% massique chargée en CO_2 .

Dans le cas des amines primaires et secondaires, la spéciation consiste, grâce à l'exploitation du spectre RMN ^{13}C , à déterminer la concentration à l'équilibre d'absorption des espèces $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ et des carbamates pour un taux de charge donné. Nous représentons sur la Figure 152 un exemple de spectre RMN du ^{13}C de la solution aqueuse de MEA 30% massique à 30°C pour un taux de charge $\alpha=0,4$ obtenu dans le cadre de ce travail.

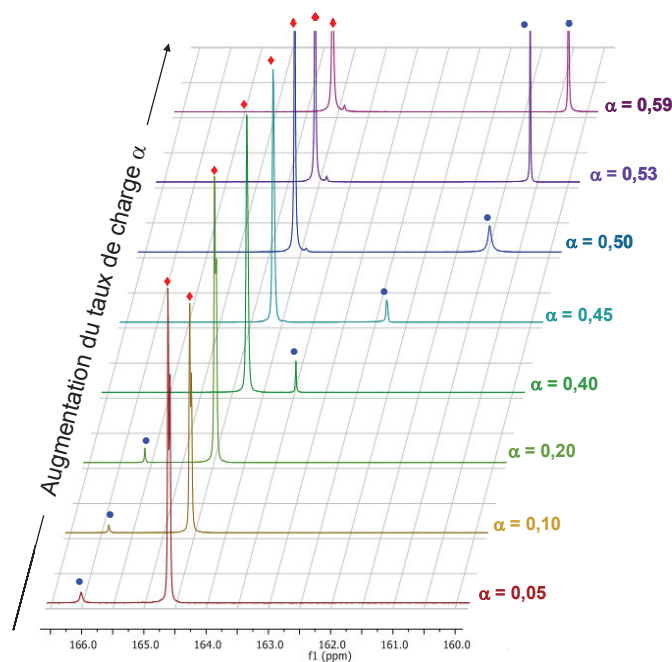


Figure 153: Représentation de l'évolution des espèces carbamates $MEACOO^-$ (♦) et HCO_3^-/CO_3^{2-} (●) en fonction du taux de charge de la MEA 30% massique à 30°C obtenue par RMN du ^{13}C .

La représentation de l'évolution des espèces carbamates en fonction du taux de charge montre que le déplacement chimique du pic correspondant ne varie pas ou très faiblement avec le taux de charge. Pour les ions HCO_3^-/CO_3^{2-} , le déplacement chimique du pic représentatif de ces espèces évolue en fonction du taux de charge. Pour ce pic, nous passons d'un déplacement chimique de 166 ppm à 160,25 ppm. Cette évolution s'explique par le fait que le pic correspond à une espèce moyenne du rapport HCO_3^-/CO_3^{2-} car l'échange du proton entre les bicarbonates et les carbonates est plus rapide que le temps de relaxation du ^{13}C . Aux faibles taux de charge, les carbonates existent de manière prépondérante par rapport aux hydrogénocarbonates. La concentration de ces derniers devient de plus en plus importante quand le taux de charge augmente. Cette évolution est conforme à celle décrite par Jakobsen *et al* (2005) relative à la MEA 30% massique à 20°C.

3.4.3. Quantification des espèces HCO_3^- et CO_3^{2-} : courbe de calibration

Comme les espèces HCO_3^- et CO_3^{2-} sont indiscernables en RMN du ^{13}C , en effet, seule une espèce moyenne est détectée. La proportion des deux espèces varie avec le taux de charge. Ainsi une droite de calibration est nécessaire afin de déterminer les proportions de HCO_3^- et CO_3^{2-} . Par exemple, Jakobsen *et al* (2005) ont décrit un protocole permettant de déterminer la concentration des espèces HCO_3^- et CO_3^{2-} . Cependant, une dépendance du déplacement chimique des espèces HCO_3^-/CO_3^{2-} en fonction du

type d'amine est observée. Ainsi, un nouveau protocole est mis en place dans le cadre de notre étude pour déterminer la droite de calibration en fonction du déplacement chimique.

Pour déterminer le déplacement chimique des ions CO_3^{2-} , nous préparons un mélange de $\text{Na}_2^{13}\text{CO}_3$ dans une solution aqueuse à 30% massique en amine. Les ions CO_3^{2-} ne réagissent pas avec l'amine et par conséquent nous obtenons sur le spectre RMN le déplacement chimique des carbonates dans l'amine. Nous avons donc le déplacement déterminé en RMN du ^{13}C correspondant au point à $\alpha = 0$.

Concernant les ions HCO_3^- , l'ajout de NaHCO_3 à une solution d'amine n'est pas envisageable. Une réaction aura lieu entre les ions HCO_3^- et l'amine pour former des ions CO_3^{2-} . Ceci rendra la quantification des espèces HCO_3^- et CO_3^{2-} complexe. Nous considérons que pour des solutions très chargées, la concentration en CO_3^{2-} est très faible (donc négligeable) devant les ions HCO_3^- . Le pic obtenu pour le taux de charge maximum ($P_{\text{CO}_2}=3\text{bars}$) atteint par l'expérience est par conséquent attribué uniquement aux ions HCO_3^- . Ainsi nous obtenons deux points de la droite de calibration permettant de quantifier les espèces HCO_3^- et CO_3^{2-} qui sont indiscernables sur les spectres RMN (Figure 154).

3.4.4. Quantification (ACOO^-) + ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$)

Sur les spectres RMN du ^{13}C quantitatif, l'aire de chaque pic est proportionnelle à la quantité de l'espèce correspondante pour un taux de charge donné. A partir des aires des pics des carbamates et des carbonates, nous pouvons en déduire la fraction molaire de chacune des espèces:

- Fraction molaire des carbamates notés ACOO^- :

$$x_{\text{ACOO}^-} = \frac{A_{\text{ACOO}^-}}{A_{\text{ACOO}^-} + A_{\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}}} \quad \text{Relation 112}$$

- Fraction molaire des espèces $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$:

$$x_{\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}} = \frac{A_{\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}}}{A_{\text{ACOO}^-} + A_{\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}}} \quad \text{Relation 113}$$

Tableau 35: Fraction molaire des espèces MEACOO^- et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ en fonction du taux de charge à 30% massique et 30°C obtenue par RMN du ^{13}C dans ce travail.

α	Aire (MEACOO^-)	Aire ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$)	x (MEACOO^-)	x ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$)
0,04	1,00	0,06	0,95	0,05
0,10	1,00	0,02	0,98	0,02
0,20	1,00	0,03	0,97	0,03
0,40	1,00	0,06	0,95	0,05
0,45	1,00	0,10	0,91	0,09
0,49	1,00	0,23	0,81	0,19
0,53	1,00	0,38	0,73	0,27
0,57	1,00	0,67	0,60	0,40

Nous déterminons ensuite la fraction molaire des bicarbonates et carbonates par l'intermédiaire de la droite de calibration (Tableau 36 et Figure 154).

Tableau 36: Déplacement chimique des espèces HCO_3^- et CO_3^{2-} pour la détermination de la droite de calibration.

Déplacement chimique (ppm)		x $[\text{CO}_3^{2-}]/([\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}])$
CO_3^{2-}	168,42	1
HCO_3^-	160,83	0

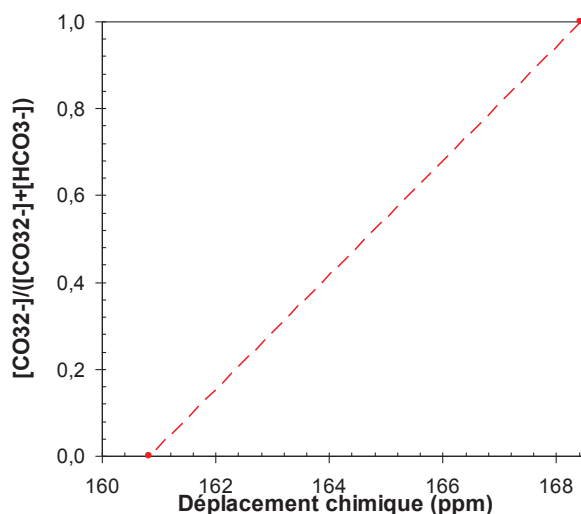


Figure 154: Droite de calibration permettant de quantifier les espèces HCO_3^- et CO_3^{2-} .

La droite de calibration nous permet de déterminer la proportion des espèces carbonates et bicarbonates en solution pour un taux de charge donné. Nous indiquons la concentration des espèces carbonates, carbonates et bicarbonates sur le Tableau 37.

Tableau 37: Fraction molaire des espèces $MEACOO^-$, HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du taux de charge à 30% massique et $T=30^\circ C$ obtenue par RMN du ^{13}C dans ce travail.

α	$x (MEACOO^-)$	$x (HCO_3^-)$	$x (CO_3^{2-})$
0,04	0,95	0,02	0,03
0,10	0,98	0,01	0,01
0,20	0,97	0,01	0,02
0,40	0,95	0,03	0,02
0,45	0,91	0,07	0,02
0,49	0,81	0,17	0,02
0,53	0,73	0,26	0,01
0,57	0,60	0,40	0,00

Nous représentons la concentration des espèces $MEACOO^-$, HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du taux de charge dans la Figure 155.

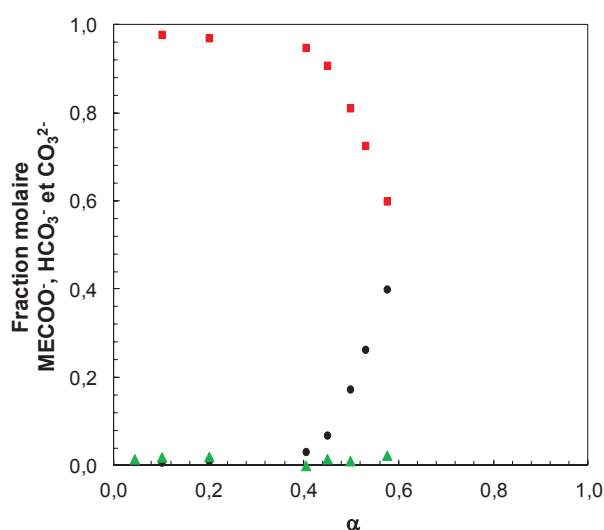


Figure 155: Fraction molaire des espèces $MEACOO^-$ (■), HCO_3^- (●) et CO_3^{2-} (▲) en fonction du taux de charge α .

Nous observons que jusqu'au taux de charge $\alpha = 0,4$, nous avons des espèces carbamates en très grande quantité comparativement aux ions HCO_3^- et CO_3^{2-} . Au-delà du taux de charge $\alpha=0,4$, les ions HCO_3^- deviennent de plus en plus présents en solution et les espèces carbamates diminuent. Cette évolution à $\alpha= 0,4-0,5$ correspond à l'hydrolyse des carbamates qui forment des ions HCO_3^- :



La Figure 155 nous montre également que les ions CO_3^{2-} sont négligeables par rapport aux autres espèces sur tout le domaine de taux de charge.

Nous allons dans le paragraphe 3.4.5 valider nos données obtenues par RMN en comparant les résultats obtenus avec ceux de la littérature.

3.4.5. Validation : CO₂-H₂O-MEA

De nombreuses études se sont concentrées sur la RMN du ¹³C afin de déterminer quantitativement la spéciation des espèces en solution et la constante de formation des carbamates. Afin de valider la méthodologie employée dans le cadre de notre étude, nous comparons nos résultats relatifs à la RMN de la MEA à 30°C avec les données de la littérature (Boëttinger *et al* (2008), Figure 156).

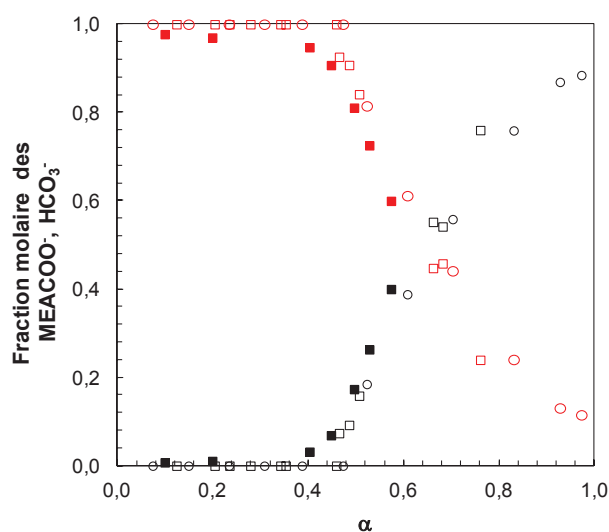


Figure 156: Validation du protocole expérimental : spéciation d'une solution de monoéthanolamine 30% massique. Données de Boëttinger *et al* (2008) à 30% massique et 40°C (□ : carbamates MEACOO⁻; □ : HCO₃⁻) et 30% massique et 20°C (o : carbamates MEACOO⁻; o : HCO₃⁻). Données de ce travail à 30% massique et 30°C (■ : carbamates MEACOO⁻; ■ : HCO₃⁻).

Sur la Figure 154, nous ne représentons pas les ions CO₃²⁻ car, comme dans les travaux de Boëttinger *et al* (2008), nous négligeons cette espèce. Nous observons le même profil de concentration que celui de la littérature.

Notre étude a été réalisée à une température intermédiaire à celle des travaux de Boëttinger *et al* (2008) (20 et 40°C). La concentration des espèces carbamates déterminées dans le cadre de notre étude est en accord à celle déterminée dans la littérature. Pour ce qui est des espèces HCO₃⁻, nous observons quelques écarts qui peuvent dus aux modes d'étalonnage différents.

En conclusion, l'étude RMN du ¹³C réalisée sur le système MEA-H₂O-CO₂ valide notre méthodologie de spéciation des espèces en solution.

4. Données des isothermes d'absorption des amines $|C_k|$ à 40°C 30% massique

4.1. Monoamines $|C_1|$

Amine 30% wt à 40°C	Masse molaire (g/mol)	pKa 40°C	α	P_{CO_2} (kPa)
Tropine	141,21	10,0	0,71	2,04
			0,85	5,96
			0,88	7,90
			0,91	10,74
			0,98	30,60
			1,00	56,12
			1,02	105,96
			1,04	205,10
Triéthanolamine (TEA)	149,19	7,5	0,07	2,53
			0,10	5,05
			0,13	8,15
			0,16	11,82
			0,25	26,13
			0,37	52,88
			0,50	100,20
			0,67	209,55
N-tert-Butyldiethanolamine	161,24	8,6	0,19	2,30
			0,32	5,24
			0,41	8,24
			0,45	9,58
			0,46	10,34
			0,68	26,76
			0,80	50,15
			0,90	109,19
0,96	211,55			
0,99	309,71			

4 methyl morpholine	101,14	7,3	0,02	2,37
			0,04	7,15
			0,05	10,02
			0,06	13,12
			0,10	26,84
			0,15	49,99
			0,25	99,89
			0,42	201,23
			0,54	296,71
N ethyldiethanolamine	133,19	8,5	0,19	2,24
			0,30	5,16
			0,39	8,37
			0,42	9,70
			0,62	26,56
			0,76	53,56
			0,86	108,36
			0,93	205,47
			0,97	299,96
N-méthyl-diéthanolamine (MDEA)	119,16	8,3	0,14	2,08
			0,24	4,97
			0,30	7,77
			0,36	10,47
			0,55	26,22
			0,68	50,71
			0,81	99,57
			0,91	200,40
			0,96	310,31
4 hydroxy-N-méthylpiperidine	115,17	8,7	0,21	2,07
			0,39	5,46
			0,48	7,87
			0,53	10,26
			0,72	26,14
			0,83	53,07
			0,90	107,83
			0,95	206,44
			0,97	312,13
4-éthylmorpholine	115,18	7,5	0,04	3,72
			0,05	5,63
			0,06	7,76
			0,08	12,46
			0,14	26,07
			0,22	51,06
			0,37	104,75
			0,56	204,97
			0,67	300,67

3 morpholino 1-2 propanediol	161,20	6,6	0,02	3,53
			0,04	9,96
			0,06	18,35
			0,07	28,07
			0,11	50,33
			0,17	100,71
			0,26	203,56
			0,35	311,87
3-diméthylamino-propionitrile	98,15	6,9	0,02	5,53
			0,03	10,46
			0,06	29,17
			0,09	51,17
			0,15	107,15
			0,23	198,64
			0,32	304,31
3-diméthylamino-1-propanol	103,16	9,1	0,39	2,03
			0,56	5,18
			0,62	7,28
			0,68	10,18
			0,82	25,35
			0,90	54,67
			0,95	103,35
			0,99	199,16
3 –(diméthylamino)-1,2-propanediol	119,16	8,8	0,30	2,09
			0,46	5,87
			0,52	8,19
			0,57	10,74
			0,71	25,95
			0,81	51,82
			0,89	103,31
			0,95	206,56
			0,97	304,58
2[2(diméthylamino)éthoxy]éthanol	133,18	8,9	0,27	2,75
			0,40	5,46
			0,47	7,59
			0,55	10,99
			0,74	27,26
			0,85	52,20
			0,93	106,71
			0,98	223,32
			1,01	317,80
			2(diméthylamino)éthanol	89,14
0,44	5,03			
0,51	7,47			
0,57	11,03			
0,71	26,44			
0,80	50,41			
0,88	104,82			
0,94	208,63			

2 hydroxyméthyl-N-méthylpiperidine	129,20	9,4	0,37	1,87
			0,58	4,85
			0,65	7,36
			0,70	9,95
			0,82	25,88
			0,87	50,83
			0,91	101,30
			0,94	221,59
			0,95	319,08
2-éthyl-2-oxazoline	99,13	5,5	0,03	3,01
			0,04	4,66
			0,05	6,91
			0,06	10,14
			0,09	19,59
			0,09	29,30
			0,10	44,98
			0,11	68,66
			0,12	100,26
			0,13	209,60
2-diéthylamino-éthanol	117,19	9,5	0,501	2,439
			0,634	5,035
			0,711	8,128
			0,755	10,877
			0,861	24,976
			0,931	55,936
			0,973	115,545
			0,997	200,455
			1,016	313,791
1-(diméthylamino)-2-propanol	103,17	9,1	0,35	2,24
			0,51	5,42
			0,58	7,99
			0,63	10,56
			0,77	24,98
			0,87	53,27
			0,93	101,50
			0,98	216,96
			1,00	306,19
1épropyl-4-pipéridone	141,21	7,8	0,06	2,41
			0,10	5,57
			0,13	7,97
			0,15	10,66
			0,26	25,07
			0,38	48,77
			0,52	102,51
			0,64	193,47
			0,73	306,12

1-méthylpiperidine	99,18	9,7	0,23	1,44
			0,56	4,98
			0,74	7,51
			0,81	10,12
			0,91	27,69
			0,94	47,88
			0,97	118,74
			0,99	202,49
			1,00	306,95
1-méthyl-2-épyrrolidine (NMP)	99,13		0,00	57,65
			0,01	110,93
			0,01	157,60
			0,01	198,91
			0,02	235,19
			0,02	267,26
			0,02	319,98
1-diéthylamino-3-butanone	143,23	9,2	0,542	1,91
			0,667	5,23
			0,714	7,55
			0,744	9,79
			0,834	25,04
			0,875	48,43
			0,887	62,54
			0,907	105,31
			0,931	223,04
			0,943	302,29
N-diéthylamino-2-propanol	131,22	9,5	0,46	2,11
			0,68	5,36
			0,75	8,10
			0,79	10,80
			0,89	29,25
			0,92	50,02
			0,96	119,06
			0,98	205,92
			0,99	315,27

4.2. Diamines |C₂|

Amine 30% wt à 40°C	Masse molaire (g/mol)	pKa ₁ 40°C	pKa ₂ 40°C	α	P _{CO2} (kPa)
TMEDA (N,N,N',N'-tetraméthyléthylènediamine)	116,20	8,9	5,6	0,18	1,98
				0,34	5,04
				0,44	7,61
				0,51	10,08
				0,73	25,11
				0,84	48,79
				0,93	103,29
				1,00	208,47
				1,04	307,10
TMPDA(N,N,N',N'-Tetraméthyl-1,3-propanediamine)	130,23	9,3	7,4	0,39	2,44
				0,57	5,27
				0,67	7,63
				0,74	9,62
				1,05	25,13
				1,28	50,87
				1,48	100,29
				1,69	183,04
N,N,N',N'-Tetraméthyl-1,6-hexanediamine	172,31	9,4	9,4	0,62	1,69
				1,24	4,51
				1,47	7,40
				1,58	10,81
				1,78	25,95
				1,88	49,45
				1,89	56,69
				1,94	102,88
				1,99	213,68
				2,01	306,75
N,N,N',N'-Tetraméthyl-1,4-butanediamine	144,26	9,8	8,3	0,72	1,98
				1,04	5,08
				1,17	7,65
				1,26	9,93
				1,53	26,03
				1,69	52,16
				1,81	100,61
				1,91	200,27
				1,96	308,91
2-([2-(Diméthylamino)éthyl]méthylamino)éthanol	146,23	8,8	5,1	0,27	2,16
				0,42	5,00
				0,52	7,82
				0,57	9,98
				0,78	26,89
				0,88	53,70
				0,94	103,28
				1,00	215,10
				1,03	302,72

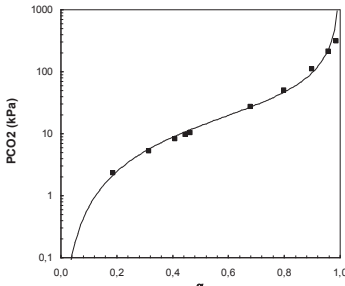
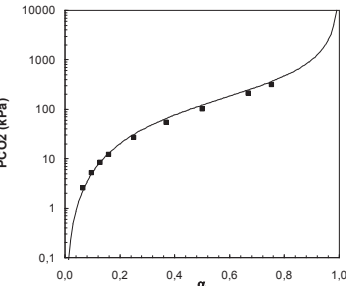
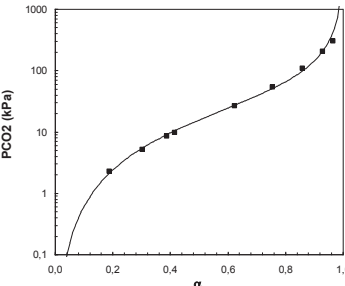
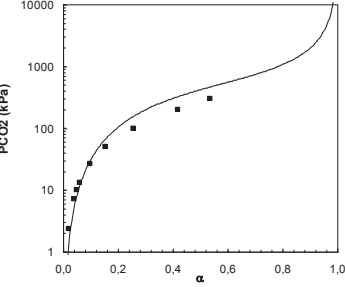
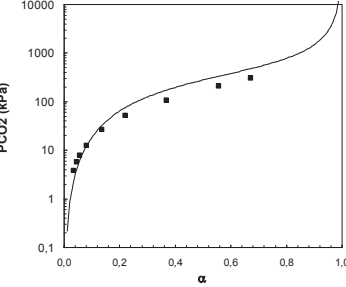
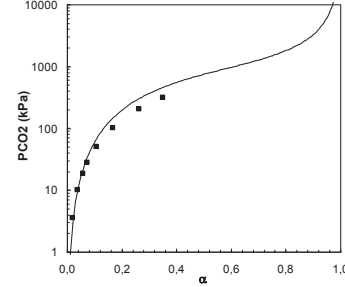
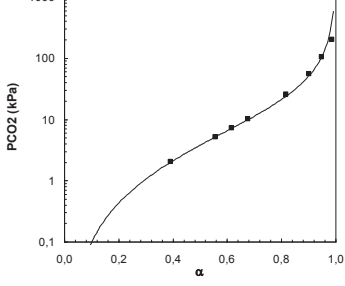
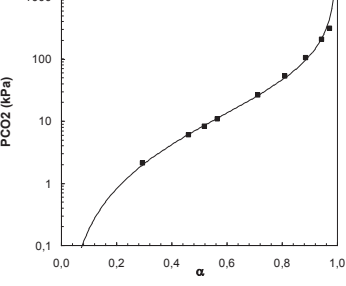
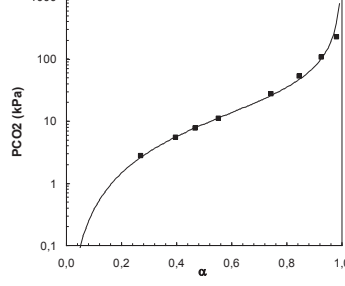
N,N,N',N'-Tétrakis(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine	236,31	8,00	4,1	0,17	2,50
				0,27	5,79
				0,32	8,02
				0,37	10,74
				0,53	25,54
				0,69	54,17
				0,81	100,67
				0,92	208,83
				0,98	304,57
Bis[2-(N,N diméthylamino) éthyl] éther	160,26	9,3	7,8	0,38	2,22
				0,67	5,19
				0,81	7,35
				0,94	9,69
				1,35	25,78
				1,58	49,72
				1,76	97,14
1,90	204,45				
1,2-Bis(diméthylaminoéthyl)ethane	204,31	8,6	8,6	0,32	2,04
				0,60	5,11
				0,77	7,68
				0,89	9,99
				1,35	25,13
				1,63	50,52
				1,82	103,29
				1,94	204,80
2,01	298,59				
1,2-Bis (pyrolidinoéthyl) éthane	256,38	9,1	9,1	0,60	1,82
				1,07	4,97
				1,30	7,88
				1,43	10,40
				1,73	25,58
				1,87	53,07
				1,95	103,87
				2,01	227,67
2,03	302,91				
Bis(diméthylaminopropyl)éther	188,31	8,9	8,9	0,51	2,28
				0,87	5,13
				1,06	7,64
				1,24	11,09
				1,56	25,89
				1,74	52,94
				1,86	111,77
				1,93	216,82
				1,97	318,13

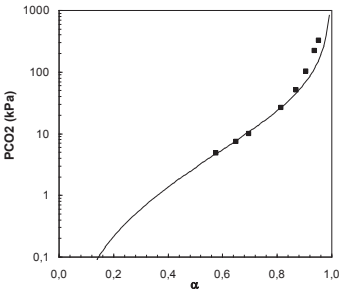
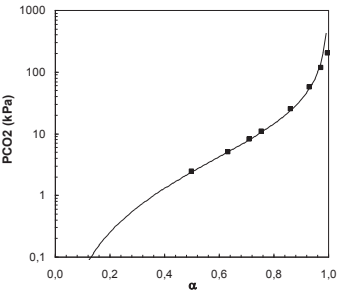
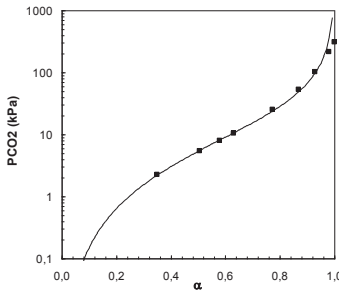
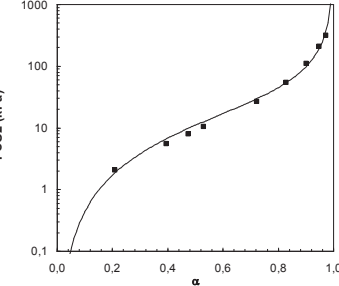
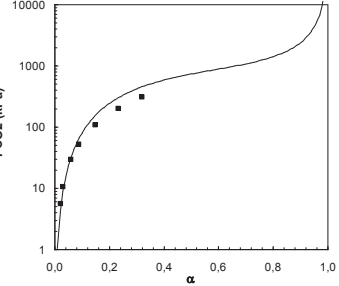
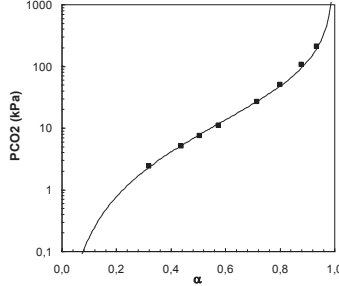
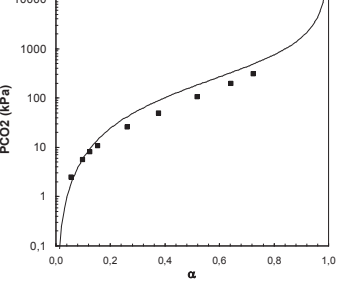
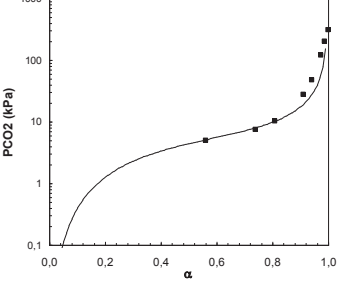
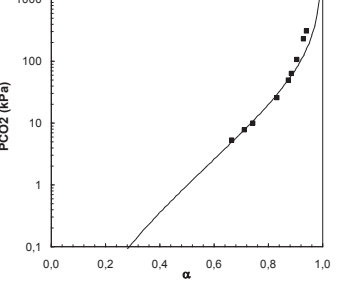
4.3. Triamines |c₃|

Amine 30% wt à 40°C	Masse molaire (g/mol)	pKa ₁ 40°C	pKa ₂ 40°C	pKa ₃ 40°C	α	P _{CO2} (kPa)
N-méthyl-N'-[2-diméthylaminoéthyl]-pipérazine	171,28	7,9	7,9		0,17	1,27
					0,19	1,85
					0,23	2,74
					0,30	4,18
					0,36	5,77
					0,47	8,69
					0,55	11,38
					0,65	15,17
					0,88	26,50
					1,17	51,08
N-méthyl-N'-[2-diéthylaminoéthyl]-pipérazine	199,34	9,00	7,4		0,23	2,16
					0,25	1,95
					0,35	2,76
					0,46	4,33
					0,55	5,99
					0,69	9,11
					0,76	11,16
					0,89	16,59
					1,04	26,00
					1,27	51,60
N-méthyl-N'-[N''-pipéridino-2-éthyl]-pipérazine	211,35	8,8	7,3		0,17	1,44
					0,19	1,78
					0,24	2,45
					0,31	3,54
					0,43	5,77
					0,53	8,03
					0,62	10,78
					0,77	16,19
					0,95	26,46
					1,21	53,62
					1,45	105,40
					1,66	205,11
					1,76	305,45
Pentamethyldipropylentriamine (PMDPTA)	201,35	9,00	9,00	6,1	0,58	1,69
					1,02	4,99
					1,17	6,93
					1,32	9,92
					1,64	24,72
					1,84	51,81
					2,01	103,73
					2,19	205,41
					2,31	304,86

4.4. Modélisation des isothermes d'absorption des amines $|c_k|$ à 30% massique et 40°C

4.4.1. Monoamines $|c_1|$

		
<p>Figure 157: Modélisation de l'isotherme de la <i>N</i>-tert-Butyldiéthanolamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 158: Modélisation de l'isotherme de la Triéthanolamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 159: Modélisation de l'isotherme de la <i>N</i>-éthyl-diéthanolamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>
		
<p>Figure 160: Modélisation de l'isotherme de la <i>N</i>-méthyl-morpholine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 161: Modélisation de l'isotherme de la 4-éthylmorpholine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 162: Modélisation de l'isotherme de la 3-morpholino-1-2-propanediol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>
		
<p>Figure 163: Modélisation de l'isotherme de la 3-diméthylaminol-1-propanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 164: Modélisation de l'isotherme de la 3-(diméthylamino)-1,2-propanediol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 165: Modélisation de l'isotherme de la 2[2(diméthylamino)éthoxy]éthanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>

		
<p>Figure 166: Modélisation de l'isotherme de la 2-hydroxyméthyl-N-méthylpipéridine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 167: Modélisation de l'isotherme de la 2-diéthylamino-éthanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 168: Modélisation de l'isotherme de la 1-(diméthylamino)-2-propanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>
		
<p>Figure 169: Modélisation de l'isotherme de la 4 hydroxy N méthylpipéridine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 170: Modélisation de l'isotherme de la 3 diméthylamino propionitrile (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 171: Modélisation de l'isotherme de la 2(diméthylamino)éthanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>
		
<p>Figure 172: Modélisation de l'isotherme de la 1-propyl-4-pipéridone (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 173: Modélisation de l'isotherme de la 1-méthylpipéridine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 174: Modélisation de l'isotherme de la 1-diéthylamino-3-butanone (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>

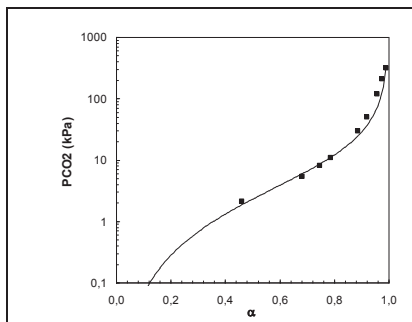


Figure 175: Modélisation de l'isotherme de la *N*-diéthylamino-2-propanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).

4.4.2. Diamines [C₂]

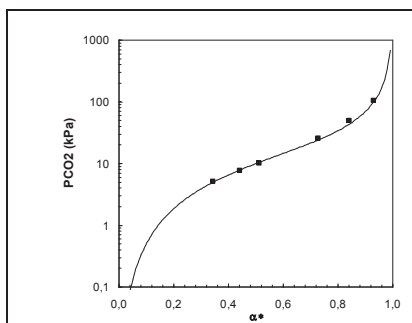


Figure 176: Modélisation de l'isotherme de la *N,N,N',N'*-triméthylethylènediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).

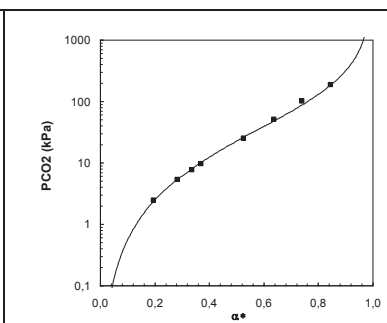


Figure 177: Modélisation de l'isotherme de la *N,N,N',N'*-triméthyl-1,3-propanediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).

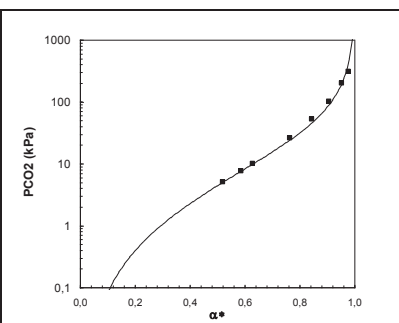


Figure 178: Modélisation de l'isotherme de la *N,N,N',N'*-triméthyl-1,4-butanediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).

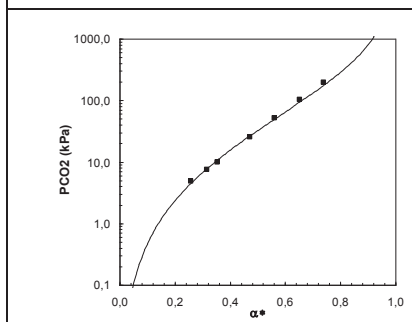


Figure 179: Modélisation de l'isotherme de la 1,3-Bis(diméthylamino)-2-propanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).

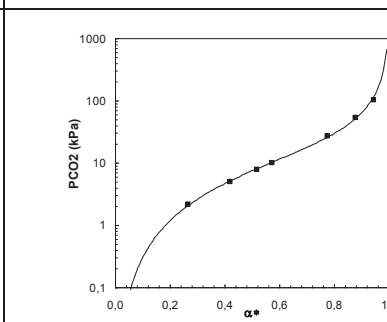


Figure 180: Modélisation de l'isotherme de la 2-([2-(Diméthylamino)éthyl]méthylamino)éthanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).

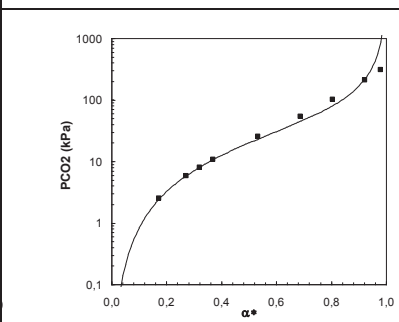
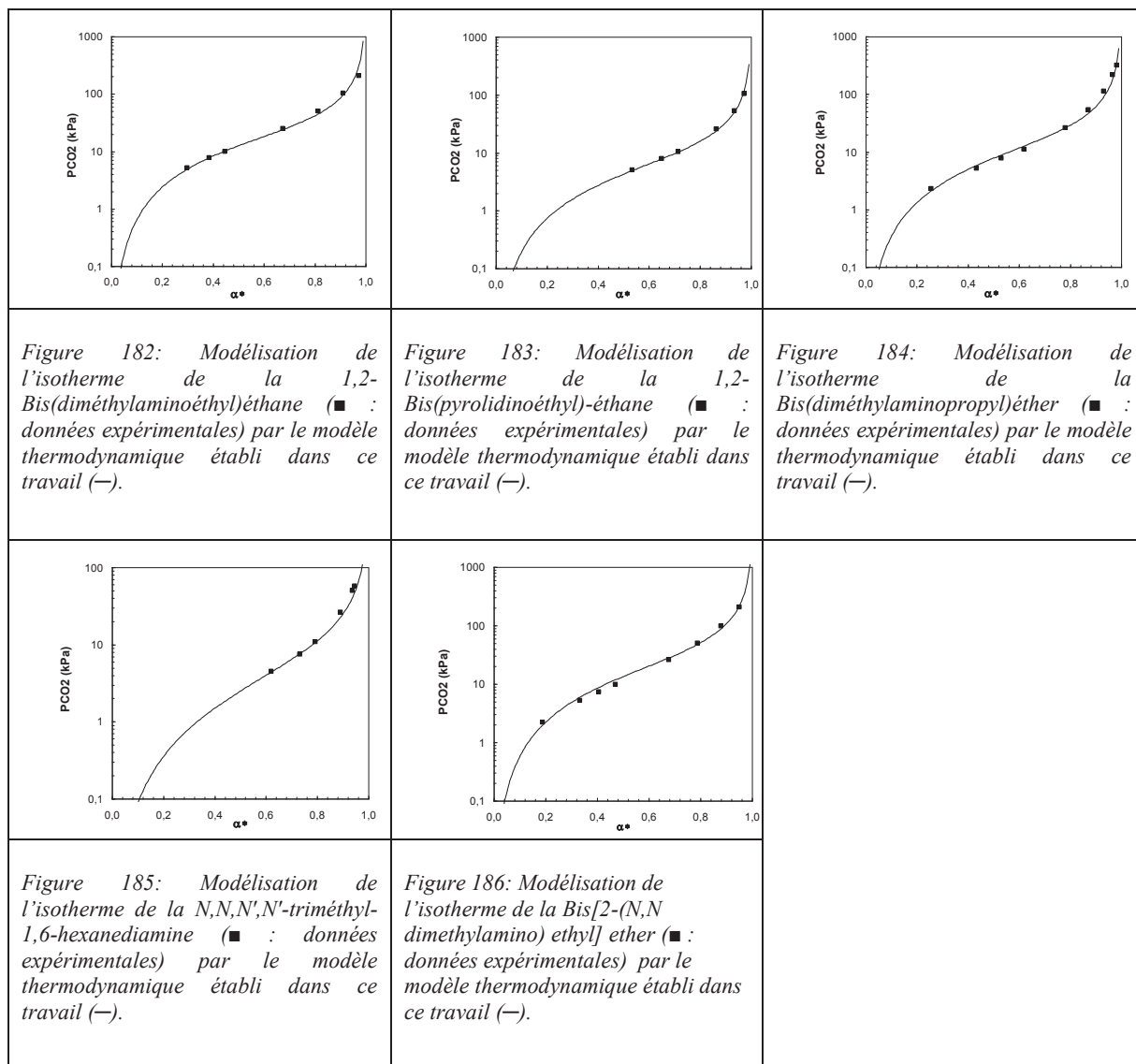
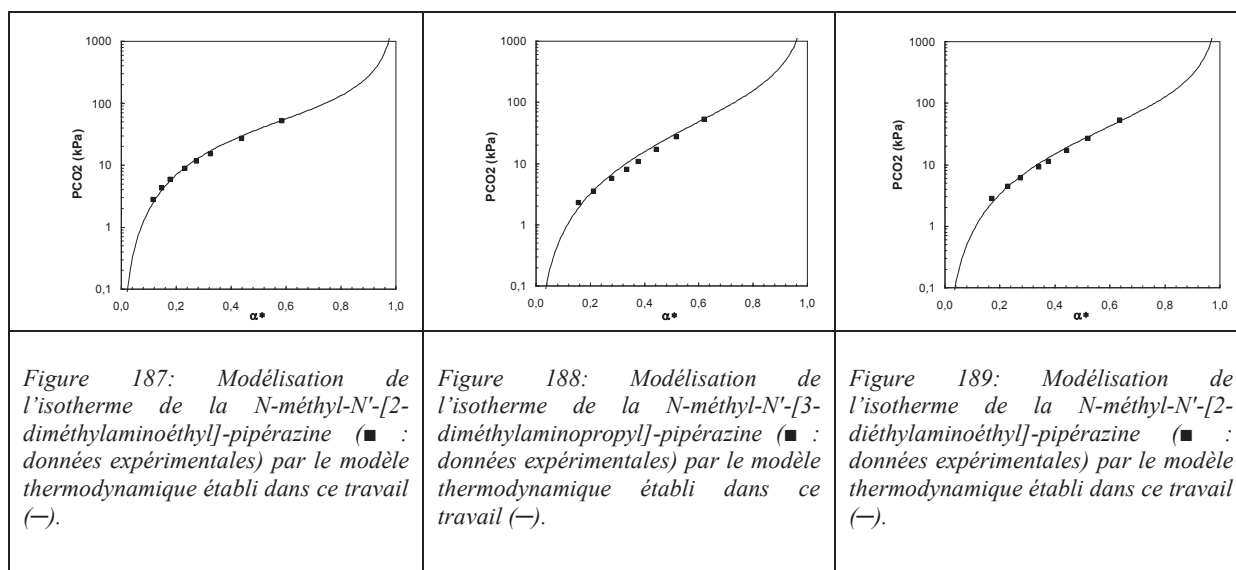
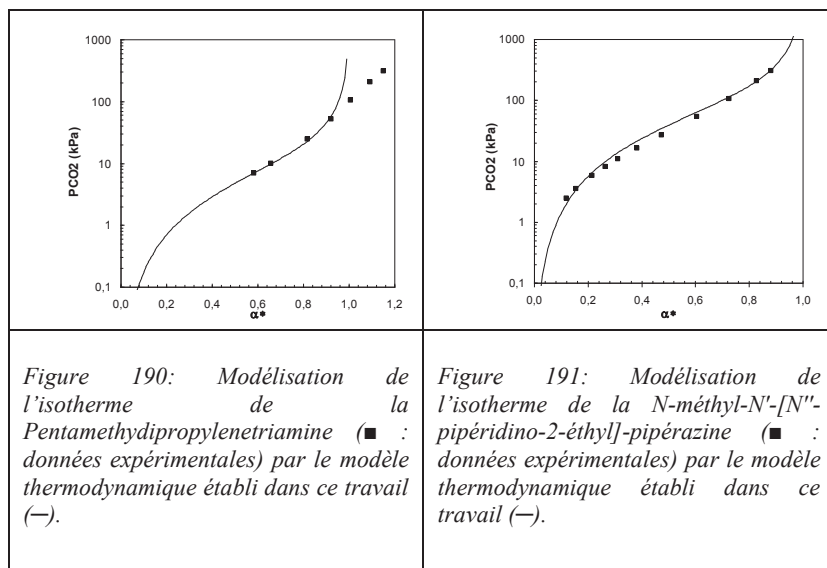


Figure 181: Modélisation de l'isotherme de la *N,N,N',N'*-Tétrakis(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).



4.4.3. Triamines [C₃]





5. Données des isothermes d'absorption des amines |C_q| à 40°C et 30% massique

5.1. Monoamines |C₁|

Amine 30% wt à 40°C	Masse molaire (g/mol)	pKa 40°C	α	P _{CO2} (kPa)
trans-4-aminocyclohexanol	115,18	9,4	0,52	2,18
			0,58	5,29
			0,61	8,74
			0,63	10,16
			0,70	25,94
			0,78	56,76
			0,83	102,25
			0,90	206,86
			0,93	300,42
Sigma 7-9 (2-amino(2hydroxyméthyl)-1,3-propanediol)	121,14	9,1	0,11	2,16
			0,19	5,77
			0,23	8,09
			0,26	10,89
			0,39	27,57
			0,49	51,46
			0,60	104,25
			0,72	210,77
			0,79	306,60
Monoéthanolamine (MEA)	61,08	9,0	0,49	2,79
			0,51	6,27
			0,52	7,64
			0,53	11,26
			0,56	26,28
			0,58	50,00
			0,59	56,17
			0,62	97,97
			0,70	314,32
Diglycolamine (DGA)	105,14	9,0	0,45	2,29
			0,49	5,79
			0,51	9,41
			0,52	11,84
			0,56	27,02
			0,60	51,44
			0,65	103,71
			0,70	203,26
0,74	302,09			

Amino-2-méthyl-1- propanol (AMP)	89,14	9,3	0,42	2,18
			0,56	5,43
			0,62	8,25
			0,65	10,19
			0,76	25,39
			0,84	56,36
			0,89	101,00
			0,93	213,18
			0,95	300,48
6 amino-1-hexanol	117,19	9,8	0,51	2,35
			0,55	5,50
			0,57	8,85
			0,58	10,91
			0,65	26,47
			0,70	52,63
			0,76	101,13
			0,84	207,25
0,88	312,11			
4 amino-1-butanol	89,14	9,7	0,50	2,73
			0,53	5,74
			0,55	9,15
			0,56	11,07
			0,61	26,24
			0,66	50,71
			0,71	103,09
			0,78	208,07
0,82	309,18			
méthoxypropylamine	89,14	9,4	0,51	2,39
			0,54	6,11
			0,55	8,04
			0,56	10,18
			0,60	27,67
			0,65	54,98
			0,69	101,67
			0,75	198,95
			0,76	210,74
0,80	311,39			
3-amino-1,2-propanediol	91,11	8,8	0,48	2,55
			0,50	5,97
			0,51	8,17
			0,52	10,88
			0,56	29,44
			0,58	51,83
			0,61	102,66
			0,66	202,79
			0,69	311,11

3-amino-1-propanol	75,11	9,3	0,52	2,80
			0,54	5,71
			0,56	8,77
			0,56	10,53
			0,61	27,17
			0,65	54,62
			0,69	100,36
			0,76	204,36
			0,79	296,04
			0,80	305,33
4-(2-Aminoéthyl)morpholine	130,19	8,9	0,48	2,66
			0,52	5,99
			0,53	7,72
			0,56	12,47
			0,60	27,68
			0,65	50,80
			0,72	108,90
			0,79	205,78
			0,85	314,53
2-méthoxyéthylamine	75,11	9,0	0,42	2,42
			0,45	6,14
			0,47	9,83
			0,47	12,37
			0,50	27,93
			0,53	52,57
			0,56	104,01
			0,61	208,80
			0,64	297,46
2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol	105,14	8,5	0,19	1,97
			0,32	5,26
			0,38	7,78
			0,42	9,81
			0,58	26,67
			0,69	52,61
			0,78	102,42
			0,86	201,60
			0,91	308,30
2-amino-1-propanol	75,11	9,0	0,46	2,02
			0,52	5,30
			0,54	8,17
			0,55	9,47
			0,56	10,84
			0,62	26,55
			0,66	49,95
			0,72	98,15
			0,79	202,51
			0,83	307,17

2-amino-1-butanol	89,14	9,1	0,45	2,26
			0,50	5,36
			0,53	8,89
			0,53	10,30
			0,59	28,50
			0,64	50,49
			0,69	103,04
			0,76	206,80
			0,80	308,15
1-amino-2-propanol	75,11	9,0	0,48	1,80
			0,51	5,13
			0,52	8,73
			0,53	11,22
			0,56	26,06
			0,59	56,61
			0,62	98,82
			0,67	202,57
0,71	304,26			
Pipéridine	85,15	10,5	0,60	2,07
			0,67	5,58
			0,69	7,67
			0,73	11,58
			0,80	27,12
			0,92	111,30
			0,95	201,63
			0,97	309,18
Morpholine	87,12	8,1	0,32	2,17
			0,39	5,23
			0,41	7,68
			0,44	11,32
			0,48	25,91
			0,53	54,99
			0,57	109,47
			0,63	208,98
			0,66	304,52
Méthylaminoacétaldéhyde diméthylacétal	119,16	8,6	0,37	2,33
			0,43	5,48
			0,46	9,42
			0,47	11,33
			0,53	27,82
			0,57	51,39
			0,63	103,22
			0,70	205,31
0,75	315,58			

Diisopropylamine (DIPA)	133,19	10,3	0,32	2,06
			0,41	5,14
			0,45	8,49
			0,48	12,27
			0,55	27,98
			0,60	49,91
			0,68	109,85
			0,75	202,04
			0,81	310,51
Diéthanolamine (DEA)	105,14	8,6	0,36	2,18
			0,44	5,42
			0,48	7,94
			0,51	11,48
			0,58	26,92
			0,64	50,84
			0,70	102,43
			0,78	203,84
0,83	304,91			
bis(2 méthoxyéthyl)amine	133,19	8,3	0,19	2,49
			0,28	5,54
			0,32	7,95
			0,36	11,28
			0,45	25,53
			0,54	53,16
			0,63	106,88
			0,72	202,28
0,78	305,24			
2-butylamino-éthanol (BEA)	117,19	9,6	0,40	2,06
			0,49	4,90
			0,54	8,32
			0,56	10,68
			0,66	26,99
			0,74	55,55
			0,82	108,78
			0,88	212,16
0,90	303,63			
4-hydroxypipéridine	101,15	9,7	0,52	2,33
			0,57	5,05
			0,61	8,75
			0,63	11,12
			0,71	26,73
			0,77	51,46
			0,84	108,34
			0,90	212,36
0,94	309,62			

3 hydroxypipéridine	101,15	9,3	0,48	2,43
			0,53	5,31
			0,55	8,28
			0,57	10,97
			0,63	25,59
			0,69	50,81
			0,76	103,60
			0,84	210,84
			0,87	302,85
3 hydroxyméthylpipéridine	115,18	10,1	0,57	2,39
			0,63	5,41
			0,66	8,28
			0,68	10,88
			0,77	28,72
			0,83	50,89
			0,89	111,15
			0,93	199,90
0,96	302,83			
2,6-diméthylmorpholine	115,18	8,2	0,29	1,79
			0,37	5,65
			0,39	7,82
			0,42	10,85
			0,47	27,25
			0,51	54,16
			0,55	105,93
			0,60	210,71
0,64	298,24			
2-méthylamino-éthanol	75,11	9,5	0,50	2,51
			0,55	6,27
			0,56	8,35
			0,58	10,78
			0,64	26,74
			0,69	54,03
			0,75	101,10
			0,82	196,82
2-hydroxyéthyl-pipéridine	129,2	10,1	0,67	2,53
			0,76	5,12
			0,82	8,78
			0,84	11,19
			0,91	26,18
			0,95	57,21
			0,98	114,41
			0,99	201,30
1,01	312,02			

2-(tert-butylamino)-éthanol	117,19	9,8	0,55	2,26
			0,70	5,47
			0,76	8,30
			0,80	10,76
			0,89	25,84
			0,94	55,03
			0,98	116,05
			1,00	221,51
			1,01	321,21
			2-(éthylamino)-éthanol	89,13
0,60	5,97			
0,63	8,21			
0,66	10,89			
0,74	26,53			
0,81	54,90			
0,88	109,10			
0,93	213,50			
0,96	303,28			

5.2. Diamines |C₂|

Amine 30% wt à 40°C	Masse molaire (g/mol)	pKa₁ 40°C	pKa₂ 40°C	α	P_{CO2} (kPa)
Ethylènediamine (EDA)	60,10	9,4	6,7	0,89	2,12
				0,94	4,80
				0,96	7,60
				0,97	10,45
				1,00	25,24
				1,00	30,31
				1,02	57,13
				1,04	107,08
				1,07	208,40
1,3-Diaminopropane	74,12	10,0	8,2	0,96	1,91
				1,02	5,44
				1,04	7,84
				1,05	11,20
				1,09	24,75
				1,13	51,97
				1,18	106,08
				1,23	200,68
1,28	309,28				

1,4-Diaminobutane	88,15	9,5	9,5	0,98	2,00
				1,02	5,34
				1,05	8,11
				1,06	10,57
				1,12	25,09
				1,18	51,48
				1,26	104,89
				1,34	201,83
				1,40	299,47
1,5-Diaminopentane (Cadaverine)	102,18	9,8	9,8	1,04	2,44
				1,09	5,85
				1,11	7,84
				1,13	10,24
				1,22	24,95
				1,30	52,39
				1,40	104,41
				1,51	203,46
1,57	296,40				
Hexaméthyléthylènediamine	116,21	10,0	10,0	1,05	2,40
				1,11	5,62
				1,14	8,53
				1,16	10,93
				1,26	26,95
				1,34	50,10
				1,46	102,69
				1,57	198,38
				1,58	206,08
1,66	307,72				
1,2-Diaminopropane	74,12	9,5	6,5	0,85	1,83
				0,94	4,98
				0,96	7,68
				0,98	10,97
				1,01	26,80
				1,04	53,83
				1,06	108,45
				1,09	206,57
				1,12	313,27
2,2'(éthylènedioxy)-bis-(éthylamine)	148,20	8,8	8,8	0,90	1,60
				0,99	5,22
				1,02	8,24
				1,03	10,21
				1,10	27,18
				1,16	49,73
				1,24	105,40
				1,33	206,51
				1,40	304,98

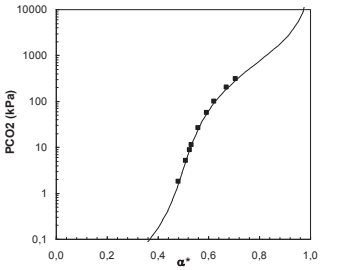
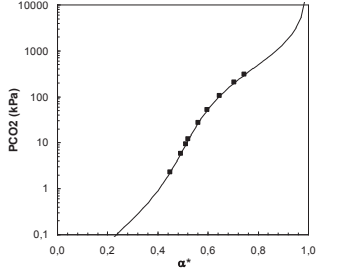
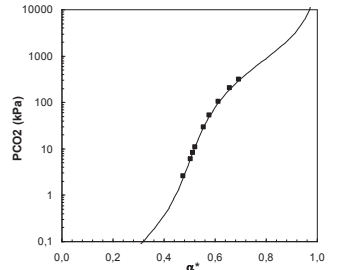
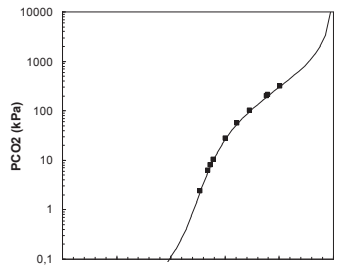
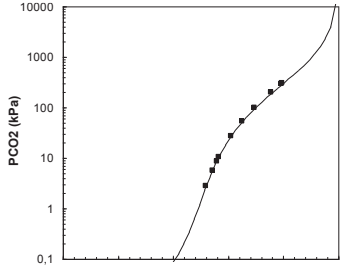
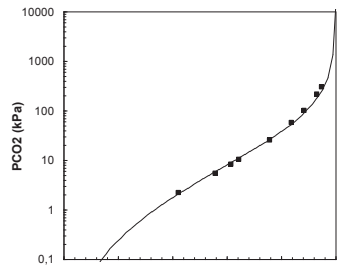
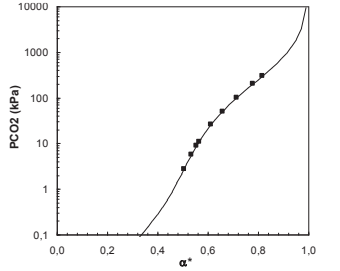
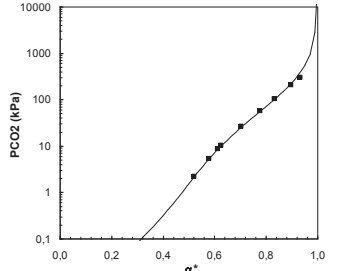
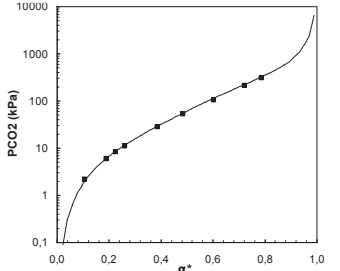
1,3-Diamino-2-propanol	90,12	9,1	7,5	0,87	2,24
				0,92	5,48
				0,94	7,78
				0,95	11,46
				0,99	29,34
				1,02	55,33
				1,06	111,81
				1,10	205,37
				1,13	305,84
N-Méthyléthylènediamine	74,12	9,6	6,7	0,84	2,01
				0,94	5,67
				0,95	7,57
				0,97	10,61
				1,00	27,25
				1,02	54,32
				1,05	106,36
				1,08	212,33
				1,11	288,71
N-(2-hydroxyéthyl)-éthylènediamine	104,15	9,3	6,3	0,86	3,12
				0,92	6,86
				0,94	9,63
				0,95	11,38
				1,00	28,61
				1,04	58,78
				1,07	105,55
				1,11	209,63
				1,14	308,36
N-Isopropyléthylènediamine	102,18	9,7	6,7	0,91	2,02
				0,95	5,58
				0,96	7,84
				0,97	11,09
				1,00	30,38
				1,02	51,86
				1,05	110,91
				1,09	214,89
				1,11	308,77
N-cyclohexyl-1,3-propanediamine	156,27	10,2	8,3	0,92	1,20
				0,95	1,66
				0,99	2,15
				1,03	3,93
				1,04	5,24
				1,08	9,50
				1,10	12,49
				1,11	16,19
				1,16	31,38
				1,21	53,63
				1,28	103,81
				1,37	204,75
				1,44	302,67

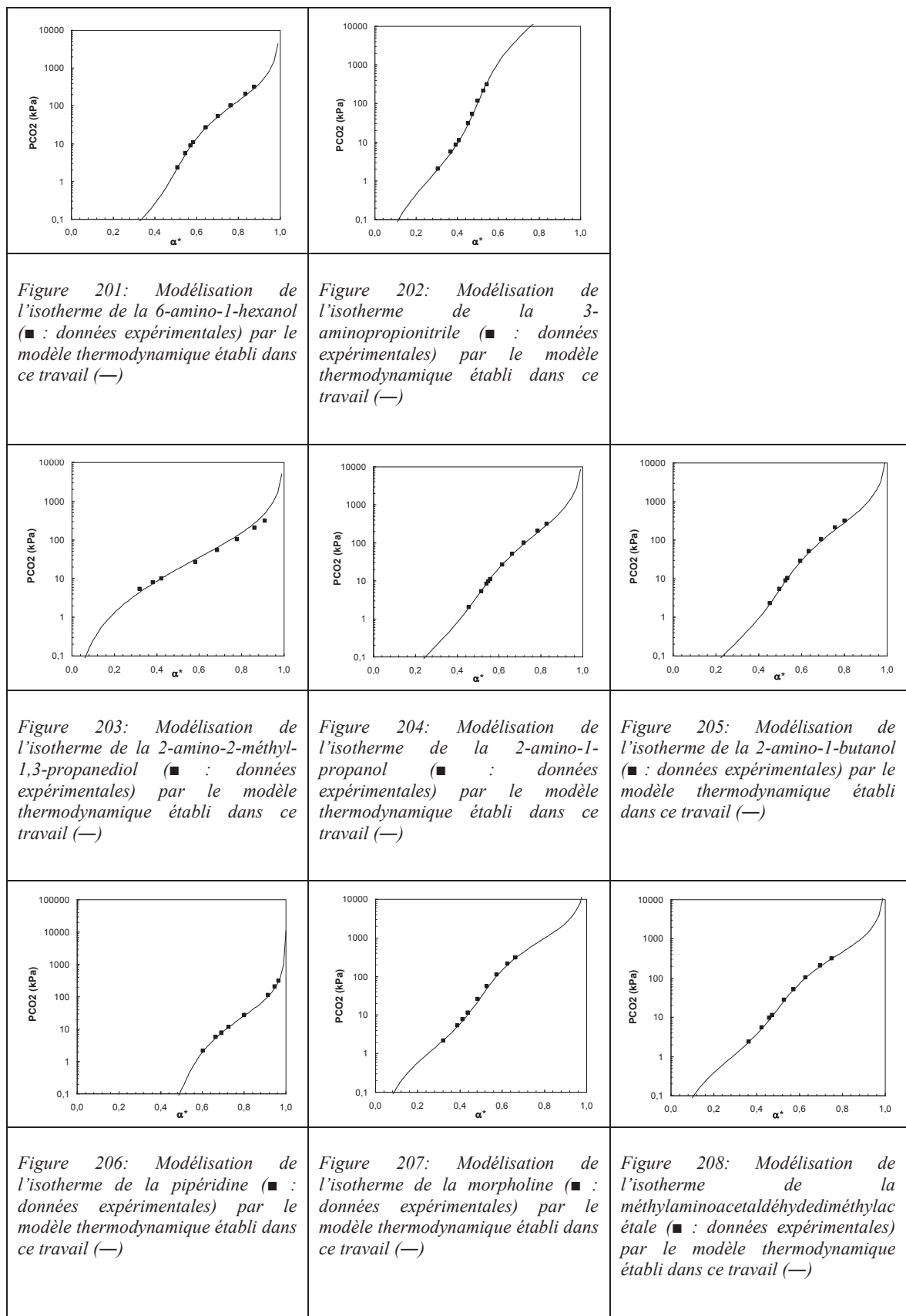
N,N'-Diméthyléthylènediamine	88,15	9,7	6,7	0,89	2,39
				0,94	5,09
				0,96	7,35
				0,98	10,90
				1,01	24,05
				1,02	29,20
				1,05	57,40
				1,08	97,74
				1,13	212,45
				1,16	286,65
N,N'-Bis(2-hydroxyéthyl)-éthylènediamine	148,20	8,8	5,9	0,71	2,04
				0,82	5,75
				0,86	8,06
				0,89	11,51
				0,94	25,15
				1,00	53,87
				1,04	104,13
				1,10	208,42
				1,13	308,53
2-méthylpipérazine	100,16	9,3	5,2	0,68	2,36
				0,77	5,71
				0,80	7,95
				0,82	10,01
				0,90	27,67
				0,95	58,08
				0,98	106,08
				1,01	211,41
				1,04	313,57

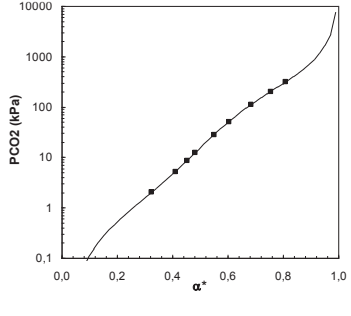
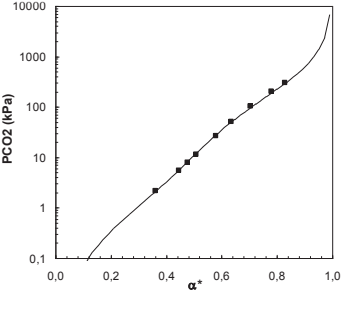
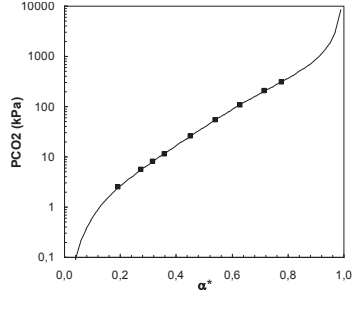
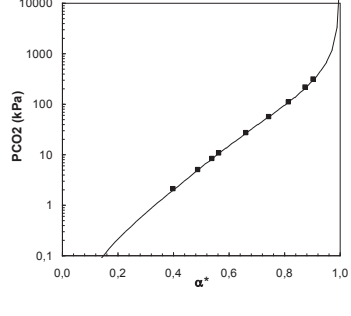
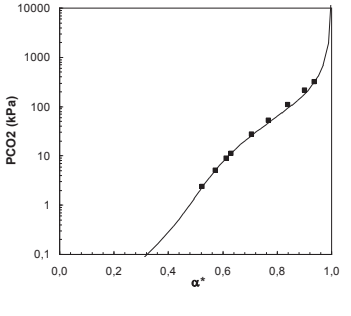
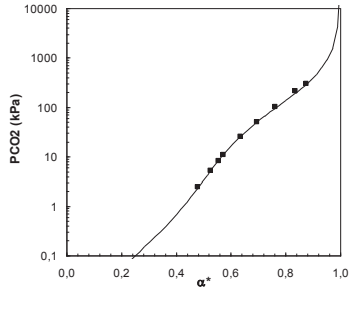
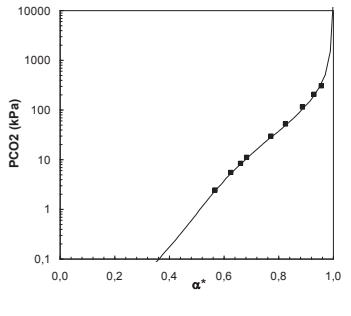
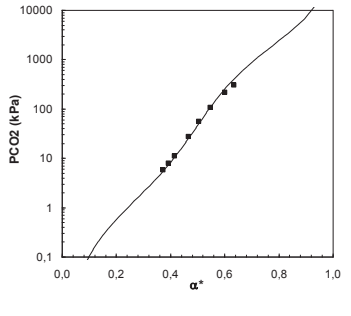
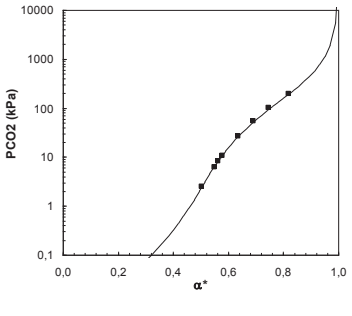
5.3. Modélisation des isothermes d'absorption des amines $|C_q|$ à 30% massique et 40°C

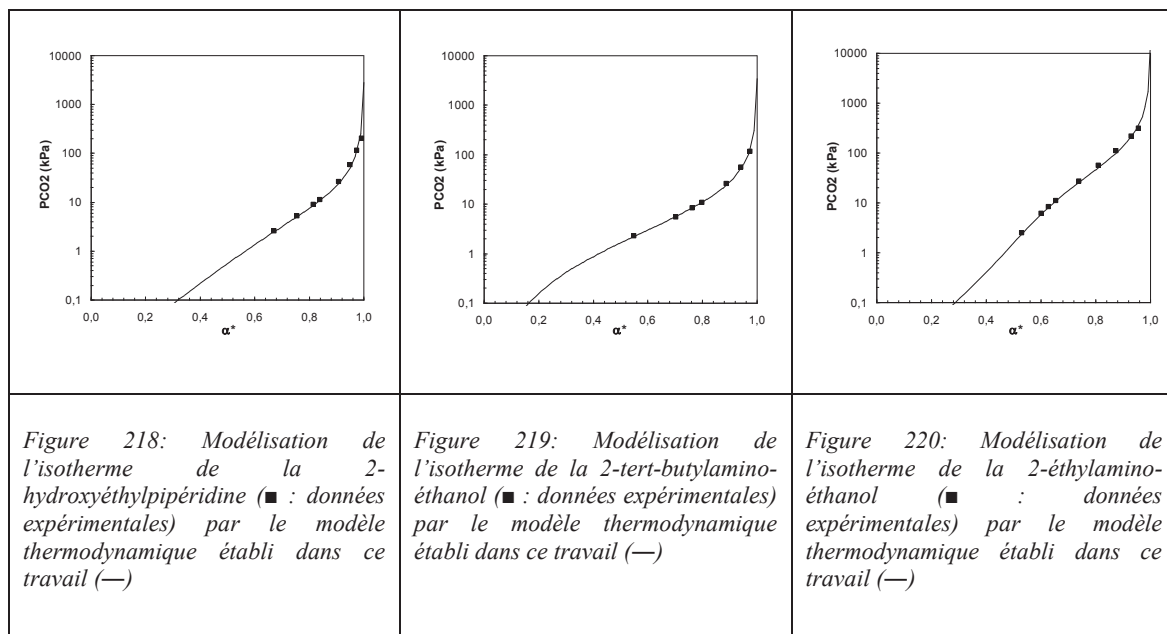
5.3.1. Monoamines $|C_1|$

5.3.1.1. Modélisation des isothermes d'absorption

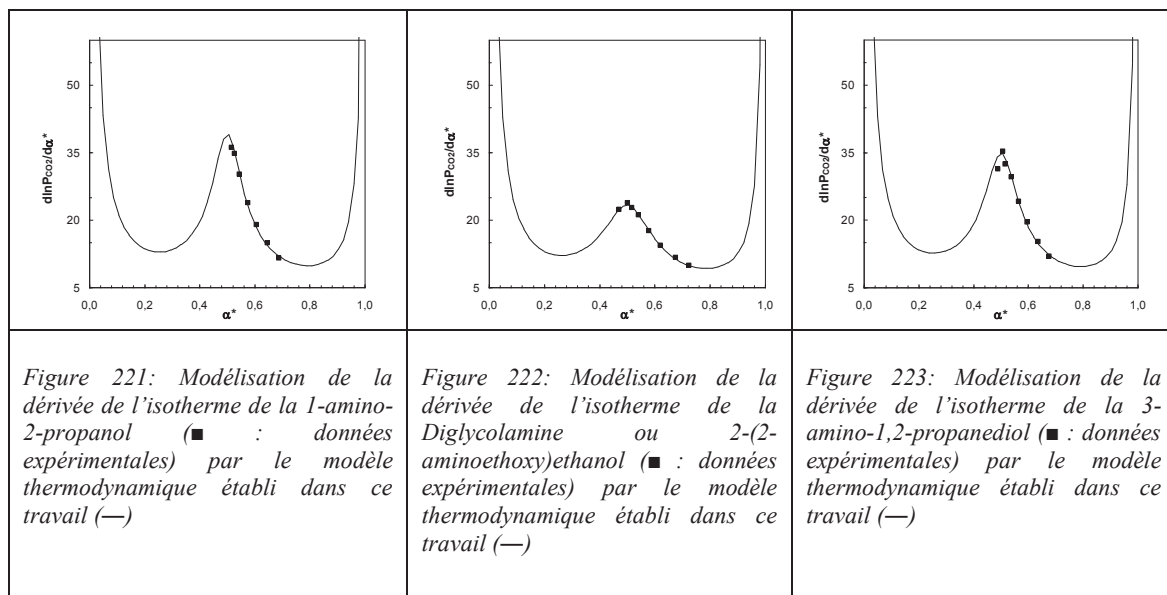
		
<p>Figure 192: Modélisation de l'isotherme de la 1-amino-2-propanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 193: Modélisation de l'isotherme de la Diglycolamine ou 2-(2-aminoethoxy)ethanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 194: Modélisation de l'isotherme de la 3-amino-1,2-propanediol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>
		
<p>Figure 195: Modélisation de l'isotherme de la 3-méthoxypropylamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 196: Modélisation de l'isotherme de la 3-amino-1-propanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 197: Modélisation de l'isotherme de l'amino-2-méthyl-1-propanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>
		
<p>Figure 198: Modélisation de l'isotherme de la 4-amino-1-butanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 199: Modélisation de l'isotherme de la trans-4-aminocyclohexanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 200: Modélisation de l'isotherme de la 2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>

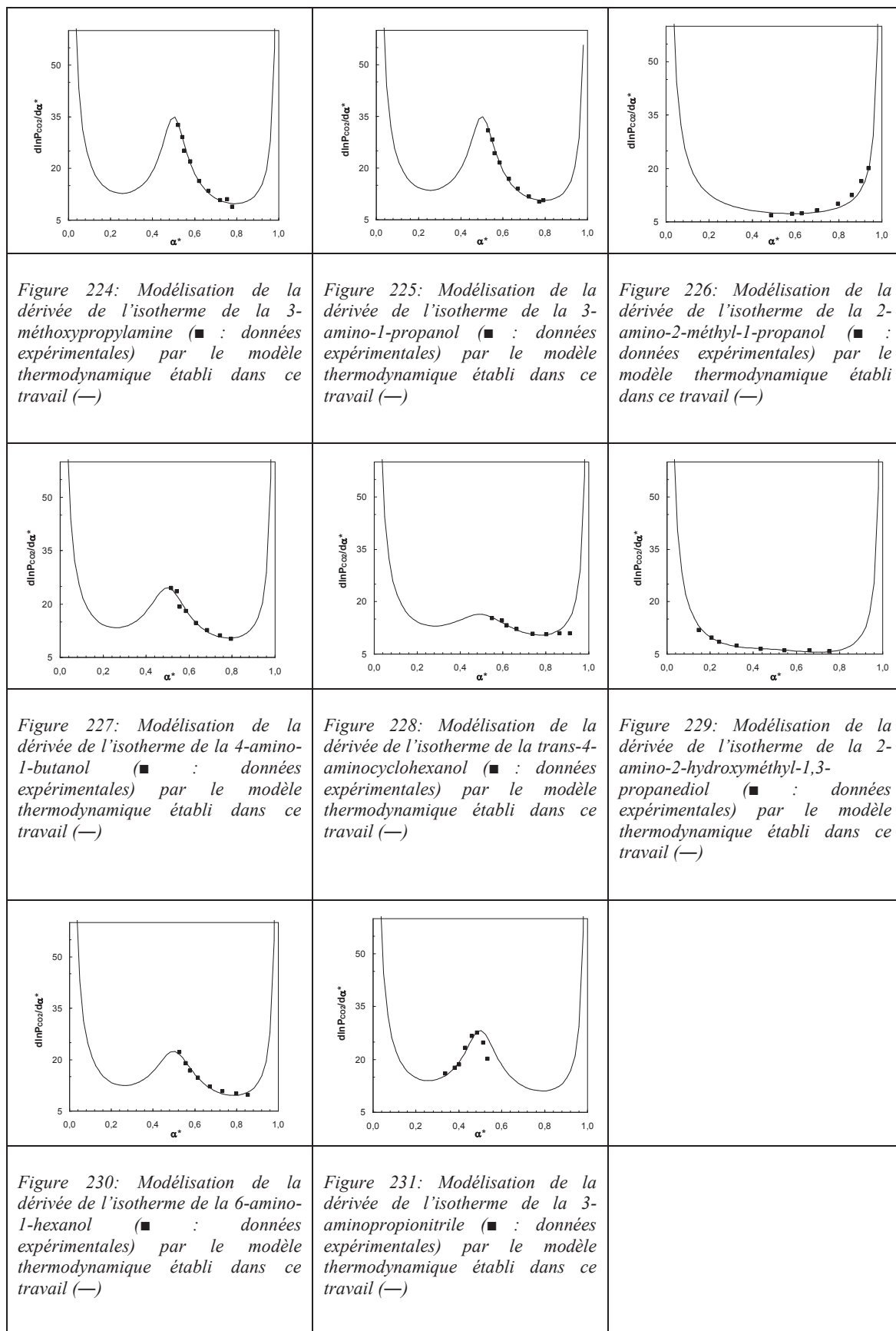


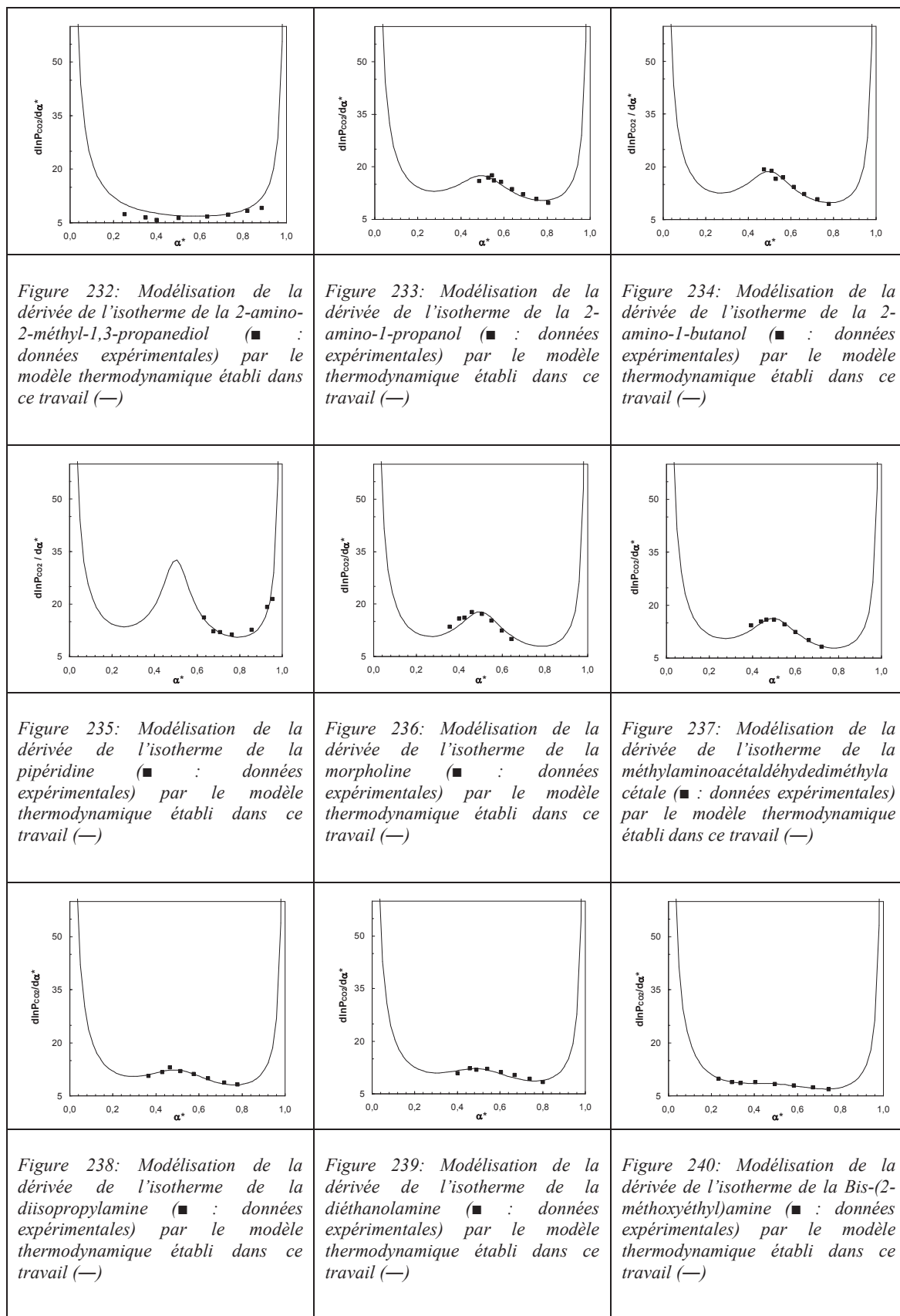
		
<p>Figure 209: Modélisation de l'isotherme de Diisopropanolamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 210: Modélisation de l'isotherme de la diéthanolamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 211: Modélisation de l'isotherme de la Bis(2-méthoxyéthyl)amine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>
		
<p>Figure 212: Modélisation de l'isotherme de la 2-butylamino-éthanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 213: Modélisation de l'isotherme de la 4-hydroxypiperidine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 214: Modélisation de l'isotherme de la 3-hydroxypiperidine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>
		
<p>Figure 215: Modélisation de l'isotherme de la 3-hydroxyméthylpiperidine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 216: Modélisation de l'isotherme de la 2,6-diméthylmorpholine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 217: Modélisation de l'isotherme de la 2-méthylamino-éthanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>

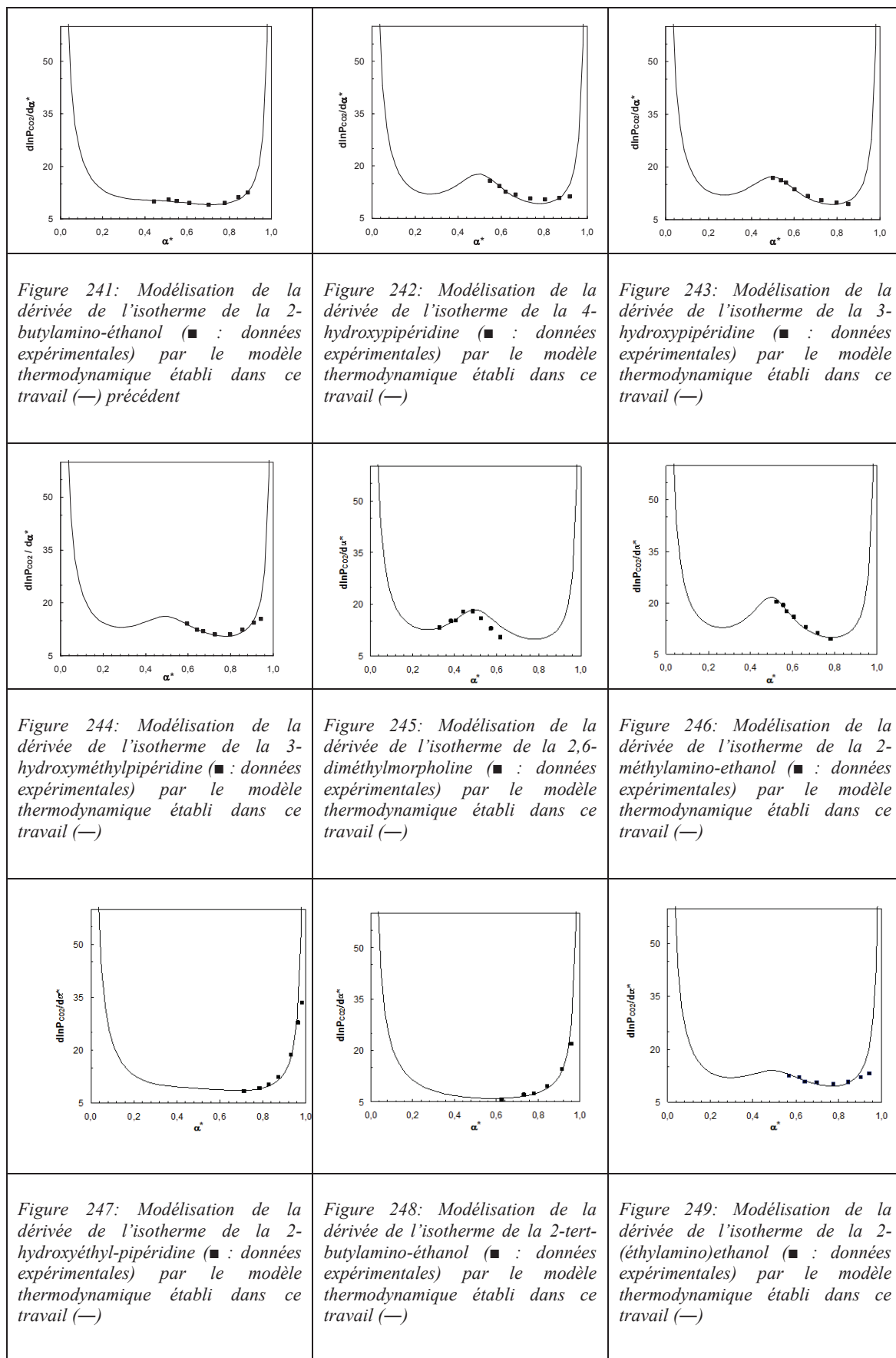


5.3.1.2. Modélisation de la dérivée des isothermes d'absorption





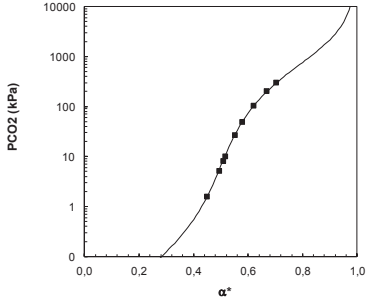
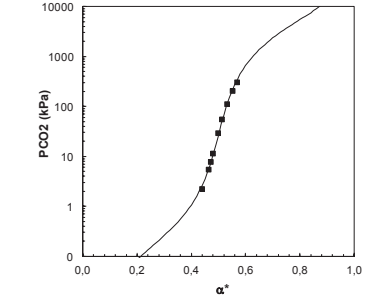
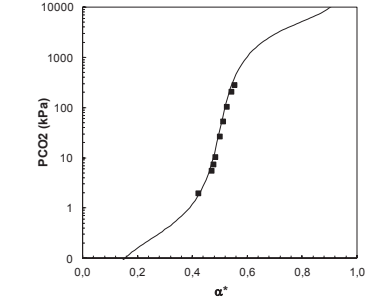
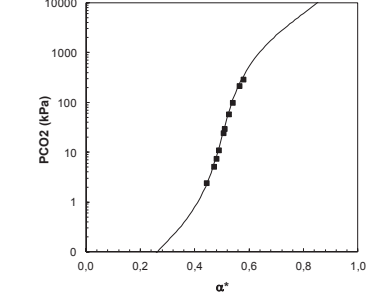
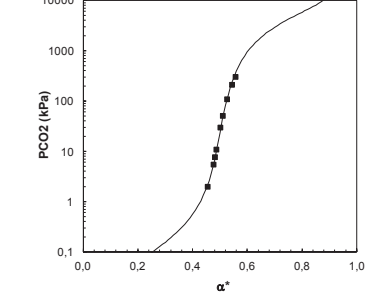
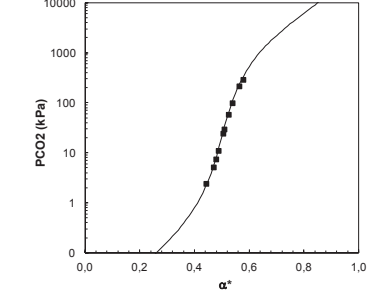




5.3.2. Multiamines [C_q]

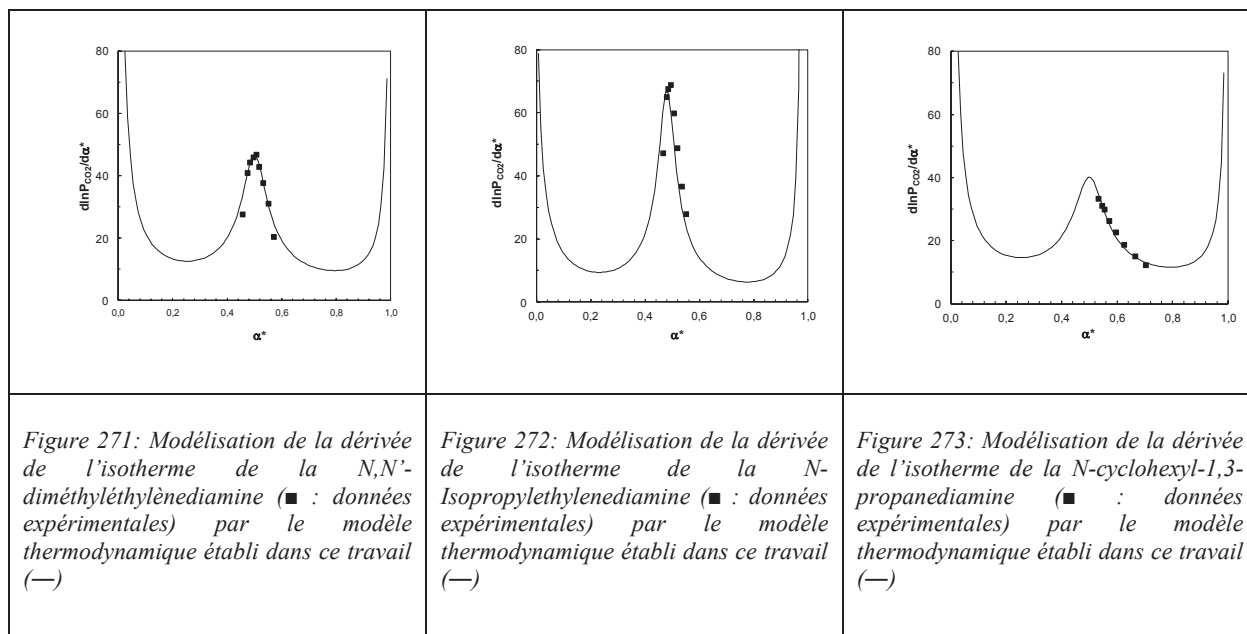
5.3.2.1. Modélisation des isothermes d'absorption

<p>Figure 250: Modélisation de l'isotherme de l'EDA (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 251: Modélisation de l'isotherme de la 1,3-diaminopropane (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 252: Modélisation de l'isotherme de la 1,4-diaminobutane (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>
<p>Figure 253: Modélisation de l'isotherme de la 1,5-diaminopentane (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 254: Modélisation de l'isotherme de la 1,6-diaminohexane (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 255: Modélisation de l'isotherme de la 1,2-diaminopropane (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>

		
<p>Figure 256: Modélisation de l'isotherme de la 2,2'-(éthylènedioxy)bis(éthylamine) (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 257: Modélisation de l'isotherme de la 1,3-diamino-2-propanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 258: Modélisation de l'isotherme de la N-méthyléthylènediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>
		
<p>Figure 259: Modélisation de l'isotherme de la N,N'-diméthyléthylènediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 260: Modélisation de l'isotherme de la N-Isopropylethylènediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 261: Modélisation de l'isotherme de la N-cyclohexyl-1,3-propanediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>

5.3.2.2. Modélisation de la dérivée des isothermes d'absorption

<p>Figure 262: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de l'EDA (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 263: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 1,3-diaminopropane (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 264: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 1,4-diaminobutane (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>
<p>Figure 265: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 1,5-diaminopentane (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 266: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 1,6-diaminohexane (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 267: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 1,2-diaminopropane (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>
<p>Figure 268: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine) (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 269: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 1,3-diamino-2-propanol (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 270: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la N-méthyléthylènediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>

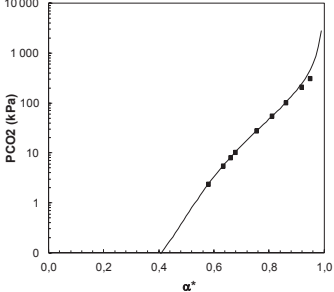
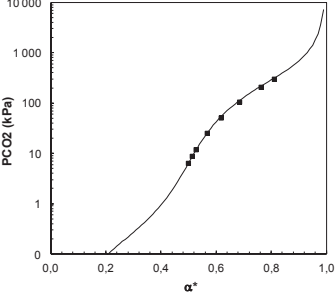
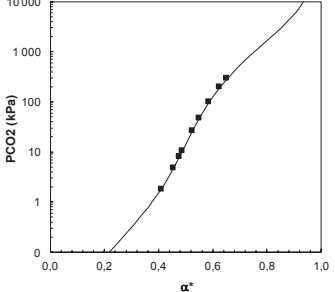
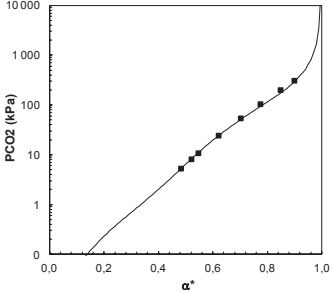
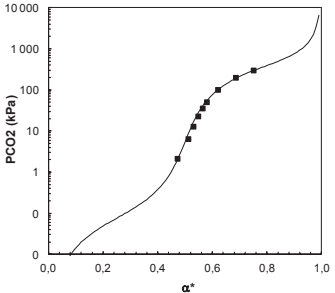


6. Données des isothermes d'absorption des amines composites $|C_k C_q|$ de la famille A à 30% massique et 40°C

Amine 30% wt à 40°C	Masse molaire (g/mol)	pKa ₁ 40°C	pKa ₂ 40°C	pKa ₃ 40°C	α	P _{CO2} (kPa)
1-amino-6-pyrodinyl-hexane	170,30	10,0	10,0		1,16	2,36
					1,26	5,45
					1,32	7,99
					1,35	10,23
					1,51	27,54
					1,62	54,59
					1,72	100,94
					1,83	207,84
N,N-diéthyl-N'-[2-éthyl-N"-morpholino]-1,3-propanediamine	243,39	9,7	7,3	3,8	0,91	2,43
					1,00	6,42
					1,02	8,84
					1,05	11,97
					1,13	25,35
					1,23	51,21
					1,37	105,67
					1,52	208,66
					1,62	301,85

3-Diméthylamino-propylamine	102,18	9,6	7,8	0,82	1,89
				0,90	5,03
				0,95	8,48
				0,97	11,07
				1,04	27,77
				1,09	49,74
				1,16	105,07
				1,24	208,63
				1,30	311,05
Hydroxyéthylpipérazine (HEP)	130,19	8,6	4,0	0,37	1,89
				0,48	5,29
				0,52	8,14
				0,55	10,76
				0,62	24,29
				0,70	53,97
				0,77	104,00
				0,85	199,53
				0,90	308,11
1-benzylpipérazine	176,26	8,7	4,1	0,33	1,04
				0,41	1,30
				0,47	2,14
				0,51	6,44
				0,53	12,93
				0,55	22,95
				0,56	35,83
				0,58	50,89
				0,62	101,41
				0,69	200,20
				0,75	300,93
N-[2-méthylaminoéthyl]pipérazine	143,23	8,8	8,8	0,75	1,10
				0,79	1,33
				0,82	1,82
				0,89	3,51
				0,94	5,78
				0,97	8,04
				1,00	10,92
				1,05	16,89
				1,11	28,42
				1,19	49,78
				1,29	101,68
1,41	202,15				
1,49	309,34				

6.1. Modélisation des isothermes d'absorption des amines composites $[\text{C}_k\text{C}_q]$ de la famille A à 30% massique et 40°C

		
<p>Figure 274: Modélisation de l'isotherme de 1-amino-6-pyridinyl-hexane (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 275: Modélisation de l'isotherme de la N,N-diéthyl-N'-[2-éthyl-N"-morpholino]-1,3-propanediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 276: Modélisation de l'isotherme de la 3-diméthylamino-propylamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>
		
<p>Figure 277: Modélisation de l'isotherme de la HEP (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 278: Modélisation de l'isotherme de la 1-benzylpiperazine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	

6.2. Modélisation de la dérivée des isothermes d'absorption des amines composites $[\text{C}_k\text{C}_q]$ de la famille A à 30% massique et 40°C

<p>Figure 279: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 1-amino-6-pyridinyl-hexane (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 280: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la N,N-diéthyl-N'-[2-éthyl-N''-morpholino]-1,3-propanediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 281: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 3-diméthylamino-propylamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>
<p>Figure 282: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la HEP (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 283: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 1-benzylpiperazine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	

7. Données des isothermes d'absorption des amines composites $|C_k C_q|$ de la famille B à 30% massique et 40°C

Amine 30% wt à 40°C	Masse molaire (g/mol)	pKa1 40°C	pKa2 40°C	α	P_{CO_2} (kPa)
N,N-Diméthyléthylènediamine	88,15	9,1	6,1	0,78	1,98
				0,87	5,75
				0,89	7,57
				0,91	10,26
				0,96	29,32
				0,99	51,87
				1,03	114,51
				1,06	211,00
				1,08	301,46
N,N,N'-Triméthyléthylènediamine	102,18	9,4	6,1	0,69	2,38
				0,77	5,39
				0,81	8,22
				0,84	10,30
				0,92	27,74
				0,96	55,21
				1,00	103,13
				1,05	205,20
				1,09	303,51
N'-éthyl-N,N-diméthyléthylènediamine	116,20	9,5	6,1	0,60	1,66
				0,76	5,27
				0,81	8,03
				0,84	9,96
				0,93	27,56
				0,99	55,28
				1,04	101,41
				1,11	206,69
				1,15	295,78
1-(2-aminoéthyl)-piperidine	128,22	9,4	6,4	0,87	2,24
				0,93	5,47
				0,96	8,62
				0,97	11,31
				1,00	27,12
				1,04	60,18
				1,06	108,00
				1,10	199,49
				1,13	312,57

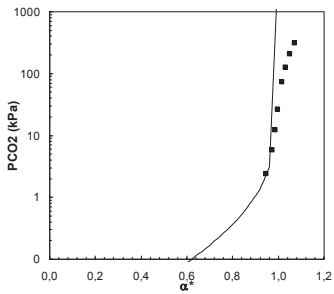
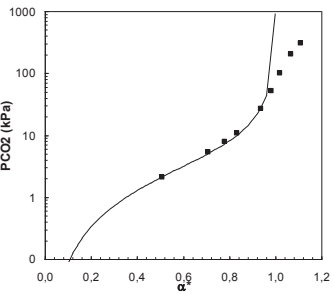
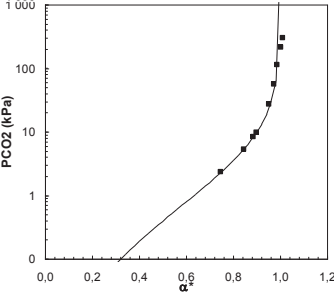
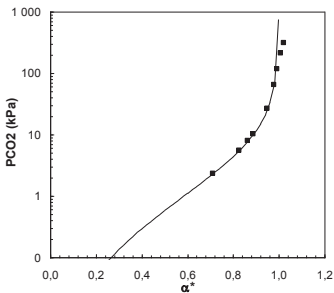
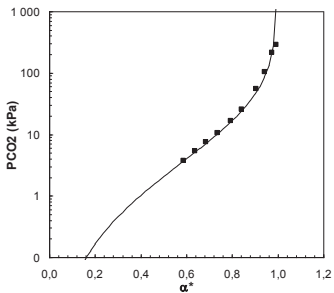
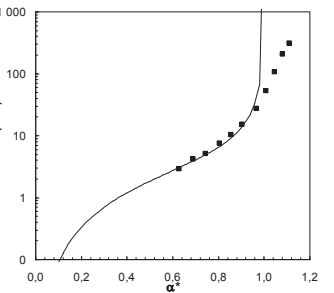
1-(2-aminoéthyl)-pyrrolidine	114,19	9,5	6,4	0,89	2,15
				0,94	5,66
				0,96	9,27
				0,97	12,21
				1,00	28,32
				1,03	57,99
				1,06	114,83
				1,10	214,00
				1,12	304,36
N,N'-diméthyl-N'-(1-methoxypropyl)-1,2-propanediamine	174,28	9,2	5,6	0,64	1,73
				0,80	5,35
				0,85	8,19
				0,88	11,36
				0,95	26,29
				0,99	59,32
				1,03	119,57
				1,06	208,12
				1,09	301,95
2-(Aminométhyl)-1-éthylpyrrolidine	128,22	9,5	6,1	0,95	2,38
				0,97	5,74
				0,99	12,09
				1,00	26,43
				1,02	71,95
				1,03	125,53
				1,05	204,23
				1,07	311,37
N,N'-diméthyl-N'-(1-hydroxy-2-propane)-1,2-propanediamine	174,28	9,4	5,5	0,51	2,11
				0,71	5,31
				0,78	7,80
				0,83	10,83
				0,94	27,13
				0,98	52,22
				1,02	101,34
				1,07	204,16
1,11	307,50				

Amine 30% wt à 40°C	Masse molaire (g/mol)	pKa ₁ 40°C	pKa ₂ 40°C	pKa ₃ 40°C	α	P _{CO2} (kPa)
N,N-diéthyl-N'-[2-diéthylaminoéthyl]-1,3-propanediamine	229,40	9,4	9,4	5,1	1,49	2,35
					1,69	5,27
					1,77	8,30
					1,80	9,84
					1,90	26,96
					1,95	56,69
					1,98	113,80
					2,00	214,29
N,N-diéthyl-N'-[2-éthyl-N"-pyrolidino]-1,3-propanediamine	227,39	9,3	9,3	5,1	1,42	2,32
					1,65	5,53
					1,73	7,93
					1,78	10,30
					1,90	26,45
					1,96	64,41
					1,99	117,30
					2,01	211,30
N,N-diméthyl-N'-[2-diméthylaminoéthyl]-1,3-propanediamine	173,30	8,8	8,8	5,0	0,75	1,01
					0,87	1,43
					0,93	1,81
					1,17	3,76
					1,27	5,32
					1,37	7,47
					1,47	10,48
					1,59	16,58
					1,68	25,67
					1,81	54,75
					1,89	105,09
					1,95	213,96
1,99	290,08					
N,N-diéthyl-N'-[1(diméthylaminoéthyl)-1,4-pentane diamine	229,41	10,0	8,6	5,6	1,05	1,79
					1,26	2,89
					1,38	4,12
					1,49	5,11
					1,61	7,37
					1,71	10,22
					1,81	14,93
					1,93	27,24
					2,02	51,90
					2,10	105,54
2,16	202,04					
2,22	306,01					

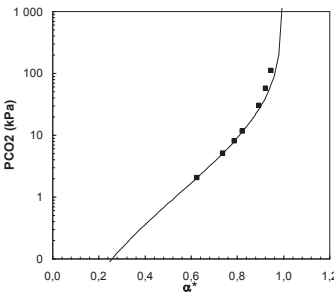
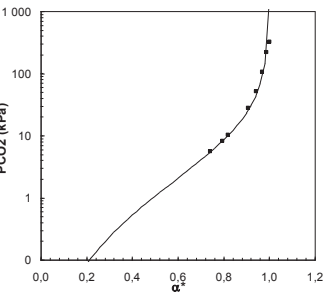
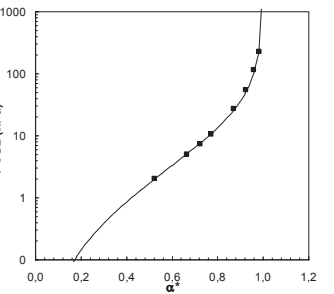
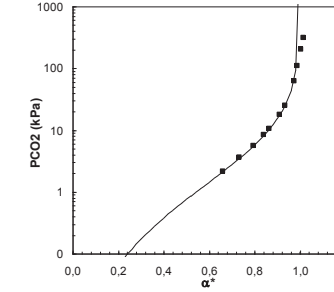
N'-[2-(diethylamino)ethyl]-N,N-dimethylpropane-1,3-diamine	201,35	9,1	9,1	5,1	1,25	2,04
					1,48	5,10
					1,57	7,87
					1,65	11,39
					1,79	30,02
					1,85	56,52
					1,90	110,21
N,N-dimethyl-N'-[2-(piperidin-1-yl)ethyl]propane-1,3-diamine	213,36	8,9	8,9	5,2	1,16	1,94
					1,48	5,49
					1,59	8,18
					1,64	10,21
					1,82	27,64
					1,89	51,70
					1,94	106,89
					1,98	220,81
2,00	319,83					
3(N.N-diméthylaminopropyl) imino-2-(N.N-diméthylpropylamine)	187,33	8,9	8,9	4,6	1,05	2,03
					1,33	4,94
					1,45	7,36
					1,54	10,40
					1,74	26,81
					1,85	54,79
					1,92	115,59
1,97	224,22					

7.1. Modélisation des isothermes d'absorption des amines composites $|\mathcal{C}_k\mathcal{C}_q|$ de la famille B à 40°C et 30% massique

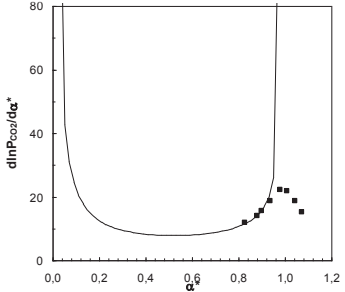
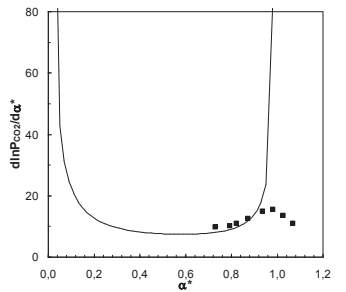
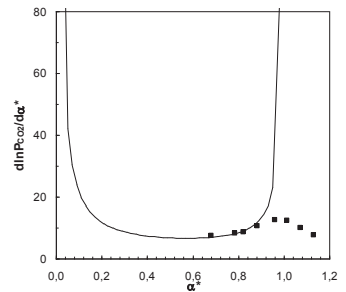
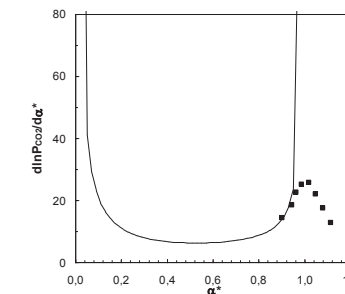
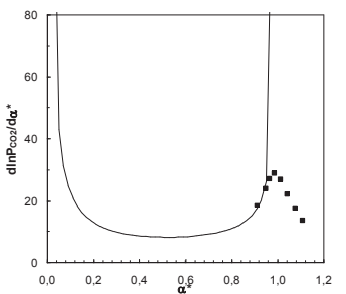
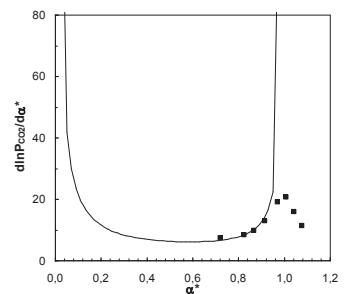
<p>Figure 284: Modélisation de l'isotherme de la <i>N,N</i>-diméthyléthylènediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 285: Modélisation de l'isotherme de la <i>N,N,N'</i>-triméthyléthylènediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 286: Modélisation de l'isotherme de la <i>N'</i>-éthyl-<i>N,N</i>-diméthyléthylènediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>
<p>Figure 287: Modélisation de l'isotherme de la 1-(2-aminoéthyl)-pipéridine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 288: Modélisation de l'isotherme de la 1-(2-aminoéthyl)-pyrrolidine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>	<p>Figure 289: Modélisation de l'isotherme de la <i>N,N'</i>-diméthyl-<i>N'</i>-(1-méthoxypropyl)-1,2-propanediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—)</p>

		
<p>Figure 290: Modélisation de l'isotherme de la 2-(Aminométhyl)-1-éthylpyrrolidine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 291: Modélisation de l'isotherme de la N,N'-diméthyl-N'-(1-hydroxy-2-propane)-1,2-propanediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 292: Modélisation de l'isotherme de la N,N-diéthyl-N'-[2-diéthylaminoéthyl]-1,3-propanediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>
		
<p>Figure 293: Modélisation de l'isotherme de la N,N-diéthyl-N'-[2-éthyl-N''-pyrolidino]-1,3-propanediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 294: Modélisation de l'isotherme de la N,N'-diméthyl-N'-[2-diméthylaminoéthyl]-1,3-propanediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 295: Modélisation de l'isotherme de la N,N-diéthyl-N'-[1(diméthylamino-éthyl)-1,4-pentane diamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>

7.2.

		
<p>Figure 296: Modélisation de l'isotherme de la <i>N'</i>-[2-(diéthylamino)éthyl]-<i>N,N</i>-diméthylpropane-1,3-diamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 297: Modélisation de l'isotherme de la <i>N,N</i>-diméthyl-<i>N'</i>-[2-(piperidin-1-yl)éthyl]propane-1,3-diamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 298: Modélisation de l'isotherme de la 3(<i>N,N</i>-diméthylaminopropyl)imino-2-(<i>N,N</i>-diméthylpropylamine) (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>
		
<p>Figure 299: Modélisation de l'isotherme de la <i>N,N,N',N'</i>-tétraéthyl-diéthylène-triamine (TEDETA) (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>		

7.3. Modélisation de la dérivée des isothermes d'absorption des amines composites $[\text{C}_k\text{C}_q]$ de la famille B à 40°C et 30% massique

		
<p>Figure 300: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la <i>N,N</i>-diméthyléthylènediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 301: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la <i>N,N,N'</i>-triméthyléthylènediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 302: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la <i>N'</i>-éthyl-<i>N,N</i>-diméthyléthylènediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>
		
<p>Figure 303: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 1-(2-aminoéthyl)-pipéridine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 304: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 1-(2-aminoéthyl)-pyrrolidine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 305: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la <i>N,N'</i>-diméthyl-<i>N'</i>-(1-méthoxypropyl)-1,2-propanediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>

<p>Figure 306: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 2-(Aminométhyl)-1-éthylpyrrolidine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 307: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la N,N'-diméthyl-N'-(1-hydroxy-2-propane)-1,2-propanediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 308: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la N,N-diéthyl-N'-[2-diéthylaminoéthyl]-1,3-propanediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>
<p>Figure 309: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la N,N-diéthyl-N'-[2-éthyl-N''-pyrrolidino]-1,3-propanediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 310: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la N,N-diméthyl-N'-[2-diméthylaminoéthyl]-1,3-propanediamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 311: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la N,N-diéthyl-N'-[1(diméthylaminoéthyl)-1,4-pentane diamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>
<p>Figure 312: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la N'-[2-(diéthylamino)éthyl]-N,N-diméthylpropane-1,3-diamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 313: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la N,N-diméthyl-N'-[2-(piperidin-1-yl)éthyl]propane-1,3-diamine (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>	<p>Figure 314: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la 3(N,N-diméthylaminopropyl)imino-2-(N,N-diméthylpropylamine) (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).</p>

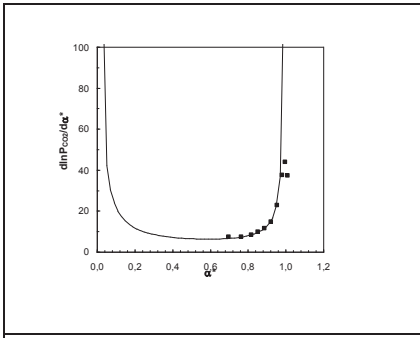


Figure 315: Modélisation de la dérivée de l'isotherme de la *N,N,N',N'*-tetraéthyl-diéthylène-triamine (TEDETA) (■ : données expérimentales) par le modèle thermodynamique établi dans ce travail (—).

8. Données thermodynamiques extraites par modélisation de la famille A

Tableau 38: Données thermodynamiques obtenus par modélisation thermodynamique des amines $|C_k|$ de la famille A à 30% massique et 40°C.

Nom molécules	Structure moléculaire	$[S]_0$ mol/L	Ka^*	k_1	k_2	α^*_{rich}	α^*_{lean}	$\Delta\alpha^*$
N-tert-Butyldiéthanolamine		1,86	$2,29 \cdot 10^{-09}$	0,29	-1,95	0,43	0,13	0,3
Triéthanolamine		2,01	$3,42 \cdot 10^{-08}$	-0,43	-1,63	0,14	0,04	0,1
N-éthyl-diéthanolamine		2,25	$3,05 \cdot 10^{-09}$	-0,31	-1,34	0,40	0,13	0,27
N-méthyl-diéthanolamine		2,52	$5,41 \cdot 10^{-09}$	-0,44	-1,62	0,32	0,10	0,22
4 hydroxy N méthylpiperidine		2,60	$1,86 \cdot 10^{-09}$	-0,29	-1,42	0,48	0,15	0,33
N-méthyl-morpholine		2,97	$5,65 \cdot 10^{-08}$	0,91	-3,31	0,05	0,01	0,04
4-éthylmorpholine		2,60	$3,55 \cdot 10^{-08}$	0,80	-2,95	0,07	0,02	0,05
3-morpholino-1-2 propanediol		1,86	$2,37 \cdot 10^{-07}$	0,36	-3,62	0,04	0,01	0,03
3 diméthylamino propionitrile		3,06	$1,32 \cdot 10^{-07}$	0,79	-4,28	0,03	0,01	0,02
3-diméthylaminol-1propanol		2,91	$7,71 \cdot 10^{-10}$	-1,12	-0,39	0,68	0,29	0,39
3-(diméthylamino)-1,2-propanediol		2,52	$1,61 \cdot 10^{-09}$	-1,07	-0,24	0,55	0,22	0,33
2[2(diméthylamino)éthoxy]étanol		2,25	$1,39 \cdot 10^{-09}$	0,03	-1,58	0,52	0,16	0,36
2(diméthylamino)éthanol		3,37	$1,32 \cdot 10^{-09}$	-1,27	-0,02	0,55	0,22	0,33
2-hydroxyméthyl-N-méthylpiperidine		2,32	$4,17 \cdot 10^{-10}$	-1,21	0,95	0,68	0,36	0,32

2-diéthylamino-ethanol		2,56	$3,46 \cdot 10^{-10}$	-0,80	-0,08	0,74	0,36	0,38
1-(diméthylamino)-2-propanol		2,91	$8,43 \cdot 10^{-10}$	-0,79	-0,52	0,62	0,25	0,37
1-propyl-4-pipéridone		2,12	$1,48 \cdot 10^{-08}$	0,53	-1,79	0,13	0,04	0,09
1-méthylpipéridine		3,02	$2,12 \cdot 10^{-10}$	-3,38	3,15	0,73	0,47	0,26
1-diéthylamino-3-butanone		2,09	$5,93 \cdot 10^{-10}$	-0,26	-0,58	0,76	0,35	0,41
N-diéthylamino-2-propanol		2,29	$3,02 \cdot 10^{-10}$	0,03	-1,58	0,52	0,16	0,36
N,N,N',N'-tetraméthylethylènediamine		2,58	$1,29 \cdot 10^{-09}$	0,28	-2,02	0,50	0,14	0,36
N,N,N',N'-triméthyl-1,3-propanediamine		4,61	$4,68 \cdot 10^{-09}$	-1,63	-0,29	0,37	0,13	0,24
N,N,N',N'-triméthyl-1,4-butanediamine		4,16	$9,20 \cdot 10^{-10}$	-1,89	0,41	0,63	0,29	0,34
N,N,N',N'-triméthyl-1,6-hexanediamine		3,48	$4,17 \cdot 10^{-10}$	-0,74	-1,12	0,78	0,33	0,45
2-((2-Diméthylamino)éthyl)méthylamino)ethanol		2,05	$1,53 \cdot 10^{-09}$	-0,19	-1,50	0,56	0,18	0,38
N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine		1,27	$1,03 \cdot 10^{-08}$	-0,61	-1,55	0,36	0,11	0,25
Bis[2-(N,N diméthylamino)éthyl] ether		3,74	$2,56 \cdot 10^{-09}$	-0,65	-1,66	0,43	0,13	0,3
1,2-Bis(diméthylaminoéthyl)éthane		2,94	$2,42 \cdot 10^{-09}$	-0,02	-2,14	0,41	0,11	0,3
1,2-Bis(pyrolidinoéthyl)-éthane		2,34	$7,40 \cdot 10^{-10}$	0,10	-1,87	0,69	0,22	0,47
Bis(diméthylaminopropyl)éther		3,19	$1,20 \cdot 10^{-09}$	-0,25	-1,73	0,56	0,17	0,39

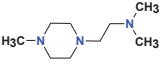
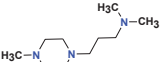
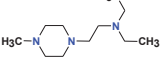
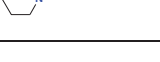
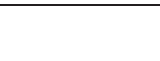


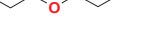

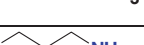
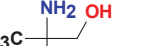

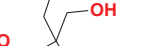
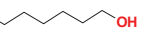


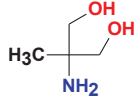
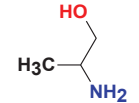
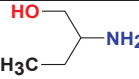


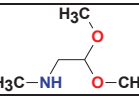
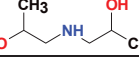
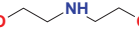
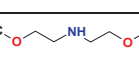
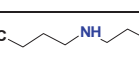


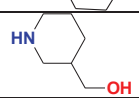
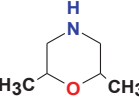
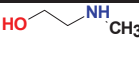
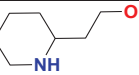
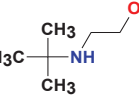
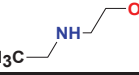
N-méthyl-N'-[2-diméthylaminoéthyl]-pipérazine		3,50	$1,19 \cdot 10^{-08}$	-0,92	-2,00	0,24	0,07	0,17
N-méthyl-N'-[3-diméthylaminopropyl]-pipérazine		3,24	$6,53 \cdot 10^{-09}$	-1,32	-0,44	0,33	0,12	0,21
N-méthyl-N'-[2-diéthylaminoéthyl]-pipérazine		3,01	$6,76 \cdot 10^{-09}$	-1,18	-0,84	0,34	0,11	0,23
N-méthyl-N'-[N"-pipéridino-2-éthyl]-pipérazine		2,83	$8,71 \cdot 10^{-09}$	-0,77	-1,16	0,26	0,08	0,18
Pentamethyldipropylentriamine		2,98	$1,02 \cdot 10^{-09}$	-0,77	-1,25	0,66	0,24	0,42

Tableau 39: Données thermodynamiques obtenus par modélisation thermodynamique des amines $|C_q|$ de la famille A à 30% massique et 40°C.

Nom molécules	Structure moléculaire	$[S]_0$ mol/L	Ka^*	Kc^*	k_1	k_2	α^*_{rich}	α^*_{lean}	$\Delta\alpha^*$
1-amino-2-propanol		3,99	$1,10 \cdot 10^{-10}$	41,70	-0,62	-2,75	0,53	0,46	0,07
Monoéthanolamine		4,91	$9,12 \cdot 10^{-10}$	28,30	-0,65	-2,33	0,52	0,45	0,07
2-(2-aminoethoxy)éthanol (DGA)		2,85	$8,99 \cdot 10^{-10}$	22,36	0,84	-3,30	0,51	0,41	0,1
3-amino-1,2-propanediol		3,29	$1,78 \cdot 10^{-09}$	41,08	-0,43	-2,92	0,52	0,44	0,08
3-méthoxypropylamine		3,37	$4,07 \cdot 10^{-10}$	42,95	-0,11	-2,98	0,56	0,48	0,08
3-amino-1-propanol		3,99	$4,57 \cdot 10^{-10}$	34,59	-0,97	-2,17	0,56	0,49	0,07
2-amino-2-méthylpropanol (AMP)		3,37	$5,01 \cdot 10^{-10}$	0,01	-1,75	1,48	0,63	0,33	0,3
4-amino-1-butanol		3,37	$2,09 \cdot 10^{-10}$	19,16	0,52	-2,15	0,56	0,46	0,1
trans-4-aminocyclohexanol		2,60	$4,17 \cdot 10^{-10}$	12,68	-0,08	-2,84	0,62	0,48	0,14
2-amino-(2-hydroxyméthyl)-1,3-propanediol (Sigma 7-9)		2,48	$2,09 \cdot 10^{-08}$	0,01	1,81	-0,42	0,23	0,08	0,15
6-amino-1-hexanol		2,56	$2,09 \cdot 10^{-10}$	22,06	0,94	-2,95	0,58	0,47	0,11

2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol		2,85	$2,00 \cdot 10^{-08}$	0,06	-1,07	-0,43	0,42	0,16	0,26
2-amino-1-propanol		3,99	$9,77 \cdot 10^{-10}$	7,20	-0,81	-1,86	0,55	0,41	0,14
2-amino-1-butanol		3,37	$8,71 \cdot 10^{-10}$	10,89	0,06	-2,57	0,53	0,40	0,13
pipéridine		3,52	$3,31 \cdot 10^{-11}$	32,57	-0,67	-1,57	0,71	0,57	0,14
Morpholine		3,44	$8,51 \cdot 10^{-09}$	11,80	0,40	-4,43	0,44	0,25	0,19
méthylaminoacétaldéhyde diméthylacetal		2,52	$2,29 \cdot 10^{-09}$	13,59	1,48	-4,48	0,47	0,29	0,18
diisopropanolamine (DIPA)		2,25	$4,68 \cdot 10^{-11}$	7,85	5,06	-3,78	0,46	0,26	0,2
Diéthanolamine (DEA)		2,85	$2,57 \cdot 10^{-09}$	5,36	0,12	-3,07	0,49	0,29	0,2
Bis-(2-méthoxyéthyl)amine		2,25	$4,68 \cdot 10^{-09}$	4,04	1,62	-4,31	0,34	0,13	0,21
2-(butylamino)-éthanol		2,56	$2,51 \cdot 10^{-10}$	2,67	1,13	-1,58	0,56	0,33	0,23
4-hydroxypipéridine		2,97	$2,14 \cdot 10^{-10}$	11,48	0,55	-3,03	0,62	0,48	0,14
3-hydroxypipéridine		2,97	$5,62 \cdot 10^{-10}$	10,77	0,37	-2,97	0,57	0,43	0,14
3-hydroxyméthylpipéridine		2,60	$7,94 \cdot 10^{-11}$	10,78	0,52	-2,05	0,68	0,51	0,17
2,6-diméthylmorpholine		2,60	$6,76 \cdot 10^{-09}$	13,08	0,74	-3,62	0,42	0,23	0,19
2-méthylamino-éthanol		3,99	$3,31 \cdot 10^{-10}$	12,62	0,03	-2,60	0,57	0,46	0,11
2-hydroxyéthyl-pipéridine		2,32	$8,13 \cdot 10^{-11}$	1,89	-0,01	-1,42	0,83	0,56	0,27
2-tert-butylamino-ethanol		2,56	$1,70 \cdot 10^{-10}$	0,02	-0,56	0,10	0,79	0,42	0,37
2-(éthylamino)éthanol		3,37	$2,34 \cdot 10^{-10}$	6,67	0,36	-3,04	0,64	0,47	0,17


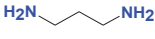
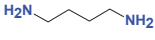
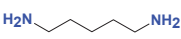
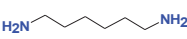
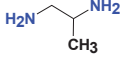
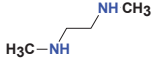
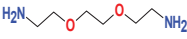
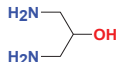
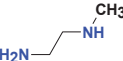
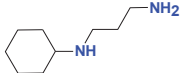
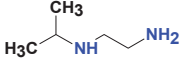
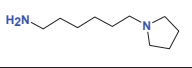
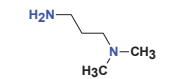
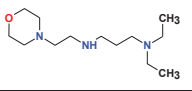
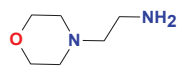
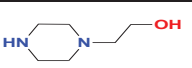
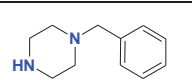
Ethylènediamine		9,98	$9,43 \cdot 10^{-09}$	66,85	-1,26	-3,52	0,48	0,42	0,06
1,3-diaminopropane		8,09	$7,50 \cdot 10^{-10}$	36,65	-2,63	0,32	0,52	0,48	0,04
1,4-diaminobutane		6,81	$2,95 \cdot 10^{-10}$	25,80	-0,59	-1,63	0,53	0,47	0,06
1,5-diaminopentane		5,87	$1,58 \cdot 10^{-10}$	25,78	-0,89	-1,43	0,57	0,50	0,07
1,6-diaminohexane		5,16	$9,64 \cdot 10^{-11}$	26,10	-0,22	-1,80	0,58	0,50	0,08
1,2-diaminopropane		8,09	$1,08 \cdot 10^{-08}$	40,94	-3,53	0,53	0,49	0,43	0,06
N,N'- diméthyléthylènediamine		6,81	$6,10 \cdot 10^{-09}$	39,35	1,25	-7,58	0,49	0,40	0,09
2,2'- (ethylenedioxy)bis(ethyla mine)		4,05	$1,58 \cdot 10^{-09}$	27,60	-0,17	-3,32	0,51	0,43	0,08
1,3-diamino-2-propanol		6,66	$4,76 \cdot 10^{-09}$	45,39	0,38	-4,74	0,48	0,40	0,08
N- Methylethylenediamine		8,09	$7,31 \cdot 10^{-09}$	60,62	2,99	-11,15	0,48	0,39	0,09
N-cyclohexyl-1,3- propanediamine		3,84	$5,43 \cdot 10^{-10}$	37,53	-1,21	-0,93	0,54	0,48	0,06
N- Isopropylethylenediamin e		5,87	$6,10 \cdot 10^{-09}$	120,32	2,60	-9,74	0,49	0,42	0,07

Tableau 40: Données thermodynamiques obtenus par modélisation thermodynamique des amines composites $|\mathbb{C}_k\mathbb{C}_q|$ de la famille A à 30% massique et 40°C.

Nom molécules	Structure moléculaire	$ S _0$ mol/L	Ka^*	Kc^*	k_1	k_2	α^*_{rich}	α^*_{lean}	$\Delta\alpha^*$
1-amino-6-pyrodinyl-hexane		3,52	$9,55 \cdot 10^{-11}$	8,61	-1,21	-0,28	0,67	0,53	0,14
3-diméthylamino-propylamine		5,87	$2,09 \cdot 10^{-09}$	10,76	-0,77	-1,56	0,48	0,37	0,11
N,N-diéthyl-N'-[2-éthyl-N''-morpholino]-1,3-propanediamine		2,47	$2,88 \cdot 10^{-09}$	26,60	0,51	-4,88	0,52	0,40	0,12
4-(2-aminoéthyl)morpholine		2,30	$1,15 \cdot 10^{-09}$	26,29	0,83	-4,44	0,54	0,43	0,11
Hydroxyéthylpiperazine		2,30	$2,63 \cdot 10^{-09}$	6,76	0,04	-3,60	0,54	0,33	0,21
1-benzylpiperazine		1,70	$1,95 \cdot 10^{-09}$	122,59	2,22	-7,12	0,52	0,45	0,07

9. Données obtenues par RMN ¹³C

9.1. 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP) 30% massique à 30°C

Tableau 41: Aire des pics et fraction molaire des carbamates, hydrogénocarbonates et carbonates en fonction du taux de charge de l'AMP à 30°C et 30% massique.

α^*	Aire ACOO ⁻	Aire HCO ₃ ⁻	x carbamates	x HCO ₃ ⁻	x CO ₃ ²⁻
0,10	1,00	7,27	0,12	0,31	0,57
0,20	1,00	7,68	0,12	0,36	0,52
0,30	1,00	8,79	0,10	0,42	0,48
0,50	1,00	13,70	0,07	0,57	0,36
0,70	1,00	30,93	0,03	0,78	0,19
0,92	1,00	208,74	0,00	1,00	0,00

Tableau 42: Aire des pics et fraction molaire des carbamates, hydrogénocarbonates/carbonates en fonction du taux de charge de l'AMP à 30°C et 30% massique.

α^*	Aire ACOO ⁻	Aire HCO ₃ ⁻	x carbamates	x HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻
0,10	1,00	7,27	0,12	0,88
0,20	1,00	7,68	0,12	0,88
0,30	1,00	8,79	0,10	0,90
0,50	1,00	13,70	0,07	0,93
0,70	1,00	30,93	0,03	0,97
0,92	1,00	208,74	0,00	1,00

9.2. N,N'-diméthyléthylènediamine 30% massique à 30°C

Tableau 43: Aire des pics des carbamates, hydrogénocarbonates/carbonates en fonction du taux de charge de la N,N'-diméthyléthylènediamine à 30°C et 30% massique.

α	Aire pic ACOO ⁻	Aire pic -OOCACOO-	Aire pic HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻
0,20	1,00	0,11	0,07
0,40	1,00	0,23	0,04
0,50	1,00	0,26	0,04
0,69	1,00	3,77	0,16
0,79	1,00	5,28	0,29
0,99	1,00	0,00	0,31

Tableau 44: Fraction molaire des mono-carbamates, di-carbamates et HCO_3^- en fonction du taux de charge de la N,N'-diméthyléthylènediamine à 30°C et 30% massique.

α^*	Mono-carbamates	Di-carbamates	HCO_3^-
0,10	0,89	0,05	0,01
0,20	0,87	0,10	0,00
0,25	0,86	0,11	0,01
0,35	0,33	0,62	0,03
0,40	0,25	0,67	0,04
0,50	0,00	0,76	0,21

Tableau 45: Fraction molaire des carbamates et HCO_3^- en fonction du taux de charge de la N,N'-diméthyléthylènediamine à 30°C et 30% massique.

α^*	Carbamates	x HCO_3^-
0,10	0,94	0,06
0,20	0,97	0,03
0,25	0,97	0,03
0,35	0,97	0,03
0,40	0,97	0,04
0,50	0,76	0,24

9.3. N-méthyléthylènediamine 30% massique à 30°C

Tableau 46: Aire des pics des mono-carbamates, di-carbamates, hydrogénocarbonates/carbonates en fonction du taux de charge de la N-méthyléthylènediamine à 30°C et 30% massique.

α^*	Aire di-carbamate Site primaire	Aire mono-carbamates Site primaire	Aire mono-carbamates Site secondaire	Aire di-carbamates Site secondaire	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$
0,05	0,03	1,00	0,31	0,04	0,03
0,15	0,04	1,00	0,26	0,08	0,03
0,25	0,18	1,00	0,25	0,13	0,04
0,35	6,29	1,00	0,79	1,30	0,22
0,40	14,86	1,00	1,02	3,01	1,06

Tableau 47: Fraction molaire des carbamates, HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du taux de charge de la N-méthyléthylènediamine à 30°C et 30% massique.

α^*	Carbamates	HCO_3^-
0,05	0,98	0,00
0,15	0,98	0,01
0,25	0,98	0,01
0,35	0,98	0,01
0,40	0,95	0,04

Tableau 48: Fraction molaire du di-carbamates, mono-carbamates du site primaire, mono-carbamates secondaire et HCO_3^- en fonction du taux de charge de la N-méthyléthylènediamine à 30°C et 30% massique.

α^*	Di-carbamates	Mono-carbamates primaire	Mono-carbamates secondaire	HCO_3^-
0,05	0,02	0,73	0,23	0,02
0,15	0,05	0,74	0,19	0,02
0,25	0,11	0,69	0,17	0,03
0,35	0,65	0,17	0,14	0,04
0,40	0,74	0,08	0,09	0,09

9.4. 1,3-diaminopropane 30% massique à 30°C

Tableau 49: Aire des pics et fraction molaire des carbamates, hydrogénocarbonates et carbonates en fonction du taux de charge de la 1,3-diaminopropane à 30°C et 30% massique.

α	Aire pic ACOO^-	Aire pic $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	x carbamates	x HCO_3^-	x CO_3^{2-}
0,20	1,00	0,01	0,99	0,00	0,01
0,40	1,00	0,02	0,98	0,00	0,01
0,50	1,00	0,02	0,98	0,00	0,01
0,69	1,00	0,02	0,98	0,01	0,02
0,80	1,00	0,03	0,97	0,01	0,02
0,98	1,00	0,06	0,94	0,05	0,01
1,17	1,00	0,45	0,69	0,31	0,00

9.5. 1,6-diaminohexane 30% massique à 30°C

Tableau 50: Aire des pics et fraction molaire des carbamates, hydrogénocarbonates et carbonates en fonction du taux de charge de la 1,6-diaminohexane à 30°C et 30% massique.

α	Aire pic ACOO^-	Aire pic $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	x carbamates	x HCO_3^-	x CO_3^{2-}
0,31	1,00	0,28	0,78	0,02	0,20
0,49	1,00	0,13	0,88	0,02	0,10
0,81	1,00	0,11	0,90	0,04	0,06
0,99	1,00	0,34	0,75	0,22	0,03
1,20	1,00	1,12	0,47	0,52	0,01
1,50	1,00	3,41	0,23	0,77	0,00

9.6. N,N,N'-triméthyléthylènediamine 30% massique à 30°C

Tableau 51: Aire des pics et fraction molaire des carbamates, hydrogénocarbonates et carbonates en fonction du taux de charge de la N,N,N'-triméthyléthylènediamine à 30°C et 30% massique.

α	Aire pic ACOO^-	Aire pic $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	x carbamates	x HCO_3^-	x CO_3^{2-}
0,20	1,00	0,05	0,95	0,03	0,02
0,41	1,00	0,08	0,93	0,05	0,02
0,50	1,00	0,11	0,90	0,08	0,02
0,69	1,00	0,19	0,84	0,15	0,01
0,80	1,00	0,29	0,77	0,22	0,00
1,00	1,00	0,41	0,71	0,29	0,00

9.7. N,N-diméthyléthylènediamine 30% massique à 30°C

Tableau 52: Aire des pics et fraction molaire des carbamates, hydrogénocarbonates et carbonates en fonction du taux de charge de la N,N-diméthyléthylènediamine à 30°C et 30% massique.

α	Aire pic ACOO^-	Aire pic $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	x carbamates	x HCO_3^-	x CO_3^{2-}
0,20	1,00	0,02	0,99	0,01	0,01
0,30	1,00	0,02	0,98	0,01	0,01
0,41	1,00	0,02	0,98	0,02	0,01
0,61	1,00	0,05	0,96	0,04	0,01
0,88	1,00	0,17	0,86	0,14	0,00

9.8. N,N,N',N'-tetraéthyl-diéthylènetriamine (TEDETA) 30% massique à 30°C

Tableau 53: Aire des pics et fraction molaire des carbamates, hydrogénocarbonates et carbonates en fonction du taux de charge de la TEDETA à 30°C et 30% massique.

α	Aire pic ACOO^-	Aire pic $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	x carbamates	x HCO_3^-
0,40	1,00	0,18	0,85	0,15
0,81	1,00	0,21	0,83	0,17
1,30	1,00	0,44	0,69	0,31
1,88	1,00	1,06	0,49	0,51

9.9. 2-(diisopropylamino)éthylamine (DIPEDA) 30% massique à 30°C

Tableau 54: Aire des pics et fraction molaire des carbamates, hydrogénocarbonates et carbonates en fonction du taux de charge de la DIPEDA à 30°C et 30% massique.

α	Aire pic ACOO^-	Aire pic $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	x carbamates	x HCO_3^-
0,20	1,00	0,02	0,98	0,02
0,50	1,00	0,02	0,98	0,02
1,05	1,00	0,15	0,87	0,13

