

N° d'ordre : 08 / 2016-D / CH

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène

Faculté de Chimie



Thèse

PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES

DOCTORAT en SCIENCES

Discipline : Chimie

Spécialité : Thermodynamique

Par : **NOUACER Ahmed**

Sujet

Contribution à l'étude thermodynamique de liquides organiques multi-composants

Soutenu publiquement le : 14 / 04 / 2016, à la salle de conférences à 13 h devant le jury composé de :

<i>M.</i>	M.H.	GUERMOUCHE	<i>Professeur</i>	à l'USTHB	Président
<i>Me</i>	A.	HADJ-HAMOU	<i>Professeur</i>	à l'USTHB	Examinatrice
<i>Me</i>	F.	AMIRECHE	<i>Maître de Conférences/A</i>	à l'ENSV	Examinatrice
<i>M.</i>	K.	KHIMECHE	<i>Professeur</i>	à l'EMP	Examinateur
<i>M.</i>	R.	BOUARAB	<i>Professeur</i>	à l'ENP	Examinateur
<i>Me</i>	I.	MOKBEL	<i>Maître de Conférences</i>	à l'U. Lyon 1	Invitée
<i>Mr</i>	F. B .	BELARIBI	<i>Professeur</i>	à l'USTHB	Directeur

S O M M A I R E

INTRODUCTION GENERALE	page 1
CHAPITRE I Etat de l'art.....	page 3
I-I SOLUTIONS POUR LIMITER L'EMISSION DE CO₂	page 3
I-1-1 CAPTURE DU CO₂ EN PRE-COMBUSTION, EN OXY-COMBUSTION ET EN POST-COMBUSTION.....	page 3
I-1-2 CAPTURE DU CO₂ PAR LES SOLUTIONS A QUEUSES D'AMINES.....	page 4
I-1-3 Bref historique des amines utilisées	page 4
I-2 CLASSES D'AMINES ETUDIEES DANS LA LITTERATURE	page 5
I-3-REACTION DES AMINES AVEC LE GAZ CARBONIQUE.....	page 6
I.3.1. Rappels sur les mécanismes de dissolution de CO₂ gaz dans une amine aqueuse	page 6
I.3.2. Equilibres chimiques.....	page 6
I.3.3. Réactions de neutralisation.....	page 8
I.3.4. Réactions du dioxyde de carbone avec les amines.....	page 8
CHAPITRE II Absorbants et techniques expérimentales.....	page 12
II.1. MATERIAUX CHIMIQUES TESTES.....	page 12
II.2. MESURE DES PRESSIONS DE VAPEUR.....	page 14
II.2.1. Description de l'isoténiscope et du principe de la mesure des pressions.....	Page 14
II.2.2. Protocole de mesure de la pression de vapeur d'un liquide pur.....	Page 15
II.2.3. Protocole de mesure de la pression de vapeur d'un mélange liquide.....	page 17
II. 3. MESURE DES MASSES VOLUMIQUES.....	page 17
II.4. DETERMINATION DES SOLUBILITES.....	page 18
II.4.1. Description de l'appareil de mesure des solubilités.....	page 18
II.3.2. Protocole de mesure des solubilités.....	page 18

CHAPITRE III Résultats expérimentaux.....	page 22
III.1. MASSES VOLUMIQUES DES ABSORBANTS AQUEUX.....	page 22
III.2. PRESSIONS DE VAPEUR DES ABSORBANTS LIQUIDES PURS ET AQUEUX.....	page 23
III.3. SOLUBILITES DU CO₂ DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES D'AMINES.....	page 28
III.3.1 Protocole de détermination de la solubilité.....	page 28
III.3.2. Validation de l'appareil de mesure de la solubilité du CO₂.....	page 30
III.3.3. Solubilités mesurées du CO₂ gaz dans les solutions aqueuses d'amine à 2.5 M.....	page 30
CHAPITRE IV Corrélation des résultats expérimentaux application de modèles théoriques	page 41
IV-1.2. Application du modèle thermodynamique empirique de POSEY.....	page 41
IV.2.1. Description du modèle.....	page 42
IV.2.1. Résultat de l'application du modèle de POSEY.....	page 43
IV.3. Application du modèle de réseaux de neurones (Artificial Neural Networks)	page 60
IV.4. Comparaison des résultats de l'application du modèle ANN à l'expérience.....	page 61
Conclusion générale	page 74
Bibliographie	page 79
Annexe	page 84
Annexes I Composés « non-retenus » comme absorbants du CO₂.....	page 85
Annexes II Procédures de mesure des volumes de C₁ (cellule-solvant) et C₂ (cellule-réserve de CO₂.....	page 86
Annexes III Détermination de la masse volumique par pycnométrie	page 87
Annexes IV Validation de l'appareil de mesure de la solubilité du CO₂.....	page 88
Annexes V Paramètres A,B,C et D du modèle de Posey.....	page 89
Principales notations	page 91
Tables des tableaux et des figures	page 93

INTRODUCTION GENERALE

La pollution atmosphérique est un problème crucial mondial. En effet, les gaz à effet de serre, tels que CO_2 et H_2S , rejetés par les ménages et les usines utilisant les sources d'énergie fossiles seraient responsables, en partie, de l'effet de serre. De plus, ceci pose un problème de santé publique.

Une des voies chimiques la plus utilisée est le lavage des gaz acides (CO_2 et H_2S) par des amines aqueuses. Les sels d'amine constituent une autre alternative aux amines car généralement plus stables à la dégradation par oxydation.

En effet, pour les absorptions des gaz acides à basse pression, les amines sont adéquates pour des raisons techniques et économiques (1):

- la régénération de l'amine, par chauffage doux, des fumées contenant les gaz dissous;
- efficacité dans le traitement des faibles teneurs en CO_2 dans les effluents gazeux;
- les amines absorbantes nécessitent de faible concentration;
- produit disponible dans le commerce.

Initié dans ce contexte et consacré aux systèmes ternaires Amine + H_2O + CO_2 en particulier, ce travail avait pour objectif essentiel l'acquisition de données expérimentales sur la solubilité du dioxyde de carbone gazeux dans les amines aqueuses, en fonction de la température, a constitué l'essentiel de ce travail.

Les mesures de tension de vapeur et de pression ont été effectuées à l'aide de deux appareils de laboratoire, basés sur la technique statique.

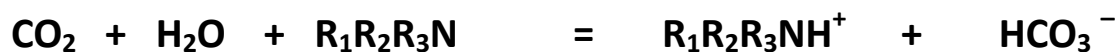
Les masses volumiques des amines aqueuses à 2,5 M ont été déterminées par pycométrie, respectivement à 40° C et 80° C.

Les résultats expérimentaux des mesures de solubilité du CO_2 gaz dans les solutions étudiées (2,5M) et aux deux températures respectives 313,15 K et 353,15 K offraient l'opportunité de tester la capacité de modèle thermodynamique à corrélérer ce type de données.

Aussi, nous avons choisi d'appliquer le modèle de Posey et un modèle basé sur les réseaux de neurones (Artificial Neural Networks), par abréviation ANN.

Signalons enfin, que la littérature abonde de publications traitant de solutions non-électrolytes; elle est, par contre, avare concernant les électrolytes.

Le dioxyde de carbone (CO₂) , en tant qu'acide de Lewis , ne peut pas transférer de proton. Il doit être préalablement hydraté avant d'être neutralisé par l'amine suivant la réaction acido-basique :



En revanche, le CO₂ peut réagir directement sur les amines primaires et secondaires , pour former le carbamate (R₁R₂NCOO⁻) de l'espèce considérée, suivant la réaction :



Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à la performance de solutions appartenant à des classes différentes (alcanes-amines ; alcanolamines linéaires, cycliques et aromatiques; éthers-amines ou éthoxy-amines linéaires et cycliques ; sels d'amine), et "présupposés" absorbants de gaz à effet de serre. Les amines sont soit des primaires, secondaires ou tertiaires (2).

Ce mémoire a été organisé en quatre chapitres:

Le premier a trait à l'état de l'art ; Les deuxième et troisième chapitres ont été largement consacrés à la partie expérimentale de ce travail. En effet, le chapitre II, intitulé «*Absorbants et techniques expérimentales*», comporte les caractéristiques des absorbants utilisés et la description des techniques expérimentales utilisées pour l'acquisition de données sur la solubilité du CO₂ gaz dans ces absorbants. Le chapitre III («*Résultats expérimentaux*») regroupe nos résultats expérimentaux (Pression de vapeur et masse volumique, des corps purs et solutions aqueuses, et solubilités de CO₂ gaz, exprimées en termes de pression partielle de CO₂).

Le dernier représente l'aspect théorique de ce travail. En effet, le chapitre IV, intitulé («*Application des modèles théoriques pour la corrélation des solubilités*») débute avec une présentation des modèles appliqués et, se termine avec le report des résultats de l'application de ces modèles.

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART

Le chapitre, consacré à la bibliographie, se décline en trois parties :

- la première est consacrée aux solutions pour limiter l'émission de CO₂ ;
- la seconde a trait aux différentes classes d'amines ayant fait l'objet d'études ;
- dans la dernière, l'accent est mis sur les réactions des amines en présence de gaz carbonique.

I-I SOLUTIONS POUR LIMITER L'EMISSION DE CO₂ :

I-1-1 CAPTURE DU CO₂ EN PRE-COMBUSTION ,EN OXY-COMBUSTION ET EN POST-COMBUSTION :

Dans la lutte contre le réchauffement climatique, de manière générale, et pour la limitation de l'émission des gaz à effet de serre (GES) tels que le CO₂, en particulier, les travaux de réflexion et de recherche sont menés, actuellement et à travers le monde, dans deux directions privilégiées. La première consiste à mener des actions d'efficacité énergétique et de diversification des sources d'énergie pour stabiliser la concentration des GES dans l'atmosphère. La seconde, est relative au captage du CO₂ des grands sites polluants fixes, à la source, et son stockage dans des structures géologiques (puits de pétrole ou de gaz épuisés, des aquifères salins ou des veines de charbon non exploitables) où il serait séquestré (3) pour des millions d'années. Les trois voies technologiques, en compétition, pour le captage du CO₂ sont : la pré-combustion, l'oxy-combustion et la post-combustion. *Le Captage du CO₂ en pré-combustion* vise à extraire le gaz carbonique à la source, en transformant le combustible fossile (avant usage) en un gaz de synthèse H₂ (décarbonisation), en isolant au passage le CO₂, alors plus facile à capter. Le combustible est traité avec de la vapeur d'eau et de l'air (vaporeformage) ou avec de l'oxygène (oxydation partielle) pour produire un gaz de synthèse contenant essentiellement du CO et de l'H₂. Une seconde étape d'oxygénation par réaction sur un oxyde métallique c'est-à-dire sur utilisation d'ions métalliques telle que la limaille de fer pour transporter l'oxygène de l'air vers le combustible. *Captage du CO₂ en oxy-combustion* : au lieu de capturer le CO₂ dans les effluents gazeux, le combustible solide est brûlé dans un environnement riche en O₂ (à 95%). Les produits sont principalement l'eau et le CO₂. L'eau est facilement récupérée par condensation et le CO₂ peut être purifié à moindre coût (3). Les coûts de l'oxygène (séparé de l'air par cryogénie) ainsi qu'une adaptation des chaudières pour prendre en compte les températures plus élevées qui résultent de la combustion à l'oxygène restent des freins pour le développement de cette voie. *Captage du CO₂ postcombustion*: il consiste à séparer le dioxyde de carbone des autres constituants des fumées (vapeur d'eau, azote, etc...) conversion du CO en présence d'eau, permet ensuite de séparer le CO₂ alors destiné au stockage. L'hydrogène, ainsi produit, peut être utilisé pour produire de l'énergie sans émission de CO₂. Il s'agit toutefois d'une technologie complexe dont le rendement est encore médiocre. Des progrès technologiques sont donc nécessaires pour améliorer le rendement à chaque étape du traitement en amont de la combustion et pour mettre au

point des turbines spécifiques adaptées à la combustion hydrogène. L'idée consiste à utiliser de l'oxygène et non plus l'air en tant que comburant principal de l'installation. La fabrication de l'oxygène par cryogénie a un coût. Pour avoir du O_2 à moindre coût, la voie la "boucle chimique" est envisagée.

I-1-2 CAPTURE DU CO_2 PAR LES SOLUTIONS A QUEUSES D'AMINES

Le pourcentage de dioxyde de carbone toléré dans le gaz naturel est de 1 à 2% et parfois jusqu'à 5%. (4).

Dans les effluents gazeux, la teneur en CO_2 est comprise entre 3 et 25% selon les matières fossiles utilisées : 3 à 5 % utilisant du gaz naturel, 13 à 15 % dans les usines à charbon et 25% dans les usines de ciment (5).

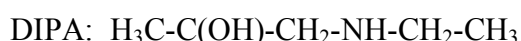
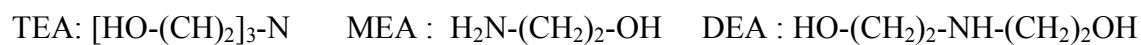
A ce jour, le procédé de capture du CO_2 est cher et nécessite beaucoup d'énergie pour la régénération de l'amine. Cette régénération représente un coût qui est la part la plus importante du coût total de l'absorption jusqu'à la séquestration. Mais des études montrent qu'il est possible de réduire les coûts de capture du CO_2 de 30 à 45%. Les voies de capture précombustion, postcombustion et oxycombustion en développement devront être capables de capturer 90% du gaz carbonique émis dans les effluents gazeux des usines (6).

Les amines sont de faibles bases qui réagissent avec CO_2 pour former des liaisons faibles. Ces liaisons chimiques sont facilement brisées par chauffage (doux) menant à la régénération de l'amine et du gaz carbonique. Cette technique est la plus couramment utilisée pour:

- piéger le CO_2 dans les gaz d'émission des usines de production d'énergie et des raffineries ;
- laver le gaz naturel des impuretés tels que les gaz H_2S , CO_2 et SO_2 . En effet, la présence de ces gaz diminue la puissance calorifique du gaz naturel et provoquent une corrosion irréversible sur les gazoducs et les installations (4).

I-1-3 *Bref historique des amines utilisées :*

La triéthanolamine (TEA) a été la première alcanolamine à être commercialisée et utilisée(7) Cette dernière a été remplacée par d'autres amines de masse molaire plus faible. Les amines les plus fréquemment utilisées sont la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA), la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA), et la diisopropylamine (DIPA), de formules chimiques suivantes :



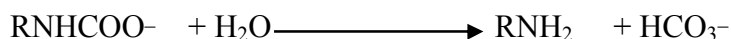
I-2 CLASSES D'AMINES ETUDIÉES DANS LA LITTÉRATURE :

Une classe d'amines fortement utilisée sont les alcanolamines et non les " alcanes amines " car les groupes hydroxyles favorisent la solubilisation de ce type d'amines dans l'eau ou des alcools. L'utilisation d'alcools comme solvants (méthanol, éthanol, cyclohexanol, éthylène glycol, ...) des amines permet d'améliorer la solubilité des gaz dans les alcools par rapport à l'eau. Le système méthanol-éthanolamine est notamment employé dans le procédé Amisol de Luigi.

Une nouvelle classe d'amines (primaires et secondaires) encombrées stériquement a été signalée par Sartori et Savage (8).

L'introduction de substituants en α de l'atome d'azote crée un carbamate instable (RNHCOO^-) qui s'hydrolyse facilement en donnant du bicarbonate (HCO_3^-) libérant ainsi une mole d'amine qui réagira à son tour sur une mole de CO_2 . Ceci mène à une grande absorption de CO_2 .

La réaction est la suivante :



Un carbamate est le produit de la réaction entre une amine primaire ou secondaire et le gaz carbonique. Ceci sera développé dans la dernière partie de ce chapitre.

Ces auteurs suggérèrent que cette instabilité (du carbamate) est due à l'encombrement stérique créée par les substituants du carbone en α de l'atome d'azote.

Chakraborti et ses collaborateurs(9,10) ont proposé que les effets électroniques de tels substituants du carbone en α de l'azote résultent d'une interaction des orbitales p des groupes substitués avec la paire d'électrons libres de l'atome d'azote. Cette interaction réduit la charge de l'azote menant à une liaison faible N-H. Ceci a pour conséquence de réduire l'amine en base faible (softer base). Ces effets permettent un accroissement de l'hydrolyse par les hydroxydes (base forte) ; dans la solution une mole d'amine est libérée par hydrolyse du carbamate. Cette mol d'amine libérée réagira à son tour sur une mol de gaz carbonique, ce qui accroît l'absorption du CO_2

Une nouvelle classe d'absorbants, les sels d'acides aminés sont nouvellement étudiés comme une alternative aux alcanolamines . Bien que bien plus coûteux, ces sels présentent un certain nombre d'avantages (par rapport aux amines) , et les rendent plus attractives :

- généralement plus stables à la dégradation par oxydation (11a), (11b),)
- possèdent de faibles volatilités,
- montrent des cinétiques d'absorption et des capacités de charge comparables aux alcanolamines en solution (12).

De plus, les acides aminés, en solution, ont de grandes tensions de surface et des viscosités similaires à celles de l'eau. Ceci les rend compatible avec les membranes utilisées pour l'absorption liquide (12).

Kumar et ses collaborateurs étudièrent en détail l'absorption du CO_2 dans les sels de taurine potassique et analysèrent brièvement la glycine (13, 14, 12, 15, 16). Holst et colla. Ont comparé les constantes de vitesse d'absorption du CO_2 avec différents sels d'acides aminés et conclurent qu'ils sont comparables aux alcanolamines (17).

Lee et coll. (18b, 18c, 18d,) ainsi que Song et al. (19) ont étudié récemment les propriétés physiques et les constantes d'absorption du glycinate de sodium comme absorbant du dioxyde de carbone. alcanolamines. Bien que plus coûteux, ces sels présentent un certain nombre d'avantages

Kumar et ses collaborateurs étudièrent en détail l'absorption du CO₂ dans les sels de taurine potassique et analysèrent brièvement la glycine (12, 13, 14, 15, 16). Holst et colla. ont comparé les constantes de vitesse d'absorption du CO₂ avec différents sels d'acides aminés et conclurent qu'ils sont comparables aux alcanolamines(19).

TNO Environnement Energy and Process Innovation ont développé un procédé, breveté, d'absorption du CO₂ en utilisant des sels aminés, appelé CORAL (CO₂ removal absorption liquid) (20). Portugal et coll. étudièrent de leur côté le sel glycinate de potassium (21).

I-3-REACTION DES AMINES AVEC LE GAZ CARBONIQUE :

I.3.1. Rappels sur les mécanismes de dissolution de CO₂ gaz dans une amine aqueuse

Les réactions entre le dioxyde de carbone (CO₂) et les amines sont largement décrites dans la littérature [22-39]. L'article de Zhiwu Liang et al. [22], publié très récemment (2015) est particulièrement intéressant car ses auteurs présentent une large revue des informations disponibles, les plus récentes, sur tous les aspects du processus de capture post-combustion. Ils fournissent aux concepteurs et exploitants de centrales de capture de CO₂, des explications approfondies de la chimie-physique fondamentale sur les technologies d'absorption de CO₂ par des solvants réactifs à base d'amine. Les sujets abordés comprennent l'analyse chimique, la cinétique de réaction, la solubilité du CO₂, et des configurations innovantes d'absorption et de colonnes de décapage ainsi que des informations sur les applications de la technologie.

Pour des raisons de clarté de notre document, il nous a semblé aussi intéressant de faire quelques rappels sur ces équilibres chimiques particuliers et complexes.

I.3.2. Equilibres chimiques.

La réaction du dioxyde de carbone gazeux, CO₂ (gaz), avec une amine aqueuse (A) pourrait être représentée d'un point de vue théorique, selon trois étapes indépendantes :

- ***dissolution du CO₂*** (gaz): cette étape est un phénomène purement physique, qui se produit avant toute autre réaction du CO₂. Dans les conditions d'absorption, de petites quantités seulement de dioxyde de carbone sont sous forme aqueuse CO₂ (aq) et pour une étude de spéciation cette étape pourrait être regroupée avec l'étape suivante.

- **Formation du Bicarbonate**: Dans cette étape, l'amine se comporte comme une simple base, réagissant avec l'acide carbonique provenant de la dissolution du CO₂ dans l'eau. Cette étape se déroule avec un rapport **CO₂/amine égal à l'unité**, et est associée à une relativement faible enthalpie d'adsorption (et donc aussi de désorption). Le bicarbonate existe aussi en équilibre avec le carbonate et l'acide carbonique. L'évolution de cet équilibre dépend du pH et affecte le rapport CO₂/amine. Cependant, dans les conditions d'absorption, le bicarbonate est prédominant.

- **Formation du Carbamate**: Elle provient du fait que le rapport **CO₂/amine est égal à 0.5**.

En effet, deux molécules d'amines sont nécessaires pour absorber une molécule de dioxyde de carbone ; l'une est requise pour la formation du carbamate, et l'autre réagit avec le proton formé. Ce faible rapport CO₂/amine (=0.5) conduit à une efficacité moindre et une capacité de CO₂ plus faible que dans le cas précédent (=1). De plus la formation du carbamate s'accompagne d'une importante enthalpie de réaction, ce qui est un inconvénient majeur. En effet, la réaction inverse (régénération de l'amine et du CO₂) dans la colonne d'extraction nécessitera un grand apport énergétique, rendant l'ensemble du processus grand consommateur d'énergie.

Ces trois étapes sont associées à la série de réactions suivantes :

Dissolution du CO₂ gaz.

Le dioxyde de carbone gazeux se dissout dans l'eau selon la réaction :



Ensuite CO_{2(aq)} s'hydrate pour former l'acide carbonique (H₂CO₃) selon la réaction :



Cet équilibre se déplace de façon significative vers la gauche et la concentration relative de H₂CO₃ est très faible.

La combinaison des réactions 1 et 2 conduit à la réaction ci-dessous :



où CO_{2(aq)*} représente simultanément le dioxyde de carbone aqueux (CO_{2(aq)}) et le dioxyde de carbone hydraté (H₂CO₃).

Formation du Bicarbonate.

La déportation du CO_{2(aq)*} est décrite par les équilibres :



Formation du Carbamate:

Elle est décrite par la réaction ci-dessous :



I.3.3. Réactions de neutralisation

Ce groupe de réactions ne fait pas intervenir directement le CO_2 . Cependant, elles sont couplées aux six réactions précédentes (1-6) et doivent être prises en considération.

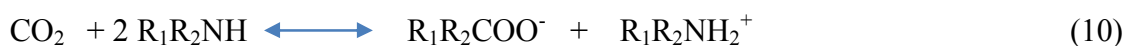


I.3.4. Réactions du dioxyde de carbone avec les amines

En tant qu'acide de Lewis, le dioxyde de carbone (CO_2) ne peut pas transférer de proton. Il doit être préalablement hydraté, avant d'être neutralisé par l'amine selon la réaction :



Cependant, CO_2 peut réagir directement et plus rapidement sur les amines primaires et secondaires et former le carbamate ($\text{R}_1\text{R}_2\text{COO}^-$) de l'espèce considérée, selon la réaction :



En raison de la structure des amines tertiaires, le CO_2 ne peut réagir sur celles-ci selon la réaction (10) précédente.

Le mécanisme de "zwitterion" a été introduit par Caplow [39] et confirmé par d'autres auteurs [40]. La réaction dépend du degré de substitution de l'atome d'azote. Les amines primaires et secondaires réagissent rapidement avec le CO_2 pour former un "zwitterion" (espèce neutre avec des charges opposées localisées sur des sites distincts) :

Formation du "zwitterion" entre amine et CO_2 :



La présence d'un atome dihydrogène sur l'azote permet au "zwitterion" de réagir avec une base (la même amine, l'eau ou l'ion hydroxyle) pour former un carbamate :

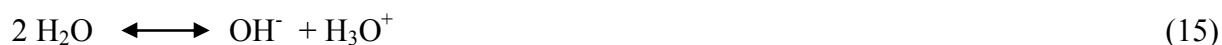
Formation du carbamate par déprotonation du ‘zwitterion’ :



En solution (eau + amine + CO_2 (gaz)), à l'équilibre, d'autres espèces existent.

Ainsi, on a :

Ionisation de l'eau:



Dissociation et dissolution:



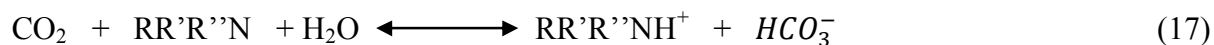
Dissociation du bicarbonate :



La formation relative du carbamate et de l'ion bicarbonate a un effet important sur la solubilité de CO_2 dans les solutions aqueuses d'amines. L'absorption de CO_2 est maximale quand il est sous forme de bicarbonate: 1 mol de CO_2 absorbée nécessite 2 mol d'amine pour la formation du carbamate et du carbonate.

La réaction entre le dioxyde de carbone et une amine aqueuse tertiaire se fait sans formation de ‘zwitterion’. La formation d'un ‘zwitterion’ ne peut conduire à la formation d'un carbamate puisque l'atome d'azote n'est relié à aucun atome d'hydrogène.

La réaction globale est la suivante :



Ce mécanisme suppose une action du doublet électronique libre de l'atome d'azote de l'amine sur une molécule d'eau afin de former un ‘‘ complexe activé’’. Celui-ci réagit alors sur une molécule de CO_2 et conduit à la protonation de l'amine et à la formation de l'ion hydrogénocarbonate. Ceci est l'hydratation de CO_2 par catalyse basique:



Ce mécanisme proposé est le plus souvent retenu car il conduit généralement au meilleur accord avec l'expérience.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE II

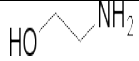
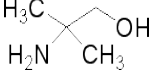

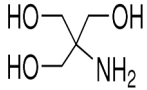
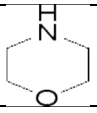
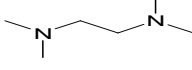

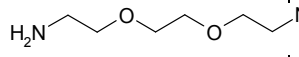
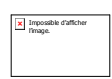
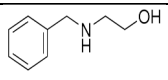
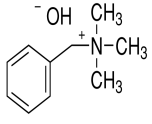
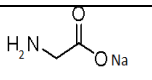
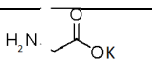
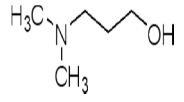
Absorbants et Techniques Expérimentales

Ce chapitre débute par la présentation des absorbants étudiés et se poursuit avec la description des techniques utilisées pour déterminer la pression de vapeur et la masse volumique de ces composés, liquide purs et en solution aqueuse, en fonction de la température. Il se termine avec une description du dispositif expérimental de mesure de la solubilité du CO₂ gaz dissout dans ces absorbants liquides aqueux.

II.1. MATERIAUX CHIMIQUES TESTES

Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur des composés appartenant aux familles chimiques des alcanes-amines et alcanolamines (linéaires, cycliques et aromatiques), des éthers-amines ou éthoxy-amines (linéaires et cycliques) et celle des sels d'acides aminés. Tous les produits ont été utilisés sans purification supplémentaire. Toutes les amines aqueuses, préparées avec de l'eau déminéralisée, ont la même concentration (= 2.5 mol. L⁻¹ en amine). Cependant, des problèmes de solubilité en phase aqueuse, de bouchage des tubes et d'hydrolyse d'amine dans l'eau, ont été rencontrés avec plusieurs composés, rendant impossibles les mesures de solubilité du CO₂ pour ces derniers. Par souci de clarté, nous avons indiqué dans le texte (dans le **Tableau 1a**) seulement les composés n'ayant pas posé de problèmes à priori. *(Ceux qui ont posé des problèmes ne permettant par leur utilisation sont indiqués en Annexe A₁).*

Tableau 11a. Absorbants « retenus » pour l'étude

Composé	Abrév.	Formule	N°CAS	M g.mol ⁻¹	Origine pureté (%)	Structure
Monoéthanolamine	MEA	C ₂ H ₇ NO	141-43-5	61,08	Aldrich > 98	
2-amino-2-méthyl-1-propanol	AMP	C ₄ H ₁₁ NO	124-68-5	89,14	Aldrich > 98	
Imidazole	IMIDZ	C ₃ H ₄ N ₂	288-32-4	68,08	Aldrich	
Tris(hydroxyméthyl)amino-methane	THAM	C ₄ H ₁₁ NO ₃	77-86-1	121,14	Aldrich > 99.5	
morpholine	MORP	C ₄ H ₉ NO	110-91-8	87,12	Aldrich > 99	
1,2 - bis(diméthylamino)éthane	TEMED	C ₆ H ₁₆ N ₂	990-18-9	116,208	Tci Europe nv > 98 %	
Méthyl morpholine	MMORP	C ₅ H ₁₁ NO	109-02-4	101,15	Aldrich 98 %	
1,2Bis(2-aminoéthoxy)éthane	DiAEOE	C ₆ H ₁₆ N ₂ O ₂	929-59-9	148,2	Tci Europe nv > 97%	
Pyridine	PYRID	C ₅ H ₅ N	110-86-1	79,1	Aldrich 99.8 %	
2-benzylaminoéthanol	BAE	C ₉ H ₉ N	104-63-2	151,21	Acros organics 98 %	
Benzyl Tri-MéthylAmonium solution	BTMA	C ₁₀ H ₁₇ NO	100-85-6	167,25	Fluka tech .40% In water	
Glycinate deNa	GLYC (Na)	C ₂ H ₄ O ₂ N ⁻ Na ⁺	56-40-6	98,04		
Glycinate de (K)	GLYC (K)	C ₂ H ₄ O ₂ N ⁻ K ⁺	56-40-6	113,15		
3 diméthylamino-1-propanol	DiMAP	C ₅ HO ₁₃ NO	3179-63-3	103,16		

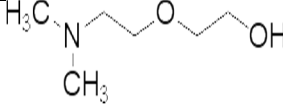
2-(2-(diméthylaminoéthoxy)-éthanol	DMAEOE	C ₆ H ₁₅ NO ₂	1704-62-7	133.13	Aldrich >98%	
------------------------------------	--------	------------------------------------------------	-----------	--------	--------------	-------------------------------------------------------------------------------------

Tableau II-b températures d'ébullition et de fusion des amines étudiées

Composé	Température d'ébullition (°C)	Température de fusion (°C)	Composé	Température d'ébullition (°C)	Température de fusion (°C)
MEA	169-171	10.5	Méthylmorpholine	115 à 116	-65 -66
AMP	165	30-31	Pyridine	115.35	-41.15
Imidazole	267.8-268.1	88 à 90	BAE	153-156	
THAM	219-220	171-172	DIMAP	163-164	-35
Morpholine	129		DMAEOE	95	
TEMED	110				

II.2. MESURE DES PRESSIONS DE VAPEUR

Les pressions de vapeur des liquides purs et des solutions aqueuses ont été mesurées à l'aide d'un dispositif expérimental de laboratoire (isoténiscope) monté par Jose et al. [40-44].

II.2.1. Description de l'isoténiscope et du principe de la mesure des pressions

Décrit sur la figure A, l'isoténiscope est basé sur la technique statique et permet de mesurer directement la pression de vapeur d'un corps pur ou d'un mélange, à l'état liquide, selon un principe simple :

l'échantillon liquide à étudier, préalablement dégazé, est placé dans la cellule de mesure A en inox, reliée à un thermocouple cuivre-constantan et plongeant entièrement dans un bain thermostaté B. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la vapeur de l'échantillon liquide est transmise directement vers un capteur de pression différentiel à travers une canalisation correctement calorifugée et maintenue (dans une enceinte E à 200°C) constamment à une température nettement supérieure à celle du bain B, pour éviter toute condensation dans les canalisations situées avant le capteur. La température de la cellule de mesure, A, est déterminée à l'aide du thermocouple cuivre-constantan, qui a été préalablement étalonné au moyen d'un thermomètre à résistance de platine connecté à un pont de Muller de haute précision Leeds and Northrup; les différences de potentiel étant mesurées à $\pm 10^{-6}$ V.

L'étalonnage des capteurs de pression est effectué en utilisant du naphthalène (pur à 99.94 %), pour l'intervalle de pression [0.1- 930] Pa. Pour des pressions supérieures à 930 Pa, des données de la littérature sont utilisées [45 ,46]. Les incertitudes de mesure sur la pression, P, et sur la température, T, sont estimées, respectivement, à : $\sigma (P)=0.02P(0,1 \text{ Pa}<P/\text{Pa}<600)$ et $\sigma (P) = 0,01 P (600 < P/\text{Pa} <1300)$ et $\sigma(T)=0.02 \text{ K} (203\leq T/\text{K}\leq 463)$.

II.2.2. Protocole de mesure de la pression de vapeur d'un liquide pur

La cellule de mesure A contenant le liquide pur, préalablement dégazé, est plongée dans le bain thermorégulé B.

La position initiale des vannes est la suivante: $V_1, V_2, V_4, V_6, W_1, W_2$ fermées, tandis que V_3, V_5 et V_7 restent ouvertes.

A l'équilibre thermodynamique et, selon le domaine de pression, la mesure de la pression est alors effectuée comme suit :

Pour le domaine $10^{-3} < P/\text{mmHg} < 10$. Seul le capteur "Datametrics" est utilisé.

- la vanne V_6 communicant avec les capteurs Rosemount est en position fermée. - V_1 et V_4 servant à l'évacuation de la vapeur étant également fermées. - on ferme la vanne de by-pass V_3 (en position ouverte elle permet de régler le "zéro" du capteur D car les deux branches de ce dernier sont à la même pression). - on transmet la vapeur du composé vers la branche (mesure) P_m du capteur en ouvrant V_2 . L'autre branche (réf) est maintenue à 10^{-6} mm Hg car V_5 et V_7 restent ouvertes. Avant de changer de température et effectuer une nouvelle mesure, on revient à la position initiale des vannes et on procède à une courte purge en ouvrant la vanne V_1 . Cette opération permet de contrôler la reproductibilité de la mesure, donc la qualité du dégazage. En effet, s'il reste encore de l'air ou des impuretés volatiles, la pression diminuera après cette purge.

Pour le domaine $10 < P/\text{mmHg} < 300$. On utilise le capteur différentiel "Datametrics" D et le capteur absolu Rosemount R_1 .

Les vannes étant en " position mesure ", on ferme V_7 et on ouvre V_6 . En manipulant avec précaution les vannes W_1 et W_2 , on introduit de l'air de telle sorte que l'écart de pression de chaque côté du capteur "Datametrics" reste $< \text{à } 11 \text{ mmHg}$.

Pour le domaine $300 < P/\text{mmHg} < 1400$: On utilise le capteur différentiel Rosemount R₂ à la place du capteur absolu Rosemount R1.

- de la même façon que précédemment, on introduit de l'air au fur et à mesure que la pression du composé augmente, afin d'équilibrer les deux branches du capteur "Datametrics ". Dans un premier temps une branche du capteur R₂ (partie réf) est maintenue à 10^{-3} mmHg. - lorsque la pression de vapeur du composé devient supérieure à la pression atmosphérique, la tubulure libre de W₂ est mise alors en liaison avec de l'azote gazeux sous pression, afin d'équilibrer les deux branches du capteur «Datametrics». Simultanément, la partie référence de R₂ est mise en liaison avec l'atmosphère et, en fin d'étude la pression atmosphérique est mesurée en ouvrant W₁, W₂ et V₃ (pour protéger le capteur D) et en faisant un vide primaire dans la partie référence du capteur différentiel R₂.

II.2.3. Protocole de mesure de la pression de vapeur d'un mélange liquide

La mesure de la pression de vapeur du mélange liquide comme pour le liquide pur, mais en proscrivant toute purge.

L'homogénéité dans la cellule est assurée par un brassage du mélange à l'aide d'un système d'agitation à entrainement magnétique I (barreau aimantée en téflon dans A).

Une fois les mesures terminées, la vapeur est condensée en refroidissant le bas de cellule et, grâce à la tubulure H, on soutire le liquide de la cellule, pour son analyse.

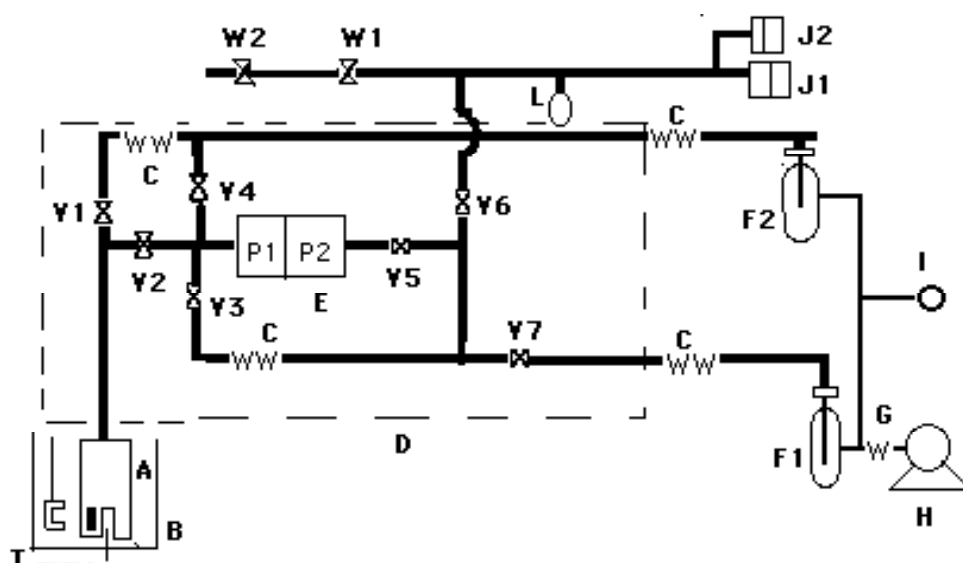


Figure A. Schéma de principe de l'isoténiscope

A: Cellule de mesure avec thermocouple cuivre-constantan; **B:** Bain thermostaté; **C:** soufflet tout inox ;

E: Etuve thermo régulée à 250°C; **D:** capteur de pression différentiel " Datametrix " 10^{-3} -10 mmHg ;

F1, F2 : Pièges en pyrex immergés dans l'azote liquide ; **G:** soufflet inox avec transition verre-verre

H: groupe de pompage (pompe primaire-- pompe à diffusion d'huile)

I: Jauge de mesure de la pression résiduelle (10^{-3} - 10^{-6} torr)

J1: capteur de pression absolue " ROSEMOUNT 1 " (0-280 torr) ;

J2: capteur de pression différentiel " ROSEMOUNT 2 " (280 torr à 2 bars)

L: Réserve; **T :** thermocouple cuivre-constantan;

V₁ à V₇: vannes à diaphragme type ultra-vide, haute température; **W₁:** vanne d'arrêt; **W₂:** vanne à aiguille.

II. 3. MESURE DES MASSES VOLUMIQUES

Les masses volumiques des absorbants liquides en solution aqueuse, ont été déterminées par pycnométrie à [40 et 80]°C. La température du bain de thermostatation est contrôlée à mieux que 0.1 degré, à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan. Un exemple de détermination des solubilités est donné en annexe III.

II.4. DETERMINATION DES SOLUBILITES

Les mesures de la solubilité du CO₂ (gaz), dans les différentes solutions aqueuses étudiées dans ce travail, ont été effectuées en mode statique [47,48] à l'aide d'un dispositif de laboratoire [2]. Le principe de la mesure est basé sur l'abaissement de pression dans une réserve de gaz (CO₂), cette dernière étant reliée à une cellule de mesure contenant un absorbant aqueux. Ce dispositif, décrit sur la figure **B**, permet d'effectuer des mesures dans les domaines de pression et de température [0-10] bar et [293-353] K, respectivement.

II.4.1. Description de l'appareil de mesure des solubilités

Décrit sur la Figure 2, ce dispositif de laboratoire comporte :

- une cellule C₁ en inox, de volume V_S, contenant la solution aqueuse d'amine,
- une cellule C₂ en inox, de volume V_R, constituant la réserve de CO₂,
- six vannes TOP-industrie, V₁ à V₆, permettant de faire le vide dans le circuit ainsi que des tubes capillaires permettant la communication entre les différents compartiments; l'ensemble étant immergé dans un bain thermo-régulé, B,
- un capteur de pression différentiel absolu, Cp, de type Keller (0 à 10 bars), muni d'un cordon chauffant, C_d, est inséré dans le circuit,
- la cellule C₁ est munie d'un système d'agitation magnétique à mouvement alternatif pour assurer la saturation de la phase vapeur. Ce système fonctionne avec un moteur asynchrone couplé à un réducteur de vitesse. L'agitation de la solution est assurée grâce au mouvement vertical d'un barreau aimanté entraîné par un autre aimant, A_G, relié au moteur asynchrone,
- une pompe à palettes, P, reliée à un piège à azote liquide, P_G, permet de maintenir le vide dans l'appareil,
- un thermocouple cuivre-constantan, Th, est utilisé pour le contrôle de la température.

II.3.2. Protocole de mesure des solubilités

Avant d'entamer les mesures, le vide est réalisé dans la totalité du montage; pour cela, toutes les vannes sont ouvertes, sauf la vanne V₁. La pompe à palettes est laissée en fonctionnement durant toute une nuit, à température ambiante. Il s'établit un vide de l'ordre de 10⁻² mm de Hg.

- a) Le lendemain, 100 ml de solution aqueuse d'amine à 2,5 M, sont préparés. Environ 80 ml de cette solution sont ensuite dégazés à l'aide d'une trompe à eau. Cette solution dégazée est pesée rapidement et, V_2 , V_3 et V_6 étant préalablement fermées, environ 45 à 50 ml sont alors introduits dans la cellule-solvant par aspiration en ouvrant la vanne V_1 .
- b) Le liquide restant est ensuite pesé. La différence de masse entre la solution dégazée et restante constitue la masse aspirée.
- c) Une fois la solution chargée, l'agitation est mise en route et le bain thermo régulé est réglé à l'une des deux températures de travail, à savoir 40°C ou 80°C.
- d) Lorsque la température désirée est atteinte et stable, le zéro du capteur de pression est noté ; ensuite, la vanne n° 4 est ouverte et une certaine quantité de dioxyde de carbone est injectée dans la cellule de réserve isolée du reste du circuit.
- e) Quand la pression de CO_2 est stable (notée P_i), sa valeur est notée puis V_3 est ouverte afin de détendre le gaz carbonique dans la cellule-solvant. Lorsque l'équilibre est réalisé, la valeur de cette pression est notée P_E . La vanne V_3 est fermée pour isoler la cellule-solvant.
- f) Avant d'entamer la deuxième injection, et afin d'évacuer toutes les vapeurs, la vanne V_6 (en relation avec la pompe) est ouverte.
- g) Une fois le vide réalisé dans le reste du circuit, la vanne V_6 est fermée et le zéro du capteur est noté.
- h) Une deuxième quantité de CO_2 gaz est alors injectée, comme précédemment, en ouvrant V_4 . Ensuite, on procède comme pour la première injection.

Le calcul de la solubilité du CO_2 requiert la connaissance des volumes V_S et V_R , de la cellule-solvant C_1 et de la cellule-réserve C_2 , respectivement, leurs valeurs ont été donc déterminées au préalable. Les méthodes expérimentales utilisées pour déterminer ces volumes sont décrites en Annexe 2, respectivement.

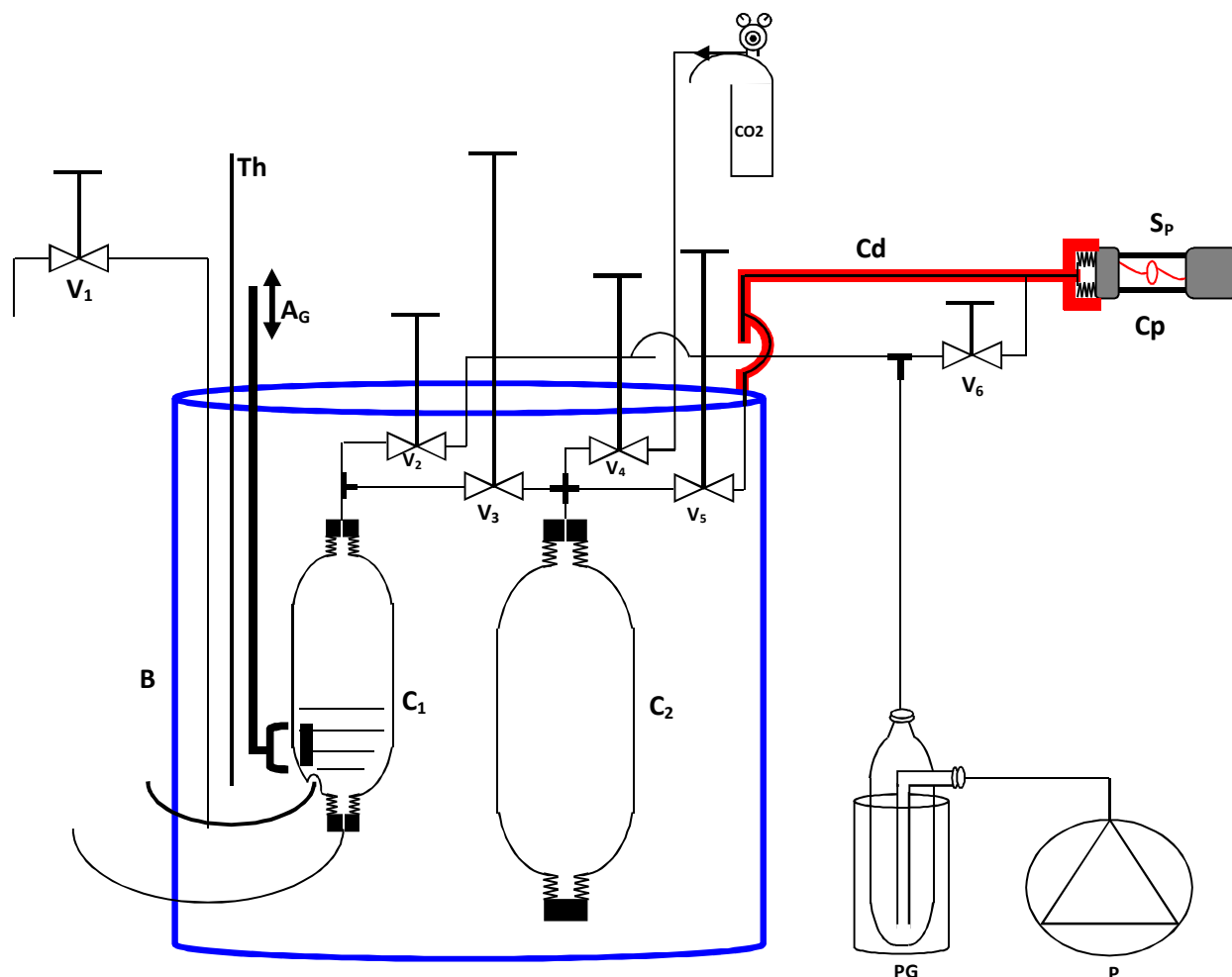


Figure 2 Dispositif de mesure de la solubilité du CO_2 gaz dans un solvant liquide.

(C_1) : cellule en inox, de volume V_S , contenant la solution aqueuse d'amine,

(A_G) : barreau aimanté ; (Th) : thermocouple de type K: éléments relié au système d'agitation magnétique à mouvement alternatif (qui assure la saturation de la phase vapeur) fonctionnant avec un moteur asynchrone couplé à un réducteur de vitesse. L'agitation de la solution est assurée grâce au mouvement vertical d'un barreau aimanté se trouvant dans C_1 et entraîné par l'aimant, A_G .

(C_2) : cellule en inox, de volume V_R , constituant la réserve de CO_2 ,

(S) : capteur de pression différentiel absolu, C_p , de type Keller (0 à 10 bars), muni d'un cordon chauffant, C_d , inséré dans le circuit,

(B) : bain liquid thermo-régulé

(P) : pompe à palettes reliée à un piège à azote liquide, P_G .

($V_1 - V_6$) : vannes TOP-industrie.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce troisième chapitre sont regroupés nos résultats expérimentaux et leur traitement. Sont reportées, d'abord, les masses volumiques des absorbants aqueux étudiés et les pressions de vapeur des absorbants purs et de leur solutions aqueuses; ces données étant requises pour la détermination de la solubilité du CO₂ gaz dans ces absorbants aqueux. Ensuite, les solubilités de CO₂ sont reportées en termes de pression partielle de CO₂ (gaz dissout), en fonction du taux de charge α ($= n_{\text{CO}_2 \text{ absorbé}} / n_{\text{amine}}$), à [40 et 80] °C.

III.1. MASSES VOLUMIQUES DES ABSORBANTS AQUEUX

Nos résultats expérimentaux de mesures de masse volumique des solutions aqueuses, à [40 et 80] °C et à pression atmosphérique, sont reportés dans le Tableau 2 ci-dessous :

Tableau 2. Masses volumiques $\rho/\text{g.cm}^{-3}$ des absorbants aqueux, à [40 et 80]°C.

Absorbant aqueux	$\rho/\text{g.cm}^{-3}$		Absorbant aqueux	$\rho/\text{g.cm}^{-3}$	
	T=313.15 K	T=313.15 K		T=313.15 K	T=313.15 K
MEA	0.9983	0.9647	THAM	1.0507	1.0451
AMP	0.9907	0.9664	Morpholine	1.0048	0.9810
DMAEOE	0.9996	0.9703	DiAEOE	1.0222	0.9939
DiMAP	0.9777	0.9508	BAE	1.0190	0.9910
TEMED	0.9564	0.9200	NaGly	1.1111	1.0891
Methyl-4-morpholine	0.9946	0.9668	KGly	1.1187	1.0961
Pyridine	0.9764	0.9670	BTMA	1.0520	1.0250
Imidazole	1.0130	0.9825			

III.2. PRESSIONS DE VAPEUR DES ABSORBANTS LIQUIDES PURS ET AQUEUX

Les valeurs expérimentales « premières » des pressions de vapeur, $P^{\circ}s$ et P_s , des corps purs liquides et des solutions aqueuses, respectivement, étant des valeurs directes T-P (« isoplethal T-P data »), elles ont donc été corrélées à l'aide de l'équation d'Antoine [48-b]:

$$\log (P/\text{Pa}) = A - \frac{B}{C + T/\text{K}} \quad (1)$$

Les valeurs corrélées de $P^{\circ}s$ et P_s , à des températures « rondes », sont reportées dans les tableaux 3a et 4a, respectivement. Les paramètres empiriques A, B et C de l'équation (1), l'écart type σ_i et l'écart relatif moyen d , déterminés par la méthode des moindres carrés itérative sans pondération, sont reportées dans les tableaux 3b et 4b, respectivement.

Tableau 3a : Pressions de vapeur $P^{\circ}s$ /kPa des absorbants purs.

T/K	$P^{\circ}s$ /kPa	T/K	$P^{\circ}s$ /kPa	T/K	$P^{\circ}s$ /kPa	T/K	$P^{\circ}s$ /kPa	T/K	$P^{\circ}s$ /kPa
MEA		AMP		IMIDAZOLE		DMAEOE		DIMAP	
283.34	0,016055	293.29	0,04154	293.38	0,000211	283.15	0,007001	283.22	0,08717
293.31	0,039073	303.35	0,09749	303.29	0,000604	293.14	0,01599	293.16	0,1761
313.22	0,18806	313.24	0,21907	313.33	0,0016	303.09	0,03458	303.1	0,3373
333.16	7,2488	323.57	0,45557	323.27	0,003949	313.08	0,07072	313.11	0,6133
353.13	2,3691	332.57	0,8745	333.25	0,009532	323.28	0,1418	333.11	1,8534
363.09	4,1697	343.18	1,6586	343.22	0,021868	333.12	0,2604	343.09	3,0802
		353.17	2,9335	353.16	0,048166	343.12	0,4742	353.1	4,9665
		363.1	4,9875			353.14	0,8145	363.11	7,7407
		373.0	8,1418			363.35	1,4194	373.13	11,859
						373.1	2,3146		

Tableau 3a (suite et fin).

THAM		Morpholine		TEMED		MeMorpholine		DIAEOE	
352.87	0.2463	273.37	0.24857	294.75	1.76616	273.18	6.9	292.92	0,003578
373.13	2,924	283.37	0,50853	304.74	3,0547	283.12	12,941	302.88	0,007569
392.55	24,36	293.45	0,97791	314.76	5,0551	283.12	12,93	312.87	0,015552
412.45	118,6	303.44	1,7813	324.95	8,1152	293.06	23,061	322.91	0,02967
		313.48	3,0977	334.99	12,5274	303.04	39,344	332.89	0,054508
		323.52	5,176	344.96	19,3374	313.05	64,457	342.89	0,103591
		333.58	8,433	354.98	28,1227	323.08	101,727	353.02	0,18432
		343.58	13,0425	364.97	40,0423	333.07	155,317		
		353.55	19,5658			343.08	230,306		
						353.08	332,759		
T/K	P°s/kPa	T/K	P°s/kPa						
Pyridine		BAE							
298.15	2,774	292.82	0.0007822						
303.15	3,626	312.85	0.0052						
313.15	6,011	332.88	0.0271						
323.15	9,591	332.89	0.02696						
333.15	14,795	352.92	0.11399						
343.09	22,083	262.91	0.23937						
		362.91	0.23071						

Tableau 3b. Coefficients A, B et C de l'équation (1), écart type σ_i et écart relatif moyen d , pour les absorbants purs.

Composé	T /K	A(σ_A)	B(σ_B)	C(σ_C)	100*d
monoéthanolamine	283,34-363,09	11,106(0,288)	2456(164)	-35,18(9,43)	0,78
2-amino-2-méthyl-1-propanol	293,29-373,00	9,855(0,168)	1699(81)	-87,16(5,76)	0,67
Imidazole	293,38-353,16	15,135(0,572)	5399(425)	48,3(14,6)	0,69
2-(2-(diméthylamino)éthoxy)éthanol	283,15-373,10	11,052(0,216)	2802(135)	-8,64(7,54)	0,58
3 diméthylamino-1-propanol	283,22-373,13	10,516(0,139)	2331(87)	-11,4(5,7)	0,37
tris(hydroxyméthyl)amino-méthane	293,25-373,09	9,203(0,399)	1922(203)	-76,74(13,21)	1,3
Morpholine	273,37-353,55	9,4605(0,037)	1544(19)	-54,81(1,54)	0,51
1,2 - bis(diméthylamino)éthane	294,75-364,97	9,6655(0,254)	1681(150)	-32,9(13,1)	0,54
Méthyl-4-morpholine	273,18-353,08	9,1203(0,014)	1371(6,8)	-54,98(0,63)	0,06
1,2-Bis(2-aminoéthoxy)éthane	292,92-353,02	12,647(1,387)	4420(1094)	72,68(48,65)	1,1
Pyridine	298,15-343,09	9,170(0,038)	1379(20)	-57,41(1,92)	0,14
Benzyléthanolamine	284,77-364,78	12,421(0,587)	3590(374)	-6,25(16,56)	0,86
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène	293,25-373,09	9,2028(0,399)	1922(203)	-76,74(13,21)	1,3
Cis 2-6 Diméthylpipéridine	294,80-365,00	9,713(0,206)	1749(124)	-26,65(10,6)	0,43
Phényléthylamine	273,26-351,79	10,062(0,052)	2132(28)	-44,39(1,69)	0,18
Benzylamine	292,74-362,67	9,582(0,139)	1793(73)	-62,52(5,29)	0,38
Triéthylamine	273,04-352,77	9,174(0,077)	1334(41)	-42,35(4,09)	0,21

Tableau 4a. Pressions de vapeur des absorbants en solution aqueuse, à 2.5 M.

<i>T</i> /K	<i>Ps</i> /kPa	<i>T</i> /K	<i>Ps</i> /kPa	<i>T</i> /K	<i>Ps</i> /kPa	<i>T</i> /K	<i>Ps</i> /kPa	<i>T</i> /K	<i>Ps</i> /kPa
DMAEOE		DIMAP		TEMED		MeMorpholine		Pyridine	
284.77	1.27	284.82	11.67	284.79	1.31	284.84	1.60	284.77	1.27
294.77	2.40	294.82	21.67	294.82	2.51	294.82	3.03	294.77	2.40
304.76	4.30	304.79	31.64	304.79	4.55	304.76	5.46	304.76	4.30
314.76	7.38	314.74	41.59	314.76	8.00	314.76	9.42	314.76	7.38
324.97	12.72	324.92	51.77	324.97	13.97	324.97	16.18	324.97	12.72
334.94	20.60	334.94	61.79	334.94	22.81	334.92	25.98	334.94	20.60
344.91	32.26	344.89	71.74	344.98	36.13	344.94	40.52	344.91	32.26
354.96	49.03	354.94	81.79	355.03	55.43	354.94	61.20	354.96	49.03
364.97	72.56	364.95	91.80	365.04	82.61	364.97	89.86	364.97	72.56
IMIDAZOLE		THAM		BAE		Morpholine		DiAEOE	
294.87	2.43	282.89	1.12	284.77	1.32	284.79	1.26	284.82	1.18
304.86	4.25	292.84	2.11	294.77	2.49	294.80	2.37	294.82	2.21
314.74	7.51	302.82	3.82	299.79	3.36	304.76	4.26	324.92	11.65
324.83	12.58	312.77	6.47	304.74	4.49	314.72	7.26	334.94	18.87
334.85	20.58	322.85	10.92	314.74	7.60	324.95	12.68	344.94	29.44
344.87	31.92	332.9	18.15	324.78	12.98	334.96	20.43	354.98	44.88
354.87	48.52	342.91	28.58	334.83	21.03	344.94	31.87	364.97	66.42
364.93	71.41	352.97	43.39	344.80	32.93	355.03	48.70		
		362.99	64.15	354.79	49.88	365.00	71.73		
				364.78	73.61				

Tableau 4a (suite)

<i>T</i> /K	<i>Ps</i> /kPa	<i>T</i> /K	<i>Ps</i> /kPa	<i>T</i> /K	<i>Ps</i> /kPa	<i>T</i> /K	<i>Ps</i> /kPa	<i>T</i> /K	<i>Ps</i> /kPa
MEA		AMP		NaGly		KGly		BTMA	
283.40	1.16	283.40	1.16	292.44	1.990	294.87	2.26	284.87	0.92
293.24	2.18	293.24	2.18	302.41	3.620	314.74	6.94	294.85	1.75
313.15	6.79	313.15	6.79	312.41	6,320	334.73	19.34	304.83	3.16
333.06	18.94	333.06	18.94	322.43	10.580	364.47	78.13	314.83	5.15
352.95	44.58	352.95	44.58	332.41	17,130			334.85	13.96
362.91	65.85	362.91	65.85	342.4	26.88			344.85	21.95
362.93	66.41	362.93	66.41	352.75	41.65			354.85	33.87

Tableau 4b. Coefficients A, B et C de l'équation (1), écart type σ_i et écart relatif moyen d , pour les absorbants en solution aqueuse.

Absorbant	<i>T</i> /K	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	100*<i>d</i>
MEA	283-363	7,346	1819	-33,62	0,60
AMP	293-363	7,282	1779	-37,0	0,10
DMAEOE	285-366	10,800	2085	-14,28	0,71
DIMAP	283-365	10,632	1978	-22,04	0,61
TEMED	285-365	11,095	2150	-52.25	0,62
Memorpholine	285-365	10,680	1936	-28,89	0,69
Pyridine	285-365	10,193	1672	-45,7	0,50
Imidazole	293-364	4,252	1759	-38,85	0,76
THAM	283-365	10,687	2040	-15,83	0,80
Morpholine	285-365	10,526	1917	-26,70	0,70
DiAEOE	285-365	10,398	1868	-29,92	0,24
BAE	285-365	10,572	1944	-23,93	0,48
NaGly	292-363	10,235	1780	-35,84	0,07
KGly	295-365	14,961	5289	160,78	0,27
BTMA	285-365	11.079	2382	8.78	0.68

III.3. SOLUBILITES DU CO₂ DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES D'AMINES

III.3.1 Protocole de détermination de la solubilité

En utilisant la technique expérimentale dite « statique », décrite ci-dessus, les grandeurs mesurées sont la température, la pression et le volume total. Les compositions des phases co-existantes sont alors déduites par une simple méthode, utilisée antérieurement par d'autres auteurs [47, 48, 49] et que l'on peut décrire comme suit :

- la quantité de solution aqueuse d'amine liquide (solvant), n_s , est préparée par pesée.
- la quantité de CO₂ gaz pur, n_{ag} , introduite dans la cellule d'équilibre, C₁, est déterminée à partir des conditions de température et de pression dans la cellule réserve C₂, avant et après le transfert du CO₂ gaz pur.

A l'équilibre thermodynamique et, en considérant le solvant comme pseudo-composé, les équations-bilan matière et volume, pour l'ensemble des espèces chimiques, sont telles que :

$$n_{ag} = n_{ag}^L + n_{ag}^V \quad (2)$$

$$n_s = n_s^L + n_s^V \quad (3)$$

$$V = V^L + V^V \quad (4)$$

Où les exposants L and V réfèrent, respectivement aux phases, liquide et vapeur, dans C₁.

Le nombre de moles n_{ag} , de CO₂ gazeux pur est déterminé comme suit :

$$n_{ag} = n_{ag,r}^{initial} - n_{ag,r}^{final} \quad (5)$$

Les termes $n_{ag,r}^{initial}$ and $n_{ag,r}^{final}$, représentent les nombres de mole de CO₂ gaz dans la réserve C₂, avant et après injection, respectivement, et s'expriment comme suit :

$$n_{ag,r}^{initial} = \frac{V_r}{R} \left[\frac{P_{ag,r}^{initial}}{Z(P_{ag,r}^{initial}, T_{ag,r}^{initial}) T_{ag,r}^{initial}} \right] \quad (6)$$

$$n_{ag,r}^{final} = \frac{V_r}{R} \left[\frac{P_{ag,r}^{final}}{Z(P_{ag,r}^{final}, T_{ag,r}^{final}) T_{ag,r}^{final}} \right] \quad (7)$$

P , V and T représentant la pression, le volume et la température, respectivement, Z le facteur de compressibilité de CO₂ gazeux pur donné dans les Tables IUPAC [50] et R la constante du modèle du gaz parfait. L'indice r réfère à la réserve C₂ les exposants « *initial* » et « *final* » dénotent le temps avant et après injection, respectivement.

Dans cette procédure, en première approximation, on admet que :

- la loi de Raoult peut s'appliquer au pseudo-binaire (solvant + CO₂ gaz)
- la variation de volume due à la dissolution du CO₂, est négligeable
- le facteur de compressibilité Z de la vapeur est égal à celui de CO₂ gaz pur.

Ces approximations faites, la pression partielle de CO₂ gaz, P_{ag}, en fonction du taux de charge α (= nombre de moles de CO₂ gaz absorbé dans le solvant liquide, n_{ag}^L / le nombre de moles de l'amine, n_{amine}) peut être alors déterminée en procédant comme suit:

Le nombre de moles de CO₂ gaz en phase vapeur, n_{ag}^V , dans la cellule C₁ est donné par :

$$n_{ag}^V = \frac{P_{ag} V^V}{ZRT} \quad (8)$$

Le volume de la phase vapeur, V^V , peut être déterminé par substitution de V^L (= rapport de la masse du solvant, m_s , sur la masse volumique du solvant, ρ_s) dans l'équation

$$(4) \quad V^V = V - \frac{m_s}{\rho_s} \quad (9)$$

La pression partielle du solvant, P_s , est donnée par : $P^s = \frac{n_s^L P_s^0(T)}{n_s^L + n_{ag}^L}$ (10)

La combinaison des équations 8 à 10 conduit à l'expression de n_{ag}^V :

$$n_{ag}^V = \frac{1}{ZRT} \left[P - \frac{n_s^L}{n_s^L + n_{ag}^L} P_s^0 \right] \left[V - \frac{m_s}{\rho_s} \right] \quad (11)$$

La substitution de n_{ag}^V dans l'équation (1) conduit à l'équation du second degré en n_{ag}^L :

$$(n_{ag}^L)^2 + \left[n_s^L - n_{ag} + \left(V - \frac{m_s}{\rho_s} \right) \frac{P}{ZRT} \right] n_{ag}^L - \left(V - \frac{m_s}{\rho_s} \right) \left(\frac{P_s^0 + n_{ag} - P}{ZRT} \right) n_s^L = 0 \quad (12)$$

La résolution de l'équation (12) conduit au nombre de mole de CO₂ gazeux absorbé n_{ag}^L .

Le taux de charge α en CO₂ est donné par: $\alpha = \frac{n_{ag}^L}{n_{amine}}$ (13)

La pression partielle de CO₂ gaz, P_{ag}, est alors déterminée, en fonction du taux de charge α .

III.3.2. Validation de l'appareil de mesure de la solubilité du CO₂

Pour contrôler le bon fonctionnement de l'appareil, nous avons mesuré la solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de mono-éthanamine (MEA) et d' amino-2-méthyl-1-propanol (AMP) à 2,5 M. La température d'équilibre considérée est 313,15 K et les pressions partielles de CO₂ explorées sont comprises entre 0,028 et 2,27 bar. Nos résultats ainsi que des données de comparaison de la littérature [51-55], ont été réunis simultanément dans les tableaux A₄ et A₅, se trouvant en Annexe IV.

III.3.3. Solubilités mesurées du CO₂ gaz dans les solutions aqueuses d'amine à 2.5 M

Nos résultats expérimentaux des mesures de la solubilité de CO₂ gazeux dans les solutions aqueuses à 2.5 mol L⁻¹ en amine, à [40 et 80] °C, ont été reportées en termes de pression partielle de CO₂ gazeux absorbé, en fonction du taux de charge α . Les résultats sont donnés dans les tableaux 5a et 5b, et représentés graphiquement sur les figures a à f.

Tableau 5a. Pression partielle du CO₂ gaz, P_{CO₂}, en fonction du taux de charge α à **313.15 K.**

α	P _{CO₂} /kPa	α	P _{CO₂} /kPa	α	P _{CO₂} /kPa	α	P _{CO₂} /kPa	α	P _{CO₂} /kPa
DMAEOE		DIMAP		TEMED		Methyl Morpholine		Pyridine	
0.403	14.901	0.301	2.367	0.310	6.374	0.095	30.535	0.0039	14.361
0.472	21.665	0.560	9.304	0.563	14.020	0.136	36.872	0.0088	38.455
0.564	29.130	0.732	22.850	0.779	29.579	0.166	52.648	0.0112	64.034
0.676	39.278	0.831	57.387	0.941	60.281	0.197	69.515	0.0125	93.876
0.816	58.655	0.861	85.553	1.025	108.60	0.233	87.772		
0.931	108.162	0.874	117.382	1.060	155.31	0.263	106.03		
0.961	154.172	0.874	143.356	1.068	187.03	0.298	131.82		
0.966	209.791					0.336	160.58		
						0.368	191.63		
						0.378	213.44		
IMIDAZOLE		THAM		BAE		Morpholine		DiAEOE	
0.114	38.854	0.215	9.240	0.245	5.450	0.287	3.011	0.216	1.664
0.157	70.594	0.277	17.987	0.353	14.821	0.516	52.464	0.387	2.030
0.172	95.087	0.342	25.744	0.398	29.316	0.577	126.840	0.549	2.391
0.221	156.373	0.418	42.823	0.435	53.821	0.584	152.223	0.728	2.658
0.237	192.465	0.493	69.717	0.461	83.773	0.587	178.793	0.919	8.281
		0.556	101.266	0.475	111.140	0.587	208.634	1.049	60.477
		0.605	138.759	0.484	140.890			1.097	117.500
		0.632	178.622	0.491	173.910			1.116	154.287
		0.642	197.165	0.494	205.930			1.130	182.646
		0.644	205.890					1.146	209.321

BTMA		NaGly		KGly	
0,480	2,8511	0,31292	1,4626	0,36351	1,9970
0,613	3,9817	0,45534	2,8928	0,50997	29,7984
0,742	6,0027	0,53253	13,7218	0,55565	62,9242
0,886	14,075	0,59982	48,7379	0,58397	104,0754
0,915	54,929	0,64335	93,4627	0,60040	142,9429
0,914	95,576	0,66488	132,8275	0,60897	173,7779
0,909	127,89	0,66931	163,1656	0,60976	206,1969
0,902	153,77	0,67217	190,9256		
0,892	184,70				
0,880	213,15				

Tableau 5b. Pression partielle du CO₂ gaz, P_{CO₂}, en fonction du taux de charge α à 353.15 K.

α	P _{CO₂} /kPa	α	P _{CO₂} /kPa	α	P _{CO₂} /kPa	α	P _{CO₂} /kPa	α	P _{CO₂} /kPa
DMAEOE		DIMAP		TEMED		Methyl Morpholine		Pyridine	
0.176	24.808	0.173	5.448	0.171	25.262	0.0223	15.476	0.0028	16.903
0.193	30.210	0.233	13.738	0.319	63.818	0.0285	24.516	0.0041	38.619
0.265	50.534	0.315	23.771	0.388	88.132	0.0404	43.785	0.0043	63.107
0.325	72.906	0.406	34.516	0.438	109.71	0.0503	64.237		
0.377	97.436	0.508	54.015	0.482	133.64	0.0616	90.839		
0.410	116.957	0.605	89.258	0.515	153.57	0.0706	120.11		
0.434	135.759	0.687	137.548	0.541	172.89				
0.463	159.136	0.739	188.636	0.558	187.51				
0.480	181.487	0.773	246.025	0.566	199.93				
0.493	203.134			0.569	205.10				
0.496	218.013								
IMIDAZOLE		THAM		BAE		MORPHOLINE		DiAEOE	
0.015	10.918	0.062	10.754	0.168	18.449	0.221	8.975	0.590	5.529
0.026	29.484	0.100	24.330	0.212	31.278	0.357	38.252	0.664	7.204
0.035	47.746	0.146	46.648	0.256	50.350	0.418	72.798	0.721	9.822
0.040	63.818	0.190	76.396	0.294	75.648	0.444	99.529	0.777	13.433
0.051	94.873	0.225	109.394	0.323	105.080	0.460	123.260	0.842	21.325
0.059	128.995	0.252	144.755	0.338	129.720	0.472	150.553	0.906	37.639
0.061	158.743	0.269	174.240	0.349	155.920	0.482	180.911	0.962	67.020
0.062	188.983	0.278	198.351	0.354	180.430	0.482	201.038	1.003	108.361
				0.358	208.200			1.028	152.538
								1.034	187.351
							1.035	211.94	

BTMA		NaGly		KGly	
0,384	8,1936	0,21879	4,7397	0,24733	0,1066
0,648	11,093	0,28723	7,1525	0,32999	4,8454
0,738	13,050	0,35921	10,6619	0,35604	8,3713
0,839	19,687	0,44319	21,6286	0,40054	19,5702
0,882	39,893	0,51415	59,4365	0,44525	45,1445
0,891	73,518	0,55318	113,3432	0,47683	83,6778
0,891	107,42	0,56805	151,3418	0,49399	120,892
0,887	137,95	0,57368	188,0342	0,50074	152,433
0,880	167,78			0,50211	182,971
0,872	207,42				

Récapitulatif : l'absorption du CO₂ par les amines aqueuses diminue quand la température augmente. Pour la BTMA, l'absorption ne change pas quand la température passe de 40 à 80 °C ce qui est en contradiction avec le principe de Le Chatelier (l'enthalpie standard d'absorption du CO₂ par les amines aqueuses est exothermique).

Pour six amines α est supérieur à 0.8 à savoir : AMP, DMAEOE, DIMAP, TEMED, DIAEOE et

BTMA

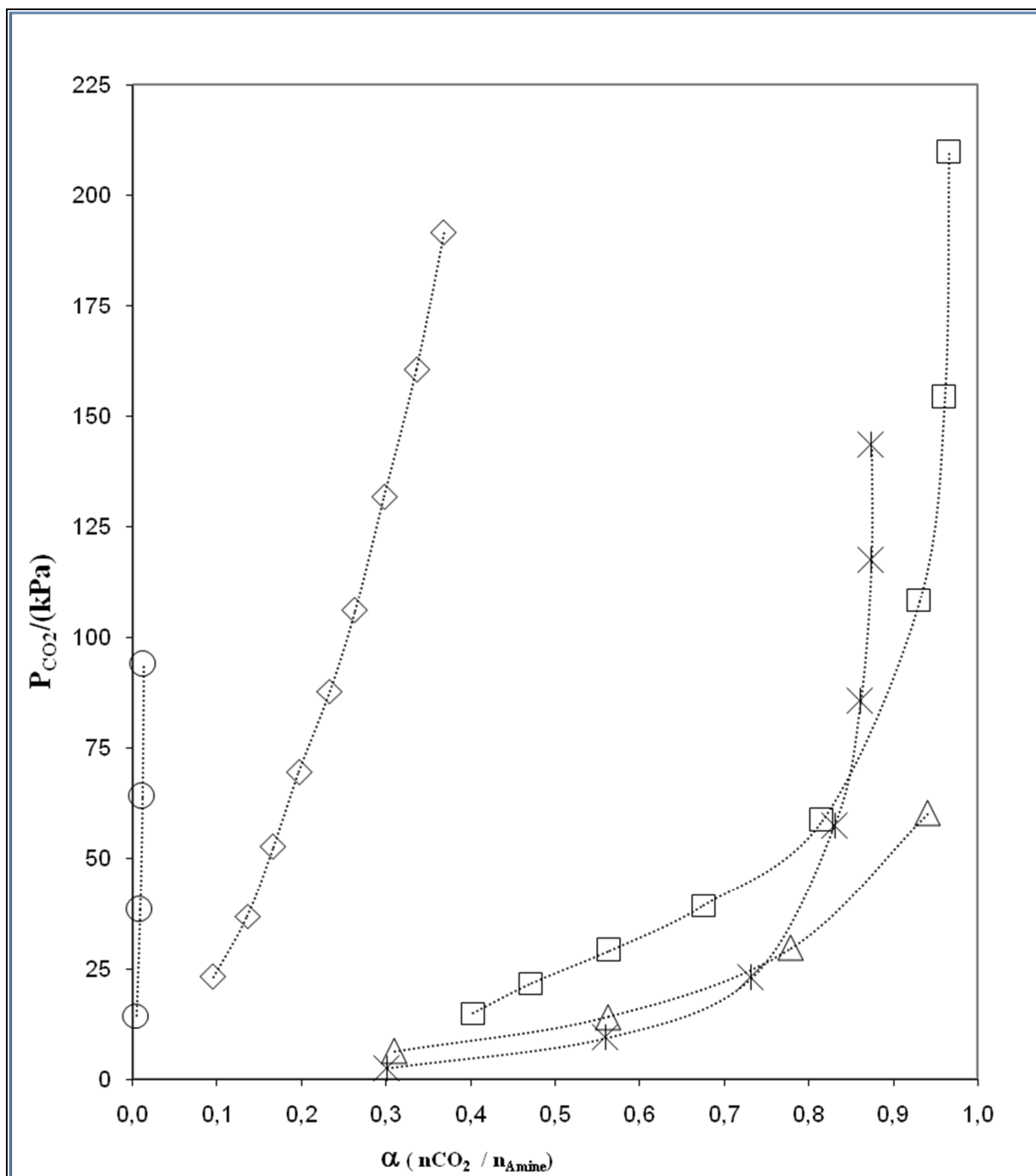


Figure a. Pression partielle expérimentale de CO₂ gaz, P_{CO_2} , en fonction du taux de charge, α , pour les solutions aqueuses 2.5 M de : Pyridine, (O), Méthyl morpholine, (◇), DMAEOE, (□), TEMED, (△), et DiMAP, (*), à $T=313.15$ K. Symboles : expérience ; (.....) : lissage polynômial.

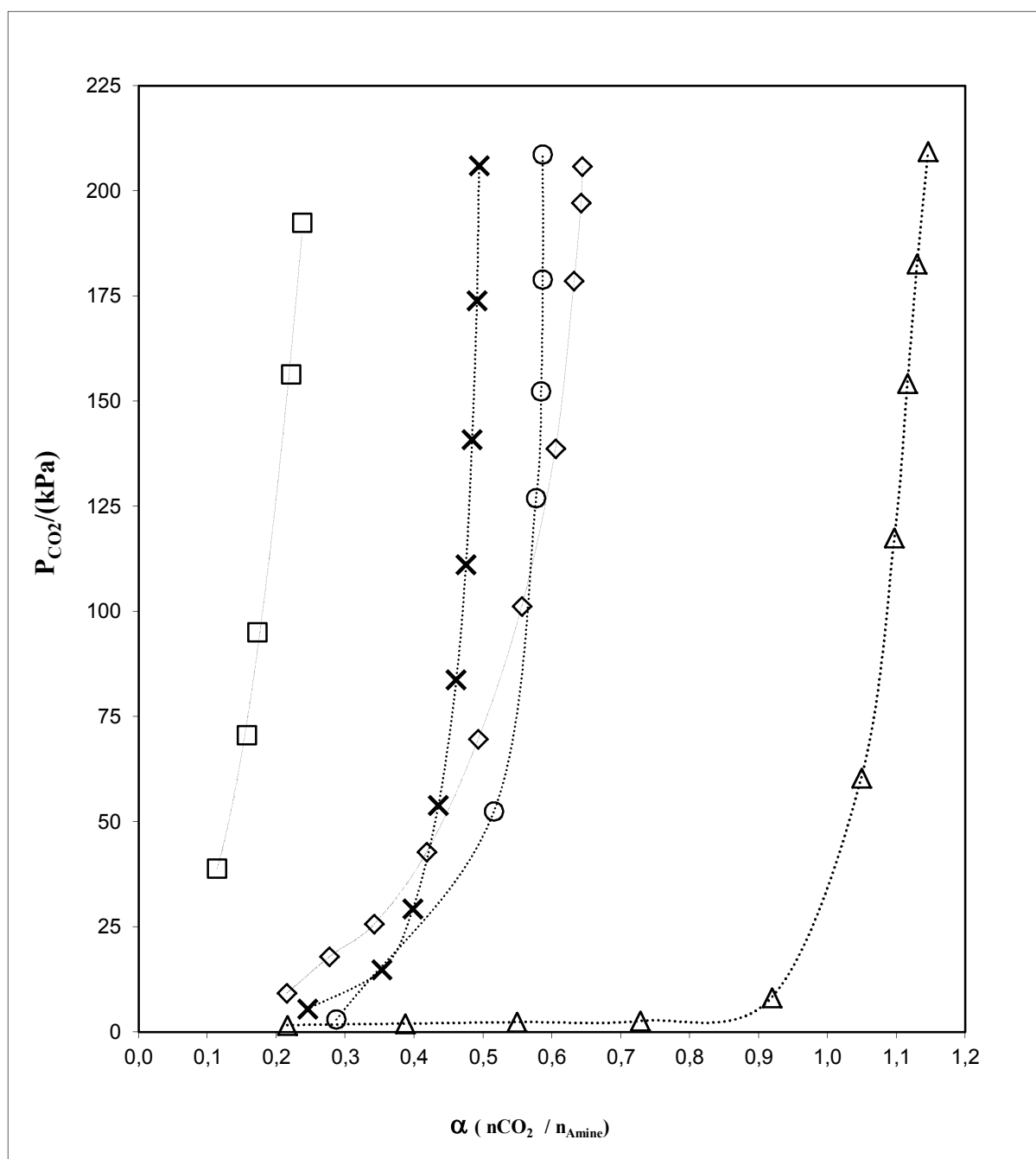


Figure b. Pression partielle expérimentale de CO₂ gaz, P_{CO_2} , en fonction du taux de charge, α , pour les solutions aqueuses 2.5 M de : Imidazole, (□), THAM, (◇), BAE, (×), Morpholine, (○), et DiAEOE, (△), à $T=313.15$ K. Symboles : expérience ; (.....) : lissage polynômial.

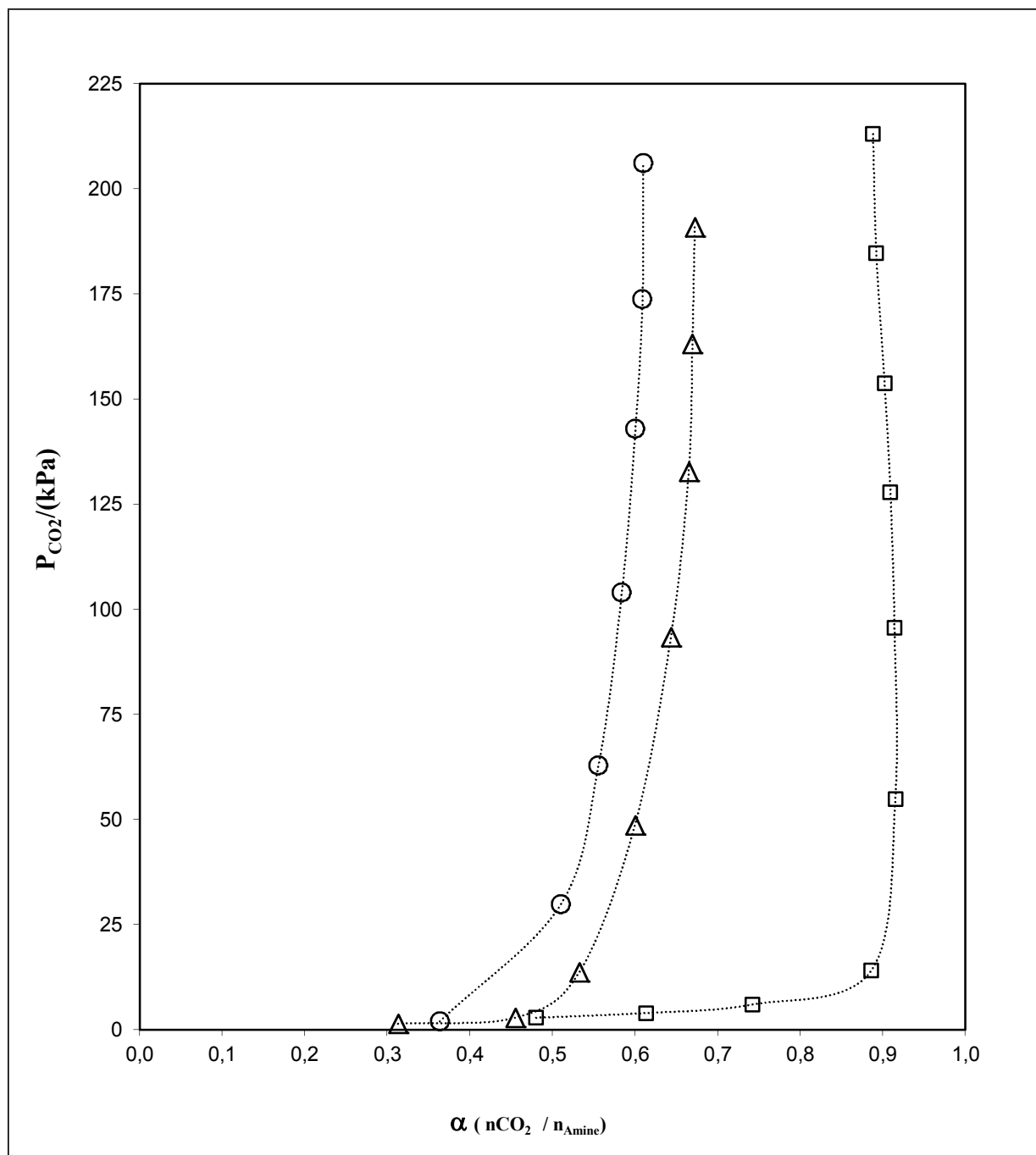


Figure c. Pression partielle expérimentale de CO₂ gaz, P_{CO_2} , en fonction du taux de charge, α , pour les sels d'amines: NaGly, (○), KGly, (△) et BTMA, (□)), à $T=313.15$ K. Symboles : expérience ; (.....) : courbe de tendance lissée

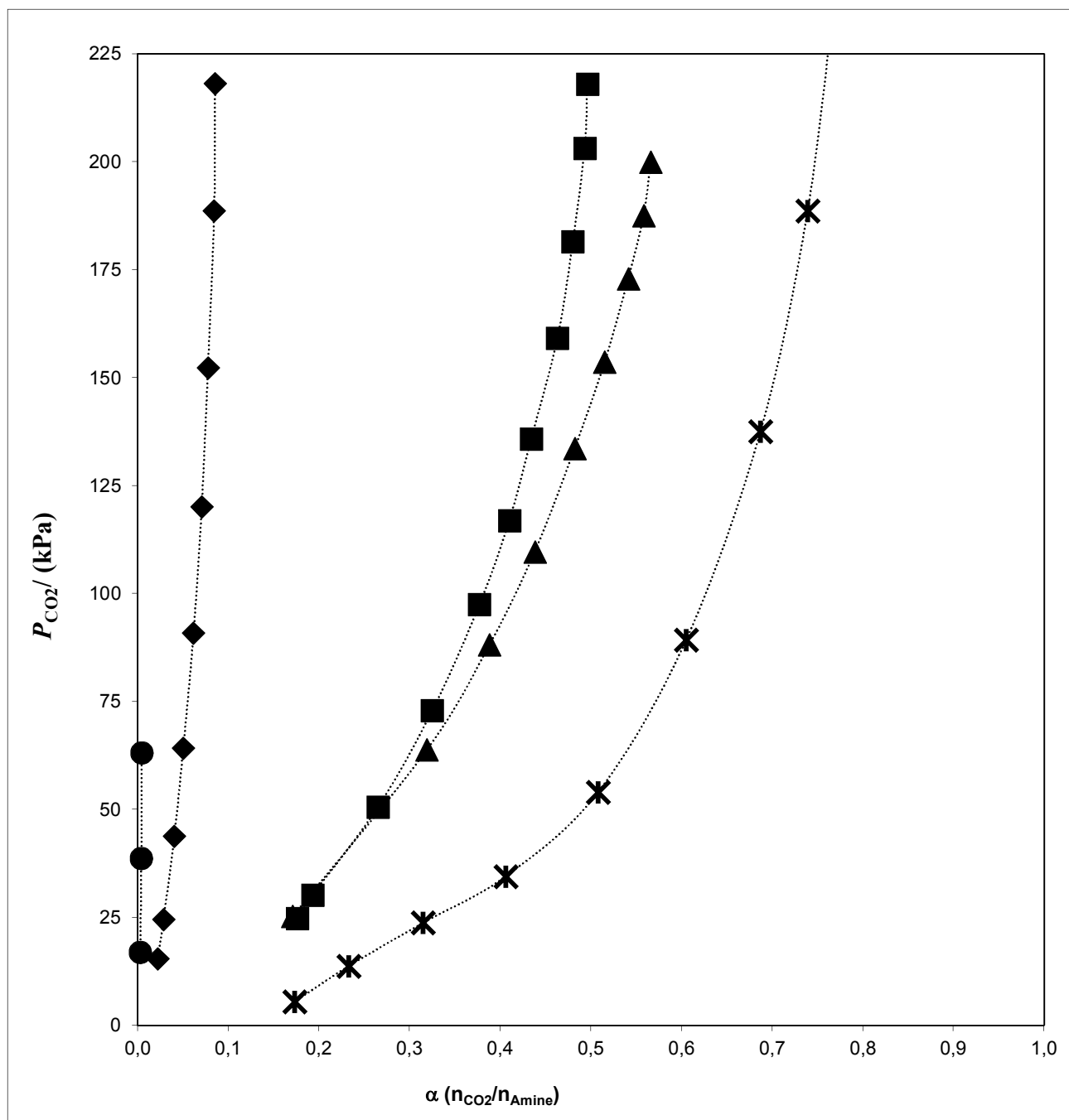


Figure d. Pression partielle expérimentale de CO₂ gaz, P_{CO_2} , en fonction du taux de charge, α , pour les solutions aqueuses 2.5 M de: Pyridine, (●), Méthyl morpholine, (◆), DMAEOE, (■), TEMED, (▲) et DiMAP, (*), à $T=353.15$ K. Symboles : expérience ; (.....) : lissage polynômial.

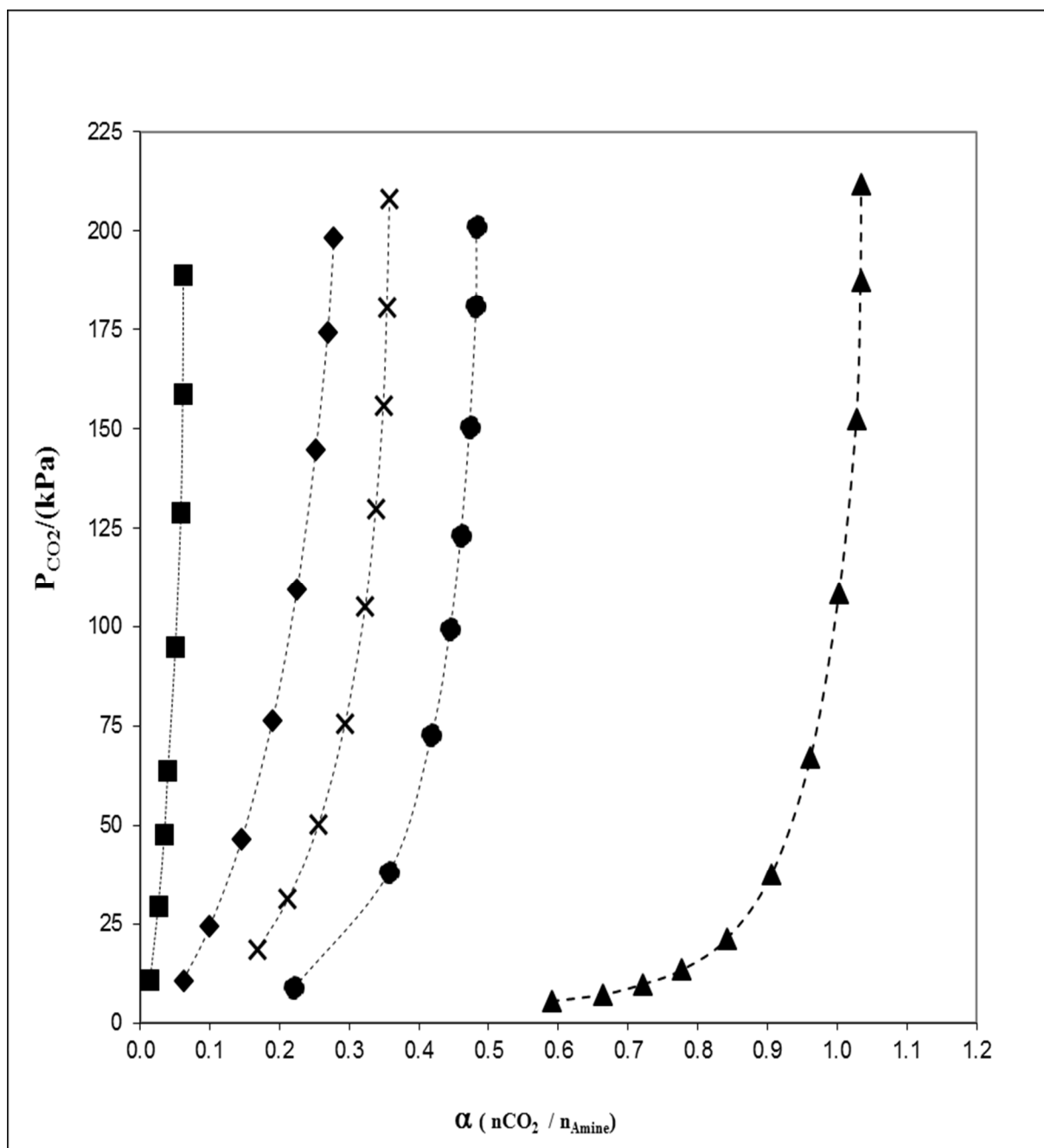


Figure e. Pression partielle expérimentale de CO₂ gaz, P_{CO_2} , en fonction du taux de charge, α , pour les solutions aqueuses 2.5 M de : Imidazole, (■), THAM, (◆), BAE, (×), Morpholine, (●), et DiAEOE, (▲), à T=353.15 K. Symboles : expérience ; (...) : courbe de tendance lissée.

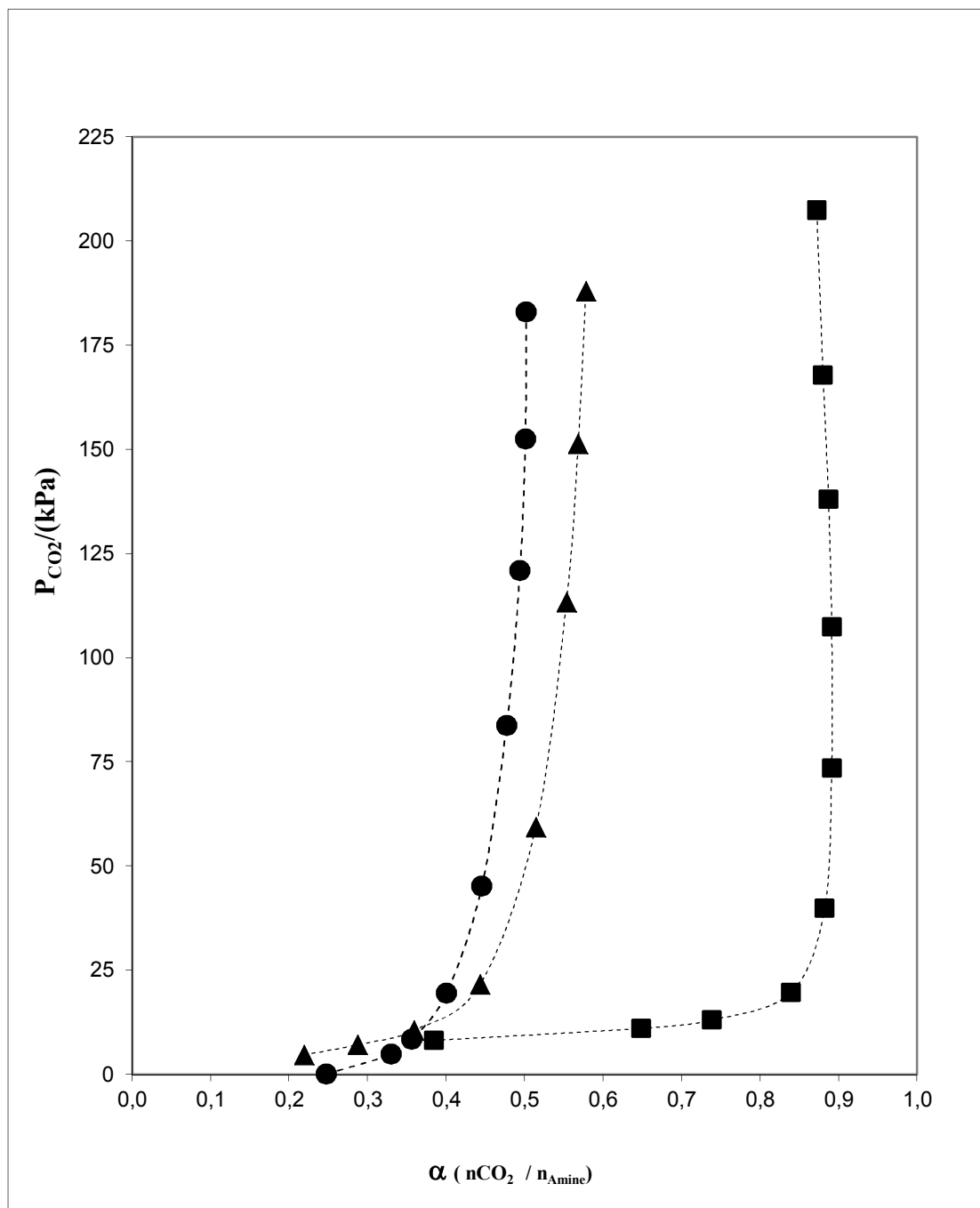


Figure f. Pression partielle expérimentale de CO₂ gaz, P_{CO_2} , en fonction du taux de charge, α , pour les sels d'amines: NaGly, (●), KGly, (▲) et BTMA, (■), à $T=353.15$ K. Symboles: expérience; (.....) : courbe de tendance lissée

CHAPITRE IV

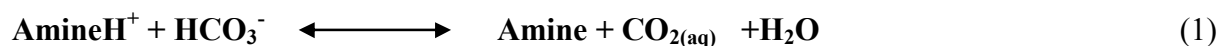
CORRELATIONS DES RESULTATS EXPERIMENTAUX APPLICATION DE MODELES THEORIQUES

Ce quatrième et dernier chapitre est consacré à l'application de deux modèles empiriques : le premier a été proposé par Posey [56] et le second est basé sur les réseaux de neurones ANN (Artificial Neural Network) [57,58] utilisé dans des travaux antérieurs [59-61]. L'objectif principal de cette application est de tester la capacité de ces modèles à corrélérer nos données expérimentales de solubilité, reportées en termes de pression partielle du CO₂ (gaz dissout) dans une amine aqueuse en fonction du taux de charge α . Ce chapitre débute par un rappel des mécanismes de dissolution du CO₂ dans une amine aqueuse, il se poursuivra avec la présentation des modèles utilisés et, se terminera avec l'évaluation et la comparaison des résultats de cette application.

IV-I.2. Application du modèle thermodynamique empirique de POSEY [56]

IV.2.1. Description du modèle

La réaction des gaz acides, dont le gaz carbonique, avec les alkanolamines sont fréquemment (habituellement) approximés comme suit :



Ainsi, on néglige la présence de carbonate (CO₃²⁻) et l'hydroxyde (OH⁻) du fait de la faible concentration de ces entités.

En utilisant les fractions molaires, la constante caractérisant cet équilibre peut s'écrire:

$$K'_{\text{CO}_2} = \frac{(\text{CO}_{2(\text{aq})}) (\text{Amine})}{(\text{HCO}_3^-)(\text{Amine H}^+)} \quad (\text{constante d'équilibre de désorption}). \quad (2)$$

Après réarrangement de l'équation (2) on obtient l'expression suivante :

$$(\text{CO}_2(\text{aq})) = K'_{\text{CO}_2} \frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{Amine H}^+)}{(\text{Amine})} \quad (3)$$

Les deux termes *amine* et *amineH⁺* peuvent être approximés sur la base du chargement total, $L_T (= n_{\text{CO}_2}/n_{\text{amine}})$, comme suit :

$$(\text{Amine}) = (1-L_T) \quad (4)$$

$$(\text{AmineH}^+) = L_T X_{\text{amine}}^0 \quad (5)$$

Ou X_{amine}^0 représente la concentration de l'amine, la présence du gaz acide étant négligée.

La combinaison des équations(3),(4) et (5) conduit à l'expression de la fraction molaire de $\text{CO}_2(\text{aq})$ suivante:

$$(\text{CO}_2(\text{aq})) = K'_{\text{CO}_2} (\text{HCO}_3^-) \frac{L_T}{1-L_T} \quad (6)$$

D'après la loi d'Henry on peut écrire :

$$(\text{CO}_2(\text{aq})) = \frac{P_{\text{CO}_2}}{H_{\text{CO}_2}} \quad (7)$$

La combinaison des équations (6) et (7) permet d'établir l'expression de la pression partielle du dioxyde de carbone dissout dans la solution aqueuse d'amine, P_{CO_2} , comme suit :

$$P_{\text{CO}_2} = K'_{\text{CO}_2} H_{\text{CO}_2} (\text{HCO}_3^-) \frac{L_T}{1-L_T} \quad (8)$$

En écrivant le produit des deux constantes K'_{CO_2} et H_{CO_2} sous forme d'une seule constante, K_{CO_2} , et en supposant que la fraction molaire du bicarbonate (HCO_3^-) tient compte de toutes les formes de CO_2 absorbé (en la remplaçant par le symbole X_{CO_2}), on obtient finalement une forme simple du modèle semi-empirique. Elle est donnée par l'équation (9) ci-dessous :

$$P_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2} X_{\text{CO}_2} \frac{L_T}{1-L_T} \quad (9)$$

La constante d'équilibre K_{CO_2} dans l'équation (9) étant une fonction de la température, du taux de chargement du gaz acide et de la concentration de l'amine, elle peut être exprimée à l'aide de l'équation analytique empirique suivante :

$$\ln K_{\text{CO}_2} = A + \frac{B}{T} + C L_T X_{\text{amine}}^0 + D (L_T X_{\text{amine}}^0)^{0.5} \quad (10)$$

Où:

P_{CO_2} = la pression du gaz acide (kPa) ; K_{CO_2} = constante d'équilibre de CO_2 (kPa)

X_{CO_2} = fraction molaire du gaz acide dans le liquide = $\frac{CO_2}{Amine+H_2O+CO_2}$

X_{amine}^0 = fraction molaire initiale = $\frac{Amine}{Amine+eau}$

L_T = chargement total = $\frac{\text{nombre de mol de } CO_2}{\text{nombre de mol amine}}$; T = température (Kelvin)

Les valeurs expérimentales de la constante d'équilibre K_{CO_2} sont calculées pour chaque point expérimental à l'aide de l'équation 11 :

$$\ln (K_{CO_2 \text{ exp}}) = \ln \left(\frac{P_{CO_2 \text{ exp}} (1 - L_T)}{X_{CO_2} L_T} \right) \quad (11)$$

Les valeurs des paramètres empiriques A, B, C et D, de l'équation 10, ont été ajustés sur nos données expérimentales de pression partielle P_{CO_2} et sont reportées dans l'annexe V.

IV.2.1. Résultat de l'application du modèle de POSEY

Les valeurs des pressions partielles du CO_2 gaz dissout, calculées à l'aide du modèle de Posey [56], à T= [313.15 et 353.15] K, ont été comparées aux valeurs expérimentales correspondantes obtenues (Figs.1a, 11b à 16a et 16b). Comme on peut le voir sur ces figures et, tenant compte de la « simplicité » et de la facilité d'utilisation du modèle de Posey, ce dernier permet de corrélérer de façon acceptable les pressions partielles de CO_2 gazeux dissout dans les solutions aqueuses de la majorité des composés étudiés.

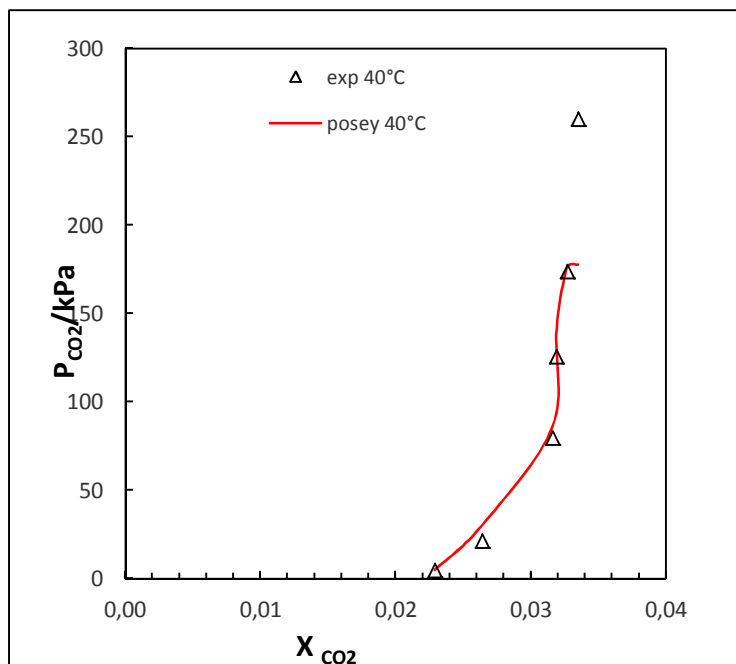


FIG. 1a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **MEA** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Symboles : expérience (○). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

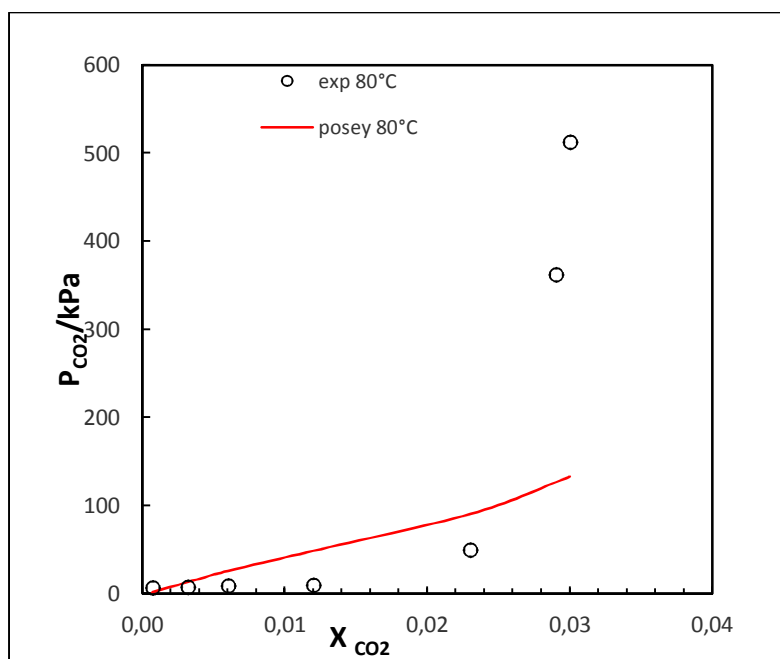


FIG. 1b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **MEA** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Symboles : expérience (△). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

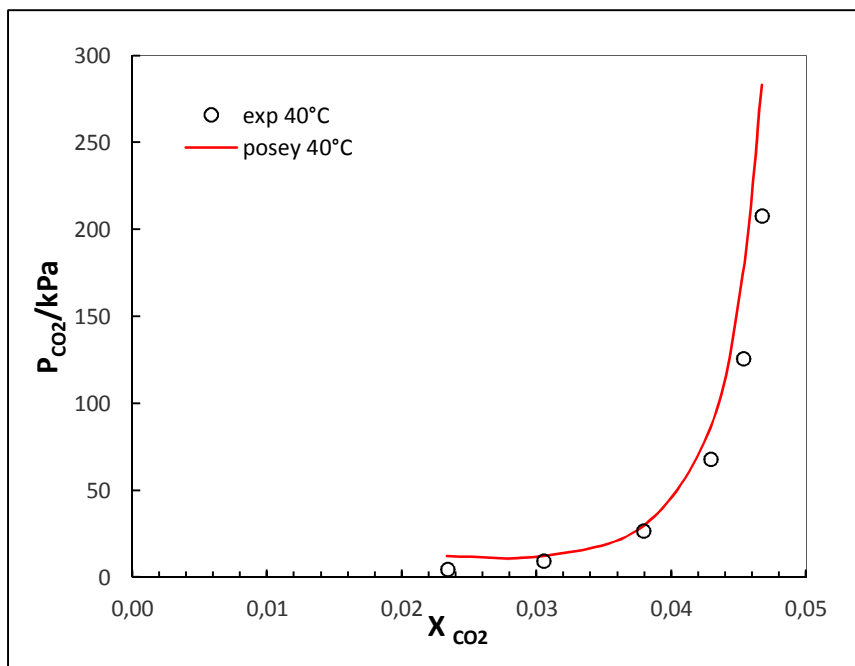


FIG. 2a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **AMP** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Symboles : expérience (\circ). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

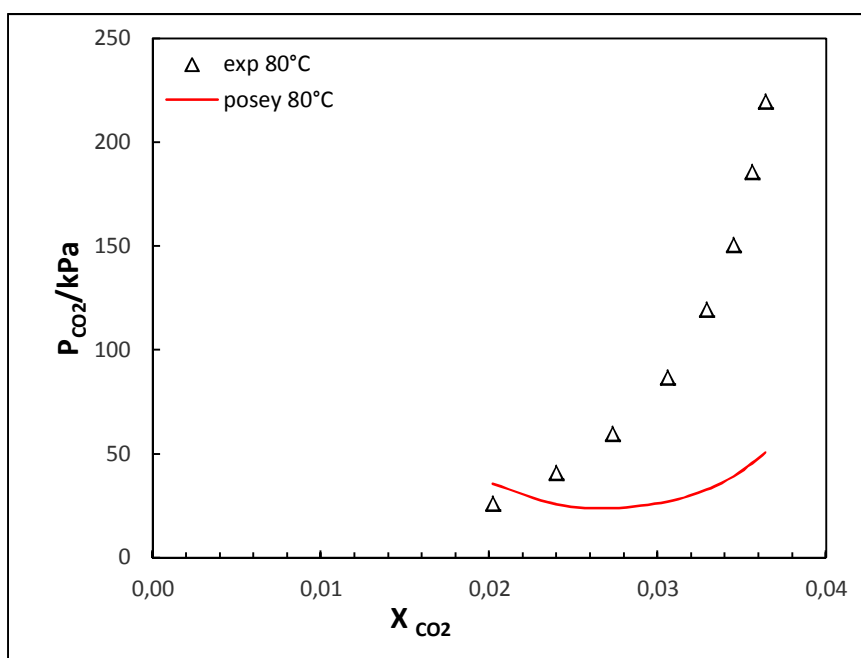


FIG. 2b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **AMP** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Symboles : expérience (\triangle). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

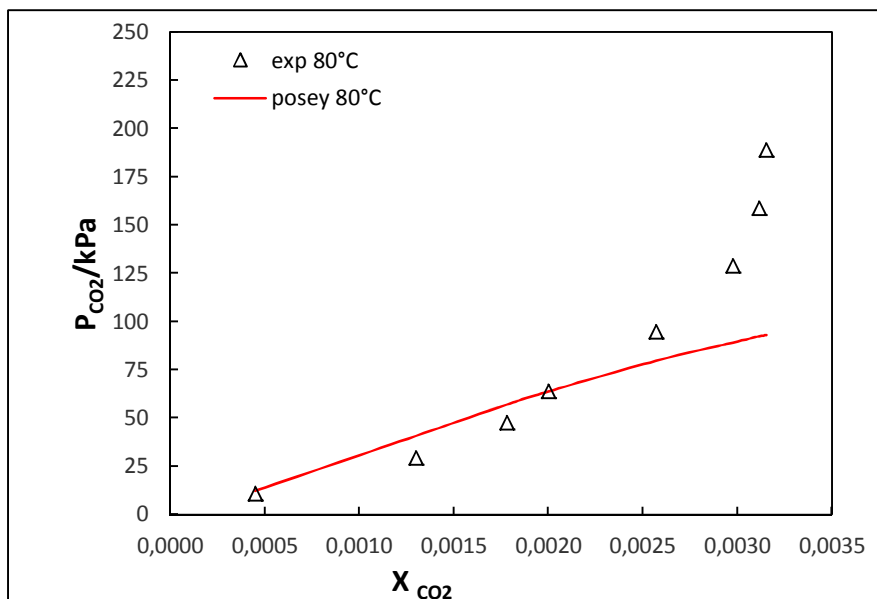


FIG. 3a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **IMIDAZOLE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Symboles : expérience (\triangle). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

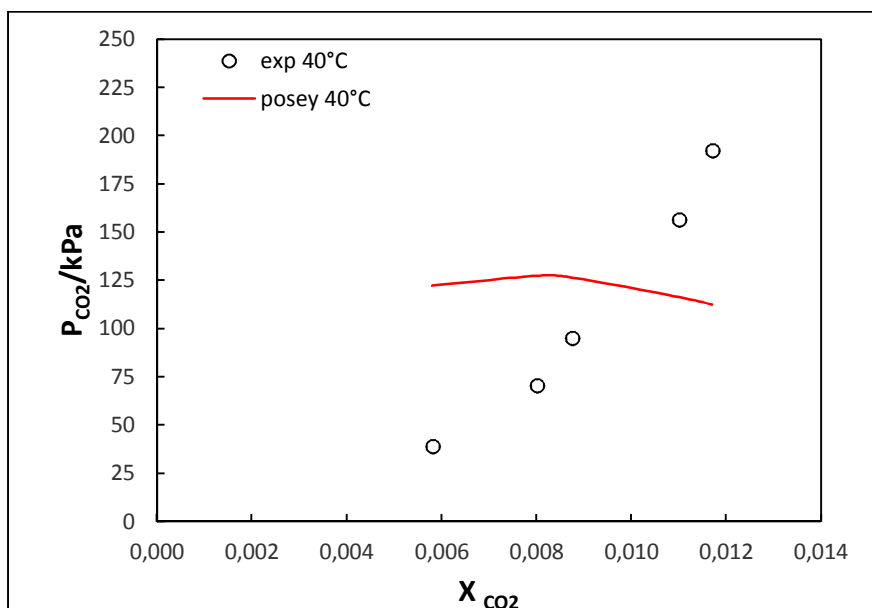


FIG. 3b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **IMIDAZOLE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Symboles : expérience (\triangle). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

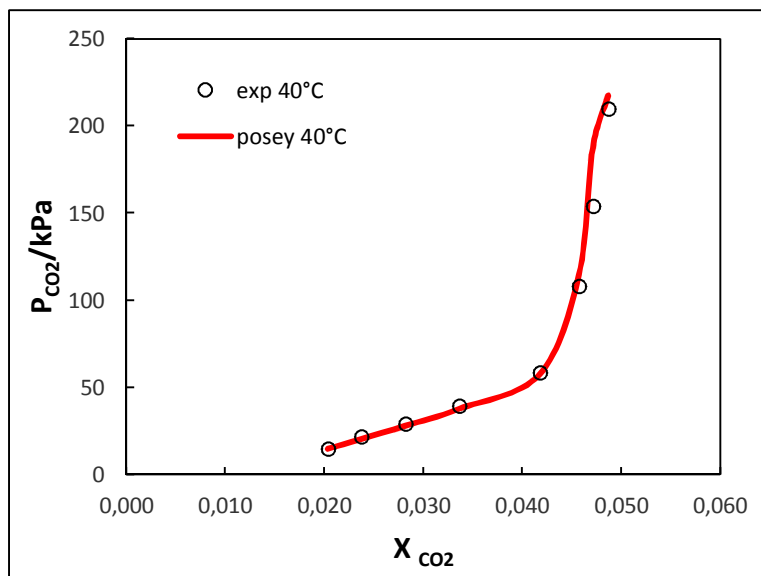


FIG. 4a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **DMAEOE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Symboles : expérience (\circ). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

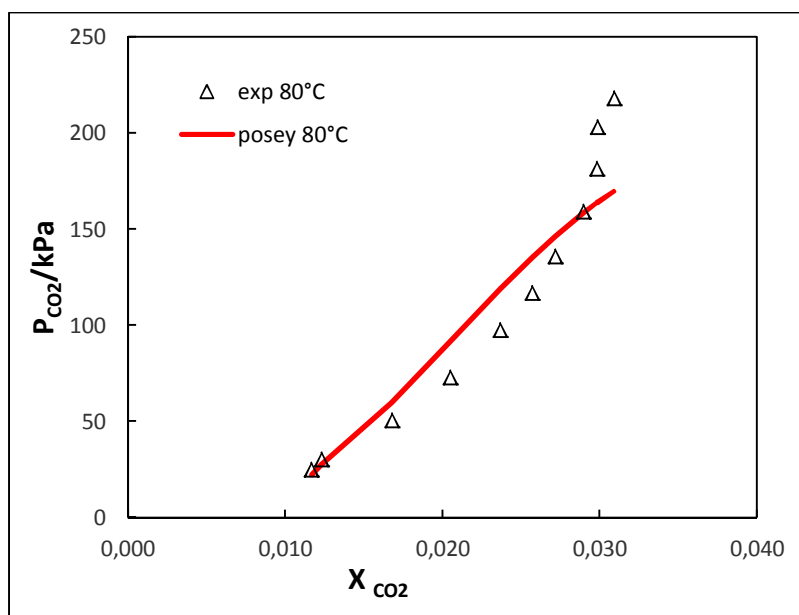


FIG. 4b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **DMAEOE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Symboles : expérience (\triangle). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

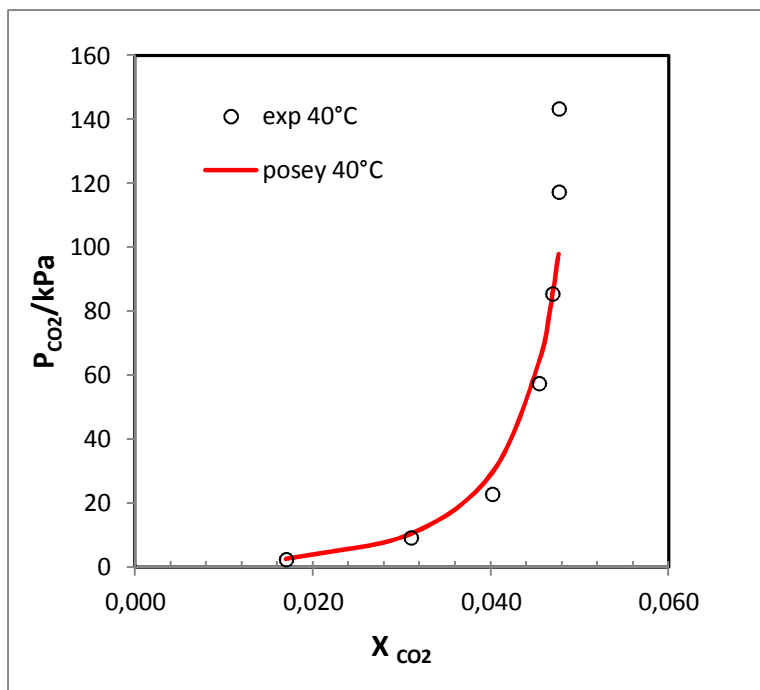


FIG. 5a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **DIMAP** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Symboles : expérience (○). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

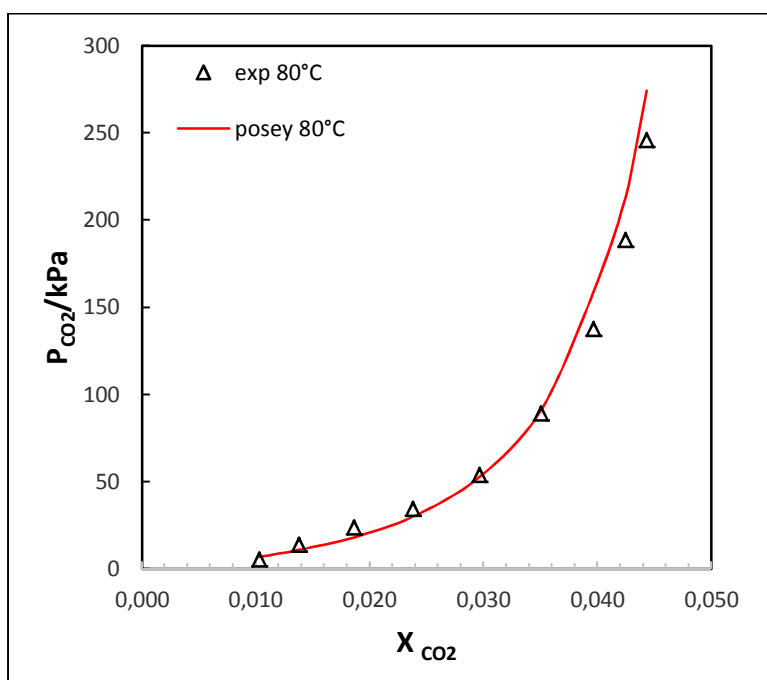


FIG. 5b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **DIMAP** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Symboles : expérience (△). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

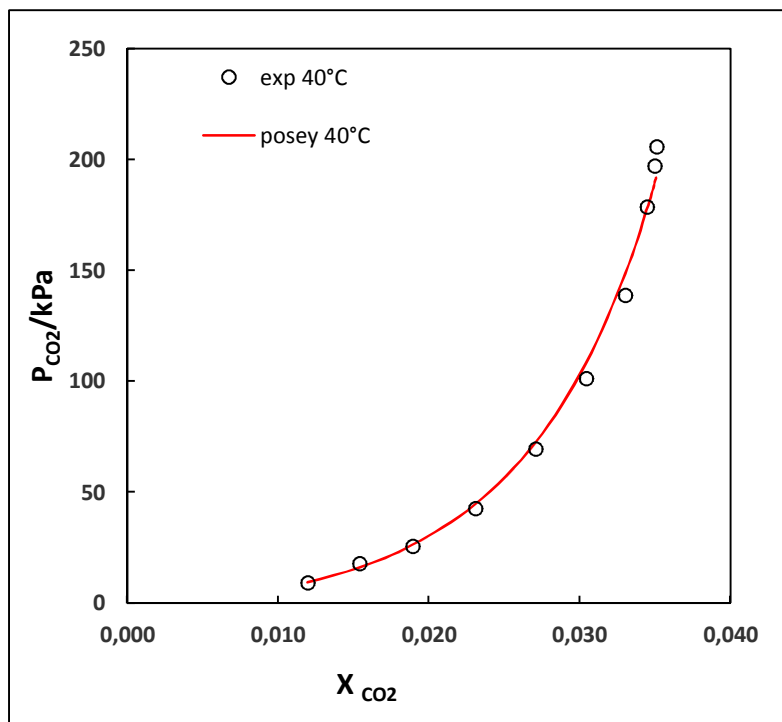


FIG. 6a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **THAM** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Symboles : expérience (○). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

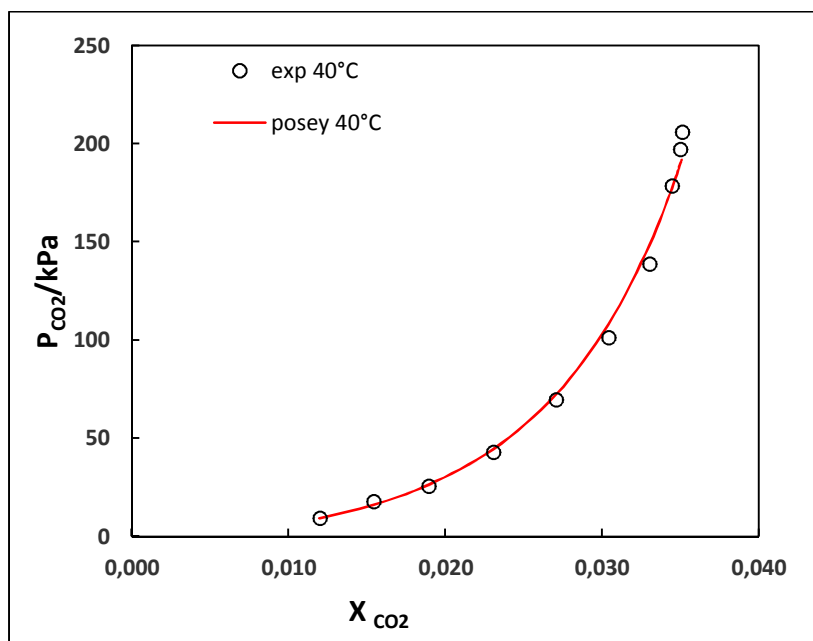


FIG. 6b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **THAM** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Symboles : expérience (△). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

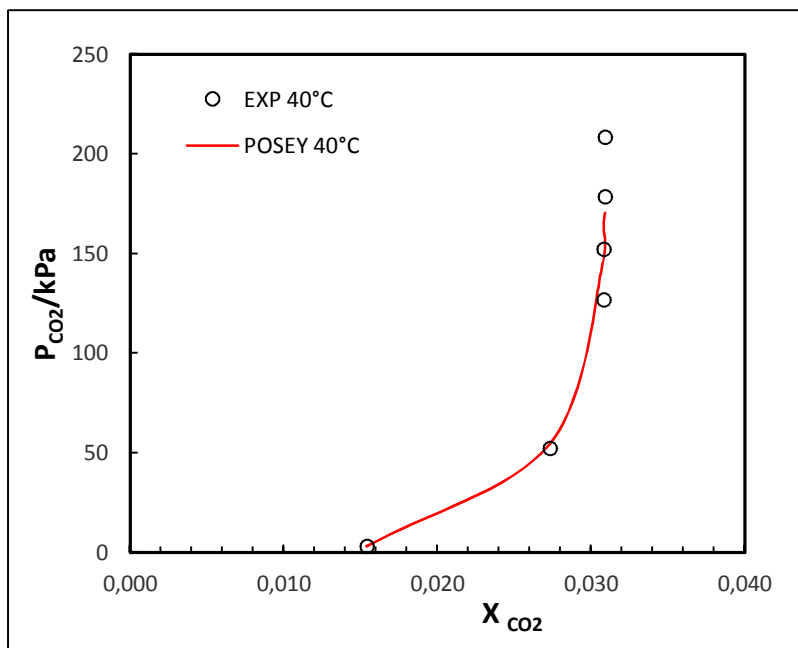


FIG. 7a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **MORPHOLINE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Symboles : expérience (○). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

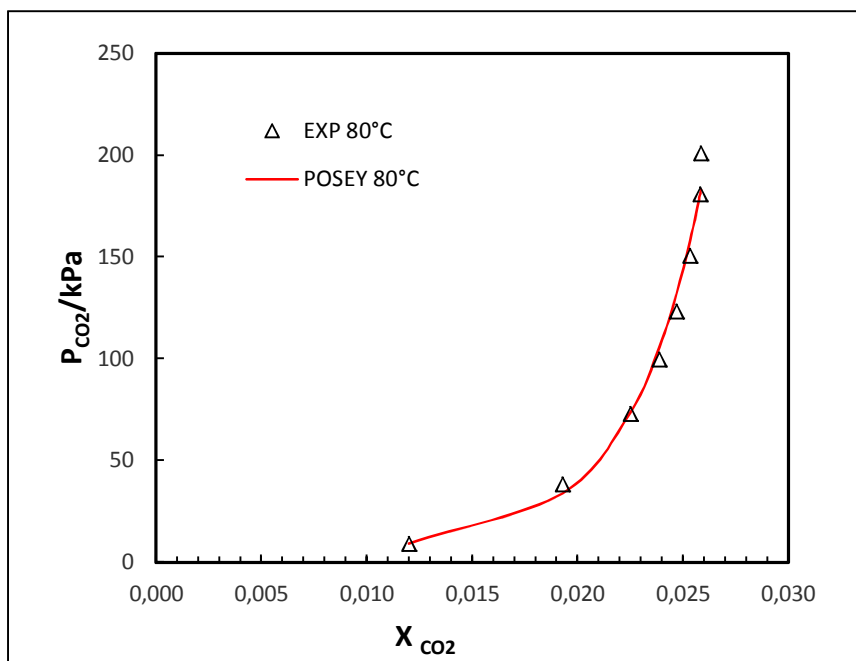


FIG. 7b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **MORPHOLINE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Symboles : expérience (△). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

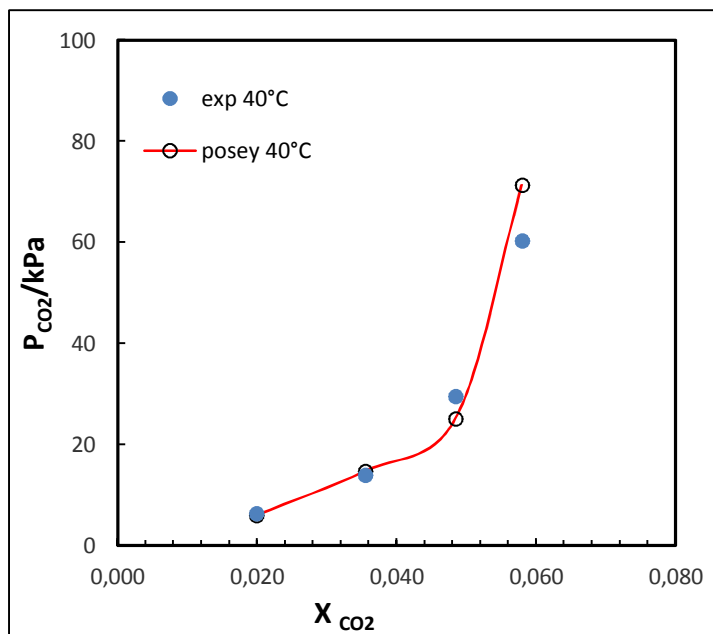


FIG. 8a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **TEMED** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Symboles : expérience (●). Courbes : calcul avec le modèle de Posey (○).

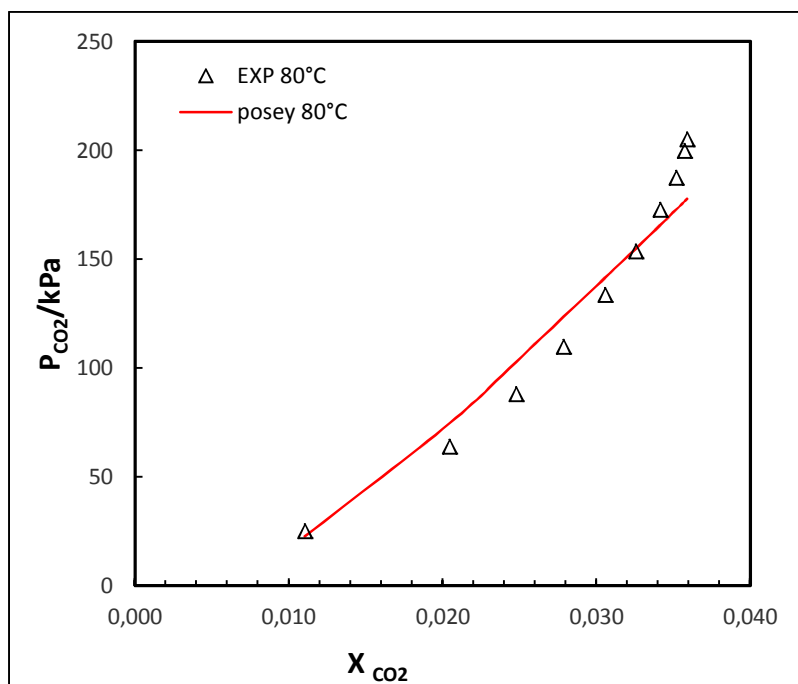


FIG. 8b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **TEMED** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Symboles : expérience (△). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

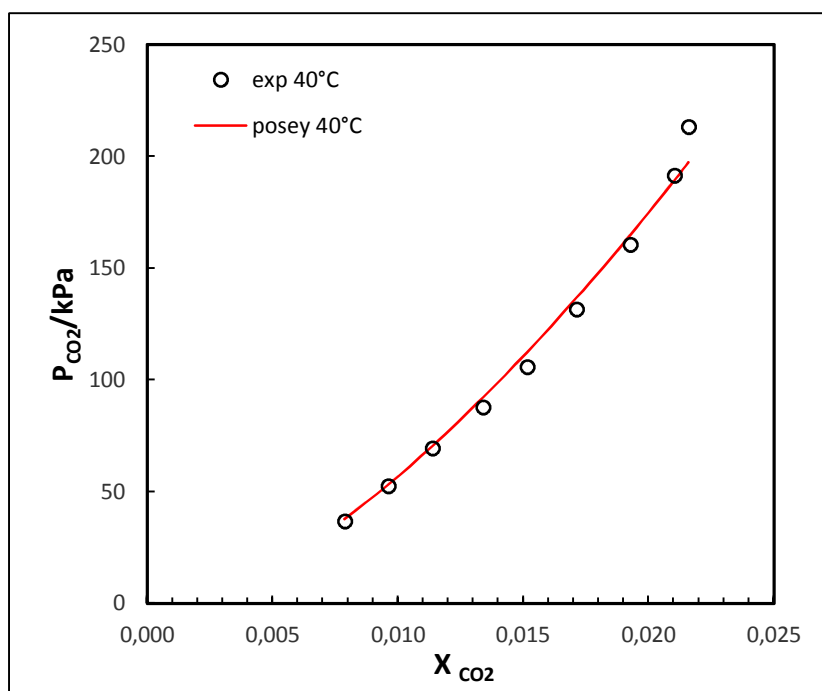


FIG. 9a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **MethylMorpholine** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Symboles : expérience (○). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

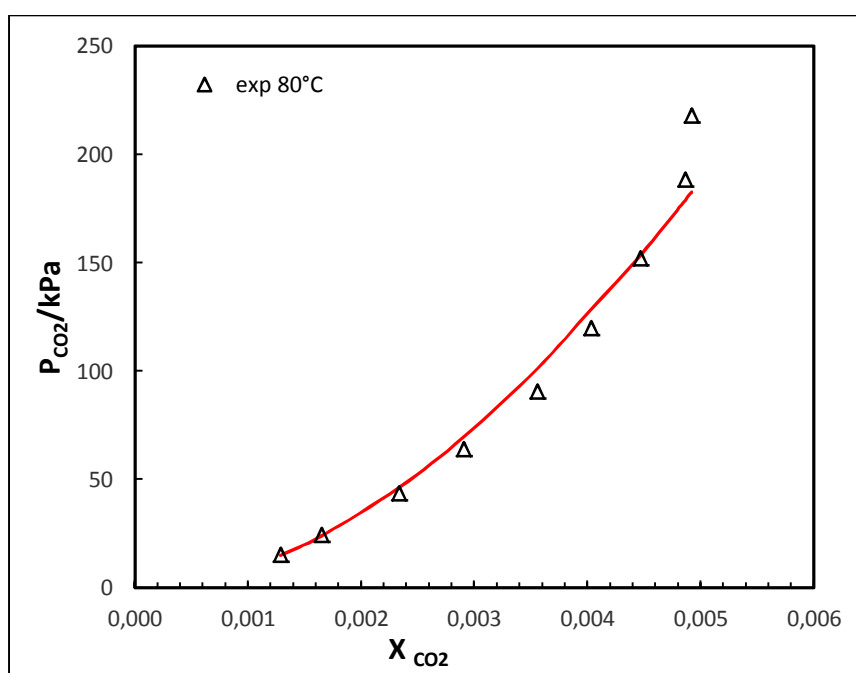


FIG. 9b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **MethylMorpholine** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Symboles : expérience (△). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

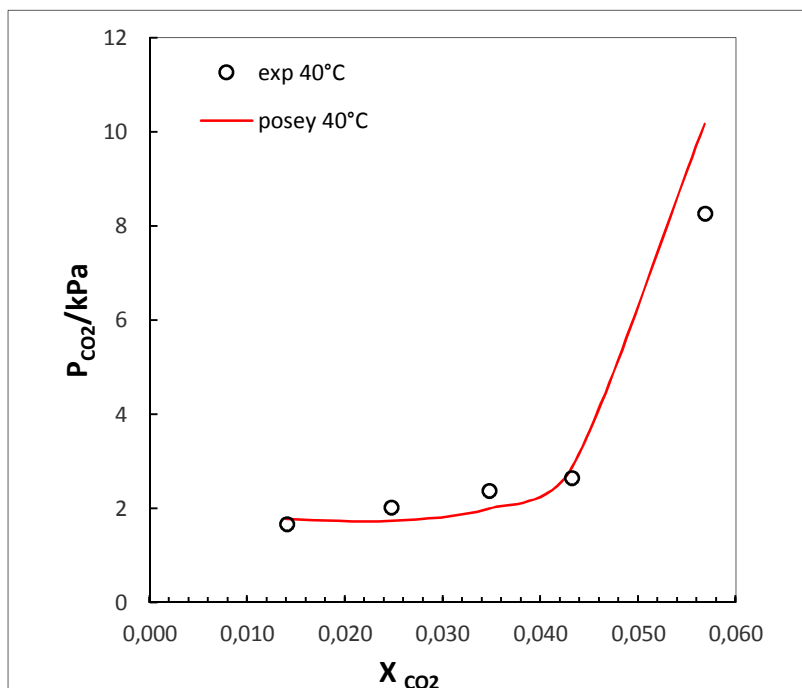


FIG. 10a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de DIAEOE à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Symboles : expérience (\circ). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

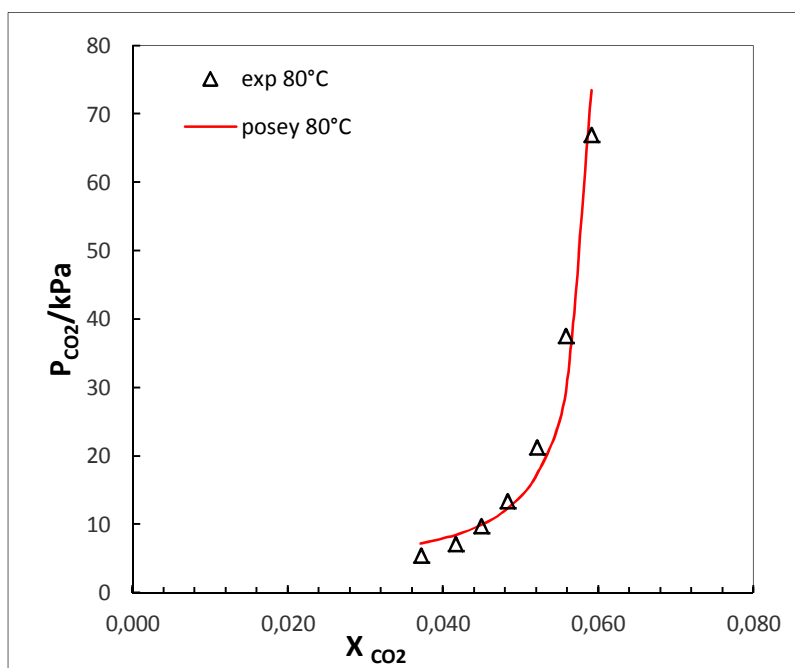


FIG. 10b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de DIAEOE à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Symboles : expérience (\triangle). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

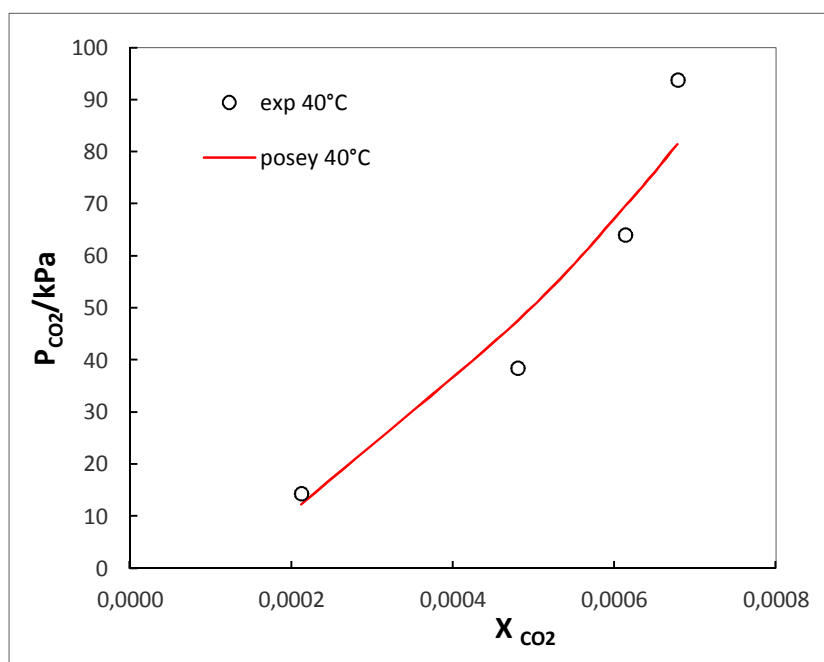


FIG. 11a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **Pyridine** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Symboles : expérience (○). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

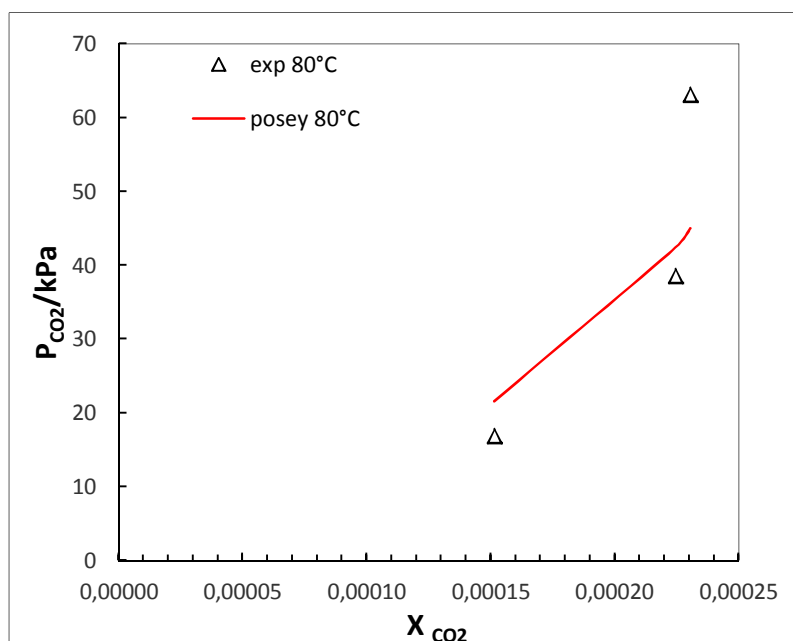


FIG. 11b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **Pyridine** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Symboles : expérience (△). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

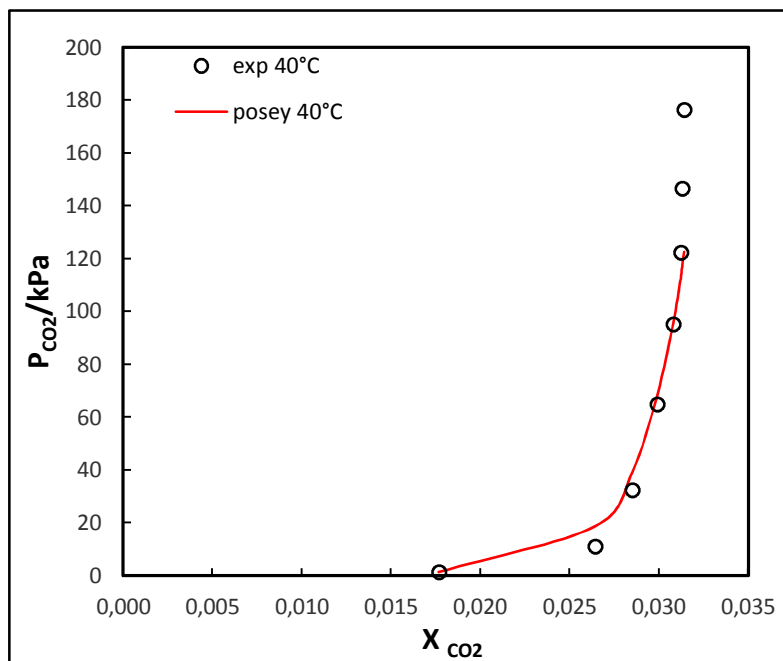


FIG. 12a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **BENZYLAMINE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Symboles : expérience (○). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

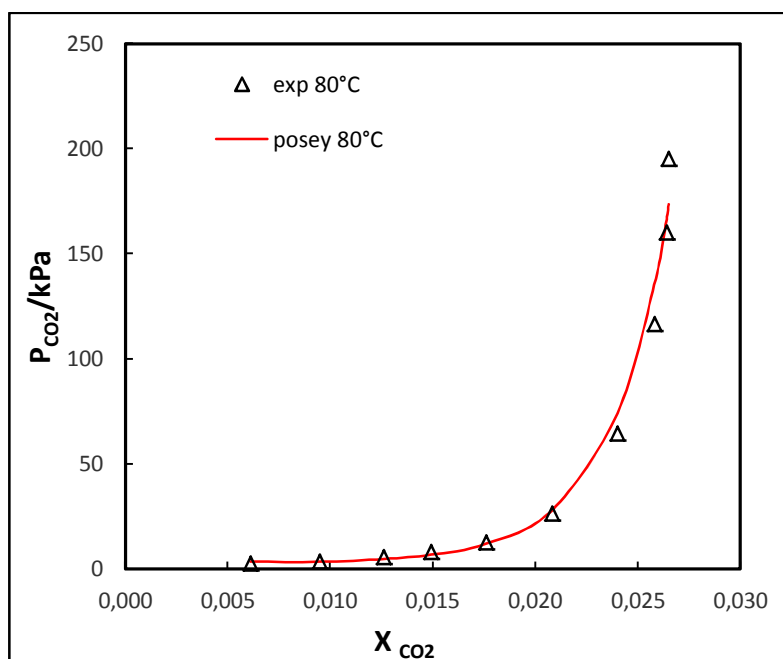


FIG. 12b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **BENZYLAMINE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Symboles : expérience (△). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

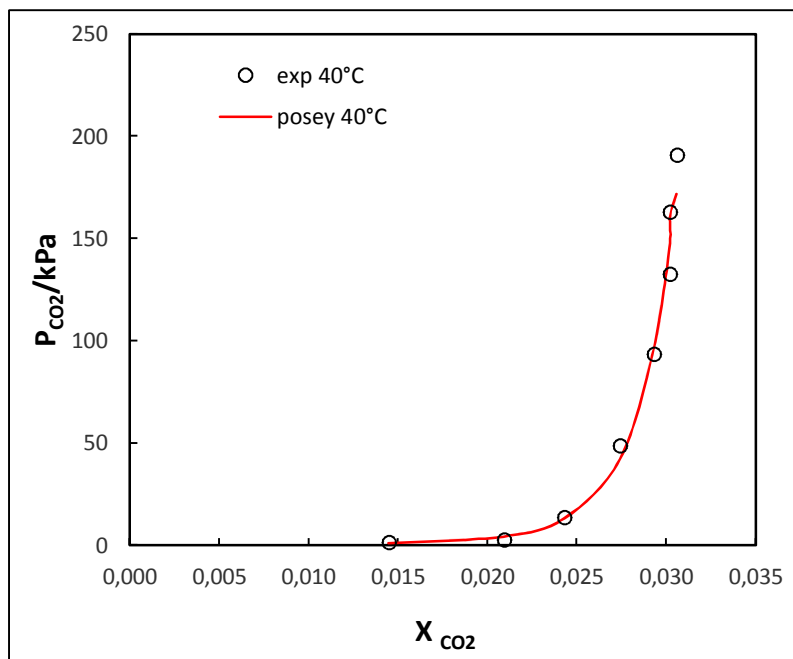


FIG. 13a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **glycinate de Na** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Symboles : expérience (○). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

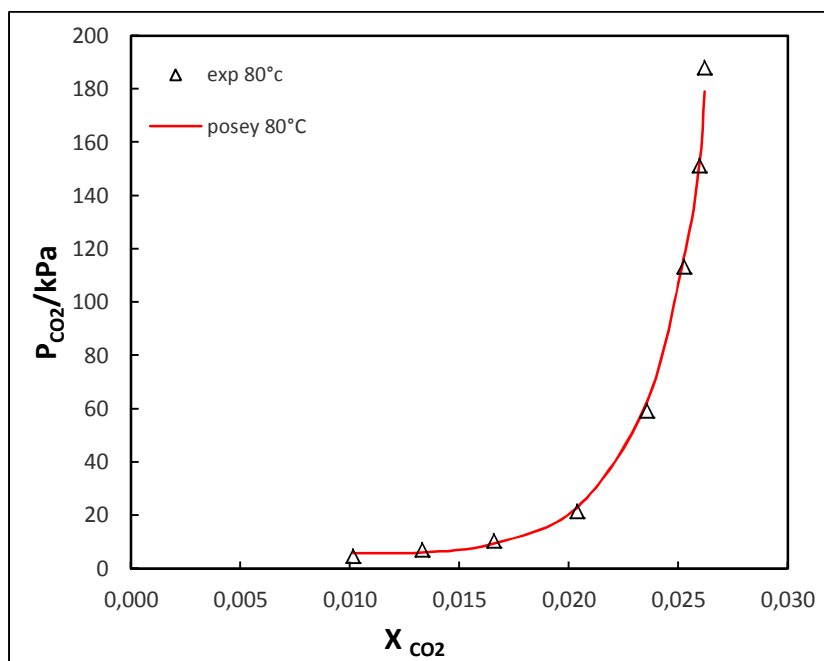


FIG. 13 b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **glycinate de Na** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Symboles : expérience (△). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

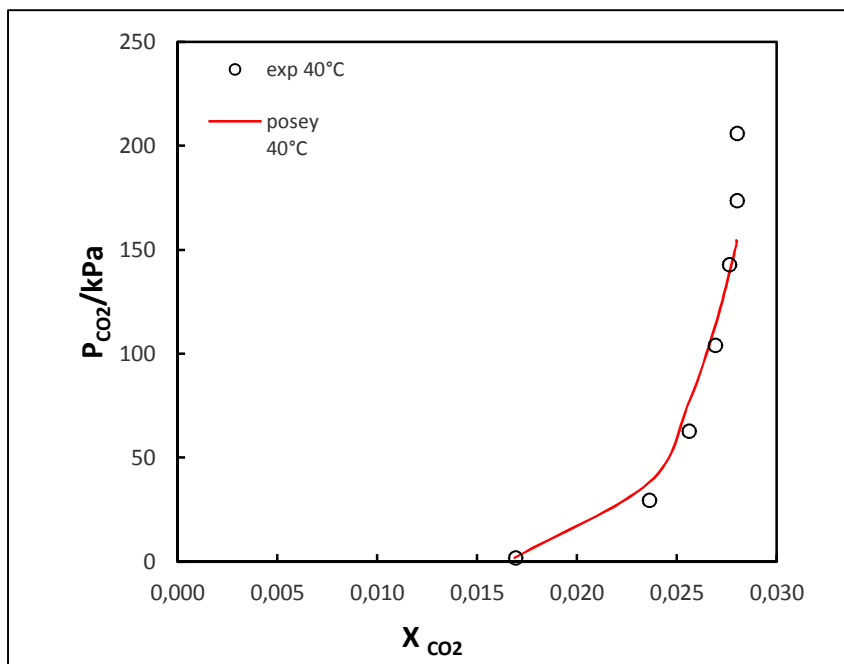


FIG. 14a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **glycinate de K** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Symboles : expérience (○). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

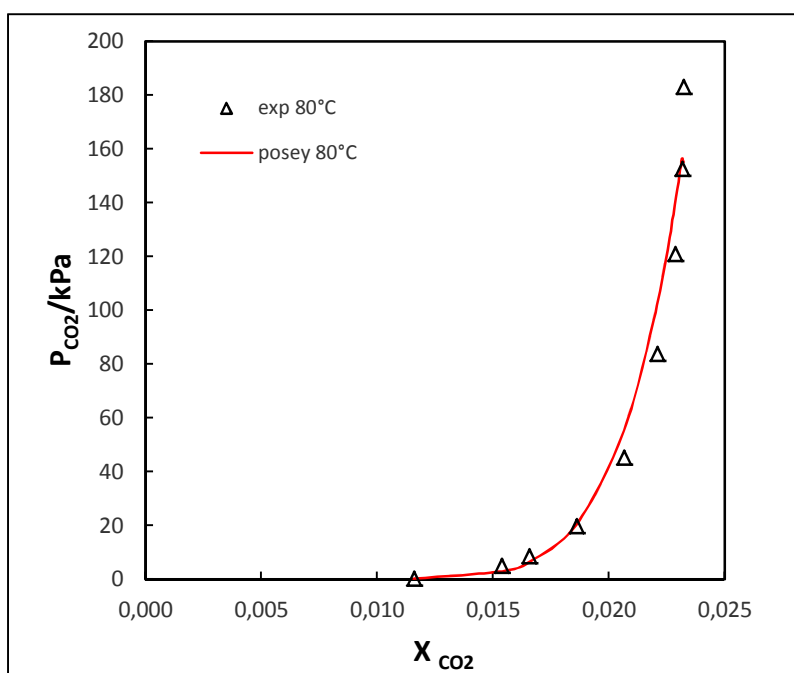


FIG. 14b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **glycinate de K** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Symboles : expérience (△). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

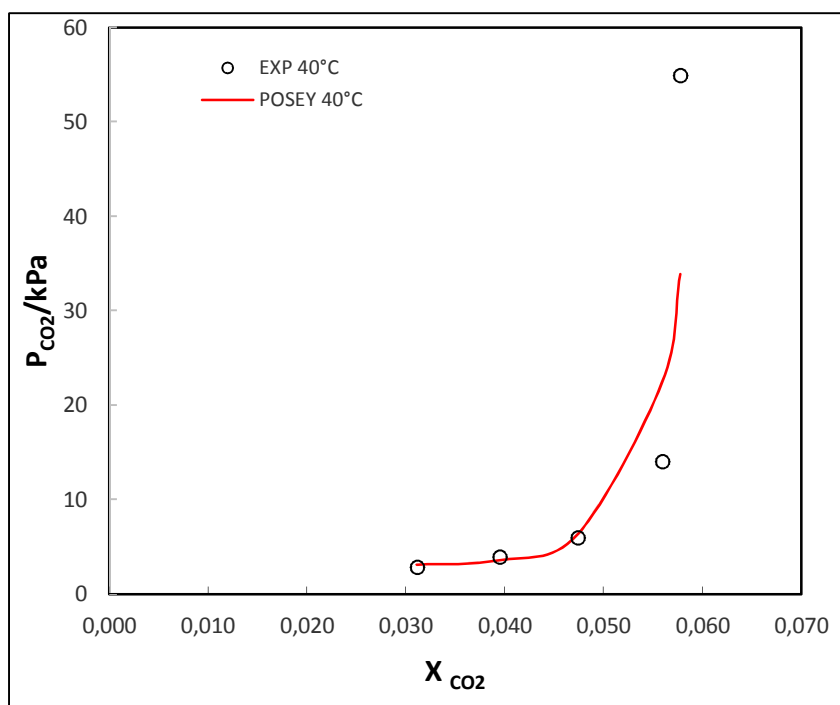


FIG. 15a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de BTMA à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Symboles : expérience (○). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

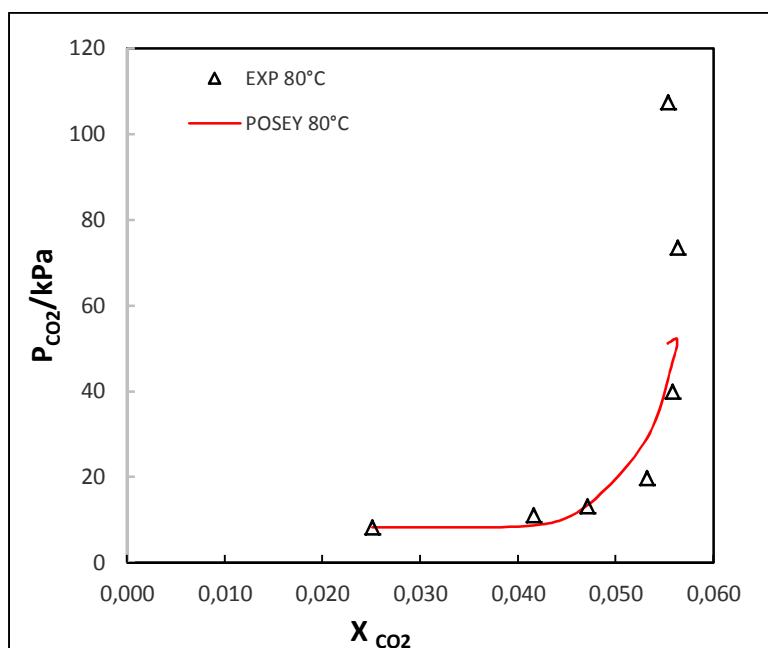


FIG. 15b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de BTMA à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Symboles : expérience (△). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

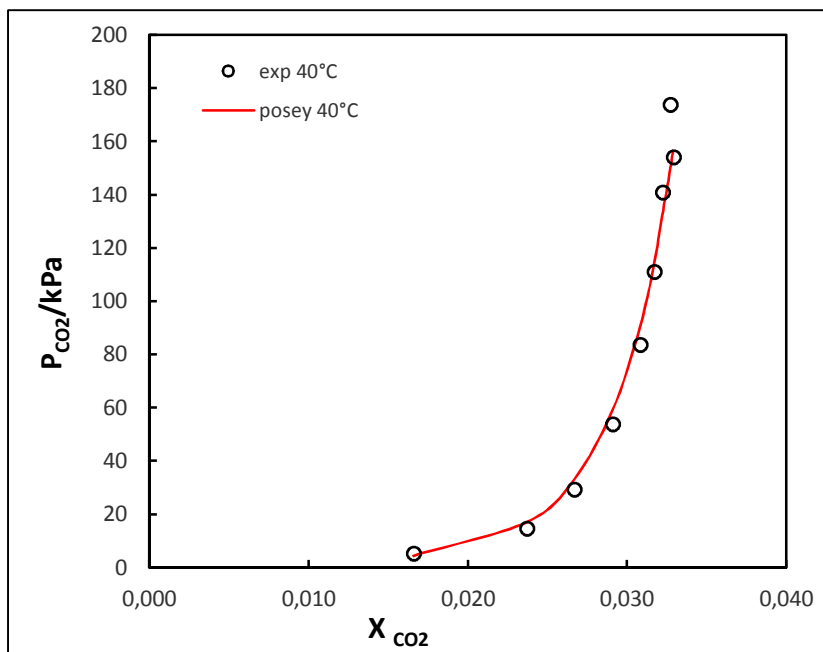


FIG. 16a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de BAE à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Symboles : expérience (○). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

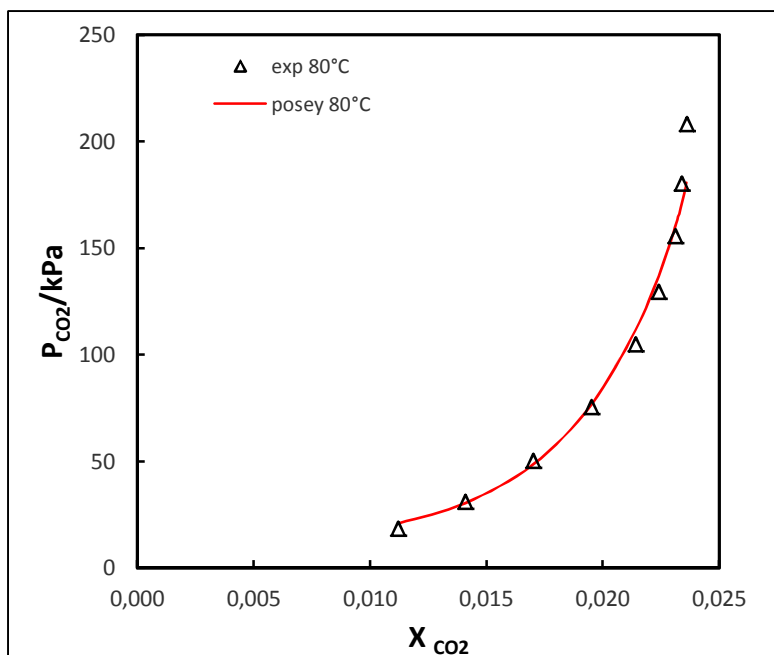


FIG. 16b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de BAE à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Symboles : expérience (△). Courbes : calcul avec le modèle de Posey.

Récapitulatif : on observe une bonne corrélation entre nos valeurs expérimentales et le modèle de Posey à plus de 75 %, aux deux températures.

IV.3. Application du modèle de réseaux de neurones (Artificial Neural Networks)

Les algorithmes de réseaux de neurones artificiels (ANN), sont connus pour leur grande efficacité dans la modélisation des systèmes complexes [57,58]. Ces modèles possèdent un très grand nombre d'unités de calcul, reliées en une structure parallèle, et ne nécessitent pas une formulation explicite des relations mathématiques ou physiques du problème posé. Ils sont d'abord soumis à un ensemble de données « d'entraînement » constitué de données d'entrée et sorties correspondantes. Après un nombre suffisant d'itérations d'entraînement, le réseau neuronal apprend les tendances dans les données qu'il reçoit, et crée un modèle interne, qu'il utilise en prévision de nouvelles entrées.

Les réseaux de neurones à action directe sont les plus fréquemment utilisés et sont conçus avec une couche d'entrée, une couche de sortie, ainsi que des couches cachées [15,16]. Le nombre de neurones dans les couches d'entrée et de sortie est égal au nombre d'entrées et sorties, respectivement. La précision de la représentation du modèle dépend de l'architecture et des paramètres du réseau de neurones.

Lorsque l'on utilise le modèle ANN [57, 58, 59-62] un ensemble de données expérimentales est souvent scindés en sous-ensembles (jeux) de données, correspondant aux trois étapes suivantes : entraînement, test et validation du modèle. Après le partitionnement de l'ensemble de données expérimentales, un premier jeu de données, correspondant à l'étape « entraînement du modèle », est utilisé pour ajuster des paramètres, tous les poids synaptiques et les bias étant d'abord initialisés, de façon arbitraire. Le réseau est alors formé. Ses poids synaptiques sont ajustés grâce à un algorithme d'optimisation [57,58], jusqu'à ce qu'il émule de façon correcte la cartographie d'entrée/sortie. Le deuxième jeu de valeurs, correspondant à l'étape « test du modèle », est utilisé au cours de l'ajustement des poids synaptiques du réseau pour évaluer la performance de l'algorithme sur les données non utilisées pour l'ajustement, et pour mettre fin à l'ajustement dans le cas où l'erreur sur ces valeurs augmente. Le dernier jeu de valeurs, correspondant à l'étape « validation du modèle », permet d'évaluer la capacité globale du modèle après l'ajustement.

IV.4. Comparaison des résultats de l'application du modèle ANN à l'expérience.

Pour tous les absorbants étudiés, nous avons comparé graphiquement (Figs. 1-16), les pressions partielles du CO₂ gaz, expérimentale et calculée avec le modèle A.N.N. [57,58]. Dans l'ensemble, ce modèle corrèle de manière acceptable nos données de solubilités de CO₂. Cependant, pour certaines molécules telles que la BTMA les résultats sont inacceptables.

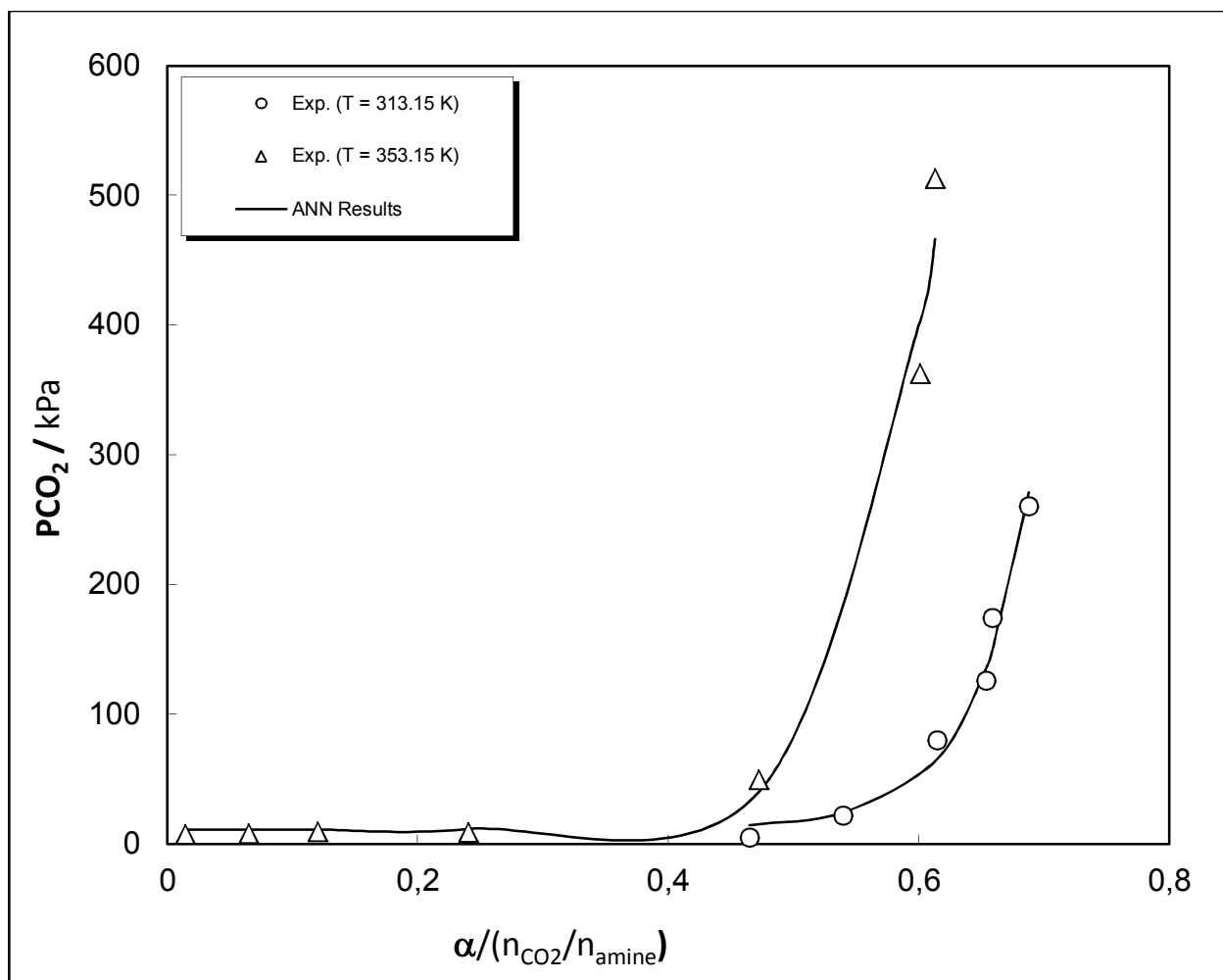


FIG. 1. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans la solution aqueuse de MEA à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . Symboles : expérience [(○), T=313.15 K ; (△), T=353.15 K]. Courbes : calcul avec A.N.N.

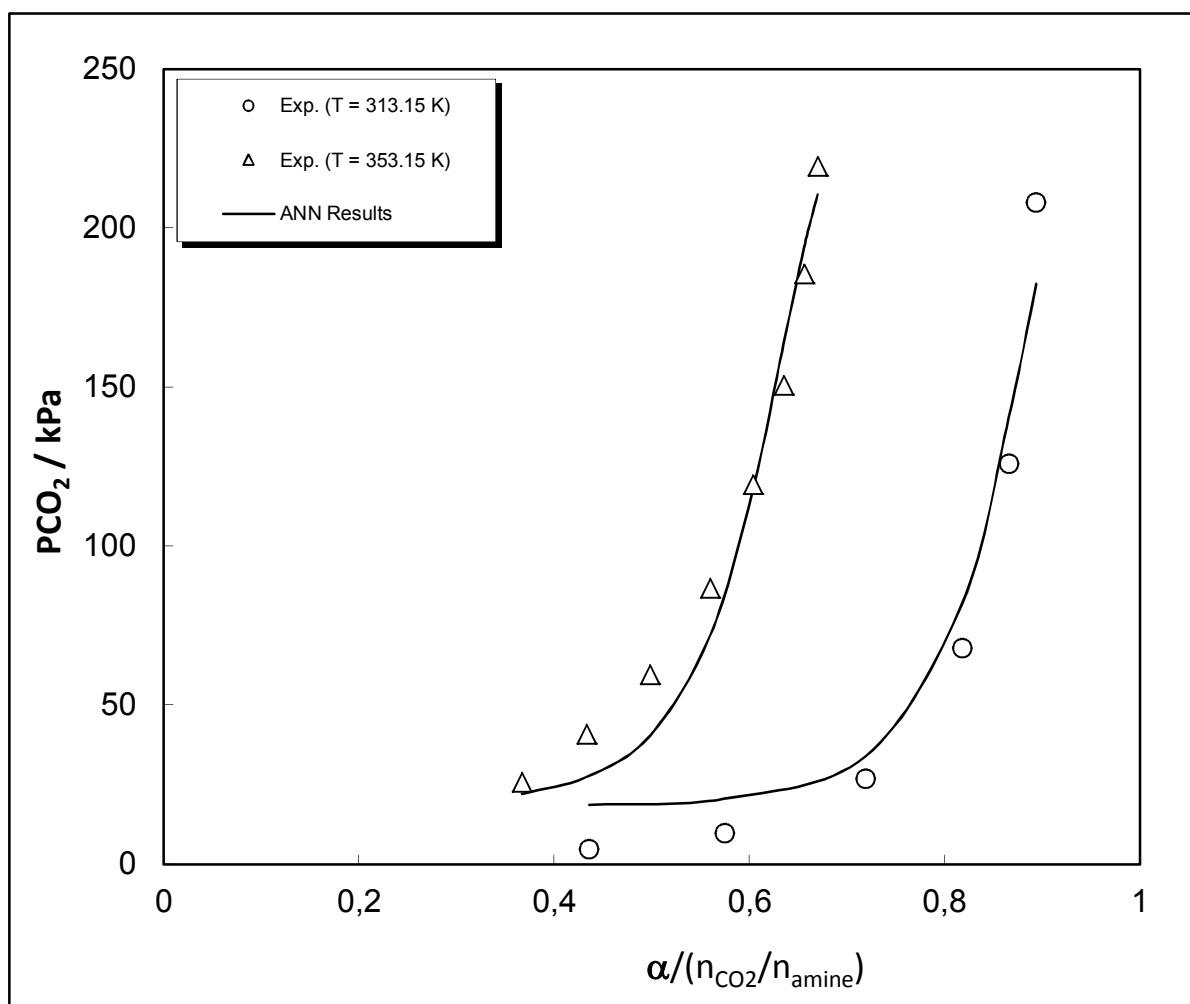


FIG. 2. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans la solution aqueuse de **AMP** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . Symboles : expérience [(\circ), $T=313.15$ K ; (\triangle), $T=353.15$ K]. Courbes : calcul avec A.N.N.

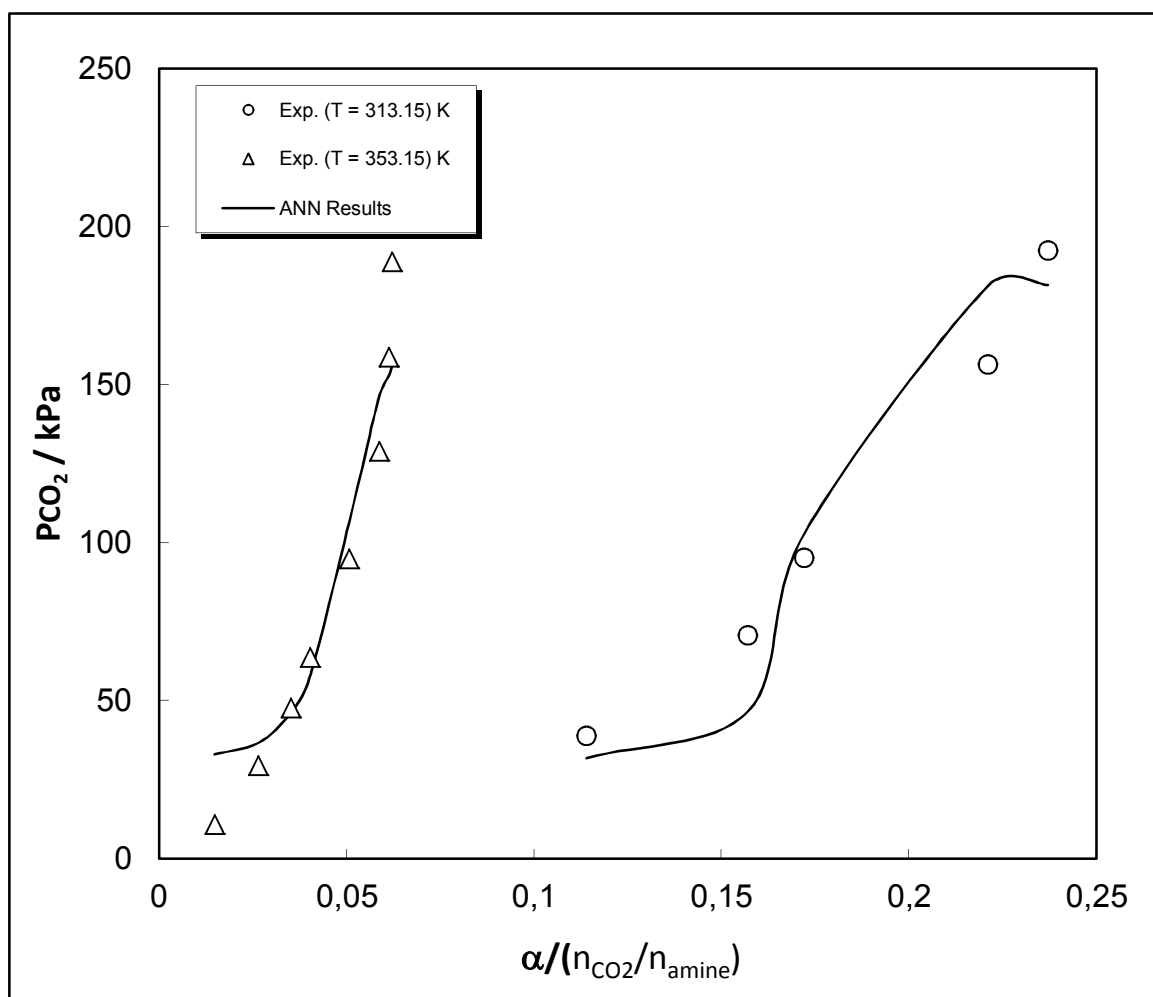


FIG. 3. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans la solution aqueuse d'IMIDAZOLE à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . Symboles : expérience [(○), T=313.15 K ; (△), T=353.15 K]. Courbes : calcul avec A.N.N.

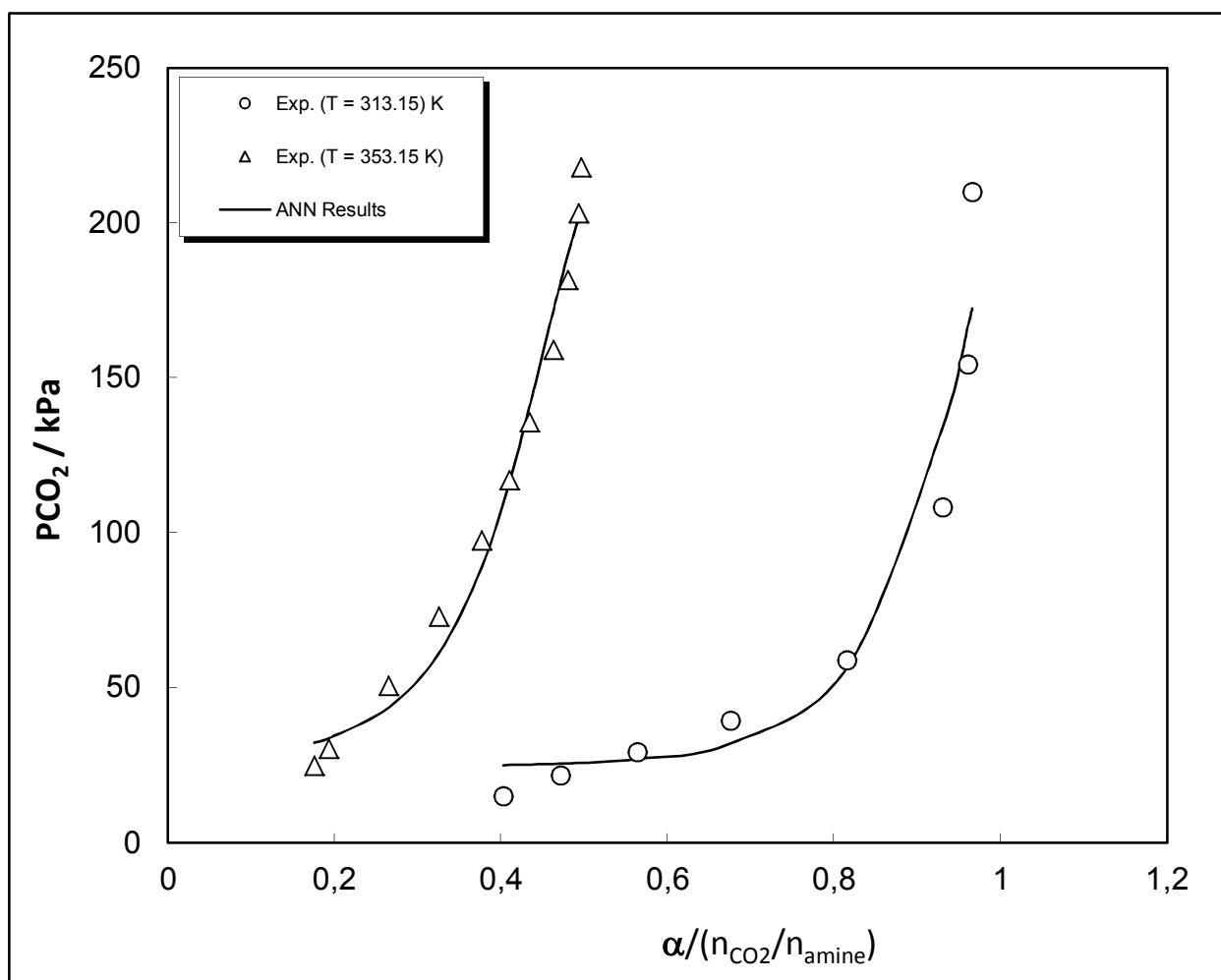


FIG. 4. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans la solution aqueuse de DMAEOE à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . Symboles : expérience [(○), T=313.15 ; (△), T=353.15 K]. Courbes : calcul avec A.N.N.

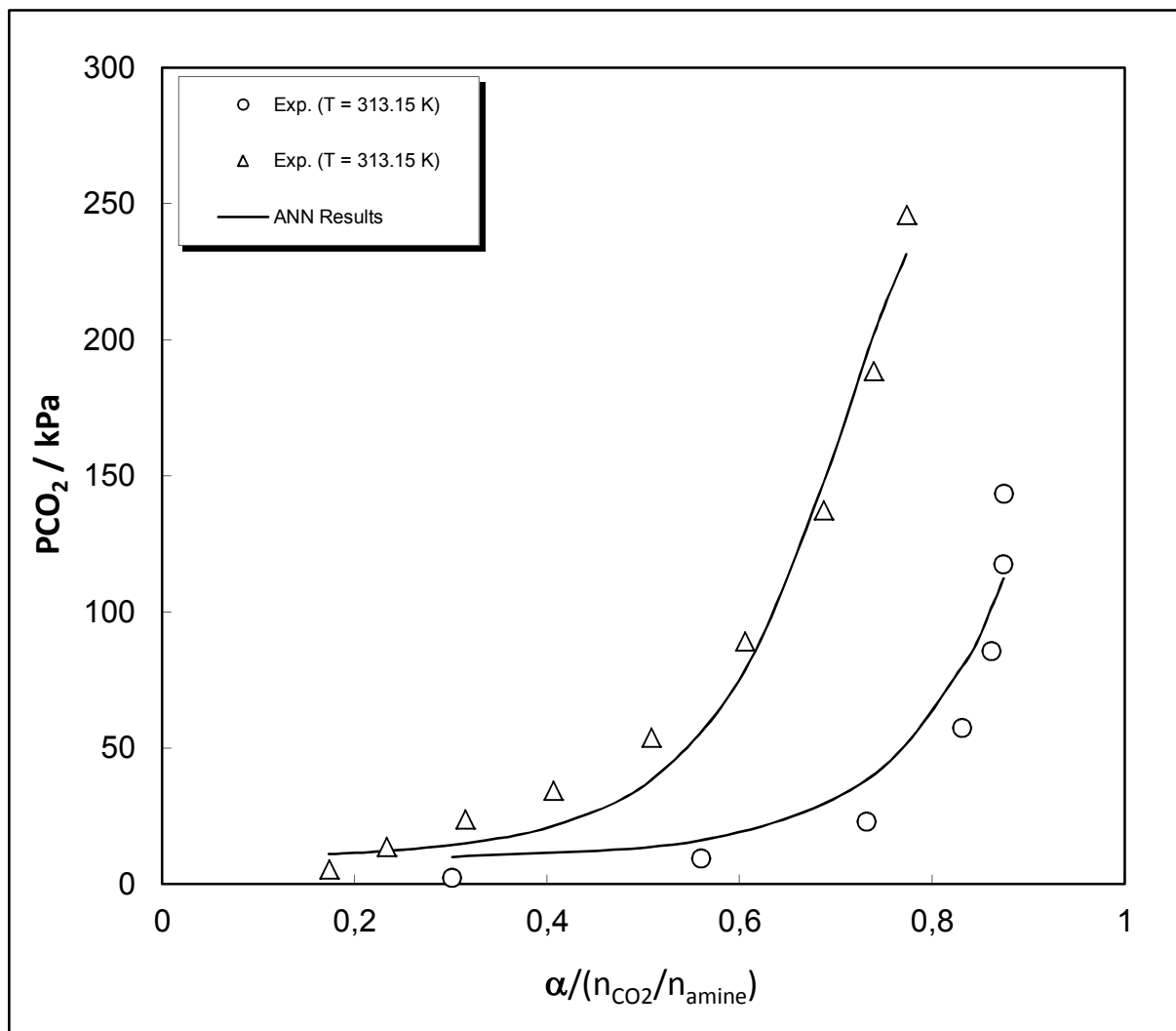


FIG. 5. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de DIMAP à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . Symboles: expérience[○], T=313.15 K; (△) T=353.15 K]. Courbes : calcul avec A.N.N.

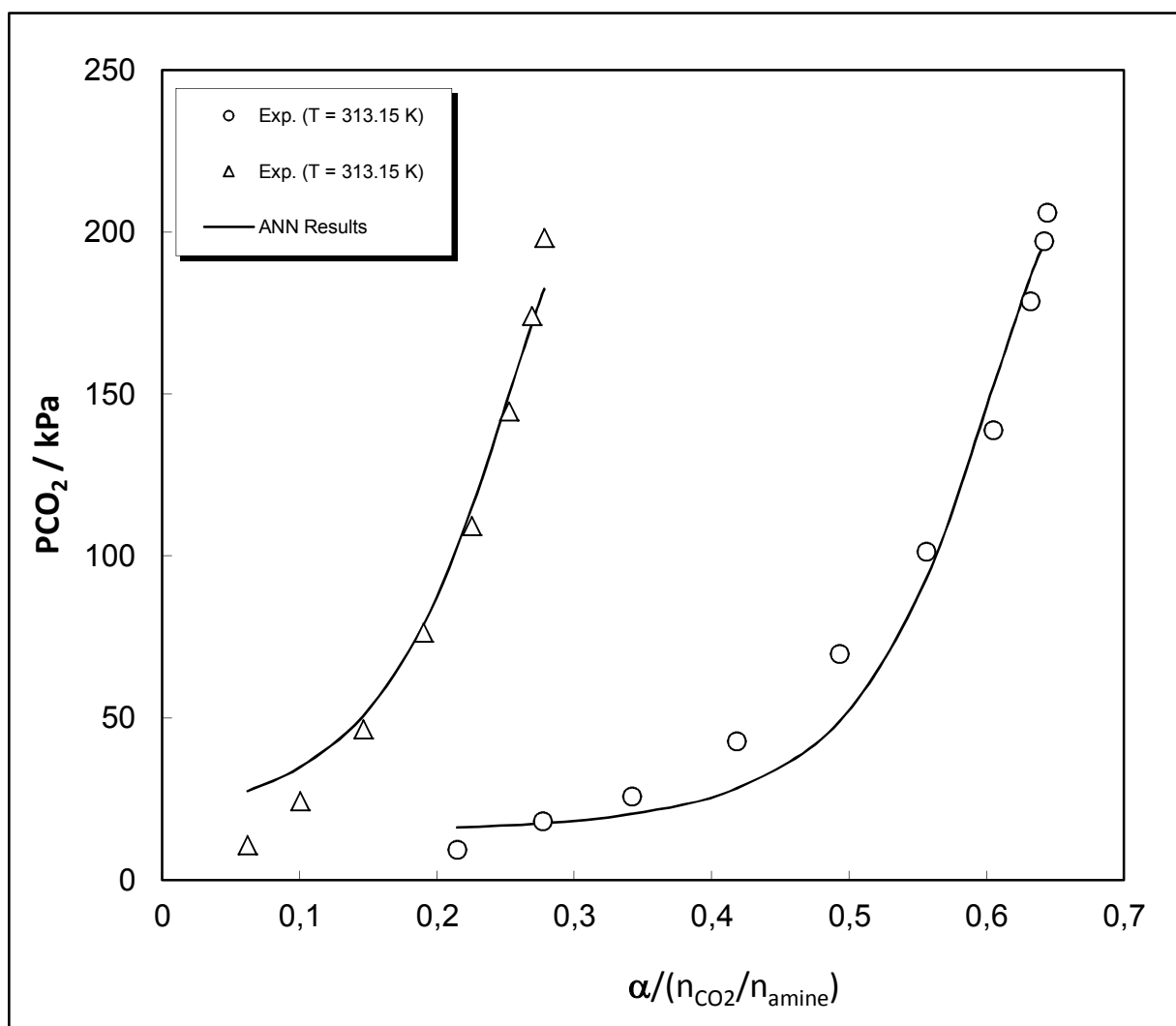


FIG. 6. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **THAM** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . Symboles : expérience [(○), T=313.15 K ; (△), T=353.15 K]. Courbes : calcul avec A.N.N.

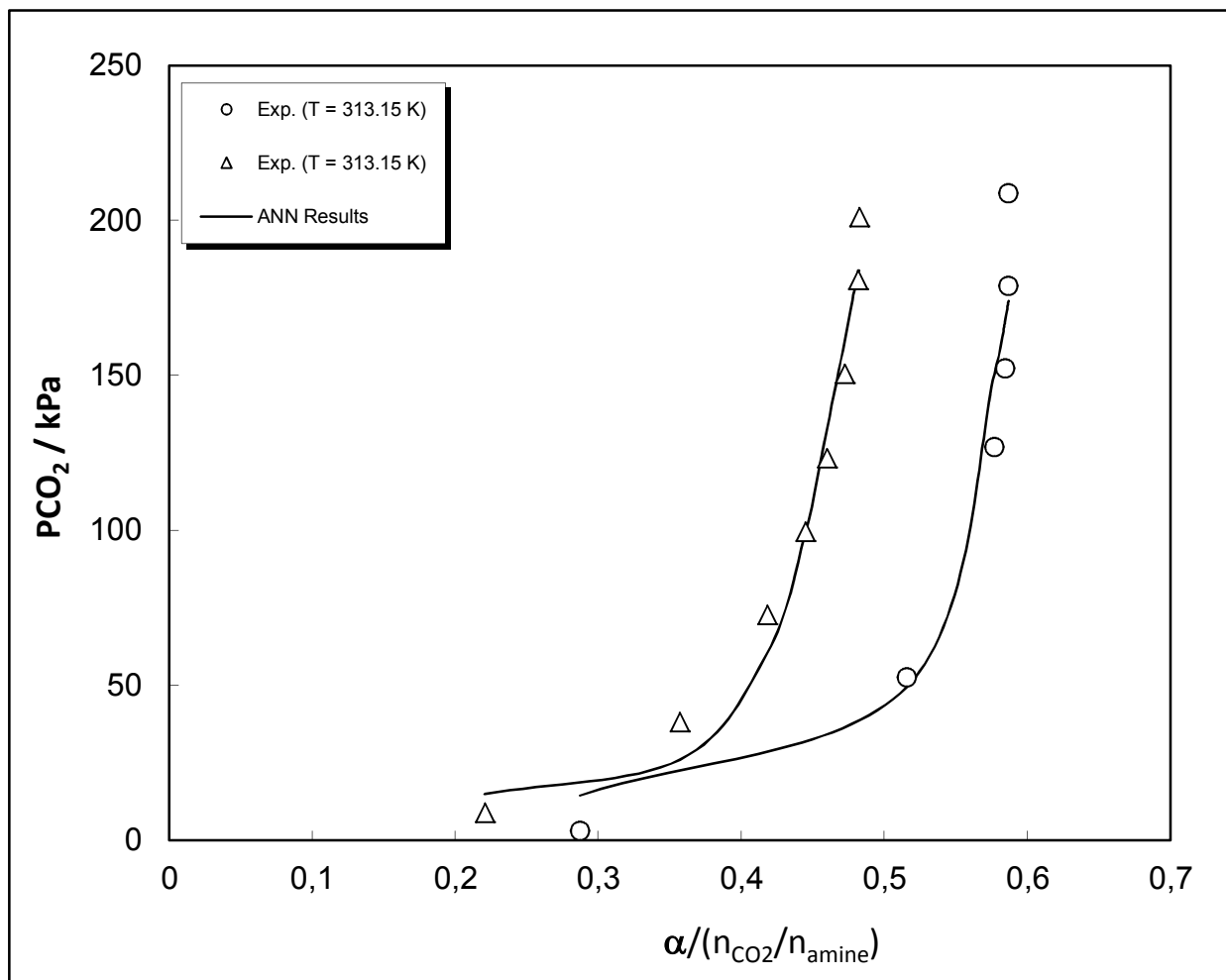


FIG. 7. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **MORPHOLINE** à 2.5 M, en fonction du taux de charge α . Symboles : expérience [\circ , T=313.15 K ; (\triangle), T=353.15 K]. Courbes : calcul avec A.N.N.

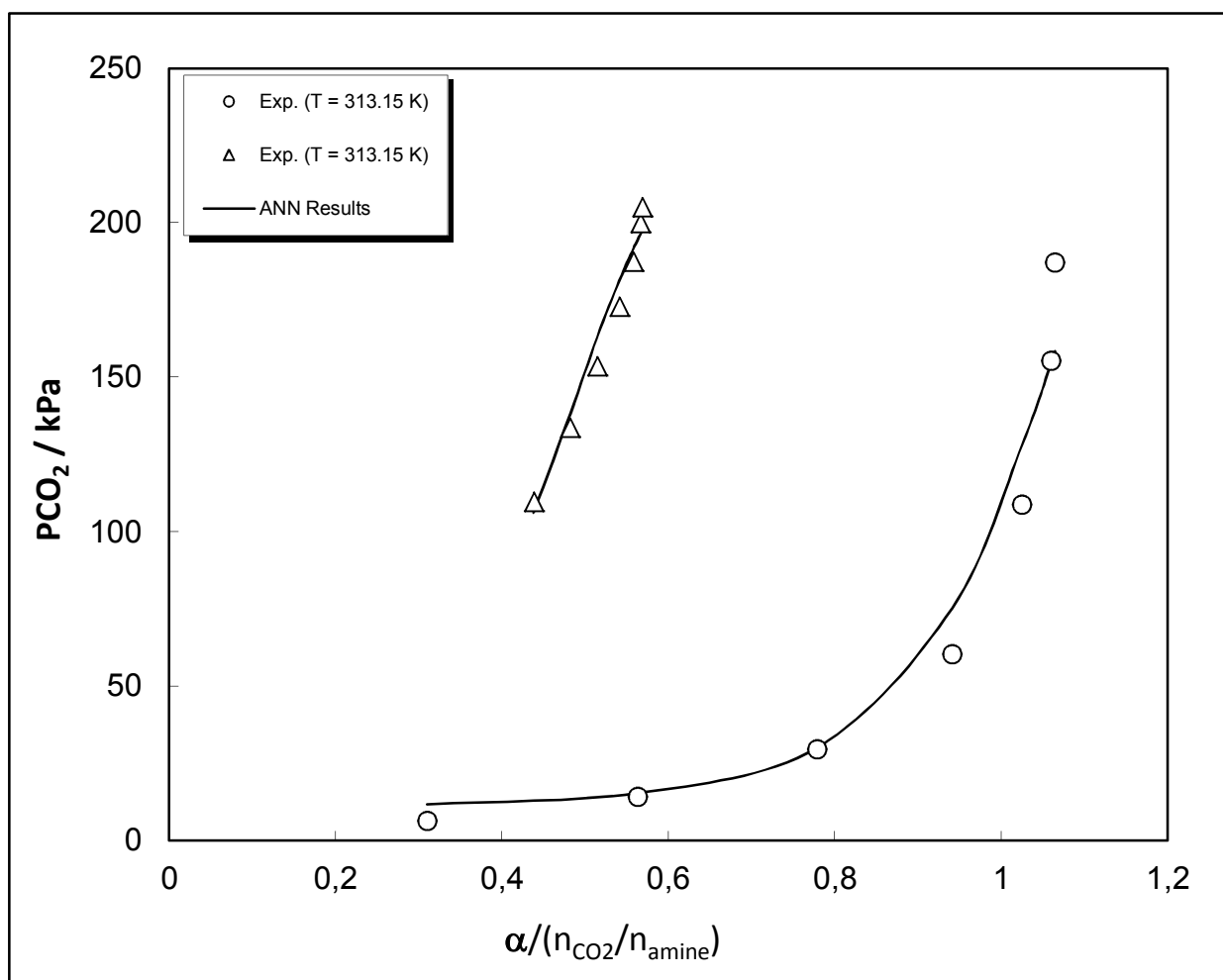


FIG. 8. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **TMED** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . Symboles : expérience [(\circ), T=313.15 K ; (\triangle), T=353.15 K]. Courbes : calcul avec A.N.N.

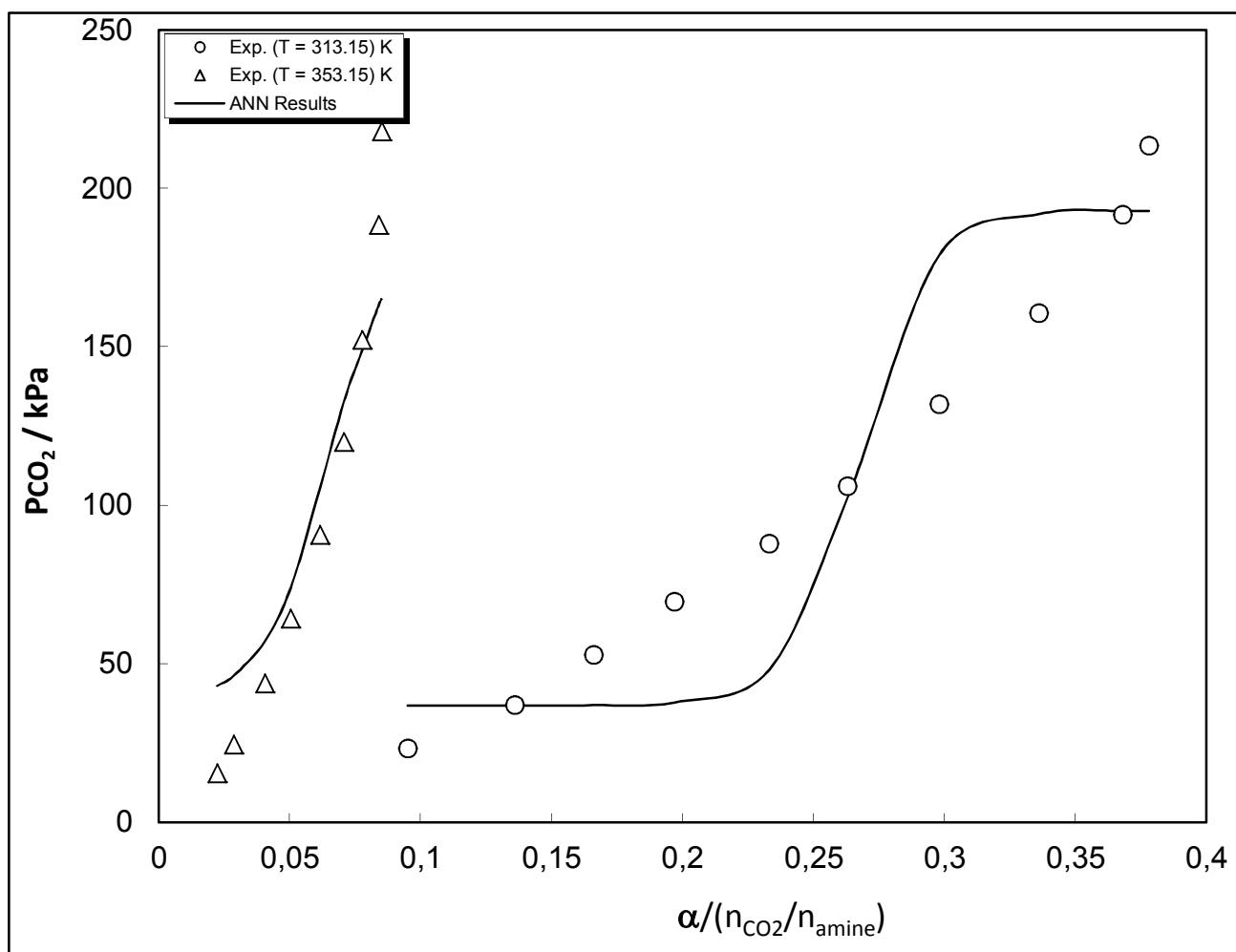


FIG. 9. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans la solution aqueuse de **METHYL MORPHOLINE** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . Symboles : expérience [(○), T=313.15 K ; (△), T=353.15 K]. Courbes : calcul avec A.N.N.

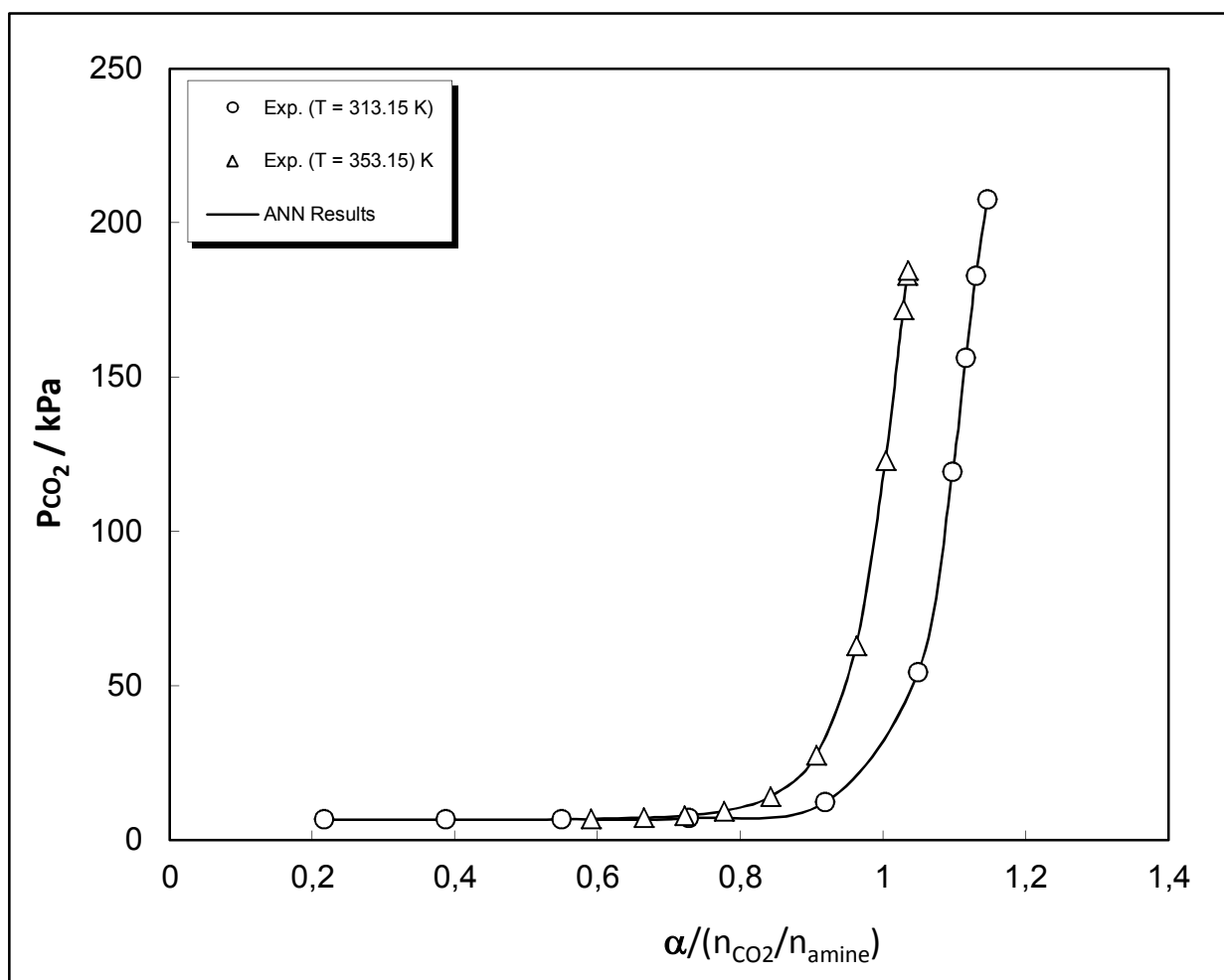


FIG. 10. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **DIAEOE** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . Symboles : expérience [(\circ), T=313.15 K ; (\triangle), T=353.15 K]. Courbes : calcul avec A.N.N.

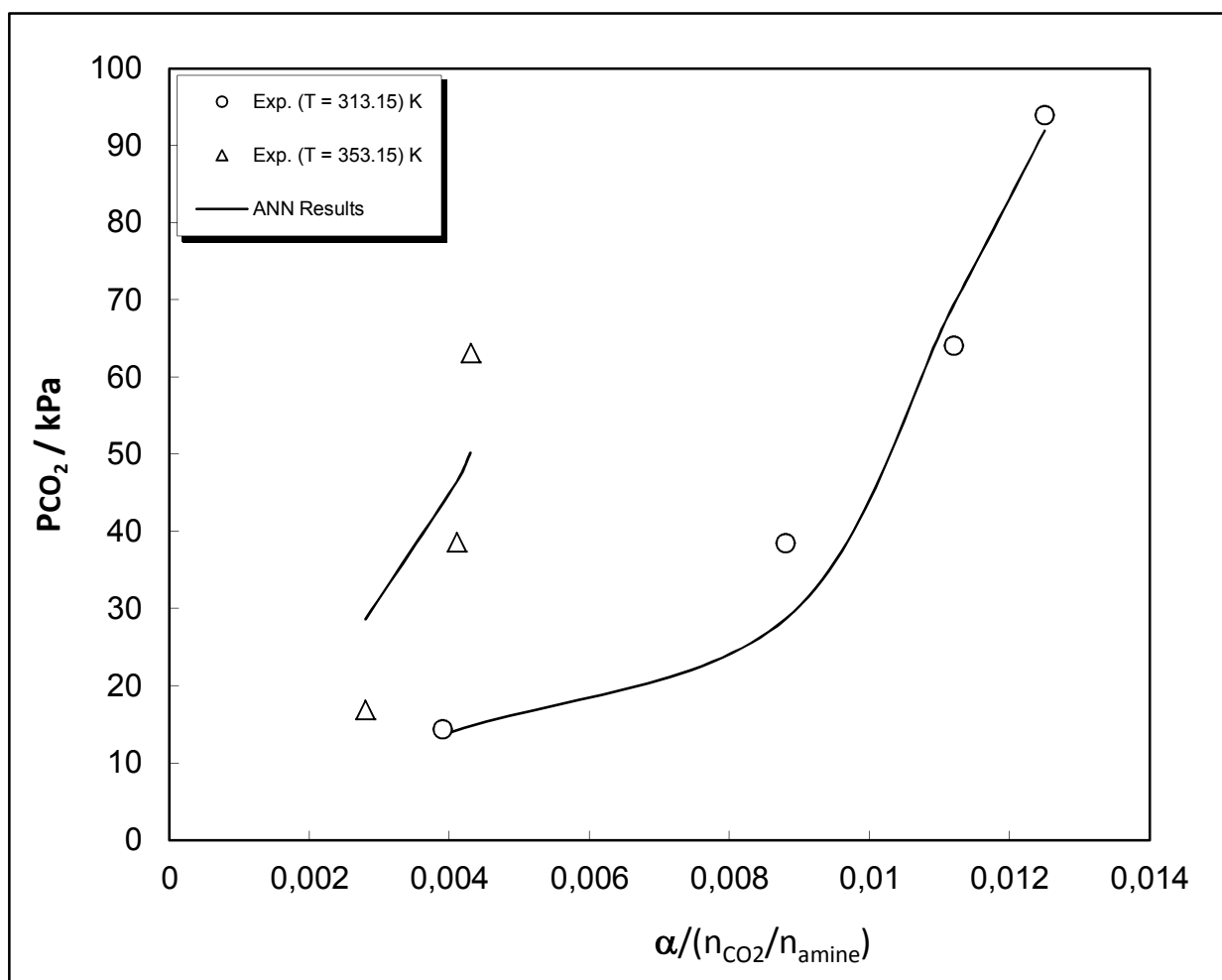


FIG. 11. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **PYRIDINE** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . Symboles: expérience [\circ , $T=313.15$ K; \triangle , $T=353.15$ K]. Courbes : calcul avec A.N.N.

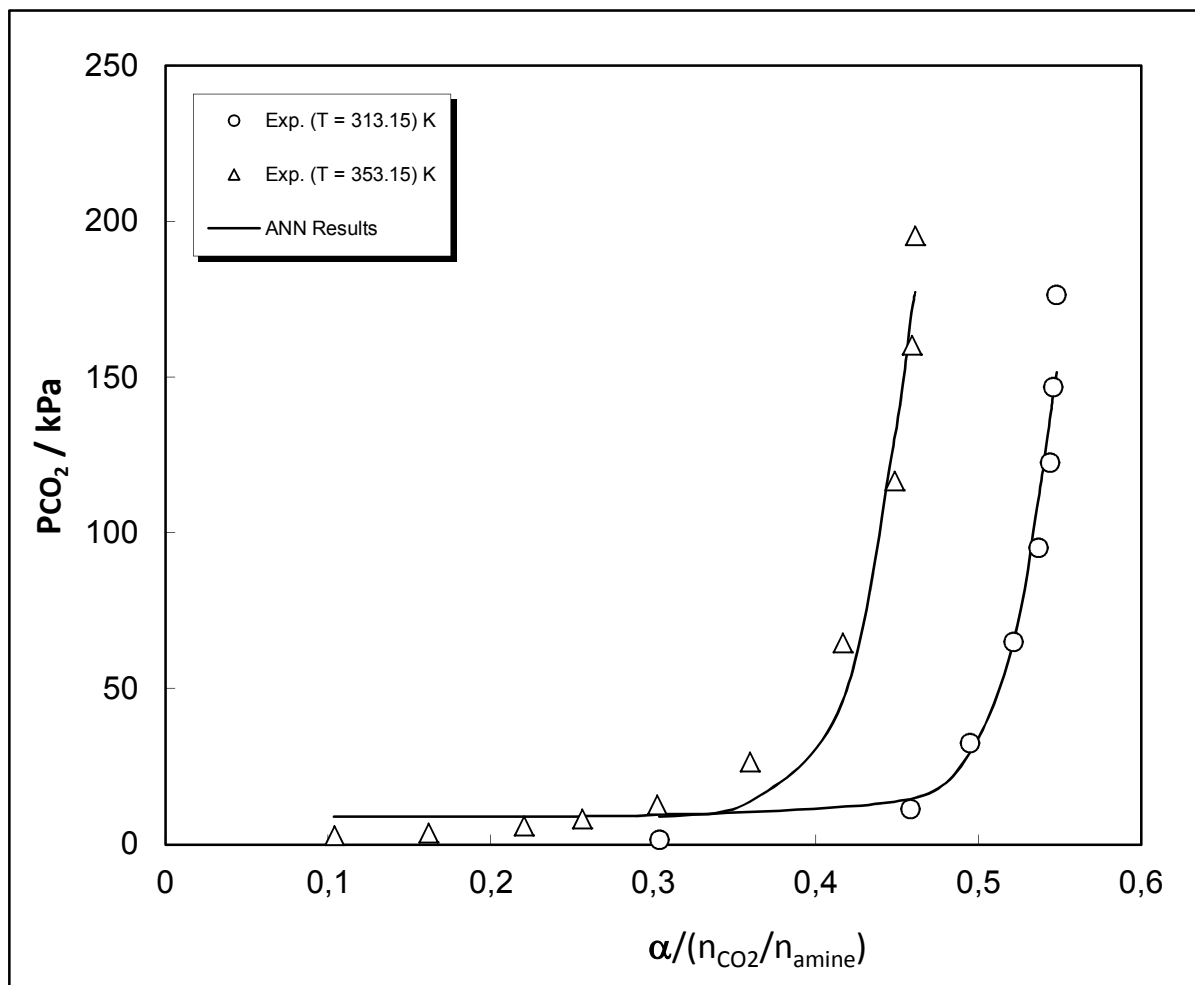


FIG. 12. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans la solution aqueuse de **BENZYLAMINE** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . Symboles: expérience [(○), T=313.15 K ; (△), T=353.15 K]. Courbes : calcul avec A.N.N.

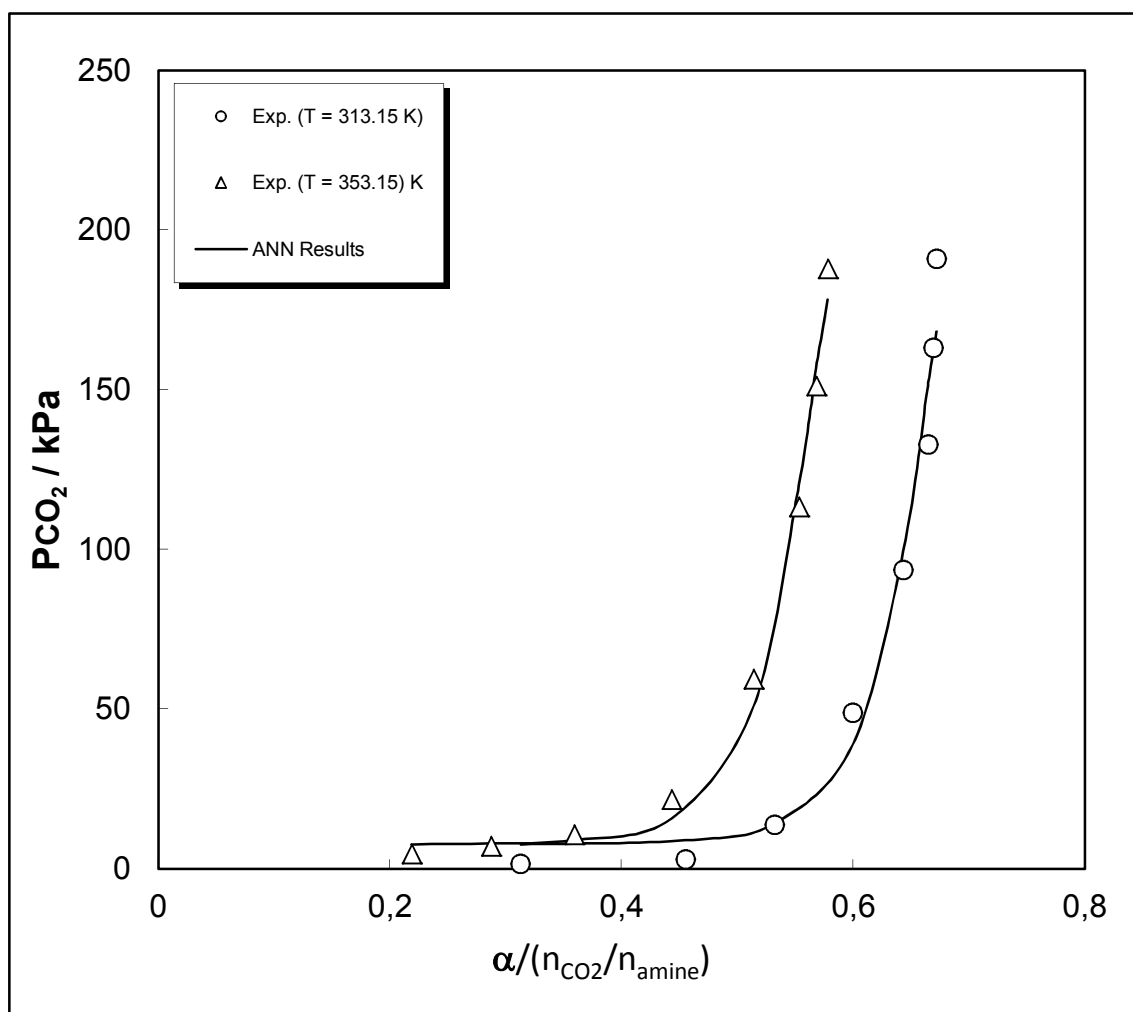


FIG. 13. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans la solution aqueuse de **GLYCINATE de SODIUM** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . Symboles : expérience [(\circ), $T=313.15$ K ; (\triangle), $T=353.15$ K]. Courbes : calcul avec A.N.N.

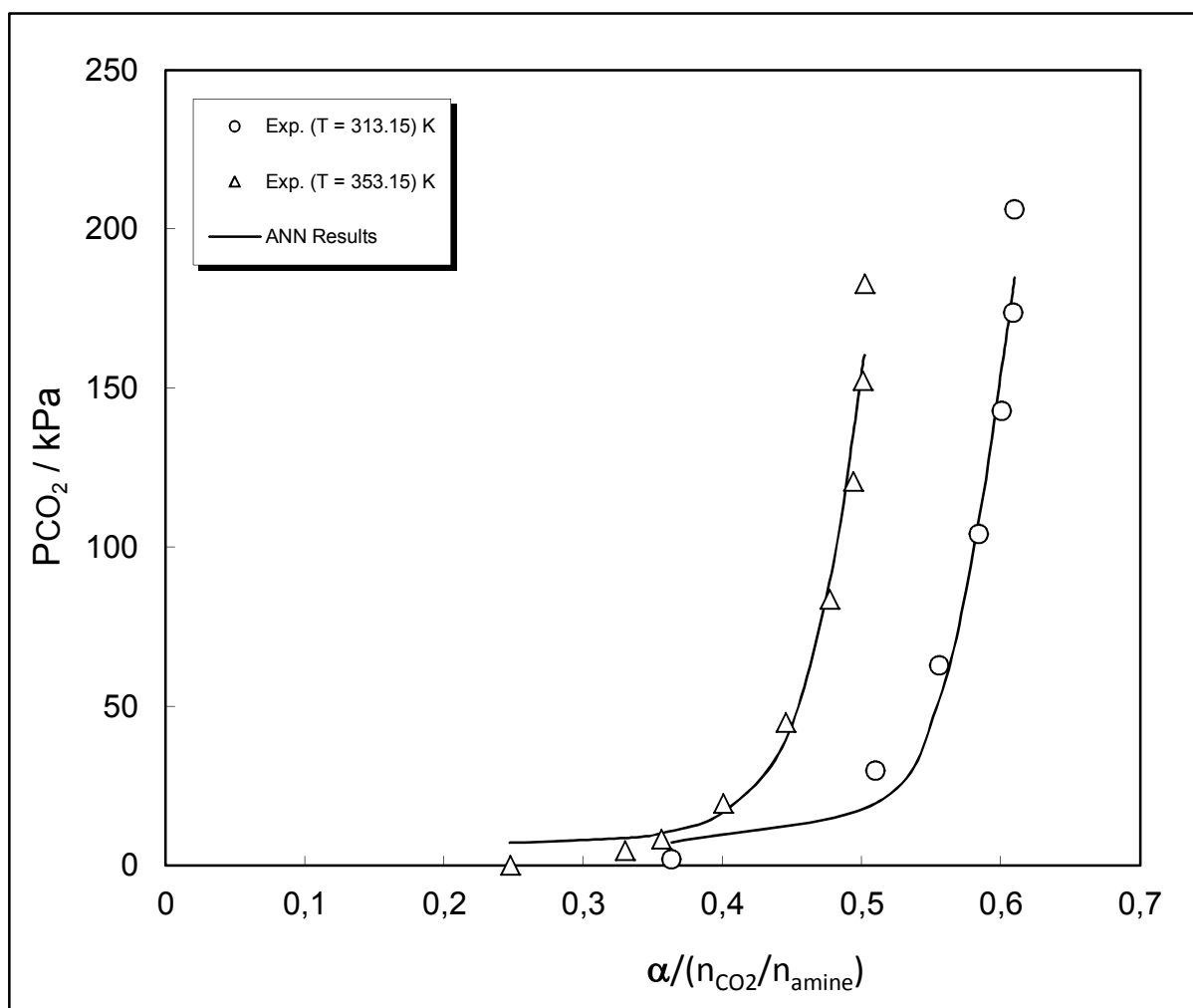


FIG. 14. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans la solution aqueuse de **GLYCINATE POTASSIUM** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . Symboles : expérience [(○), T=313.15 K; (△), T=353.15 K]. Courbes : calcul avec A.N.N.

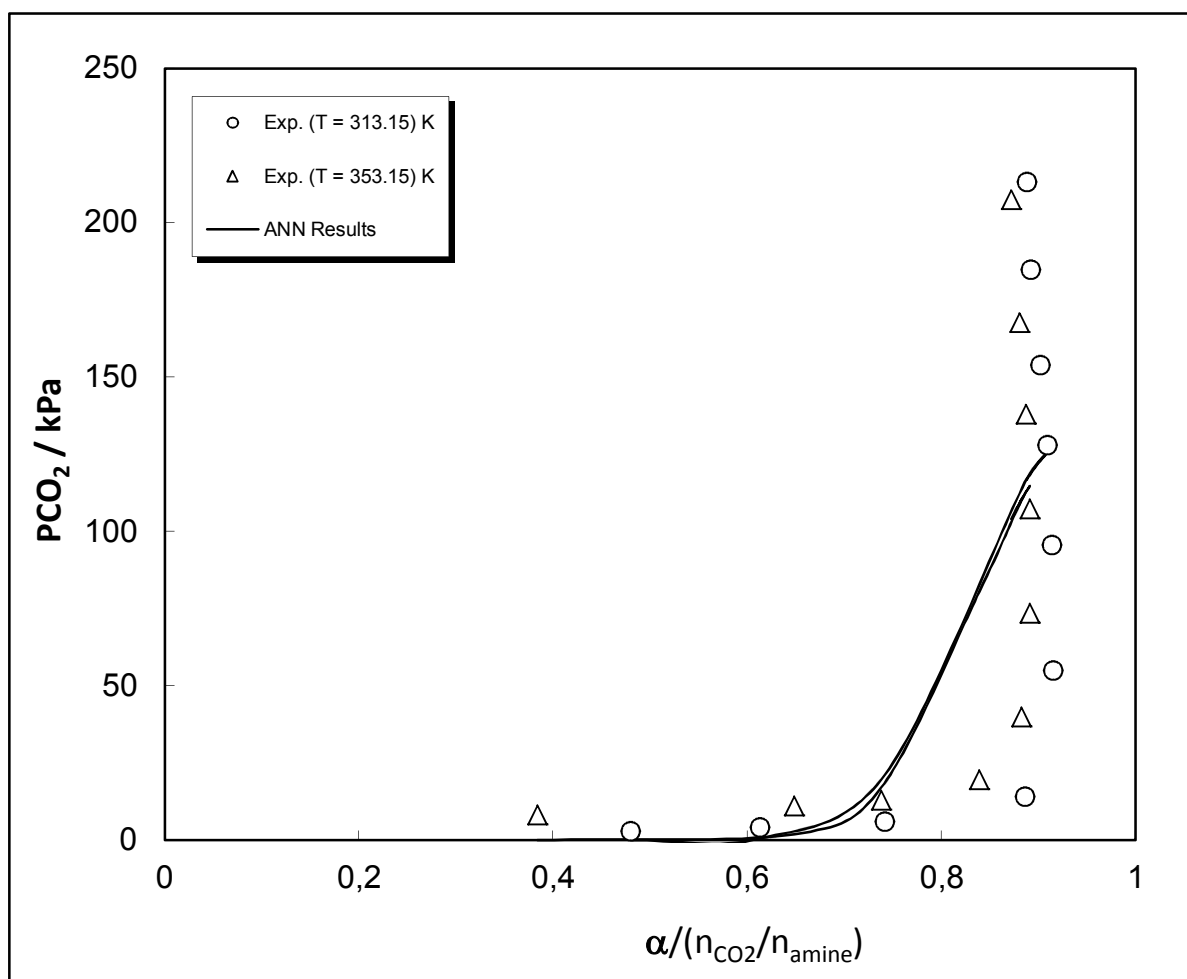


FIG. 15. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse **BTMA** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . Symboles : expérience [(○), T=313.15 K ; (△), T=353.15 K]. Courbes : calcul avec A.N.N.

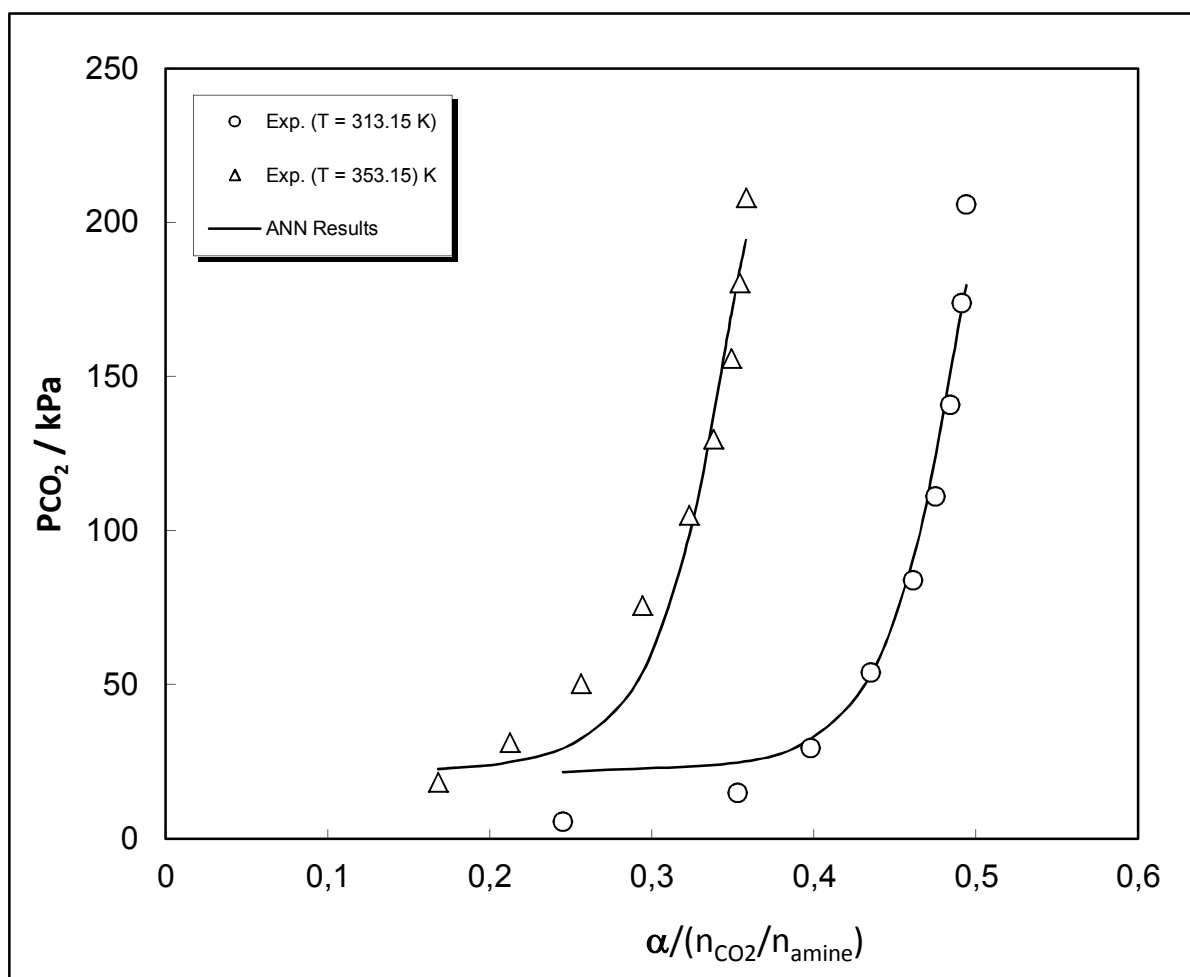


FIG. 16. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans la solution aqueuse **BAE** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . Symboles : expérience [(○), T=313.15 K ; (△), T=353.15 K]. Courbes : calcul avec A.N.N.

Récapitulatif : l'application de l'A.N.N. corrèle de manière acceptable nos données de solubilité à un taux de plus de 87 %.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail présenté dans cette étude est consacré essentiellement aux mélanges de type amine + eau + dioxyde de carbone. L'objectif principal est l'acquisition de données thermodynamiques expérimentales nécessaires (requis) pour la connaissance de la solubilité du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d'amines, en vue de leur sélection comme adsorbants de ce gaz acide à effet de serre. Pour cela, nous avons opté pour diverses familles d'amines disponibles dans le commerce.

Dans le but de contrôler la reproductibilité des mesures, une seconde étude des isothermes d'absorption d'une solution aqueuse à 2,5 M de MEA a été effectuée. Les résultats obtenus comparés à ceux de la première étude montrent une bonne répétabilité des mesures, l'écart moyen n'étant que de 1,5 %. Ceci a constitué la première étape.

Il a fallu, dans une deuxième étape, déterminer expérimentalement les paramètres suivants : la pression de vapeur et la masse volumique. Les pressions de vapeur des amines pures et des amines aqueuses à 2,5 M ont été mesurées à l'aide d'un dispositif appelé communément isoténisque, basé sur la technique statique existant au laboratoire de thermodynamique et d'analyse en ligne (thermal) de Lyon. Les masses volumiques des amines aqueuses à 2,5 M et à deux températures (313,15 K et 353,15 K) ont été acquises par pycnométrie.

Dans une troisième étape, nous avons utilisé l'appareil statique sus-cité pour accéder à la solubilité des amines aqueuses à 2,5 M. La connaissance de la masse volumique, de la pression de vapeur, de la pression exercée par l'amine + eau + dioxyde de carbone (donnée par le capteur de pression différentiel absolu) et les volumes des cellules d'amine aqueuse et du dioxyde de carbone nous a permis de calculer la solubilité de chaque amine aqueuse.

Nous avons tracé les graphes des isothermes à 313,15 K et à 353,15 K de $P(\text{CO}_2)=f(\alpha)$.

De l'examen des résultats, et ne disposant pas de tous les Pka des amines, il semble que les amines les plus intéressantes, au point de vue absorption ($\alpha > 0,8$ sont celles qui ont un $\text{Pka} > 9,35$. Quatre molécules se sont avérées répondre à cette appréciable absorption. La plus faible absorption a été celle de la pyridine en conformité avec son très faible Pka(5,15). La BTMA a deux valeurs identiques à 40 et à 80 °C, contrairement aux autres amines où on observe que $\alpha(40^\circ\text{C}) > \alpha(80^\circ\text{C})$.

Dans la quatrième et dernière étape, nous avons appliqué le modèle relativement simple de Posey, basé sur la constante apparente, et l'ANN. L'application du modèle de Posey nous a permis d'obtenir une bonne corrélation entre nos résultats expérimentaux et ceux calculés avec ce modèle et ce, pour la plupart des molécules étudiées (onze). Les résultats de l'application de l'ANN a été satisfaisante à plus de 87%.

A l'issue de cette étude et à la lumière des nombreux résultats obtenus, nous pensons avoir atteint, pour l'essentiel, les objectifs fixés. En effet:

- d'une part, nous avons contribué à l'enrichissement de la littérature scientifique en données sur quelques propriétés thermodynamiques telles que la pression de vapeur, la masse volumique et capacité d'absorption de CO₂ (un gaz acide à effet de serre) par plusieurs absorbants aqueux. De plus, cet apport de données expérimentales sur la solubilité du gaz CO₂, constituera probablement une contribution à la sélection d'absorbants de CO₂.

- d'autre part, nos données expérimentales ont servi à tester la capacité de corrélation des deux modèles thermodynamiques (POSEY ; ANN). Les résultats de cette application nous semblent acceptables au regard de la complexité du problème thermodynamique.

Parallèlement à cette première étude thermodynamique sur des systèmes liquides électrolytiques, un projet de recherche a été initié en vue du montage d'un dispositif expérimental, basé sur la technique statique, pour la détermination de la solubilité du CO₂ dans d'autres amines aqueuses et dans des mélanges d'amines aqueuses.

BIBLIOGRAPHIE

[1]	<i>Rao, A.B., Rubin, E.S., 2002 A technical economic and environmental assessment of amine based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control. Environ. Sc. Technol. 36, 4467-4475</i>
[2]	<i>A. Nouacer, F. B. Belaribi I. Mokbel, J. Jose Solubility of carbon dioxide in 2.5 M tertiary amine aqueous solution Journal of Molecular liquids 190 (2014) 68-73</i>
[3]	<i>Advances in CO₂ capture technologie. The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program, J.D. Figueroa, T. Fout, Plasynski, H. Mc Ilvried, R.B. Srivastava, International Journal of Greenhouse Gas Control 2(2008S.) 9-2</i>
[4]	<i>Buckingham PA. Fluor solvent process plants : how they are working. Hydrocarbon Process 1964 ; 43 ; 113-6</i>
[5]	<i>Modeling of CO₂ capture by three typical amine solutions in hollow fiber membrane contactors, R. Wang, D.F. Li, D.T. Liang, Chemical Engineering and processing 43 (2004) 849-856.</i>
[6]	<i>Site internet du Laboratoire National des Technologies de l'énergie (NETL), faisant partie du Département Américain de l'énergie (DOE), http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon seg/index.html</i>
[7]	<i>Frazier,H.D., Kohl, A.L., 1950, selective absorption of hydrogenosulfide from gas stream. Ind. Eng. Chem. 42, 11, 2288.</i>
[8]	<i>Sartori, G., Savage, D.W., 1983 Sterically hindered amines for CO₂ removal from gas. Ind. Eng. Chem. Fundam. 22, 239-249.</i>
[9]	<i>Chakraborty, A.K., Astarita, G., Bischoff, K.B., 1986. CO₂ absorption in aqueous solutions of hindered amines. Chem. Eng. Sci. 41, 997-100.</i>
[8]	<i>Buckingham PA. Fluor solvent process plants : how they are working. Hydrocarbon Process 1964 ; 43 ; 113-6</i>
[9]	<i>Modeling of CO₂ capture by three typical amine solutions in hollow fiber membrane contactors, R. Wang, D.F. Li, D.T. Liang, Chemical Engineering and processing 43 (2004) 849-856.</i>

[10]	<i>Chakraborty, A.K., Astarita, G., Bischoff, K.B., Damewood, J.R., J.R.. 1988. Molecular orbital approach substituent effects in amine CO₂ interactions J. Am. Chem. Soc. 110, 6947.</i>
[11a]	<i>Goff G.S., Rochelle, 2006. Oxidation inhibitors for copper and iron catalyzed degradation of monoethanolamine in CO₂ capture processes. Industrial & Engineering Chemistry Research 45 (8) , 2513-2521</i>
[11b]	<i>Supap t ., Idem R., et al. Analysis of monoethanolamine and its oxidative degradation products during CO₂ absorption from flue gases : a comparative study of GC-MS, HPLC-RID, and CE-DAD analytical techniques and possible optimum combinations. Industrial & Engineering ChemisEngineering Chemistry Rsearch 2006 45 (8), 2437-2451.</i>
[12]	<i>kumar, P., Hogendoorn, J., et al., 2003 a. Equilibrium solubilitie of CO₂ in aqueous potassium taurate solutions : Part 1. Crystallisation in carbon dioxide loaded aqueous salt solution of aminoacids. Industrial and Engineering Chemistry Research 42(12), 2832-2840 .</i>
[13]	<i>Kumar, P., Hogendoorn, J., et al. 2001. Densyti, viscosite, solubilitie, and diffusivity of N₂O 1361.in aqueous amino acid salts solutions. Journal of Chemical and engineering Data 46(6), 1357-</i>
[14]	<i>Kumar, P., Hogendoorn, J., et al., 2002. New absorption liquids for the removal of CO₂ from dilute gas streams using membrane contactors. Chemical. Chemical Engineering Science 57(9), 1639-1651</i>
[15]	<i>P. kumar, P., Hogendoorn, J., et al., 2003 b. Equilibrium solubilitie of CO₂ in Aqueous potassium taurate solutions: Part 2.Experimental VLE data and model. Industriel and Engineering Chemistry Research 2841-2852.</i>
[16]	<i>kumar, P., Hogendoorn, J., et al., 2003 c. Kinetics of de reaction of CO₂ with aqueous potassium salt of taurine and glycine. A.I. Ch. E. Journal 49(1) 203-213.</i>
[17]	<i>Holst, J., Politik, P. , et al. 2006 CO₂ capture from gas using amino acids salts solutions. GHGT-8 Proceedin [23b] Lee S., Choi, et al., 2005 Physical properties of aqueous sodium glycinate solution as an absorbent for carbon dioxide removal. Journal of Chemical and Engineering Data 50 (5), 1773-1776.</i>
[18b]	<i>Lee S., Song H.J., et al. ,2006 Physical solubilitie and diffusivite of N₂O and CO₂ in aqueous sodium glycinate solutions. Journal of Chemical and Engineering Data 51 (2), 504-509.</i>
[18c]	<i>Lee S., Song H.J., et al. 2007 Kinetics of CO₂ absorption in aqueous sodium glycinate</i>

	<i>solutions. Industrial & Engineering Chemistry Research 46 (5), 1578-1583.</i>
[19]	<i>Song H.J. , Lee S. , et al. 2006 Solubilitises of carbon dioxyde in aqueous solutions of sodium glycinate. Performances and prospects. Separation and purification Technology 27(3), 231-242.</i>
[20]	<i>Feron,P. , Jansen, A. , 2002 CO2 separation with polyolefin membrane contactors and dedicacated absorpaion liquids. Performances and prospects. Separation and Purification Technology 27(3), 231-242.</i>
[21]	<i>A.F. Portugal, P.W.J. Derks , G.F. Versteeg, F.D. Magalhães, A. Mendes. Characterisation of potassium glycinate for carbon dioxide absorption purposes. Chemical Engineering Science 62 (2007) 6534—6547.</i>
[22]	<i>Z. Liang, W. Rongwong, H. Liu, K. Fu, H. Gao, F. Cao, R. Zhang, T. Sema, A. Henni, K. Sumon, D. Nath, D.Gelowit, W. Srisang, C. Saiwan, A. Benamor, M. Al-Marri, H. Shi, T.t Supap, C. Chan, Q. Zhou, M. Abu-Zahra, M. Wilson, W. Olson, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul. Recent progress and new developments in post-combustion carbon-capture technology with amine based solvents. Int. Journal of Greenhouse Gas Control 40 (2015) 26–54</i>
[23]	<i>M. Caplow. Kinetics of carbamate formation and breakdown. J. of Am. Chem. Society 90 (1968) 24, 8795-6803</i>
[24]	<i>Little, R.J, Versteeg, G.F, Van Swaaiji, W.M. Kinetics of CO2 with primary and secondary amines in aqueous solutions. II. Influence of temperature on zwitterion formation and deprotonation rates. Chem. Eng. Science. 47 (8) 2037-2045</i>
[25]	<i>Singh P, Niederer JPM, Versteeg GF. Structure and activity relationships for amine based CO2 absorbents – I. Int. J. Greenh. Gas Cont. 1, 5–10 (2007).</i>
[26]	<i>Singh P, Niederer JPM, Versteeg GF. Structure and activity relationships from amine-based CO2 absorbents – II. Chem. Eng. Res. Design 87, 135–144 (2009).</i>
[27]	<i>Puxity G, Rowland R, Allport A et al. Carbon dioxide post combustion capture: a novel screening study of the carbon dioxide absorption performance of 76 amines. Environ. Sci. Technol. 43(16), 6427–6433 (2009).</i>
[28]	<i>Chowdhury FA, Okabe H, Yamada H, Onoda M, Fujioka Y. Synthesis and selection of hindered new amine absorbents for CO2 capture. Energy Procedia 4, 201–208 (2011).</i>
[29]	<i>Porcheron F, Gibert A, Jacquin M et al. High throughput screening of amine thermodynamic properties applied to post-combustion CO2 capture process evaluation. Energy Procedia 4, 15–22 (2011).</i>

[30]	<i>Rochelle GT, Bishnoi S, Chi S, Dang H, Santos J. Research Needs for CO₂ Capture from Flue Gas by Aqueous Absorption/Stripping. US Department of Energy, Pittsburgh, PA, USA (2000).</i>
[31]	<i>Anufrikov YA, Kuranov GL, Smirnova NA. Solubility of CO₂ and H₂S in alkanolamine-containing aqueous solutions. Russ. J. Appl. Chem. 80(4), 515–527 (2007)</i>
[32]	<i>Dohrn, R. Thermophysical properties-industrial directions. Fluid Phase Equilib. 194–197, 15–29 (2002).</i>
[33]	<i>Jou F-Y, Mather AE, Otto FD. The solubility of CO₂ in a 30 mass percent monoethanolamine solution. Can. J. Chem. Eng. 73, 140–147 (1995).</i>
[34]	<i>Sidi-Boumedine R, Horstmann S, Fisher K. Experimental determination of carbon dioxide solubility data in aqueous alkanolamine solutions. Fluid Phase Equilib. 218(1), 85-94 (2004)</i>
[35]	<i>Penttilä A, Dell’Era C, Uusi-Kyyny P, Alopaeus V. The Henry’s law constant of N₂O and CO₂ in aqueous binary and ternary amine solutions (MEA, DEA, DIPA, MDEA and AMP). Fluid Phase Equilib. 311, 59–66 (2011).</i>
[36]	<i>Pahlavanzadeh H, Nourani S, Saber M. Experimental analysis and modeling of CO₂ solubility in AMP (2-amino-2-methyl-1-propanol) at low CO₂ partial pressure using the models of Deshmukh–Mather and the artificial neural network. J. Chem. Thermodyn. 43, 1775–1783 (2011).</i>
[37]	<i>Hartono A, Hoff KA, Mejdell T, Svendsen HF. Solubility of carbon dioxide in aqueous 2.5 m of diethylenetriamine (DETA) solution. Energy Procedia 4, 179–186 (2011).</i>
[38]	<i>Dicko M, Coquelet C, Jarne C, Northrop S, Rochon D. Acid gases partial pressures above a 50 wt% aqueous methyldiethanolamine solution: experimental work and modeling. Fluid Phase Equilib. 289(2), 99–109 (2010).</i>
[39]	<i>State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids Mahinder Ramdin, Theo W. de Loos, and Thijs J.H. Vlugt* Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 8149–8177</i>
[40]	<i>N’Guimbi, J.; Kaseghari, H.; Mokbel, I.; Jose, J. ThermochimicaActa , 1992, 196,367</i>
[41]	<i>Kaseghari, H.; Mokbel, I.; Viton, C.; Jose, J. Fluid Phase Equilibria 1993, 87,133</i>
[42]	<i>I. Mokbel, E. Rauzy, H. Loiseleur, C. Berro, J. Jose, Fluid Phase Equilib. 108</i>

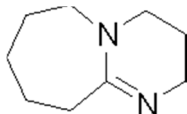
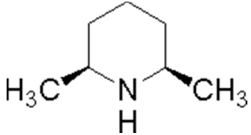
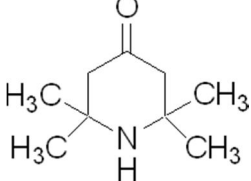
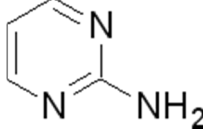
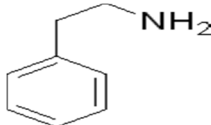
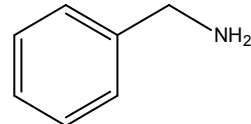
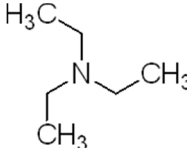
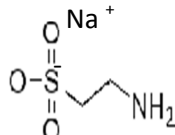
	(1995)103–120
[43]	<i>D. Sahki; F.B. Belaribi; J. Jose. ELDATA 5 (1999) 85-96</i>
[44]	<i>Ghenima Boukais-Belaribi, Brahim Farid Belaribi, Juergen Lohmann, Jacques Jose . Fluid Phase Equilibria 262 (2007) 180–186</i>
[45]	<i>R.C. Reid; J.M. Prausnitz; B.E. Poling. The properties of Gases and Liquids, 4th Edition Mac Graw Hill 1987.</i>
[46]	<i>D. Ambrose, J. Chem., Thermodynamics, 1976,8,165-178</i>
[47]	<i>O. Fandino, R. Lopez, L. Lugo, M. Teodorescu, A. M. Mainar, J. Fernandez. J. Chem. Eng. Data. 53(2008)1854-1861.</i>
[48]	<i>A. Wahlstrom, L. Vamling. Can. J. Chem. Eng. 75(1997)544-550.</i>
[48b]	<i>C. Antoine, C.R. Acad. Sci. Paris 107 (1888) 1143(681, 836).</i>
[49]	<i>E. Blanchon Le Bouhelec-Tribouillois, P. Mougine, A. Barreau, I. Brunella, D. Le Roux, R. Solimando, OilGasSci. Technol. Rev. IFP 63 (2008) 363–372.</i>
[50]	<i>Angus S., Reuck K.M., Amrstrong B., (1973) International Thermodynamic Table of the Fluid State-6 Carbon dioxide, Pergamon Press.</i>
[51]	<i>J. Jones, H.R. Froning, E.E. Claytor, J. Chem. Eng. Data 4 (1959) 85–92.</i>
[52]	<i>J. Lee, F. Otto, A. Mather, J. Appl. Chem. Biothechnol. 26 (1976) 541–549.</i>
[53]	<i>T. Paltoon, M. Axel, J. Choon, J. Chem. Eng. Data 36 (1991) 130–133.</i>
[54]	<i>J.I. Shien, L. Meng-Hui, J. Chem. Eng. Data 42 (1997) 98–105.</i>
[55]	<i>T. Teng, L. Meng-Hui, J. Chem. Eng. Data 35 (1990) 410–411.</i>
[56]	<i>M.L. Posey, K.G. Tapperson, G.T. Rochelle, Gas. Sep. Purif. 181-186, 10 (1996).</i>
[57]	<i>Chouai, A., Laugier, S., Richon, D., Modeling of thermodynamic properties using neural networks: application to refrigerants. Fluid Phase Equilib. 199 (2002) 53–62</i>
[58]	<i>Chapoy, A.; Mohammadi, A. H.; Richon, D. Predicting the Hydrate Stability Zones of Natural Gases Using Artificial Neural Networks. OilGas Sci. Technol. - Rev. IFP 2007, 62/5, 701–706.</i>
[59]	<i>G. Boukais-Belaribi, A.H. Mohammadi, F. B. Belaribi, D. Richon. J. Chem. Eng. Data 2009, 54, 2513–2516</i>
[60]	<i>F.B. Belaribi, G. Boukais-Belaribi, A. H. Mohammadi, D. Richon. J. Chem. Eng. Data</i>

	<i>2010, 55, 303–307</i>
[61]	<i>G. Boukais-Belaribi, A.H. Mohammadi, F. B. Belaribi, D. Richon. J. Chem. Eng. Data 2010, 55, 2833–2839</i>
[62]	<i>F.B. Belaribi, G. Boukais-Belaribi, A. Dahmoun, Ao. Dahmani, A. H. Mohammadi, D. Richon. J. Chem. Eng. Data 2014, 59, 1629–1635</i>

ANNEXE I

Composés « non-retenus » comme absorbants du CO₂

Tableau A1.

Nom	Abrév.	Formule	CAS	M/(g.mol)	structure
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène	DBU	C ₉ H ₁₆ N ₂	6674-22-2	152,24	
cis 2-6 diméthylpipéridine	DiMPine	C ₇ H ₁₅ N	766-17-6	113,2	
2,2,6,6 tétraméthyl-4-pipéridone	TMPone	C ₉ H ₁₇ NO	826-36-8	155,24	
2-aminopyrimidine	APine	C ₄ H ₅ N ₃	109-12-6	95,1	
Phényléthylamine	PEA	C ₈ H ₁₁ N	S08-13	64-04-0	
Benzylamine	BenAm	C ₇ H ₉ N	S08-23	100-49-9	
Triéthylamine	TEA	C ₆ H ₁₅ N	S02-07	121-44-8	
Sel sodique de taurine	Taurine (Na)	C ₂ H ₇ N-SO ₃	S10-07	107-35-7	

ANNEXE II

Procédures de mesure des volumes de C1 (cellule-solvant) et C2 (cellule-réserve de CO₂)

1) Détermination du volume de la cellule-solvant : C₁ est pesée d'abord à vide et ensuite remplie d'eau pure (dégazée), en utilisant une balance de précision Metler C100 (à ±0.1 mg). Par simple différence on détermine la masse de l'eau contenue dans la cellule C₁. Connaissant la masse volumique de l'eau, à la température de travail T et à la pression atmosphérique, on en déduit le volume d'eau dans la cellule-réserve C₁ et donc le volume de C₁. Une série de mesures a été effectuée. Les résultats sont regroupés dans le tableau A2 ci-dessous :

Tableau A2

Masse de C ₁ vide / g	Masse de (C ₁ + eau) / g	Masse d'eau / g	Volume de C ₁ / cm ³
357,914	427,352	69,438	69,553
357,914	427,316	69,401	69,516
357,914	427,414	69,499	69,614
357,914	427,334	69,420	69,535
			(V _{C1}) _{moyen} = 69,555
			(ΔV/V) en % = 0,061

2) Détermination du volume V_R de la cellule-réserve : C₂ est d'abord isolée du reste du circuit en fermant toutes les vannes, sauf V₅. Une certaine quantité de N₂ gazeux est alors introduite dans C₂ en ouvrant la vanne V₄. Après équilibre, la pression (lue) de N₂ gazeux est notée P_A. En ouvrant V₃ le gaz se détend dans la cellule-solvant C₁ et la nouvelle pression d'équilibre de N₂ gazeux est notée P_B. Le volume de la cellule-réserve C₂ est alors déduit comme suit: $V_R = (P_B \cdot V_S) / (P_A - P_B)$. Plusieurs mesures ont été effectuées afin d'approcher au mieux la valeur réelle du volume V_R. Les résultats sont réunis dans le tableau A3.

Tableau A3.

P _A / kPa	P _B /kPa	V _R / cm ³
393,8	318,0	291,798
597,3	482,5	292,334
637,6	515,2	292,765
		(V _R) _{moyen} = 292,299
		ΔV/V (%) = 292,299

ANNEXE III

ρ_{eau} : masse volumique de l'eau à la température de travail, tirée de la littérature,

Nous donnons, à titre d'exemple, les mesures effectuées sur l'amine aqueuse (2,5 M) la 3-diméthylamino-1-propanol respectivement à 40 et 80 °C :

1

N° pycnomètre	Masse du pycnomètre vide (grammes)	Masse du pycnomètre + masse de l'eau(grammes)	Masse de l'eau (grammes)	Masse du pycnomètre+ masse solution (grammes)	Masse de la solution (grammes)	ρ_{sol}
1	22,3910	31,2182	8,8992	31,0891	8,7701	0,977821014
2	37,5706	61,3090	23,7384	60,9534	23,3828	0,97735167
3	22,4499	31,4168	8,9669	31,2854	8,8355	0,977675186

$\rho_{\text{solution}} = 0,9776 \text{ gramme/cm}^3$ avec $\rho(\text{H}_2\text{O})$ à 40°C = 0,992215 gramme/cm³

N° pycnomètre	Masse du pycnomètre vide (grammes)	Masse du pycnomètre + masse de l'eau (grammes)	Masse de l'eau (grammes)	Masse du pycnomètre+ masse solution (grammes)	Masse de la solution (grammes)	ρ_{sol}
1	22,3910	31, 0389	8,7199	30,8492	8,5302	0,950657671
2	37,5706	60,8306	23,26	60,3275	22,7569	0,950779564
3	22,4499	31,2326	8,7827	31,0454	8,5955	0,951085464

$\rho_{\text{solution}} = 0,95084 \text{ gramme/cm}^3$ avec $\rho(\text{H}_2\text{O})$ à 80°C = 0,971799gramme/cm³

ANNEXE IV

Validation de l'appareil de mesure de la solubilité du CO₂

Tableau A4. Pression partielle de CO₂ gaz, P_{CO_2} , en fonction du taux de charge de gaz, α , à T=313.15 K, dans une solution aqueuse à 2.5 mol L⁻¹ en MEA et AMP et, données correspondantes de la littérature [51,52] et [53-55].

P_{CO_2}/kPa	$\alpha / (\text{mol de CO}_2/\text{mol d'amine})$			P_{CO_2}/kPa	$\alpha / (\text{mol de CO}_2/\text{mol d'amine})$			
	MEA				AMP			
	Exp.	[51]	[52]		Exp.	[53]	[54]	[55]
4.3	0.4979	0.5010	0.5216	2.8	0.6038	0.6234	0.5630	0.5649
79.4	0.6584	0.6557	0.6855	25.7	0.8118	0.7892	0.8767	0.9036
173.6	0.7217	0.7165	0.7521	94.6	0.9271	0.9389	0.9706	0.9673
259.9	0.7486	0.7525	0.7972	227.5	0.9727			0.9955

Table A5. Répétabilité des mesures, à 313.15 K, de la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse à 2.5 mol L⁻¹ en MEA.

P_{CO_2}/kPa	$\alpha_{exp}/(\text{mol CO}_2/\text{mol amine})^{(a)}$	$\alpha_{cal}/(\text{mol CO}_2/\text{mol amine})^{(b)}$	$100 (\alpha_{exp} - \alpha_{cal})/\alpha_{exp}$
1.9	0.6319	0.6471	2.34
125.2	0.7011	0.6950	0.87
205.1	0.7489	0.7382	1.42

^(a) α_{exp} représente le taux de charge pour la seconde série de mesures.

^(b) α_{cal} représente le taux de charge calculé à partir du polynôme de corrélation des résultats de la première série (Tableau A4): $\alpha_{cal} = a_0 + a_1 P_{CO_2} + a_2 P_{CO_2}^2$; $a_0 = 0,4913$ ($\sigma_{a_0} = 0,0171$), $a_1 = 0,2333$ ($\sigma_{a_1} = 0,0395$) and $a_2 = -0,5248 \cdot 10^{-1}$ ($\sigma_{a_2} = 03$).

ANNEXE V

TABLEAU A6. Paramètres A,B,C et D de l'équation (10) du modèle de Posey

Molécule	A	B	C	D
MEA	12.95	-2.13	490.40	-117.68
AMP	42.5736	-2400.2732	838.2969	-313.4293
IMIDAZOLE	15.7307	-0.3010	-6.8243	-48.0653
DMAEOE	22.4849	-5972.5064	-220.6680	56.5660
DIMAP	25.2184	-5144.8116	91.3689	-34.2814
THAM	30.3495	-6654.3959	58.0698	-16.7716
MORPHOL	30.0956	-4579.1932	634.2017	-153.5842
TEMED	27.6647	-6825.9305	-100.6299	18.8691
METHYLMORP	32.1059	-6636.5572	-35.2182	-3.4887
DIAEOE 10	22.9464	-3371.2154	98.2840	-62.5353
PYRIDIN	27.1897	-3161.7963	41.1134	-40.5898
BENZYLAM	35.5836	-5966.9368	816.2241	-193.8731
GLY NA	38.6442	-4958.2469	1098.3834	-278.7825
GLY K	-11.1211	-4335.5028	-889.0194	346.0941
BTMAH	30.2596	-2154.4487	381.1244	-172.6356
BAE 16	34.7680	-6356.0589	502.9890	-125.1591

PRINCIPALES NOTATIONS

PRINCIPALES NOTATIONS

A, B et C : coefficients de l'équation d'Antoine ;

n : nombre de mol ;

m : masse (Kg) ;

P : pression (KPa) ;

T : température absolue ;

V : volume (m³) ;

L : se réfère à la phase liquide ;

V : se réfère à la phase vapeur

Z : facteur de compressibilité ;

Indice :

Initial : indique le temps avant injection du gaz CO₂ ;

Final : indique le temps après injection du gaz CO₂ ;

Ag : se réfère au gaz acide CO₂ ;

r : se réfère au cylindre de stockage C₂ ;

s : se réfère au solvant (amine aqueuse) ;

Lettres grecques :

α : coefficient de solubilité de l'acide CO₂ (mol de CO₂ / mol d'amine) ;

ρ : masse volumique (g/cm³)

TABLES DES TABLEAUX ET DES FIGURES

TABLE DES TABLEAUX

Tableau IIa. Absorbants « <i>retenus</i> » pour l'étude	page 13
Tableau II-b températures d'ébullition et de fusion des amines étudiées	page 14
Tableau 2. Masses volumiques $\rho/\text{g.cm}^{-3}$ des absorbants aqueux, à [4e80] °C	page 22
Tableau 3a : Pressions de vapeur P°/kPa des absorbants purs.....	Pages 23, 24
Tableau 3b. Coefficients A, B et C de l'équation d'Antoine,	
Tableau 4b. Coefficients A, B et C de l'équation (1), écart type σ_i et écart relatif moyen d, pour les absorbants purs	Page 25
Tableau 4a. Pressions de vapeur des absorbants en solution aqueuse, à 2.5 M... ..	pages 26, 27
Tableau 4b. Coefficients A, B et C de l'équation d'Antoine, écart type σ_i et écart relatif moyen d, pour les absorbants en solution aqueuse.	Page 27
Tableau 5a. Pression partielle du CO_2 gaz, P_{CO_2} , en fonction du taux de charge α à 313.15 K.	page 31, 32
Tableau 5b. Pression partielle du CO_2 gaz, P_{CO_2} , en fonction du taux de charge α à 353.15 K.	Pages 33, 34
Annexe V. valeurs des paramètres empiriques A, B, C et D (modèle de Posey).....	Page 86

TABLE DES FIGURES

Figure A. Schéma de principe de l'isoténiscope.....	page 17
Figure 2 Dispositif de mesure de la solubilité du CO_2 gaz dans un solvant liquide	page 20
Figure a. Pression partielle expérimentale de CO_2 gaz, P_{CO_2} , en fonction du taux de charge, α , pour les solutions aqueuses 2.5 M de : Pyridine), Méthyl morpholine, DMAEOE, TEMED, et DiMAP, à T=313.15 K.	page 35
Figure b. Pression partielle expérimentale de CO_2 gaz, P_{CO_2} , en fonction du taux de charge, α , pour les solutions aqueuses 2.5 M de : Imidazole, THAM, BAE, Morpholine, et DiAEOE, à T=313.15 K.	page 36
Figure c. Pression partielle expérimentale de CO_2 gaz, P_{CO_2} , en fonction du taux de charge, α , pour les sels d'amines: NaGly, KGly, et BTMA, à T=313.15.	page 37

Figure d . Pression partielle expérimentale de CO₂ gaz, P_{CO_2} , en fonction du taux de charge, α , pour les solutions aqueuses 2.5 M de: Pyridine, Méthyl morpholine, DMAEOE, TEMED et DiMAP, à T=353.15 Kpage 38

Figure e . Pression partielle expérimentale de CO₂ gaz, P_{CO_2} en fonction du taux de charge, α , pour les solutions aqueuses 2.5 M de : Imidazole, THAM, BAE, Morpholine et DiAEOE, à T=353.15 K.....page 39

Figure f . Pression partielle expérimentale de CO₂ gaz, P_{CO_2} , en fonction du taux de charge, α , pour les sels d'amines: NaGly, KGly, et BTMA, à T=353.15 K..... page 40

Figure 1a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **MEA** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à T=313.15 K. Calcul avec le modèle de Posey..... page 44

Figure 1b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **MEA** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à T=353.15 K. Calcul avec le modèle de Posey..... page 44

Figure 2a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **AMP** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à T=313.15 K. Calcul avec le modèle de Posey..... page 45

Figure 2b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **AMP** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à T=353.15 K. Calcul avec le modèle de Posey..... page 45

Figure 3a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **IMIDAZOLE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à T=313.15 K. Calcul avec le modèle de Posey. page 46

Figure 3b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **IMIDAZOLE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à T=353.15 K. Calcul avec le modèle de Posey..... page 46

Figure 4a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **DMAEOE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à T=313.15 K. Calcul avec le modèle de Posey..... page 47

Figure 4b. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **DMAEOE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à T=353.15 K. Calcul avec le modèle de Posey..... page 47

Figure 5a. Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **DIMAP** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à T=313.15 K. Calcul avec le modèle de Posey..... page 48

- Figure 5b.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **DIMAP** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 48
- Figure 6a.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **THAM** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 49
- Figure 6b.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **THAM** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 49
- Figure 7a.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **MORPHOLINE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 50
- Figure 7b.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **MORPHOLINE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 50
- Figure 8a.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **TEMED** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 51
- Figure 8b.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **TEMED** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 51
- Figure 9a.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **MethylMorpholine** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 52
- Figure 9b.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **MethylMorpholine** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 52
- Figure 10a.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **DIAEOE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 53
- Figure 10b.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **DIAEOE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 53
- Figure 11a.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **Pyridine** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 54
- Figure 11b.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **Pyridine** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 54

- Figure 12a.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **BENZYLAMINE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 55
- Figure 12b.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **BENZYLAMINE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 55
- Figure 13a.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **glycinate de Na** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 56
- Figure 13 b.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **glycinate de Na** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 56
- Figure 14a.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **glycinate de K** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 57
- Figure 14b.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **glycinate de K** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 57
- Figure 15a.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **BTMA** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 58
- Figure 15b.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **BTMA** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 58
- Figure 16a.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **BAE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=313.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 59
- Figure 16b.** Pression partielle du dioxyde de carbone gaz, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **BAE** à 2.5 M, en fonction de la fraction molaire X_{CO_2} , à $T=353.15$ K. Calcul avec le modèle de Posey. page 59
- Figure 1.** Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans la solution aqueuse de **MEA** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . $T=313.15$ K et $T=353.15$ calcul avec A.N.N....page 61
- Figure 2.** Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans la solution aqueuse de **AMP** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . $T=313.15$ K et $T= 353.15$ K. Calcul avec A.N.N..... page 62
- Figure 3.** Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans la solution aqueuse d'**IMIDAZOLE** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . $T=313.15$ K et $T=353.15$ K. Courbes : calcul avec A.N.N..... page 63

FIG. 4. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans la solution aqueuse de **DMAEOE** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . Symboles : T=313.15 et T=353.15 K]. Calcul avec A.N.N.....page 64

Figure 5. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **DIMAP** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . Symboles: T=313.15 K et T=353.15 K. Calcul avec A.N.N. page 65

Figure 6. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **THAM** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . T=313.15 K et T=353.15 K. Calcul avec A.N.N..... page 66

Figure 7. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **MORPHOLINE** à 2.5 M, en fonction du taux de charge α . T=313.15 K et T=353.15 K. Calcul avec A.N.N. page 67

Figure 8. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **TMED** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . T=313.15 K et T=353.15 K. Calcul avec A.N.N..... page 68

Figure 9. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans la solution aqueuse de **METHYL MORPHOLINE** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . T=313.15 K et T=353.15 K. Calcul avec A.N.N. page 69

Figure 10. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **DIAEOE** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . T=313.15 K et T=353.15 K. Calcul avec A.N.N..... page 70

Figure 11. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse de **PYRIDINE** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . T=313.15 K et T=353.15 K. Calcul avec A.N.N. page 71

Figure 12. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans la solution aqueuse de **BENZYLAMINE** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . T=313.15 K et T=353.15 K]. Calcul avec A.N.N. page 72

Figure 13. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans la solution aqueuse de **GLYCINATE de SODIUM** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . T=313.15 K et T=353.15K Calcul avec A.N.N. page 73

Figure 14. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans la solution aqueuse de **GLYCINATE POTASSIUM** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . $T=313.15$ K et $T=353.15$ K Calcul avec A.N.N. page 74

Figure 15. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans une solution aqueuse **BTMA** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . $T=313.15$ K et $T=353.15$ K. Calcul avec A.N.Npage 75

Figure 16. Pression partielle du dioxyde de carbone, P_{CO_2} , dans la solution aqueuse **BAE** à 2.5 M, en fonction du taux de charge, α . $T=313.15$ K et $T=353.15$ K. Calcul avec A.N.N... page 76

RESUME :

La première partie de ce travail est expérimentale. Elle débute par une détermination des masses volumiques, par pycnométrie, et des pressions de vapeur, par une méthode statique, à 40°C et à 80°C, des solutions aqueuses d'amines et des sels d'amines de concentration 2.5 M. Elle se poursuit et se termine par la détermination de la solubilité du dioxyde de carbone dans ces solutions aqueuses, à ces deux températures, dans l'intervalle de pression [0-200K] KPa ; un dispositif de laboratoire, basé sur la méthode statique a été utilisé.

La seconde partie de cette étude fait l'objet de deux tests d'applicabilité : le modèle thermodynamique de Posey et un modèle basé sur les réseaux de neurones (**Articial Newral Networks**), **A.N.N.** Ces deux modèles ont servi à corréliser nos données de solubilité de CO₂.

MOTS CLEFS :

Solubilité ; dioxyde de carbone ; amines aqueuses ; pression de vapeur ; tension de vapeur ; masse volumique, A.N.N.