

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN



THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : *Chimie Physique*

Par :

Zahida BOUZINA

Sur le thème

Equilibres entre Phases de Solutions Aqueuses de Polyamines, Solvants Potentiels pour le Captage du CO₂ : Mesure et modélisation

Soutenue publiquement le 10 Juillet 2016 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BOUSSAID Abdelhak	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M ^{me} NEGADI Latifa	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
M ^{me} NEGADI Amina	Professeur	Université de Tlemcen	Co-Directeur de thèse
M ^{me} DIDAOUI-NEMMOUCHI Saeda	Professeur	USTHB	Examineur
Mr AIT-KACI Ahmed	Professeur	USTHB	Examineur

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN



THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : *Chimie Physique*

Par :

Zahida BOUZINA

Sur le thème

Equilibres entre Phases de Solutions Aqueuses de Polyamines, Solvants Potentiels pour le Captage du CO₂ : Mesure et modélisation

Soutenue publiquement le 10 Juillet 2016 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BOUSSAID Abdelhak	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M ^{me} NEGADI Latifa	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
M ^{me} NEGADI Amina	Professeur	Université de Tlemcen	Co-Directeur de thèse
M ^{me} DIDAOUI-NEMMOUCHI Saeda	Professeur	USTHB	Examineur
Mr AIT-KACI Ahmed	Professeur	USTHB	Examineur

A la mémoire de mon père

A ma mère

A tous ceux qui me sont chers

Avant-propos

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Mes remerciements iront tout d'abord à ma directrice de thèse, Madame Latifa NEGADI Professeure à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir proposé ce sujet de thèse, elle m'a fait bénéficier de son expérience, de son savoir en Thermodynamique. Je n'oublierai pas son dévouement ainsi que les nombreuses discussions fructueuses que nous avons pu avoir autour de mon travail ainsi que son soutien moral permanent.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame Amina NEGADI, Professeure à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen d'avoir co-encadré cette thèse et participer à la réalisation de ce travail.

Le présent travail a pu être réalisé grâce aussi à Monsieur Jacques JOSE, Professeur émérite et Madame Ilham MOKBEL, Maître de conférences HDR, de l'Université Claude Bernard-Lyon I France. Je tiens à les remercier de m'avoir reçue au sein du Laboratoire Multi-Matériaux et Interfaces-UMR 5615 (Université Claude Bernard-Lyon I, France), de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour la formation scientifique qu'ils m'ont donnée.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur Abdelhak BOUSSAID, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Que Madame Saeda DIDAOUI-NEMMOUCHI, Professeure à l'Université des Sciences et Technologies d'Alger (USTHB) accepte l'expression de ma reconnaissance pour avoir examiné ce travail, et pour sa présence au jury de thèse.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent, à Monsieur Ahmed AIT KACI Professeur, de l'Université des Sciences et Technologies d'Alger (USTHB), pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Je ne saurais remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	2
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LE CAPTAGE DU CO₂	8
I.1. INTRODUCTION.....	9
I.2. PROCEDES DE CAPTAGE DE CO ₂	11
I.2.1. Captage par oxycombustion.....	11
I.2.2. Captage en précombustion.....	12
I.2.3. Captage en postcombustion	13
I.3. PROCEDES PAR ABSORPTION DANS DES SOLVANTS CHIMIQUES : SOLUTIONS D'AMINES...	13
I.4. PRINCIPALES AMINES UTILISEES DANS LE CAPTAGE DU CO ₂	16
I.4.1. Les amines primaires telles que la monoéthanolamine (MEA), et la diglycolamine (DGA).....	16
I.4.2. Les amines secondaires telles la diéthanolamine (DEA) et la diisopropanolamine (DIPA).....	17
I.4.3. Les amines tertiaires telles que la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) et la Triéthanolamine (TEA).....	17
I.5. REACTIVITE DES AMINES	18
I.5.1. Amines tertiaires ne formant pas de carbamate.....	18
I.5.2. Amines primaires et secondaires formant des carbamates.....	19
I.5.3. Encombrement stérique.....	19
I.5.4. Mélanges d'amines.....	20
I.5.5. Multiamines (Polyamines).....	20
I.6. RELATION STRUCTURE-PROPRIETES DES AMINES.....	21
I.7. CONCLUSION	22
Références bibliographiques.....	23
CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR DES SOLUTIONS AQUEUSES D'AMINES	25
II.1. INTRODUCTION.....	27
II.1.1. Classement des différentes techniques pour la détermination des équilibres liquide-vapeur.....	27
II.1.2. Techniques expérimentales de mesures des équilibres liquide-vapeur	27
II.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	28
II.3. LES PRODUITS UTILISES.....	32
II.4. EXPLOITATION DES RESULTATS.....	33
II.4.1. Représentation des pressions expérimentales par l'équation d'Antoine.....	33
II.4.2. Détermination de l'enthalpie de vaporisation à 298.15 K. Comparaison avec la littérature.....	35
II.4.3. Exploitation des résultats expérimentaux par la méthode de Barker.....	37
II.5. RESULTATS ET DISCUSSION.....	40
II.5.1 Comparaison des résultats expérimentaux avec les données bibliographiques.....	40
II.5.1.1. 3-aminopropylméthylamine (MAPA).....	40
II.5.1.2. 3-aminopropyldiméthylamine (DMAPA).....	41
II.5.1.3. N,N-diéthyl 1,3-propanediamine (DEAPA)	42
II.5.1.4. N,N,N',N-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA).....	43
II.5.1.5. N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-propanediamine (TMPDA).....	44
II.5.1.6. Diéthylènetriamine (DETA)	45

II.5.2. Equilibres liquide-vapeur des systèmes binaires.....	46
II.5.2.1. Système 1,3-pentanediamine (PDA) (1) + eau (2).....	46
II.5.2.2. Système 1,5 diamino2-méthylpentane DMP (1) + eau (2).....	48
II.5.2.3. Système 3-aminopropylméthylamine MAPA (1) + eau (2).....	49
II.5.2.4. Système 3-aminopropyl diméthylamine DMAPA (1) + eau (2).....	51
II.5.2.5. Système N,N-diéthyl 1,3-propanediamine DEAPA (1) + eau (2).....	53
II.5.2.6. Système N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine TMEDA (1) + eau (2).....	55
II.5.2.7. Système N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-propanediamine TMPDA(1) + eau (2).....	56
II.5.2.8. Système diéthylènetriamine DETA (1) + eau (2).....	58
II.5.2.9. Système dipropylènetriamine DPTA (1) + eau (2).....	60
II.5.2.10. Système 3,3'-diamino-N-méthyl dipropylamine DNM (1) + eau (2).....	61
II.5.2.11. Système N,N,N',N'',N''-pentaméthyl diéthylènetriamine PMDETA (1) + eau (2).....	63
II.6. ENTHALPIES ET ENTROPIES MOLAIRES D'EXCES	65
<i>Références bibliographiques</i>	70

CHAPITRE III : MODELISATION DES DIAGRAMMES D'EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR DES SOLUTIONS AQUEUSES D'AMINES.....72

III.1. INTRODUCTION	73
III.2. LES MODELES SEMI-PREDICTIFS	73
III.2.1. <i>Modèle de NRTL (Non- Radom Two Liquid)</i>	73
III.2.2. <i>Modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical)</i>	74
III.3. LES MODELES PREDICTIFS DE CONTRIBUTION DE GROUPES	77
III.3.1. <i>Modèle UNIFAC original (UNIversal Fonctionnal Activity Coefficient)</i>	77
III.3.2. <i>Modèle Modified UNIFAC (Dortmund)</i>	80
III.4. RESULTATS DE LA MODELISATION	80
III.4.1. <i>Système 1,3-pentanediamine (PDA) (1) + eau (2)</i>	86
III.4.2. <i>Système 1,5-diamino-2-méthylpentane (DMP) (1) + eau (2)</i>	87
III.4.3. <i>Système 3-amino-propylméthylamine (MAPA) (1) + eau (2)</i>	88
III.4.4. <i>Système 3-aminopropyl diméthylamine (DMAPA) (1) + eau (2)</i>	88
III.4.5. <i>Système N,N-diéthyl-1,3-propanediamine (DEAPA) (1)+ eau(2)</i>	89
III.4.6. <i>Système N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) (1)+ eau(2)</i>	90
III.4.7. <i>Système N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-propanediamine (TMPDA) (1) + eau (2)</i>	91
III.4.8. <i>Système diéthylènetriamine (DETA) (1) + eau (2)</i>	92
III.4.9. <i>Système dipropylènetriamine (DPTA) (1) + eau (2)</i>	93
III.4.10. <i>Système 3,3'-diamino-N-méthyl dipropylamine (DNM) (1) + eau (2)</i>	93
III.4.11. <i>Système N,N,N',N'',N''-pentaméthyl diéthylènetriamine (PMDETA) (1) + eau (2)</i>	94
III.5. ENTHALPIES LIBRES D'EXCES DES SYSTEMES BINAIRES AMINES + EAU.....	95
<i>Références bibliographiques</i>	100

CONCLUSION GENERALE.....101

ANNEXES	
ANNEXE 1	105
ANNEXE 2	117
ANNEXE 3	172

Introduction Générale

La prise de conscience de la communauté internationale et la convergence des données scientifiques autour du réchauffement climatique rendent urgent le déploiement dans le monde entier des technologies de réduction des émissions de gaz à effet de serre. (IAEA report).

L'effet de serre est un phénomène naturel consistant en l'absorption par un certain nombre de gaz d'une partie du rayonnement infrarouge de la Terre, retenant ainsi de la chaleur. Ce phénomène est accentué par le relâchement plus important dans l'atmosphère de gaz dû aux activités humaines. Ce surplus provoque un réchauffement accéléré du climat. Le dioxyde de carbone (CO₂, gaz carbonique) est le principal gaz à effet de serre d'origine anthropique (76% des émissions). Les autres sont le méthane (16%), le protoxyde d'azote (6%) et les gaz fluorés (2%). Chaque gaz a une capacité différente à retenir de la chaleur. Les concentrations actuelles de GES dans l'atmosphère sont les plus élevées depuis 800000 ans. La concentration moyenne de GES était de 430 ppm CO₂eq (équivalent CO₂ en parties par millions) en 2011. Pour avoir la meilleure chance (entre 66 et 100%) de limiter la hausse de la température globale à 2°C, cette concentration ne doit pas dépasser environ 450 ppm CO₂eq en 2100. COP21 (United Nations Conference on Climate Change).

Dans son 5^{ème} rapport d'évaluation (2013-2014), le GIEC affirme que le réchauffement climatique et le rôle des activités humaines dans la hausse des températures moyennes sont sans équivoque. Il indique que le réchauffement climatique et ses conséquences sont d'ores et déjà mesurables.

Selon le GIEC, la température moyenne annuelle a augmenté de 0,85°C depuis 1880 et elle devrait encore croître de 0,3 à 4,8°C d'ici à 2100 en fonction des émissions de gaz à effet de serre (GES).

Au cours de la période 1901-2010, le niveau moyen mondial de la mer s'est élevé de 19 cm. Il devrait connaître une hausse de 26 à 82 cm d'ici 2100. Les deux causes principales de cette montée de la mer sont la hausse des températures (dilatation de l'eau liée au réchauffement) et la fonte des glaciers :

- Plus de 90% de l'énergie apportée par le réchauffement climatique entre 1971 et 2010 s'est accumulée dans les océans. Plus de 60% de l'augmentation nette d'énergie a été*

emmagasinée dans la partie supérieure de l'océan (0 – 700 m), 30% se situent à une profondeur de plus de 700 m.

- *La banquise arctique a décru de 3,5 à 4,1% par décennie entre 1979 et 2012. Cette fonte devrait se poursuivre au 21e siècle, laissant l'océan Arctique quasiment libre de glace avant le milieu du siècle. Le volume des glaciers de montagne devrait aussi continuer à se réduire.*

Enfin, les concentrations de dioxyde de carbone (CO₂) liées aux activités humaines ont augmenté de 40% depuis 1750 et de plus de 20% depuis 1958. Cette hausse s'explique principalement par la combustion de combustibles fossiles (charbon, pétrole, etc.) et par la déforestation. Les océans ont absorbé 30% des émissions d'origine humaine de CO₂, entraînant notamment leur acidification, ce qui constitue une menace pour la biodiversité marine.

Pour le GIEC, une atténuation du changement climatique reste toujours possible si les efforts sont engagés sans tarder. Ces efforts doivent viser à réduire les émissions de GES afin de limiter la hausse des températures à 2°C par rapport à l'ère préindustrielle, seuil au-delà duquel le réchauffement pourrait avoir des impacts dévastateurs.

Selon le GIEC, atteindre cet objectif nécessiterait de réduire les émissions de gaz à effet de serre de 40 à 70% d'ici à 2050, par rapport à leur niveau de 2010. Pour maintenir la stabilité climatique de la planète, les émissions de GES devraient être proches de zéro ("neutralité carbone") en 2100. Il faudrait également que la quantité accumulée d'émissions de dioxyde de carbone (CO₂) d'origine humaine n'excède pas 800 gigatonnes de carbone, alors que 531 gigatonnes ont déjà été produites par l'homme depuis 1870. COP21 (United Nations Conference on Climate Change).

Une réduction efficace des émissions de CO₂ passe par des mesures comme la réduction de l'utilisation des véhicules personnels en faveur des transports en communs. Dans le même secteur les carburants fossiles peuvent être remplacés par les biocarburants.

Dans le secteur industriel, la réduction du nombre des centrales thermiques peuvent être envisagée, en faveur de la production d'électricité plus propre comme les énergies renouvelables (éoliennes, panneaux solaires, géothermie et hydraulique). Ces mesures sont importantes mais insuffisantes vis-à-vis des objectifs ambitieux du protocole de Kyoto. Les

sites industriels et les centrales thermiques représentent environ 60 % des émissions totales de CO₂ et présentent l'avantage d'être localisés. Ainsi le captage du CO₂ dans les fumées industrielles, suivi du stockage de ce gaz, deviennent des mesures intéressantes pour atteindre les objectifs du protocole Kyoto. (De Oliveira Aleixo, 2010)

Face à cette situation, plusieurs travaux dans le domaine du captage de CO₂ ont été menés durant les dernières années. Parmi les techniques accessibles, la plus étudiée et la plus immédiate, est la technologie du captage de CO₂ en postcombustion par l'absorption dans un solvant chimique (le plus souvent un mélange d'alcanolamine et d'eau). Ce procédé est industriellement utilisé pour le traitement de gaz acides dans des conditions de pression opératoire plus élevées. Cette technologie est déjà maîtrisée et elle présente l'avantage de pouvoir être mise en place sur des unités émettrices de CO₂ déjà existantes. En revanche, son point faible est le coût énergétique qui, en raison de la forte chaleur de régénération du solvant, reste toujours élevé. Il est donc nécessaire de trouver de nouveaux solvants et/ou d'augmenter le rendement du procédé. (Rozmus, 2012).

Les amines en solutions aqueuses sont les solvants chimiques les plus à même d'être utilisés à court terme pour capter le CO₂. Le captage du gaz par une amine combine, dans ce cas des réactions acido-basiques réversibles et une dissolution physique du CO₂. Pour mettre au point de nouveaux procédés de captage, il est primordial de développer des modèles théoriques représentant les systèmes CO₂+eau+amine. Afin de les développer, il est particulièrement nécessaire d'avoir des informations sur les équilibres chimiques et physiques qui interviennent dans le processus de captage ainsi que sur les grandeurs thermodynamiques de mélange associées. (Simond, 2010).

Le travail que nous allons présenter, entre dans le cadre d'un programme de recherche développé au sein du groupe de recherche de Thermodynamique du Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, et initié dans le cadre d'un projet de coopération algéro-française PHC/Tassili (Code: 09MDU761).

L'objectif de cette thèse, est consacré d'une part, à l'étude expérimentale des équilibres liquide-vapeur des mélanges {polyamines-eau}, et d'autre part à l'application de modèles

thermodynamiques de coefficients d'activité semi-prédictifs (NRTL, UNIQUAC) et prédictifs (UNIFAC modifiée Dortmund) aux résultats expérimentaux.

Il s'agit des onze systèmes binaires suivants :

- *1,3-pentanediamine (1) + eau (2)*
- *1,5-diamino-2-méthylpentane (1) + eau (2)*
- *3-aminopropylméthylamine (1) + eau (2)*
- *3-aminopropyldiméthylamine (1) + eau (2)*
- *N,N -diéthyl 1,3-propanediamine (1) + eau (2)*
- *N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (1) + eau (2)*
- *N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-propanediamine (1) + eau (2)*
- *Diéthylènetriamine (1) + eau (2)*
- *Dipropylènetriamine (1) + eau (2)*
- *3,3'-diamino-N-méthyldipropylamine (1) + eau (2)*
- *N,N,N',N'',N''-pentaméthyl-diéthylènetriamine (1) + eau (2)*

Le travail présenté dans ce mémoire fait donc suite aux recherches entreprises au laboratoire LATA2M sur les équilibres liquide-vapeur des mélanges (amine-eau) (A. Belabbaci, 2012 ; N. Chiali-Baba Ahmed, 2014), et le captage du CO₂ dans les mélanges d'amines (F. Dergal, 2013). Ces données étant indispensables à l'amélioration des procédés de captage du CO₂.

Ce manuscrit comprend trois chapitres ainsi qu'une introduction générale et une conclusion.

Le premier chapitre est consacré à la présentation de l'état de l'art sur le captage du dioxyde carbone.

Le deuxième chapitre concerne la détermination des équilibres liquide-vapeur des corps purs et des mélanges binaires (amine + eau). Le dispositif expérimental est présenté, les pressions expérimentales ainsi que les enthalpies de vaporisation déduites sont comparées avec celles de la littérature lorsqu'elles sont disponibles.

Enfin, le dernier chapitre est dédié à la modélisation thermodynamique des isothermes liquide-vapeur des mélanges binaires (amine/eau) et des enthalpies d'excès : Les données expérimentales des équilibres liquide-vapeur des différents systèmes obtenues, ont été corrélées, en utilisant trois modèles de coefficient d'activité (NRTL, UNIQUAC et Modified UNIFAC (Dortmund)).

En fin de thèse, trois annexes rapportent, respectivement, les tableaux relatifs au second chapitre (Annexes 1 & 2), et des rappels thermodynamiques (Annexe 3).

Références bibliographiques

Baba Ahmed, N. Etude thermodynamique des amines et de leurs mélanges: mesure et modélisation, Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. **2014**.

Belabbaci, A. Etude des équilibres liquide – vapeur des mélanges (amines –eau) et (alcools – hydrocarbures): mesure et modélisation Thèse de Doctorat , Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. **2012**.

COP21 (United Nations Conference on Climate Change). <http://www.cop21.gouv.fr/les-principaux-chiffres-du-rechauffement-climatique/2015>.

COP21 (United Nations Conference on Climate Change). <http://www.cop21-giec-evalue-rechauffement-climatique-ses-consequences/2015>.

Dergal, F. Captage du CO₂ par les amines démixantes , Thèse de Doctorat , Université Claude Bernard. Lyon I. **2013**.

De Oliveira Aleixo, M.A. Etude de la séparation de phases liquide-liquide entre les amines et les sels d'ammonium appliquée au captage du CO₂, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard- Lyon I. **2010**.

IAEA .International Atomic Energy Agency.<http://www.iaea.org/IFP> capter et stocker le CO₂ pour lutter contre l'effet de serre. **2013**.

Rozmus, Z. Équation d'état électrolyte prédictive pour le captage du CO₂, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie. **2012**.

Simond, M. Modélisation et simulation d'interactions moléculaires- Systèmes Eau+Amine, Master, Université Blaise Pascal. **2010**.

Chapitre I :
Etat de l'art sur le captage du CO2

I.1. Introduction

En raison d'une demande d'énergie qui ne cesse de croître et de l'utilisation intensive des énergies fossiles, une augmentation sans précédent des émissions de CO₂ est observée. (Rojey, 2008). En effet, la concentration de CO₂ dans l'atmosphère ne cesse d'augmenter, ce réchauffement est dû à l'accélération de l'effet de serre (Figure I.1). Les spécialistes du climat affirment que ce phénomène est lié aux activités humaines provoquant d'importantes émissions de CO₂. Si rien n'est mis en œuvre pour endiguer cela, la concentration en CO₂ pourrait dépasser 1000 ppm d'ici la fin du 21^{ème} siècle d'après le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat).

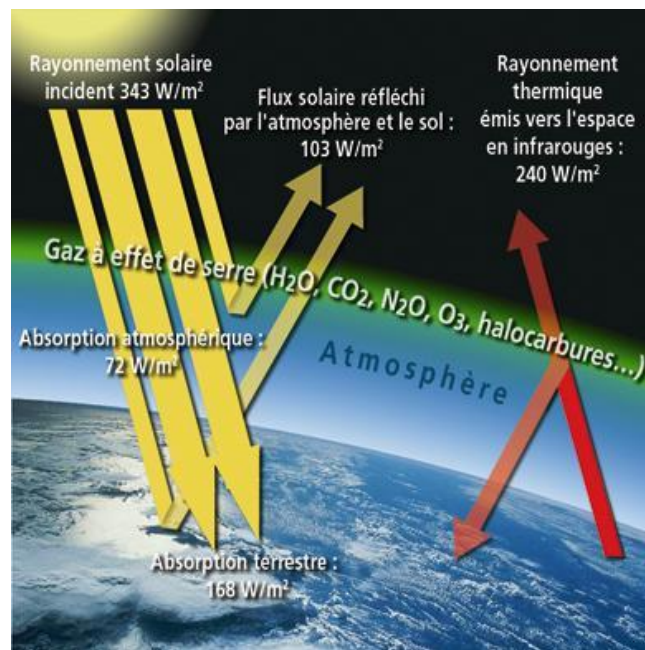


Figure I.1. Schéma de l'effet de serre dans la terre

Selon le l'AIE (Agence Internationale de l'énergie, 2015), les émissions de CO₂ anthropique proviennent des installations industrielles, de la production d'électricité, des centrales thermiques, des transports et des émissions résidentielles. La Figure I.2 montre l'origine des diverses sources émettrices de CO₂.

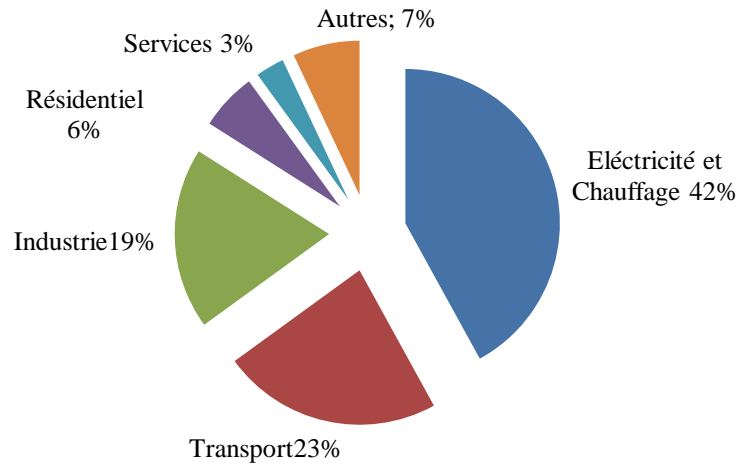


Figure I.2. : Emissions mondiales de CO₂ par secteur pour l'année 2013

Plusieurs stratégies peuvent être mises en place pour limiter ou réduire les émissions :

- Diminuer la consommation énergétique
- Améliorer l'efficacité énergétique
- Promouvoir les énergies non émettrices de CO₂ (énergies renouvelables et nucléaires)
- Recycler et transformer le CO₂
- Capturer et stocker le CO₂

Les principales techniques, actuellement envisagées, pour limiter le déversement du CO₂ dans l'atmosphère sont des procédés de captage et stockage du CO₂ (CSC), qui consistent à capter ce gaz à sa source de production puis le transporter par pipelines ou par bateaux et à le stocker dans des puits sous terrains ou des aquifères salins.

La Figure I.3 illustre très schématiquement la chaîne de captage, transport et stockage du CO₂ (CO₂ Capture and Storage ou CCS en anglais).

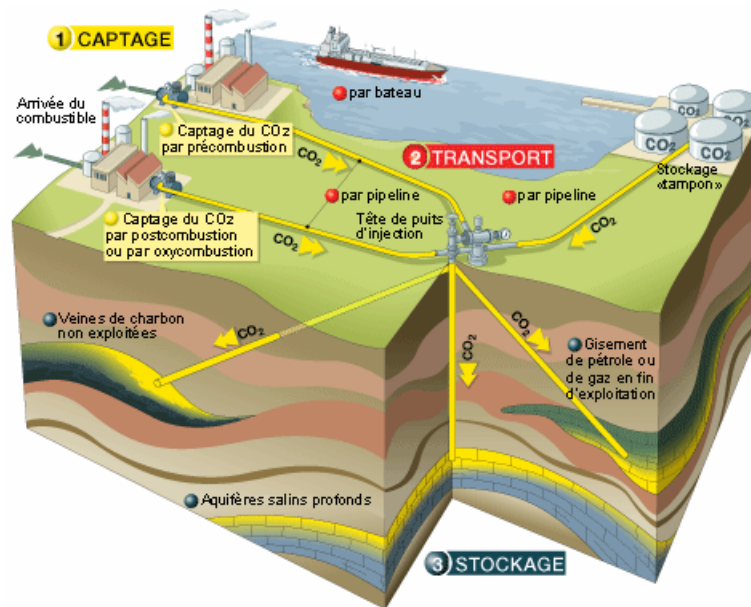


Figure I.3. Schéma de principe du captage, transport et stockage du CO₂

Plusieurs procédés et voies de captage de CO₂ sont possibles et ont été testés et déployés à diverses échelles. Trois voies potentielles de captage de CO₂ sont aujourd'hui identifiées : l'oxy-combustion, la précombustion et la postcombustion

I.2. Procédés de captage de CO₂.

I.2.1. Captage par oxycombustion

Le procédé consiste à réaliser la combustion des combustibles fossiles avec l'oxygène quasi pur (95%) à la place de l'air (oxygène + azote). Ce dernier exige un mécanisme complexe de purification de l'oxygène. Les fumées produites sont essentiellement composées de CO₂ et d'eau (H₂O). Le schéma du procédé est présenté sur la Figure I.4.

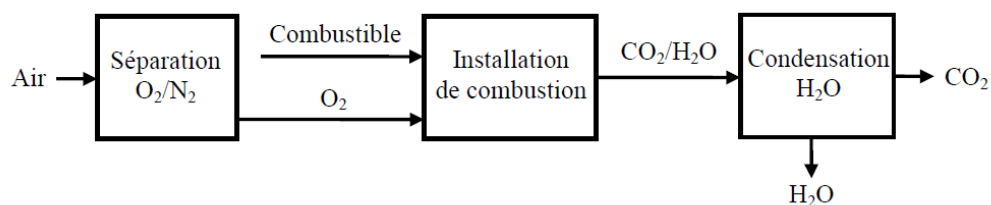


Figure I.4. Schéma de principe du captage du CO₂ en oxycombustion.

Par rapport à une combustion classique avec de l'air, la non présence de N₂ permet d'obtenir une concentration élevée en CO₂ supérieure à 80% vol (Pires et *al.*, 2011). De plus,

aucun NOx ne se forme durant la combustion (Kather et *al.*, 2009). Cependant, la séparation de l'O₂ de l'air qui se fait par distillation cryogénique est un procédé très coûteux qui nécessite beaucoup d'énergie (Burdyny et *al.*, 2010 ; Zhu et *al.*, 2010).

1.2.2. Captage en précombustion

Le captage en précombustion consiste à capter le CO₂ en amont de la chambre de combustion (Figure I.5).

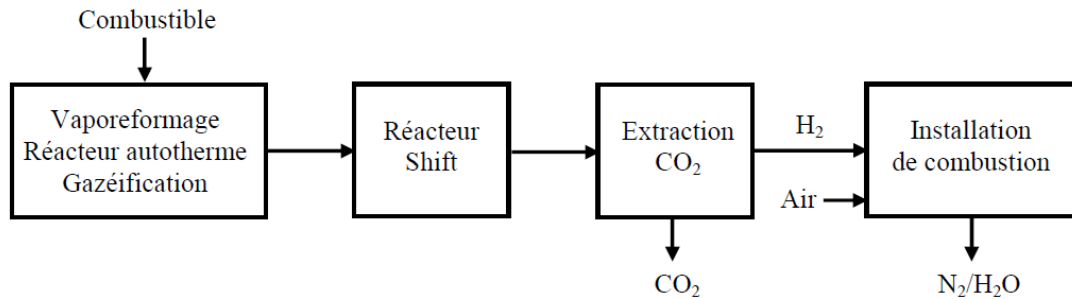


Figure I.5. Schéma de principe du captage du CO₂ en précombustion

Il se fait en plusieurs étapes. Dans un premier temps, le combustible peut être converti en gaz de synthèse, constitué par un mélange de CO et d'hydrogène soit par vaporéformage (gaz naturel) en présence d'eau



soit par oxydation partielle en présence d'oxygène



Le CO présent dans le mélange réagit avec l'eau au cours de l'étape de "shiftconversion" pour former du CO₂ et de l'hydrogène.



Le CO₂ est alors séparé de l'hydrogène dans de bonnes conditions à l'aide d'un solvant chimique (généralement les solutions d'amine) ou physique (méthanol froid) et l'hydrogène peut être utilisé pour produire de l'énergie (électricité et /ou chaleur) sans émission de CO₂.

1.2.3. Captage en postcombustion

La postcombustion consiste à séparer le CO₂ des autres gaz contenus dans les fumées de combustion produites par les centrales électriques. Le schéma du procédé est présenté sur la Figure I.6.

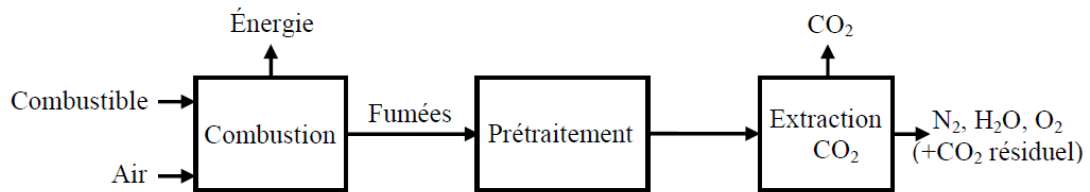


Figure I.6. Schéma de principe du captage du CO₂ en postcombustion

Différentes techniques existent pour séparer le CO₂ des effluents: Nous pouvons citer:

- l'adsorption sur des solides, la séparation membranaire ou la cryogénie.
- l'absorption par des solvants chimiques ou physiques,

Parmi toutes ces technologies, la plus largement utilisée, est l'absorption chimique par des solutions aqueuses d'amines. Elle est particulièrement développée dans les industries chimiques et gazières depuis plus de 60 ans (Maddox *et al.*, 1987)..

I.3. Procédés par absorption dans des solvants chimiques : solutions d'amines

L'absorption est un procédé de dissolution ou de réaction chimique pendant lequel des molécules de gaz sont dissoutes dans un solvant. L'absorption de gaz acides en faible concentration (CO₂, NO_x, H₂S) avec des amines comme la monoéthanolamine (MEA) ou la diéthanolamine (DEA) est un procédé connu depuis longtemps dans l'industrie chimique (Majchrowicz *et al.*, 2009). Le solvant le plus utilisé reste le MEA. Le procédé est représenté sur la Figure I.7. Il est constitué de deux colonnes, une pour l'absorption du CO₂ (l'absorbeur) et l'autre pour la régénération du solvant

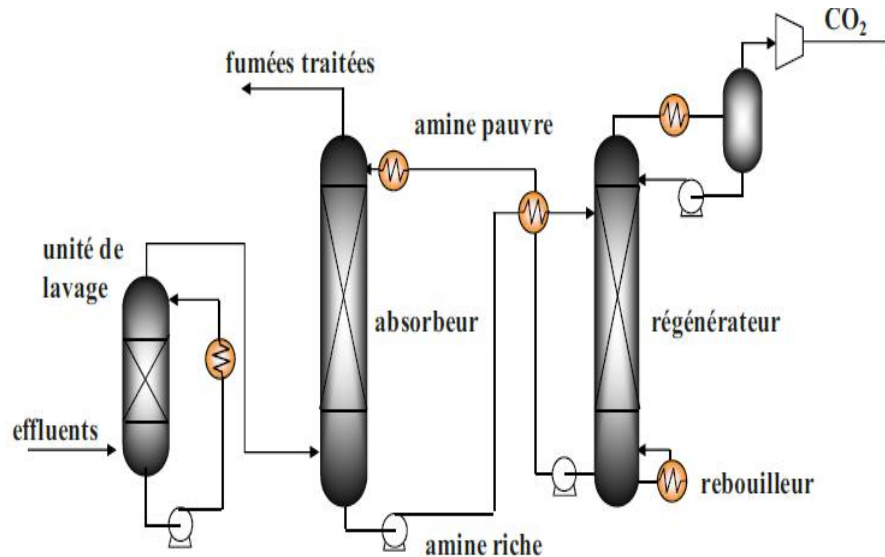


Figure I.7. Schéma simplifié de captage du CO₂ en postcombustion

Ces procédés d'absorption par voie chimique, mettant en contact un gaz chargé en CO₂ et un solvant liquide, font appel à deux étapes principales :

- Une étape d'absorption : au cours de laquelle la solution aqueuse d'amine et le gaz « riche » en CO₂ sont alimentés à contre-courant au niveau de la première tour. Le gaz traité récupéré en tête de colonne, et l'amine chargée est conduite du fond de l'absorbeur vers la colonne de régénération où elle est séparée du CO₂ par un apport de chaleur
- Une étape de régénération de solvant : durant laquelle le CO₂ capté est extrait du solvant dans une colonne de régénération (ou stripper) par modification de la pression et de la température de la solution (haute température ~ 120°C) (Cousins et *al.*, 2011). Le solvant régénéré est ensuite renvoyé dans la colonne d'absorption.

La réaction du CO₂ avec les solvants chimiques est basée sur une réaction réversible. La régénération du solvant est réalisée par un apport de chaleur pour séparer le CO₂ de cette solution absorbante formant ainsi un processus cyclique d'absorption-désorption (Coulier 2011). Ces composés possèdent une fonction amine qui leur confère un caractère basique leur permettant de réagir avec le CO₂, qui lui est acide. Ce type de solvant est très largement utilisé dans l'industrie notamment pour la décarbonatation du gaz naturel, le traitement des gaz de synthèse etc.

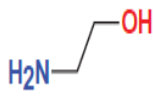
Parmi les amines, les amines primaires (MEA avec une concentration de 30% en masse en général) sont les plus utilisées pour les procédés de captage de CO₂ mis sur le marché de par leur grande réactivité avec le CO₂, qualité requise pour traiter des fumées à faible pression partielle de CO₂.

Certaines amines primaires, comme la MEA, sont en outre caractérisées par une relativement bonne capacité d'absorption qui se traduit pour une fraction molaire importante de soluté (CO₂ absorbé) pour une pression partielle de celui-ci et une température constantes. Cette propriété thermodynamique est directement liée au débit de solvant requis pour traiter un débit donné de fumée. Une capacité élevée de ce solvant est synonyme d'un débit de solvant réduit.

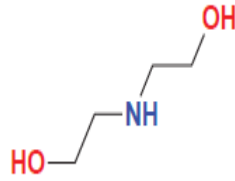
Par ailleurs ces amines sont très réactives ce qui se traduit par une hauteur de colonne d'absorption réduite. Du point de vue économique, le prix relativement bas des amines primaires (environ 1500 euros/tonne) les rend également attractives.

La MEA, à 30% en masse, est considérée comme le solvant de référence pour ses propriétés thermodynamiques et cinétiques avantageuses pour l'absorption de CO₂ mais aussi car le design du procédé s'y rapportant est bien maîtrisé (Abu-Zahra *et al.*, 2007). Elle a également fait l'objet d'études de démonstration sur pilote industriel (Knudsen *et al.*, 2009).

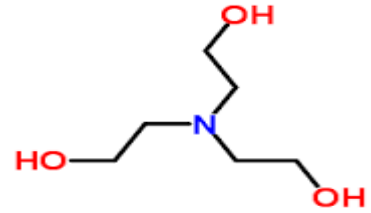
Les amines primaires présentent, cependant, des inconvénients notamment vis-à-vis de leur coût énergétique de régénération. De par leur forte réactivité, une importante énergie de régénération est requise (la réaction de désorption de CO₂ de la MEA est endothermique et se fait à des températures relativement élevées, proche de 120°C) ce qui présente un inconvénient majeur pour l'économie du procédé. En effet, une énergie de régénération de solvant élevée est synonyme d'une consommation énergétique importante au niveau du rebouilleur de la colonne de régénération (ou stripper sur la Figure I.7). Les amines primaires présentent un deuxième inconvénient étant donné qu'elles réagissent également avec les impuretés présentes dans les fumées tel que les NO_x, SO_x et le O₂ ce qui accélère leur dégradation chimique. Elles sont en outre corrosives, et sensibles à la dégradation thermique comparées aux autres types d'amines. En effet, dans les procédés existants de lavage aux amines, différents types d'amines peuvent être utilisés. On distingue les amines primaires des amines secondaires et tertiaires par le degré de substitution de l'atome d'azote dans la chaîne carbonée tel que montre la Figure I.8.



Monoéthanolamine (MEA)
(amine primaire)



Diéthanolamine (DEA)
(amine secondaire)



Triéthanolamine (TEA)
(amine tertiaire)

Figure I.8. Formules chimiques des différentes amines utilisées dans les procédés d'absorption par voie chimique, Lecomte et *al.* (2010)

Les amines secondaires et tertiaires sont peu sensibles à la dégradation comparées aux amines primaires et nécessitent moins d'énergie de régénération. Si elles sont largement utilisées dans des opérations de traitement de gaz acides, leur faible réactivité les rend moins favorables aux opérations de captage de CO₂ présent en faibles concentrations dans les fumées de combustion.

I.4. Principales amines utilisées dans le captage du CO₂

Pour le captage du CO₂, les amines les plus utilisées sont :

1.4.1. Les amines primaires telles que la monoéthanolamine (MEA), et la diglycolamine (DGA)

Ce sont des amines très réactives avec les gaz acides et qui permettent des séparations de grande pureté. Cependant leur capacité d'absorption du CO₂ est relativement faible : l'absorption d'une mole de CO₂ nécessite deux moles d'amine car le carbamate formé par la réaction entre le CO₂ et l'amine est très stable. Un solvant à base de MEA est aussi très corrosif, notamment lorsque la concentration en amine est supérieure à 20 % en masse et que le taux de charge en gaz acides est élevé. Le taux de charge représente le rapport entre la quantité de gaz acides dissous dans le solvant et le nombre de mole d'amine. Il existe cependant des inhibiteurs de corrosion permettant l'utilisation d'une solution aqueuse

contenant 30 % en masse de MEA. La DGA a des performances similaires à la MEA mais avec une pression de vapeur plus faible entraînant une diminution des pertes de solvant par évaporation.

1.4.2. Les amines secondaires telles la diéthanolamine (DEA) et la diisopropanolamine (DIPA)

Elles sont moins réactives que les amines primaires et ne sont donc à utiliser que pour des objectifs moins exigeants en termes de pureté. La dégradation avec le COS et le CS₂ est aussi moindre que pour les amines primaires. La tension de vapeur de la DEA est assez faible, limitant les pertes par évaporation. Par contre, il existe plusieurs réactions irréversibles avec le CO₂, formant des produits de dégradation corrosifs.

1.4.3. Les amines tertiaires telles que la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) et la Triéthanolamine (TEA)

Ces amines sont encore moins réactives que les amines secondaires mais leur capacité d'absorption est plus grande. Pour une solution aqueuse de MDEA, il faut une mole d'amine pour absorber une mole de CO₂. La MDEA n'agit pas directement avec le CO₂ mais comme un catalyseur pour l'hydratation du CO₂. La solution aqueuse peut contenir 60 % en masse de MDEA sans que les pertes par évaporation soient trop importantes. De plus elle est très résistante aux dégradations thermiques et chimiques. Puisque la vitesse de réaction des amines tertiaires avec le CO₂ est très lente, ces amines sont parfois activées avec des amines primaires ou secondaires afin d'augmenter leur réactivité vis-à-vis du CO₂. (Amann, 2007).

Plusieurs critères peuvent être utilisés pour identifier des solvants prometteurs en fonction de considérations énergétiques, économiques et environnementales. Pour des études énergétiques et économiques, les quatre critères suivants peuvent être retenus pour le choix de solvants : La cinétique réactionnelle, l'enthalpie d'absorption, la capacité cyclique et la résistance à la dégradation.

- La cinétique de la réaction entre le CO₂ et l'amine impacte directement la hauteur d'absorbeur nécessaire pour atteindre l'efficacité de captage, soit le coût d'investissement de l'unité de captage.
- L'enthalpie d'absorption contribue à la demande en vapeur au niveau du bouilleur, avec la chaleur sensible et la chaleur de décapage (stripping).

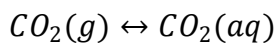
- La capacité cyclique (différence entre le taux de charge riche et le taux de charge pauvre) détermine le débit de solvant nécessaire, impactant la puissance au rebouilleur via la chaleur sensible, le travail de pompage et les coûts opératoires (inventaire de solvant, appoint nécessaire).
- La résistance à la dégradation thermique et oxydante détermine la perte de solvant qui doit être compensée par un appoint, impactant les coûts opératoires ainsi que les émissions de produits de dégradation dans l'environnement. L'usage de solvants thermiquement résistants permet également de travailler à des pressions plus élevée. (Neveux, 2013).

I.5. Réactivité des amines

Selon que l'amine est primaire, secondaire ou tertiaire, sa réaction avec le CO₂ est différente.

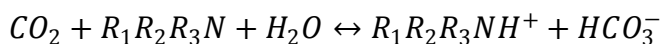
I.5.1. Amines tertiaires ne formant pas de carbamate

Pour que la réaction de captage du CO₂ se produise, le CO₂ se dissout dans la solution aqueuse d'amine suivant :

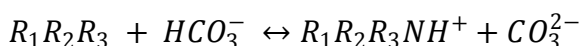


Lors de la solubilisation du CO₂ dans une solution aqueuse d'amine ne formant pas de carbamates, une réaction acido-basique s'effectue entre ces deux espèces.

Le CO₂ réagit avec l'amine selon la réaction :



Les ions bicarbonates formés, possédant encore un proton acide, peuvent réagir avec d'autres molécules d'amine libre pour former des carbonates d'ammonium

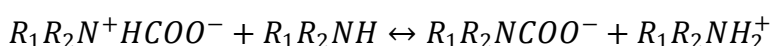


Ainsi, après captage par une solution d'amine tertiaire, le CO₂ existe en solution sous plusieurs formes : l'hydrogénocarbonate, le carbonate et le CO₂ moléculaire dissous.

La réactivité des amines dépend de leur caractère basique qui peut être représenté par une constante d'acidité. Cette constante d'acidité dépend de la structure moléculaire et de la température.

1.5.2. Amines primaires et secondaires formant des carbamates

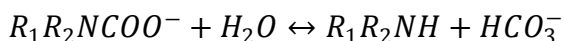
Dans le cas d'une amine primaire et secondaire, le CO₂ réagit avec l'amine pour former un zwitterion, qui perd un proton. Ce dernier va réagir avec une seconde molécule d'amine pour former le sel d'amine et l'espèce carbamate.



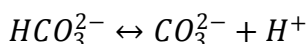
D'où sa réaction bilan:



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



Les ions HCO₃⁻ peuvent se dissocier en milieux aqueux pour former les ions CO₃²⁻



En plus de ces réactions, les amines I et II étant basiques, peuvent capter le CO₂ par réaction acide/base. Le CO₂ existe alors en solution sous plusieurs formes carbamates (R₁R₂NCOO⁻), bicarbonates (HCO₃⁻) et CO₂ moléculaire dissous. Les carbamates formés sont caractérisés par une constante de stabilité K_c qui dépend de plusieurs facteurs comme les effets électroniques ou l'encombrement stérique.

La formation du carbamate est une étape cinétiquement rapide. La vitesse d'absorption de CO₂ par les amines primaires et secondaires est donc plus rapide que dans le cas de l'absorption par des amines tertiaires où il n'y a pas de formation du carbamate.

1.5.3. Encombrement stérique

Les amines à encombrement stérique sont des amines primaires dans lesquelles le groupe amine est lié à un carbone tertiaire ou des amines secondaires dans lesquelles le groupe amine est lié à un carbone secondaire ou tertiaire.

La réaction du CO₂ avec ces amines forme un carbamate instable à cause de la configuration géométrique de la molécule. Ainsi, elles permettent d'atteindre des taux de charge proches de 1 (nombre de mole de CO₂/nombre de mole d'amine) pour des pressions partielles de CO₂ relativement faibles, contrairement à ce que l'on observe avec les amines primaires ou secondaires où la stabilité du carbamate impose des pressions partielles de CO₂ élevées pour qu'il se décompose en HCO₃⁻. L'amine à encombrement stérique la plus connue est la 2-amino-2-méthyl-1-propanol AMP (Sartori et *al.*, 1983).

1.5.4. Mélanges d'amines

La recherche concernant le développement de nouveaux solvants présentant une cinétique réactionnelle élevée et possédant également une grande enthalpie d'absorption qui pénalise la régénération fait l'objet des travaux de plusieurs équipes (Knudsen et *al.*, 2011 ; Clossmann et *al.*, 2009).

Les mélanges d'amines sont une alternative à l'utilisation de la MEA seule. Ainsi l'ajout d'une amine primaire ou secondaire à une amine tertiaire permet d'accélérer la vitesse d'absorption du CO₂ tout en limitant la consommation énergétique lors de la régénération du solvant. (Mandel et *al.*, 2001) .

D'autres études ont porté sur l'utilisation de mélanges d'amines primaires, secondaires et tertiaires. Lee et *al.* (2008) ont utilisé une unité d'absorption pour capter 2 t.j⁻¹ de CO₂ à l'aide de la MEA et de mélanges d'amines. Ils ont montré que la MEA était la plus efficace pour le captage de CO₂: le taux de récupération est de 98% alors qu'il évolue de 84% à 93.5% avec les mélanges d'amines.

1.5.5. Multiamines (Polyamines)

La présence de fonctions azotées supplémentaires dans une molécule permet d'augmenter la capacité d'absorption du CO₂. Le captage du CO₂ par les multiamines a fait l'objet de travaux de quelques équipes de recherche. Dallos et *al.* (Dallos et *al.*, 2001) ont montré que la bis-(3-diméthylaminopropyl) amine (triamine) a une capacité maximale d'absorption du CO₂ de 2.9 moles de CO₂ par mole d'amine. M'amun et *al.* (M'amun et *al.*, 2007) ont montré que la diamine 2-(2-aminoéthyl-amino) éthanol (AEEA) était très réactive avec le CO₂ et que sa capacité d'absorption est supérieure à celle de la MEA. Chowdhury et *al.* (Chowdhury et *al.*, 2009) ont étudié quelques diamines tertiaires. Ils ont montré que les alkyl-diamines étudiées ont permis d'obtenir des capacités 2 fois plus grande que la MDEA.

I.6. Relation Structure-Propriétés des amines

L'objectif de l'étude de Chowdhury et *al.* (Chowdhury et *al.*, 2009) fut l'obtention des chaleurs de réaction plus faibles et des taux d'absorption plus élevées. A cet effet, l'absorption du CO₂ par 25 amines tertiaires de structures différentes a été mesurée et leurs performances ont été comparées avec la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA).

Les résultats de cette recherche ont révélé que la structure des alkyl-diamines influe sur la vitesse d'absorption initiale, la chaleur de réaction et la capacité d'absorption du CO₂. (Capacité deux fois plus grande que pour la MDEA).

Dans une deuxième étude, la même équipe de recherche (Chowdhury et *al.*, 2011), a comparé, avec la méthode de screening de solvants, la capacité d'absorption du CO₂ de sept alcanolamines à encombrement stérique (5 monoamines secondaires et 2 monoamines tertiaires) avec la capacité des quatre solutions : MEA, AMP, DEA et MDEA. Les résultats obtenus ont montré que deux amines tertiaires (1-méthyl-2-piperidineéthanol et 2-(isopropyl)diéthanolamine) et deux amines secondaires (2-(isopropyl)aminoéthanol et 2-(isobuthylamino)éthanol) ont une forte capacité et une faible énergie de régénération que l'AMP ou le MDEA.

Les travaux de Singh et *al.* (Singh et *al.*, 2007) rapportent l'étude de l'effet de la longueur des chaînes des alkyl amines et des diamines sur le taux d'absorption.

Pour les alkylamines jusqu'à 5 carbones (éthylamine-N-pentylamine), la concentration est de 2.5 mol/l à l'exception de l'hexylamine, qui présente une concentration de 0.1 mol/l en raison de la faible solubilité dans l'eau.

Les résultats ont montré que la longueur de la chaîne des alkylamines n'influe pas sur le taux d'absorption à l'exception de l'hexylamine (chaîne à 6 carbones) pour laquelle le taux d'absorption est très rapide et la capacité d'absorption du CO₂ atteint jusqu'à 1.52 mol de CO₂/mol d'amine. Il peut y avoir deux explications possibles de ce comportement :

- La stabilité de l'hexylamine carbamate est très faible,
- La formation de carbamate dans la solution est faible. Il en résulte une plus grande quantité d'amine libre dans la solution disponible pour réagir avec le CO₂.

Pour les alkyldiamines, les études ont porté sur l'influence de la longueur de chaîne (de un à sept carbones). A titre d'indication, la concentration des diamines jusqu'à six chaînes

de carbone (hexaméthylènediamine) a été maintenue à 2.5 mol/l et en raison de la faible solubilité dans l'eau, la concentration est de 1.5 M pour le 1,7-diaminoheptane.

Les résultats ont montré que l'augmentation de la longueur de la chaîne des diamines entraîne une augmentation du taux d'absorption qui varie de 1,08 à 1,48 mol CO₂/mole diamine pour l'hexaméthylènediamine. Ceci est probablement dû à la formation d'une liaison hydrogène qui rend sa capacité d'absorption comparable avec les amines cycliques comme la pipérazine.

Le 1,7-diaminoheptane a une capacité d'absorption plus faible de 1,34 mol CO₂/mol d'amine. Ce résultat est dû à une solubilité limitée dans l'eau. Cette étude a montré que les diamines possèdent une capacité d'absorption plus élevée que la MEA pour une même concentration

Dans une autre étude Singh et *al.* (Singh et *al.*, 2009) ont étudié l'influence du nombre de fonctions amine sur une même molécule. Les résultats obtenus montrent que les capacités d'absorption du CO₂ sont toujours plus importantes que celle des solutions de MEA. Avec l'augmentation du nombre de fonctions amine, on observe aussi une augmentation de la capacité d'absorption. En effet, cette dernière augmente 1.08 mole de CO₂/mol d'amine pour l'éthylènediamine à 3.03 mole de CO₂/mol d'amine pour la tétraéthylènepentamine.

I.7. Conclusion

Les études disponibles dans la littérature montrent que les multiamines présentent un intérêt particulier pour le captage du CO₂. Pour mettre au point de nouveaux procédés de captage, il est primordial de développer des modèles théoriques représentant les systèmes CO₂/amine/eau et amine/eau. Afin de les développer, il est particulièrement nécessaire d'avoir des informations sur les équilibres chimiques et physiques qui interviennent dans le processus de captage, ainsi que sur les grandeurs thermodynamiques de mélange associées. Un important défi en thermodynamique appliquée est l'acquisition de données expérimentales relatives aux équilibres entre phases ainsi que la modélisation thermodynamique des systèmes binaires du type amine/eau.

Dans le cadre du présent travail, nous nous sommes donc intéressés à l'étude des équilibres liquide-vapeur des mélanges {polyamines-eau}.

Références bibliographiques

Abu-Zahra, M.; Schneiders, L.H.J.; Niederer, J.P.M.; Feron, P.H.M.; Versteeg, G.F. CO₂ capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine, *International Journal Greenhouse Gas Control*, **2007**, 1, 37-46.

Amann, J.M. Etude de Procédés de Captage du CO₂ dans les Centrales Thermiques, Thèse de Doctorat, Ecole de Mine de Paris **2007**.

Burdyny, T.; Struchtrup, H. Hybrid membrane/cryogenic separation of oxygen from air for use the oxy-fuel process, *Energy*, **2010**, 35, 1884-1897.

Chowdhury, F.A.; Okabe, H.; Shimizu, S.; Onoda, M.; Fuikoda, Y.; Development of novel tertiary amine absorbents for CO₂ capture; *Energy Procedia*, **2009**, 1, 1241-1248.

Chowdhury, F.A. et al. Synthesis and selection of hindered new amine absorbents for CO₂ capture, *Energy Procedia*, **2011**, 4, 201-208.

Clossmann, F.; Nguyen, T.; Rochelle, G.T. MDEA /Piperazine as a solvent for CO₂ capture. *Energy Procedia*, **2009**, 1, 1351-1357.

Coulier, Y. Etude Thermodynamique de Solutions Aqueuses d'Amines Démixantes pour le Captage de Dioxyde de Carbone, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal **2011**.

Cousins, A.; Wardhaugh, L.T.; Feron, P.H.M. A survey of process flow sheet modifications for energy efficient CO₂ capture from flue gases using chemical absorption, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2011**, 5, 605-619.

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

IEA Statistics CO₂ Emission from fuel combustion highlights; **2015** edition.

Kather, A.; Scheffknecht, G. The oxycoal process with cryogenic oxygen supply, *Naturwissenschaften*, **2009**, 96, 993-1010.

Knudsen J.; Jensen, J.N.; Vilhelmsen, P.J.; Biede, O. Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: testing of different amine solvents, *Energy Procedia*, **2009**, 1, 783-790.

Knudsen, J.N.; Andersen, J.; Jensen, J.N.; Biede, O. Results from test campaigns at the 1 t/h CO₂ PCC pilot plant in esbjerg under the EU FP7 CESAR project. in ieaghg - 1st post combustion capture conference, Abu Dhabi, **2011**.

Lecomte, F. P.B.E.L., Le captage du CO₂, Des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre, IFP Publications, **2010**.

Lee, S.; Maken ,S.;Park, J.W.; Song, H.J.; Park, J.J.; Shim, J.G.; Kim, J.H.; Eum, J.H. A study on the carbon dioxide recovery from 2 ton-CO₂/day pilot plant at LNG based power plant; *Fuel*, **2008**, 87, 1734-1739.

Maddox, R.N.; Mains, G.J.; Rahman, M.A. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1987**, 26, 27-31.

Majchrowicz, M.E.; Brilman, D.W.F.; Groeneveld, M.J. Precipitation regime for selected amino acids salts for CO₂ capture from flue gases, *Energy Procedia*, **2009**, 1, 979-984.

Mandal, B.P.; Guha, M.; Biswas, A.K.; Bandyopadhyay, S.S, *Chemical Engineering Science* **2001**, 56, 6217-6224.

Ma'mun, S.; Svendsen, H.F.; Hoff, K.A.; Juliussen, O., Selection of new absorbents for carbon dioxide capture; *Energy Conversion and Management*, **2007**, 48, 251-258.

Neveux, T. Thibaut Modélisation et optimisation des procédés de captage de CO₂ par absorption chimique, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine. **2013**.

Pires, J.C.M.; Martins, F.G.; Alvim-Ferraz, M.C.M.; Simoes, M., Recent developments on carbon capture and storage: an overview, *Chemical Engineering Research and Design*, **2011**, 89,1446-1460

Rojey, A. Réussir la transition énergétique, Editions Technip **2008**.

Sartori, G.; Savage, DW. Sterically Hinderer Amines for CO₂ Removal from Gases. *Ind.Eng.Chem.Fundam*, **1983**, 22, 239-249.

Singh, P.; Niederer, J.P.M.; Versteeg., G., Structure and activity relationships for amine based CO₂ absorbents-I, *International of Greenhouse gas control*, **2007**, 1, 5-10.

Singh, P.; Niederer, J.P.M.; Versteeg, G.F, Structure and activity relationships for amine-based CO₂ absorbents-II, *Chemical Engineering Research and Design*, **2009**, 87, 2.,135-144.

Zhu, Y.; Legg, S.; Laird, C.D. Optimal design of cryogenic air separation columns under uncertainty, *Comput. Chem. Eng*, **2010**, 1002-1007.

Chapitre II :
Etude expérimentale des Equilibres
Liquide-Vapeur des solutions
aqueuses d'amines

Structure des produits étudiés.

1,3-pentanediamine

1,5-diamino-2-méthylpentane

3-aminopropylméthylamine

3-aminopropyldiméthylamine

N,N -diéthyl 1,3-propanediamine

N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine

N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-propanediamine

Diéthylènetriamine

Dipropylènetriamine

3,3'-diamino-N-méthylpropylamine

N,N,N',N'',N''-pentaméthyl-diéthylènetriamine

II.1. Introduction

La conception et l'optimisation des procédés industriels dépendent de la qualité des grandeurs mesurées relatives aux équilibres liquide-vapeur et l'utilisation des équations d'état ou modèles permettent la prédiction des propriétés thermodynamiques. Il existe différentes méthodes expérimentales permettant de décrire le comportement des phases. Le choix de la technique expérimentale dépend des conditions de température, de pression et de la composition de chacune des phases.

A ce jour, de nombreuses techniques de mesures d'équilibres entre phases ont été mises au point. Ces techniques sont décrites de manière très approfondie dans la littérature par, Hala et *al.* (Hala et *al.*, 1967) Malanowski et *al.* (Malanowski et *al.*, 1982), Abbott et *al.* (Abbott et *al.*, 1986) Raal et *al.* (Raal et *al.*, 1994).

II.1.1. Classement des différentes techniques pour la détermination des équilibres liquide-vapeur

Plusieurs méthodes pour la détermination expérimentale des équilibres liquide-vapeur ont été développées et modifiées pour différents systèmes.

Hala et *al.* (Hala et *al.*, 1967) ont proposé un classement des méthodes de mesure des équilibres liquide-vapeur dans les catégories suivantes

- Méthodes dynamiques
- Méthodes statiques
- Méthodes de distillation
- Méthodes d'écoulement
- Méthodes de point de rosée et de bulle

II.1.2. Techniques expérimentales de mesures des équilibres liquide-vapeur

Pour étudier les propriétés thermodynamiques des solutions, il est indispensable de connaître le potentiel chimique. Les mesures des équilibres liquide-vapeur des mélanges constituent un moyen d'y accéder. Parmi les techniques expérimentales pour la détermination des pressions de vapeur ; deux techniques expérimentales sont fréquemment utilisées pour l'étude des équilibres liquide vapeur : la méthode dynamique et la méthode statique.

La méthode dynamique est utilisée principalement dans le domaine des pressions modérées. Le liquide est placé dans une enceinte régulée en température, balayée par un gaz

inerte, qui se sature de la vapeur émise par le liquide. La tension de vapeur est obtenue après détermination de la concentration du gaz inerte. L'inconvénient réside dans la difficulté à atteindre un équilibre réel entre les deux phases pour un mélange de composés dont les volatilités sont très différentes. Cette méthode est plus fiable lorsque la volatilité relative du mélange n'est pas trop élevée.

La méthode statique, sans circulation de fluide, est appropriée quand un composé est moins volatil que l'autre, où les volatilités relatives deviennent fortes. Elle permet la détermination précise de la pression (P), de la température (T) et de la fraction molaire de la phase liquide (x) d'équilibre liquide-vapeur dans laquelle la phase liquide étudiée est soigneusement dégazée, placée dans une enceinte préalablement vidée d'air et maintenue à une température constante. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la pression de vapeur est mesurée à l'aide de capteur. L'avantage de cette méthode est sa précision puisque le système est à l'équilibre thermodynamique lorsque la mesure est effectuée. L'inconvénient est que la phase vapeur n'est pas mesurée mais calculée.

Nous avons opté pour la méthode statique en utilisant un appareil statique (isoténisque), développé au Laboratoire Multimatériaux et Interfaces-UMR 5615 (Université Claude Bernard - Lyon I).

La description détaillée de l'appareil statique et son mode de fonctionnement utilisé au cours de ce travail ont été effectués par (Negadi, 2001). Un bref aperçu est donné ci-dessous.

II.2. Dispositif expérimental

L'appareil statique utilisé (Figure II.1) permet de mesurer des tensions de vapeur des corps purs et des systèmes binaires à plusieurs températures comprises entre 273.15 K et 363.15 K dans toute la gamme de concentration ($0 \leq x_1 \leq 1$).

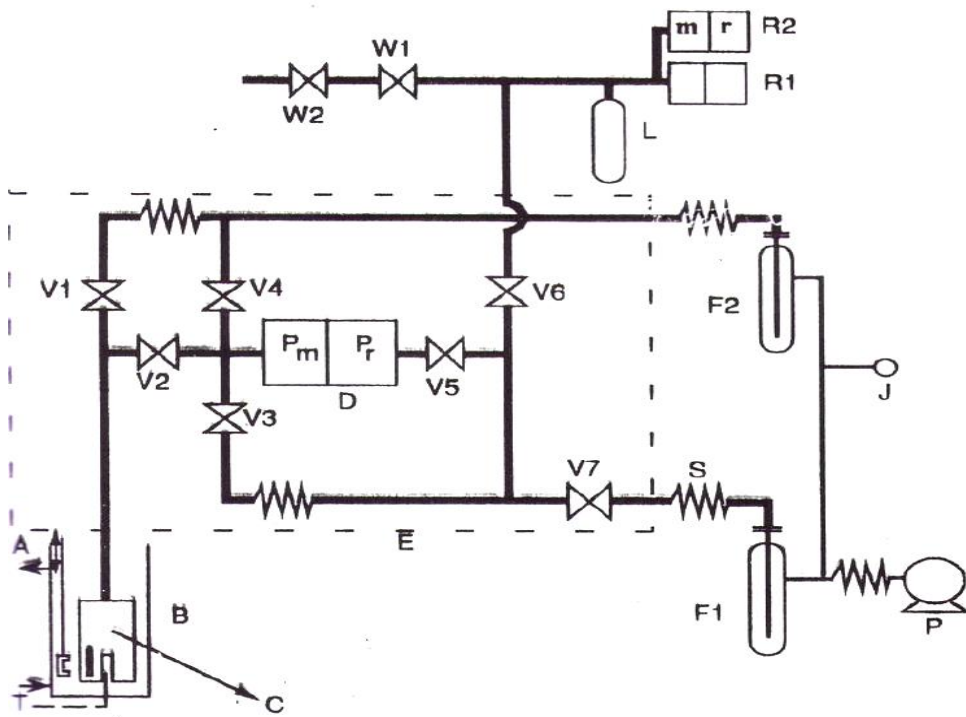


Figure II.1. Schéma du dispositif expérimental

Légende du dispositif

- A Agitateur
- B Bain JULABO CRY 40/F, thermorégulé à $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$. Température d'utilisation : $-30 < t^{\circ}\text{C} < 200$
- C Cellule de mesure
- D Capteur de différence de pression "Datametrics" type 531, électronique associé type 1173.
Température d'utilisation : $20 < t^{\circ}\text{C} < 450$.
Gamme de pression : $10^{-5} < P \text{ mmHg} < 11$.
Pm : partie mesure ; Pr : Partie référence.
- E Enceinte thermorégulé à $200^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.
- F1, 2 Pièges à azote liquide
- J Jauge de pression COMBITRON modèle CM 30.
- L Réserve de 250 cm^3 en inox.
- P Pompe primaire rotative à palettes (2 étages) EDWARDS modèle ES 35 (vide limite : 10^{-3} mmHg) couplée en série à une pompe à diffusion gazeuse (4 étages) EDWARDS modèle E02 (vide limite $< 10^{-6} \text{ mmHg}$).
- R₁ Capteur absolue de pression Rosemount, type 1151 AP4S22
Gamme de pression : $10 < P \text{ mmHg} < 300$
- R₂ Capteur de différence de pression Rosemount,
Type 1151 DP5 E22.
Gamme de pression : $300 < P \text{ mmHg} < 1400$
- S Soufflet de dilatation en acier inoxydable – diamètre $\frac{1}{2}$
- T Thermocouple cuivre – constantan
- V_{1,2,3,4,5,6,7} Vannes à diaphragme haut vide, haute température Hoke type 4618 N4M (passage droit) ou 4628 N4M (passage d'équerre).
- W₁ Vanne d'arrêt Hoke type 1751 G4Y
- W₂ Vanne à aiguille Hoke type 1315 G2Y

L'appareil est équipé d'un manomètre différentiel de MKS, modèle 616 A. La mesure de la pression consiste à appliquer la pression du côté mesure (P1) de la jauge (g), sachant que le côté référence (P2) est maintenu sous vide grâce à un système de pompe primaire à palettes couplé en série avec une pompe à diffusion. Ainsi, une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-4} Pa est obtenue ce qui nous permettra de la négliger (Sawaya et *al.*, 2006). Les températures sont mesurées à $\pm 0,001$ K, IPTS (dans l'échelle internationale IPTS 90) grâce à un thermocouple cuivre-constantan préalablement étalonné à l'aide d'un thermomètre de 25Ω à résistance de platine relié à un pont de Mueller permettant de mesurer les résistances avec haute précision Leeds & Northrup ($\pm 10^{-4} \Omega$).

La jauge de pression absolue permet la mesure de pression. Les deux capteurs de pression ont été étalonnés par rapport à des substances « étalon » et un manomètre en U à mercure. L'étalonnage est effectué à l'aide d'un cathétomètre Bouty (référence 70298 France) à 0.001mm.

L'étalonnage de l'appareil et les conditions optimales de mesure ont été comparés avec les tensions de vapeur du naphthalène qui sont connues avec précision avant d'effectuer les mesures sur nos systèmes

Les incertitudes relatives estimées pour les mesures sont indiqués ci-dessous :

Grandeur	Incrtitude	Domaine
Température	$U(T) = \pm 0.02$ K	$243.6 \leq T$ (K) ≤ 647.3
	$U(P) = 0.03$ P	$P < 600$ Pa
Pression	$U(P) = 0.1$ P	$600 < P < 1300$ Pa
	$U(P) = 0.003$ P	$P > 1300$ Pa

Les mélanges ont été préparés par pesée et soigneusement dégazés par distillation.

La composition du liquide après mesure des équilibres liquide-vapeur a été déterminée par chromatographie. L'incertitude de la fraction molaire déterminée est estimée à $U(x) = 0.0005$.

II.3. Les produits utilisés

Les composés utilisés sont des produits commerciaux provenant de Sigma-Aldrich. La pureté, le numéro de CAS#, ainsi que la nomenclature selon l'IUPAC, sont indiqués dans le Tableau II.1.

Tableau II.1. Tableau récapitulatif des produits utilisés, leurs puretés, CAS, nomenclature selon l'IUPAC et provenance.

Produits	Pureté	CAS #	Nomenclature selon l'IUPAC
1,3-pentanediamine (PDA)	> 98%	589-37-7	pentane-1,3-diamine
1,5-diamino-2-méthylpentane (DMP)	> 99%	15520-10-2	2-méthylpentane-1,5-diamine
3-aminopropylméthylamine (MAPA)	> 98%	6291-84-5	N-méthylpropane-1,3-diamine
3-aminopropyldiméthylamine (DMAPA)	> 99%	109-55-7	N,N-diméthylpropane-1,3-diamine
N,N -diéthyl 1,3-propanediamine (DEAPA)	≥ 99 %	104-78-9	N,N-diéthylpropane-1,3-diamine
N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA)	> 99%	110-18-9	N,N,N,N-tétraméthyléthane-1,2-diamine
N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-propane diamine (TMPDA)	> 98%	110-95-2	N,N,N,N-tétraméthylpropane-1,3-diamine
Diéthylènetriamine (DETA)	> 99%	111-40-0	N-(2-aminoéthyl)éthane-1,2-diamine
Dipropylènetriamine (DPTA)	> 98%	56-18-8	N-(3-aminopropyl)propane-1,3-diamine
3,3'-diamino-N-méthylpropylamine (DNM)	> 96%	105-83-9	N-(3-aminopropyl)-N-méthylpropane-1,3-diamine
N,N,N',N'',N''-pentaméthyl-diéthylène triamine (PMDETA)	> 98%	3030-47-5	N-(2-(diméthylamino)éthyl)-N,N,N-triméthyléthane-1,2-diamine

II.4. Exploitation des résultats

II.4.1. Représentation des pressions expérimentales par l'équation d'Antoine

Les pressions expérimentales des corps purs et des mélanges binaires ont été lissées par l'équation d'Antoine (Antoine, 1888).

$$\log_{10} P/Pa = A - \frac{B}{(C + T/K)} \quad (\text{II.1})$$

Les paramètres A, B et C sont obtenus par moindres carrés classiques sans pondération en minimisant la quantité. L'écart moyen de lissage obtenu est défini selon :

$$\left| \frac{\Delta P}{P} \right|_{\text{moyen}} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right| \quad (\text{II.2})$$

n étant le nombre de mesures.

Le Tableau II.2 rapporte les valeurs des paramètres A, B, C ainsi que l'écart-type correspondant pour les composés purs étudiés.

L'équation d'Antoine permet l'interpolation des pressions nécessaires aux températures demandées. Pour chaque système et pour chaque composition, les pressions ainsi obtenues peuvent être considérées comme des pressions expérimentales "élaborées", assorties d'une excellente précision.

Par ailleurs, les pressions de vapeur saturante de corps purs ont été ajustées par la relation de Clapeyron :

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

$$\text{Avec } A = -\frac{\Delta_{\text{vap}} S}{R} \quad \text{Et} \quad B = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT} \quad (\text{II.4})$$

Les enthalpies de vaporisation à T_m (température expérimentale moyenne) déduites de l'équation de Clapeyron ainsi que les enthalpies de vaporisation à 298.15 K sont indiquées dans le Tableau II.3.

La représentation graphique des lissages des amines étudiées par la relation de Clapeyron est illustrée sur la Figure II.2.

Tableau II.2. Paramètres avec écart-type et écart moyen de lissage sur les pressions des corps purs par l'équation d'Antoine.

Composé (domaine de température)	A	B	C	$\delta P/P$ (%)
Eau (-0.03°C à 90.16 °C)	10.38354 (0.083)	1832.26 (47.09)	-32.4935 (3.63)	0.50
PDA (-0.18°C à 178.52°C)	9.21841 (0.022)	1496.00 (11.80)	-81.2635 (1.03)	0.58
DMP (10.12 °C à 178.82 °C)	9.35388 (0.026)	1659.37 (14.41)	-83.1985 (1.16)	0.60
MAPA (-0.15 °C à 159.25 °C)	9.13236 (0.017)	1360.84 (8.88)	-83.6947 (0.83)	0.40
DMAPA (-0.11 °C à 90.29 °C)	9.32034 (0.026)	1484.82 (13.23)	-62.7075 (1.11)	0.15
DEAPA (-9.99 °C à 90.10 °C)	9.62477(0.034)	1754.70 (17.11)	-56.4255 (1.22)	0.29
TMEDA (-0.05 °C à 90.18 °C)	8.82890 (0.102)	1221.06 (48.67)	-74.1551 (4.70)	0.54
TMPDA (-0.05 °C à 90.15 °C)	8.37281 (0.225)	1132.18 (100.45)	-89.0375 (9.79)	1.55
DETA (9.91 °C à 169.02 °C)	9.82018 (0.047)	1952.18 (26.18)	-70.6619 (1.83)	0.90
DPTA (19.94°C à 168.90 °C)	11.01533 (0.106)	2911.17 (72.92)	-18.3856 (4.24)	1.28
DNM (20.07 °C à 178.75 °C)	10.24598 (0.036)	2344.20 (22.60)	-50.7365 (1.47)	0.57
PMDETA (19.83°C-89.90°C)	9.86618 (0.042)	2030.16 (23.10)	-51.9154 (1.55)	0.19

II.4.2. Détermination de l'enthalpie de vaporisation à 298.15 K. Comparaison avec la littérature

Nos mesures expérimentales nous permettent d'accéder à l'enthalpie de vaporisation $\Delta_{vap}H(T_m)$ à une température moyenne T_m . Or, dans la littérature ces deux enthalpies sont souvent disponibles à 298.15 K. Afin de comparer nos mesures avec la littérature, il est donc nécessaire d'ajuster les enthalpies de vaporisation à la température de 298.15 K.

Dans ce but, nous avons utilisé la relation de Kirschhoff, reprise par Chickos et *al.* (Chickos *et al.*, 2002), en supposant que la capacité calorifique relative à chacune des phases est constante dans le domaine de température exploré:

$$\Delta_{vap}H_m(298.15\text{ K})J.mol^{-1} = \Delta_{vap}H_m(T_m) + [10.58 + 0.26C_{pl}(298.15\text{ K})](T_m - 298.15) \quad (\text{II.5})$$

Avec :

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

C_{pl} : la capacité calorifique du liquide. La détermination de C_{pl} est obtenue par une méthode de contribution de groupe (Chickos et *al.*, 2003).

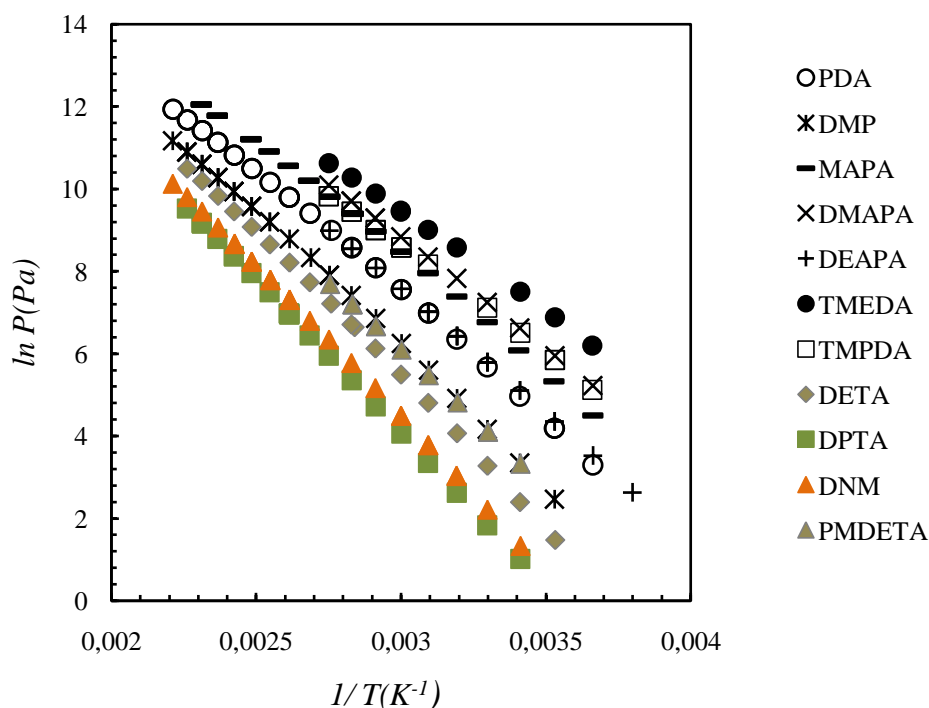


Figure II.2. Représentation de Clapeyron des amines

Tableau II.3. Estimation de l'enthalpie de vaporisation des amines pures à 298.15K ($\Delta_{\text{vap}}H_m$

$$(298.15)), \Delta_{\Delta_{\text{vap}}H} = \Delta_{\text{vap}}H_m^{\text{lit}}(298.15\text{ K}) - \Delta_{\text{vap}}H_m^{\text{cal}}(298.15\text{ K})$$

Amines	Température /K	Tm/ K	$\Delta_{\text{vap}}H_m$ (T _m) kJ.mol ⁻¹	$\Delta_{\text{vap}}H_m$ (298.15) kJ.mol ⁻¹	$\Delta_{\Delta_{\text{vap}}H}$ kJ.mol ⁻¹	Référence
PDA	272.97-451.67	376.9	48.8	54.9	-	Ce travail
DMP	283.27-451.97	386.6	54.3	60.9	-	Ce travail
MAPA	273.00 - 432.40	349.5	46.4	50.0	-	Ce travail
	276.20 – 303.20	-	53.7	53.1± 0.4	3.1	(Verevkin et al., 2012)
	326.80 -412.50	-	44.2	48.7 ± 0.3	-1.3	(Kim et al., 2008)
DMAPA	273.04 -363.44	320.2	44.5	46.1	-	Ce travail
	272.90 - 299.70	-	46.9	46.0 ± 0.2	-0.12	(Verevkin et al., 2012)
	304.10 – 365.40	-	44.3	46.7±0.4	0.58	(Vasil'eva et al.,1977)
	303.00 -366.00	-	-	46.5	0.38	(Wadso et al.,1969)
	303.00 - 408.00	-	-	45.6	-0.52	(Wadso et al.,1969)
	285.00 -310.00	-	44.1	44.0±0.2	-2.12	(Lebedeva et al., 1984)
	298.15	-	-	42.2 ±0.1	-3.92	(Papina et al., 1992)
DEAPA	263.16 - 363.25	310.9	50.6	51.7	-	Ce travail
	277.20 - 305.10		53.0	52.4 ± 0.5	1.3	(Verevkin et al., 2012)
	273.20 - 363.20		49.0	51.3 ± 0.6	-0.4	(Khimeche et al.,2010)
	329.00 -443.00		-	53.2	1.5	(Wadso et al.,1969)
	303.20 - 343.20		49.0	51.0 ± 0.3	-0.7	(Khimeche et al.,2008)
TMEDA	273.10-363.33	321.2	40.3	42.0	-	Ce travail
TMPDA	273.10-363.30	325.2	42.6	44.8		Ce travail
	273.50-323.10	-	-	45.3±0.2	0.5	(Verevkin et al., 2012)
DETA	283.07-442.17	362.8	59.0	64.4	-	Ce travail
	-	-	-	63.44	0.96	(Steele et al.,1997)
DPTA	293.09-442.05	379.7	62.0	70.2	-	Ce travail
DNM	293.22-451.9	382.6	61.0	69.5	-	Ce travail
PMDETA	292.98-362.95	331.4	55.1	58.6	-	Ce travail

II.4.3. Exploitation des résultats expérimentaux par la méthode de Barker

La description complète d'un équilibre liquide-vapeur pour un système avec plusieurs constituants nécessite la connaissance de la température, de la pression totale et des fractions molaires de chacune des phases en équilibre. La méthode statique utilisée dans ce travail ne permet pas de mesurer la composition de la phase vapeur. Pour cela l'équation de Gibbs-Duhem par ajustement des données isothermes a été utilisée pour le calcul de la composition de la phase vapeur y en adoptant la méthode itérative de Barker (1953), dont nous rappelons les relations de base.

Pour un mélange donné, l'égalité des fugacités de chacun de ses composants dans la phase vapeur f_i^v et dans la phase liquide f_i^l est la condition d'équilibre thermodynamique :

$$f_i^v = f_i^l \quad (\text{II. 6})$$

ce qui se traduit par la relation :

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i f_i^0 \exp \left[\int_{P_i}^P \frac{V_i}{RT} dP \right] \quad (\text{II.7})$$

Avec:

P : pression totale d'équilibre

P_i : pression de vapeur du constituant i pur.

y_i : fraction molaire dans la phase vapeur

Φ_i : coefficient de fugacité de la phase vapeur pour le constituant i

x_i : fraction molaire dans la phase liquide

γ_i : coefficient d'activité de i dans la phase liquide

f_i^0 : fugacité du composé i pur sous sa tension de vapeur P_i

V_i : volume molaire du constituant i à l'état liquide

La pression totale d'un système binaire est donnée, à la température de l'isotherme considérée, par :

$$P = \gamma_1 x_1 P_1 + \gamma_2 x_2 P_2 \quad (\text{II. 8})$$

P : pression totale d'équilibre

x_i : fraction molaire du constituant i dans la phase liquide

γ_i : coefficient d'activité du constituant i dans la phase liquide

p_i : "tension de vapeur " corrigée du constituant i

$$P_1 = P_1 \exp \left[\frac{(V_1^L - B_{11})(P - P_1) - P \delta_{12} y_2^2}{RT} \right] \quad (\text{II. 9})$$

$$P_2 = P_2 \exp \left[\frac{(V_2^L - B_{22})(P - P_2) - P \delta_{12} y_1^2}{RT} \right] \quad (\text{II. 10})$$

Avec

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} = 2B_{12}^E \quad (\text{II. 11})$$

Où:

P_i : tension de vapeur du constituant i.

B_{ii} : second coefficient du viriel du constituant i.

B_{12} : coefficient du viriel croisé

B_{12}^E : coefficient du viriel croisé d'excès

Nous avons choisi de représenter l'enthalpie libre d'excès molaire G^E par un polynôme de Redlich-Kister:

$$G^E = x_1(1-x_1) \sum_{j=1}^m RTG_j (2x_1 - 1)^{j-1} \quad (\text{II. 12})$$

Avec

$$G^E = x_1 \bar{G}^E + x_2 \bar{G}^E \quad (\text{II.13})$$

et

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i = \frac{\delta |(n_1 - n_2) G^E|}{\delta n_i} \quad (\text{II.14})$$

La dérivation indiquée ci-dessus conduit aux expressions :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \sum_{j=1}^m \{G_j (x_1 - x_2)^{j-2} [(2j-1)_{x_1-x_2}]\} \quad (\text{II.15})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \sum_{j=1}^m \{G_j (x_1 - x_2)^{j-2} [(x_1 - (2j-1)_{x_2})]\} \quad (\text{II.16})$$

Les coefficients d'activité γ_i satisfont à l'équation de Gibbs-Duhem (écrite de façon isotherme et en négligeant le volume d'excès) :

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (T, P = \text{constantes}) \quad (\text{II.17})$$

car c'est une propriété implicite du polynôme de Redlich-Kister.

A partir des résultats expérimentaux (x, P), les valeurs optimales des coefficients G_j pour chaque isotherme sont déterminées par moindres carrés en minimisant la quantité :

$$\sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right|^2 \quad (\text{II.18})$$

Il en résulte les valeurs optimales des coefficients d'activité au moyen des relations (II.12) et (II.13). A chaque itération, la fraction molaire dans la phase gazeuse de chaque constituant y_i est calculée ainsi :

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i}{P} P_i \quad (\text{II.19})$$

Pour tous les systèmes étudiés, des polynômes avec $m=3$ ou $m=4$ se sont révélés satisfaisants.

L'exploitation par la méthode de Barker des résultats expérimentaux nécessite les volumes molaires V_i et les coefficients du viriel B_{ij} . Les premiers ont été calculés en utilisant la méthode de Rackett. Les coefficients du viriel ont été estimés par la corrélation de Tsonopoulos (1974, 1975).

La dernière étape consiste à estimer les enthalpies d'excès à partir de la relation de Gibbs-Helmohotz :

$$H^E = \frac{\partial (G^E/T)}{\partial (1/T)} \quad (\text{pour une composition donnée}) \quad (\text{II.20})$$

En supposant qu'elles sont constantes dans l'intervalle de température des isothermes considérées.

II.5. Résultats et Discussion

Les mesures de pressions de vapeur des corps purs ont été effectuées entre -10°C et 180°C. Les résultats expérimentaux sont donnés en Annexe 1 (Tableaux A1.1-A1.12). Ils ont été ajustés par la relation d'Antoine.

II.5.1 Comparaison des résultats expérimentaux avec les données bibliographiques

Pour chaque composé, l'écart entre nos valeurs et celles de la littérature est représenté sur les Figures II.3 à II.8.

II.5.1.1. 3-aminopropylméthylamine (MAPA)

1. Les pressions expérimentales

Le 3-aminopropylméthylamine, a été rapporté par divers auteurs. Nous avons comparé nos valeurs expérimentales à celles de la littérature (Figure II.3). Nous observons un écart ne dépassant pas 1.8% par rapport aux données de Kim *et al.* (Kim *et al.*, 2008) qui utilise la méthode d'ébulliométrie dans l'intervalle allant de 326.81 K à 412.5 K ; mais différent de 20% avec celles de Verevkin *et al.* (Verevkin *et al.*, 2012) dans l'intervalle de température restreint entre 276.20 K à 302.20 K .

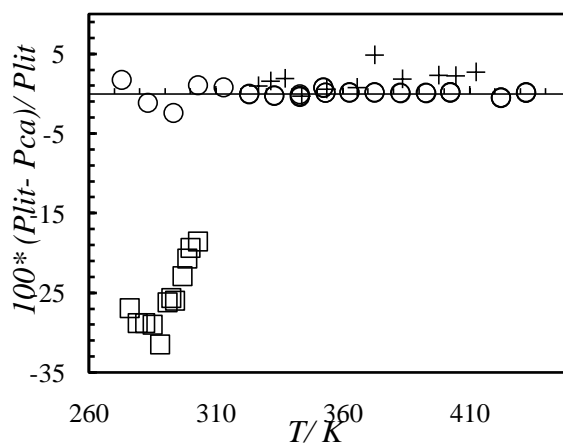


Figure II.3. Ecart relatif entre nos résultats expérimentaux; (o) pour le 3-aminopropylméthylamine (MAPA) et les données publiées ; □, Verevkin et *al.* (2012) +, Kim et *al.* (2008).

2. Enthalpie de vaporisation à 298.15K

L'enthalpie de vaporisation à température moyenne, obtenue après lissage des résultats expérimentaux par l'équation de Clapeyron est de $\Delta_{\text{vap}}H(T_m) = 46.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Tableau II.3). L'enthalpie de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}H(298.15)$ calculée à partir de l'équation de Chickos et *al.* (Chickos et *al.*, 2003) est égale à 50 kJ.mol^{-1} avec un écart de 1.3 % par rapport à la valeur publiée par Kim et *al.* (Kim et *al.*, 2008). La comparaison de nos données avec les valeurs de Verevkin et *al.* (Verevkin et *al.*, 2012) montre un écart de 3.1 % dans un domaine de température restreint entre 272.2 K à 303.2K .

II.5.1.2. 3-aminopropyldiméthylamine (DMAPA)

1. Les pressions expérimentales

Les valeurs de la pression de vapeur saturée pour le 3-aminopropyldiméthylamine données par Verevkin et *al.* (Verevkin et *al.*, 2012) en utilisant la méthode de transpiration, présentent un écart d'environ 8 % par rapport à nos valeurs expérimentales (Figure II.4) dans un intervalle de température compris entre (273.5 et 299.7) K .

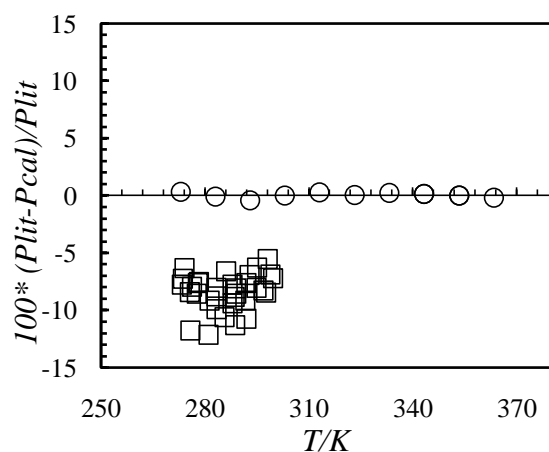


Figure II.4. Ecart relatif entre nos résultats expérimentaux, (o) pour le 3-aminopropyldiméthylamine (DMAPA) et les données publiées ; (□), Verevkin et *al.* (2012).

2. Enthalpie de vaporisation à 298.15K

L'enthalpie de vaporisation calculée à partir des pressions de vapeur expérimentales (Tableau 3) est en très bon accord avec celle publiée par (Verevkin et *al.*, 2012 ; Vasil'eva et *al.*, 1977 ; Wadso et *al.*, 1969). Toutefois un écart de 2,1% à 3,9% est observé avec (Lebedeva et *al.*, 1984 ; Papina et *al.*, 1992).

II.5.1.3. N,N-diéthyl 1,3-propanediamine (DEAPA)

1. Les pressions expérimentales

La comparaison de nos données de pressions de vapeur saturante avec celles de Verevkin et *al.* (Verevkin et *al.*, 2012) montre un écart relatif de 19 % dans la gamme de température comprise entre 277.2 K à 305.1 K (Figure II.5.). Les valeurs déterminées par Khimeche et *al.* (Khimeche et *al.*, 2010) présentent un écart relatif de 6% par rapport à nos valeurs.

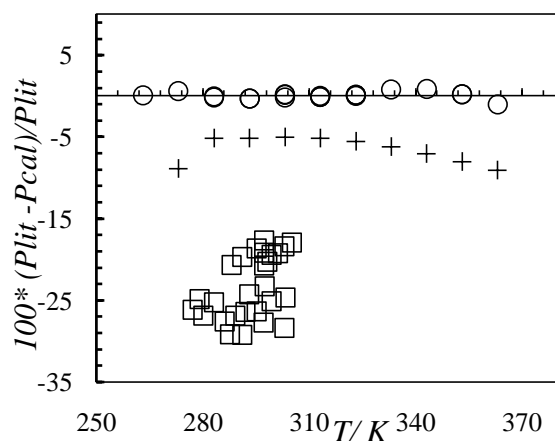


Figure II.5. Ecart relatif entre nos résultats expérimentaux, (o) pour le N,N -diéthyl 1,3-propanediamine (DEAPA) et les données publiées; (□), Verevkin et al (2012), (+), Khimeche et al (2010).

2. Enthalpie de vaporisation à 298.15K

A partir du lissage des données expérimentales par l'équation de Clapeyron, nous avons déduit l'enthalpie de vaporisation à température moyenne du composé $\Delta H_{\text{vap}}(T_m = 50.6 \text{ kJ.mol}^{-1})$. L'enthalpie de vaporisation à 298.15 K obtenue à partir de nos mesures et de l'équation de Chickos et *al.* (Chickos et *al.*, 2002, 2003) est 51.7 KJ.mol^{-1} nos valeurs sont en bon accord avec celle de Khimeche et *al.* (Khimeche et *al.*, 2008, 2010) dans tout le domaine de température et Verevkin et *al.* (Verevkin et *al.*, 2012) dans un domaine de température restreint allant 277.1K à 305.2K.

Les écarts sont compris entre -0.7 % et 1.3 %. La comparaison de nos mesures avec celles de Wadso et *al.* (1969) dans un domaine de températures large 329 K à 443 K, présente un écart 1.5% (Tableau II.3).

II.5.1.4. N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA)

1. Les pressions expérimentales

Pour le TMEDA, nos valeurs de pressions de vapeur sont en accord avec ceux de Dahmani et *al.* (Dahmani et *al.*, 1997) avec un écart moyen de 4% pour l'intervalle de température compris (303.15 à 343.15) K. (Cf. Figure II.6).

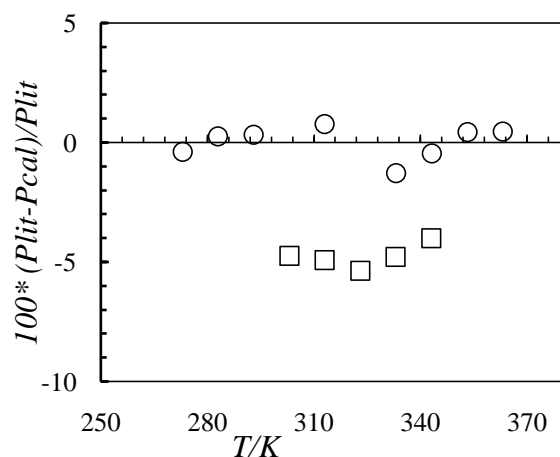


Figure II.6. Ecart relatif entre nos résultats expérimentaux, (o) pour le N,N,N',N' tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) et les données publiées ;(□), Dahmani et *al* (1997).

2. Enthalpie de vaporisation à 298.15K

L'enthalpie de vaporisation à une température moyenne $\Delta_{\text{vap}}H(T_m)$ et $\Delta_{\text{vap}}H(298.15)$ n'est pas disponible dans la littérature, nous avons déterminé cette dernière à partir des pressions de vapeur expérimentales. Les résultats sont regroupés dans le Tableau II.3.

II.5.1.5. N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-propanediamine (TMPDA)

1. Les pressions expérimentales

La comparaison des pressions expérimentales avec celles de la littérature est représentée sur la Figure II.7. Dans le domaine de température compris entre 273.5 K à 323.1K, nos valeurs présentent un écart d'environ de 13% avec celles de Verevkin et *al.* (Verevkin et *al.*, 2012) obtenues par la méthode de transpiration.

2. Enthalpie de vaporisation à 298.15K

L'enthalpie de vaporisation à 298 K a été calculée pour le N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-propanediamine étudié en appliquant la méthode de contribution de groupes proposée par Chickos et *al.*(Chikos et *al.*, 2003) . L'enthalpie de vaporisation à 298 K présente un écart de 0.5% par rapport à Verevkin et *al.* (Verevkin et *al.*, 2012) (Tableau II.3).

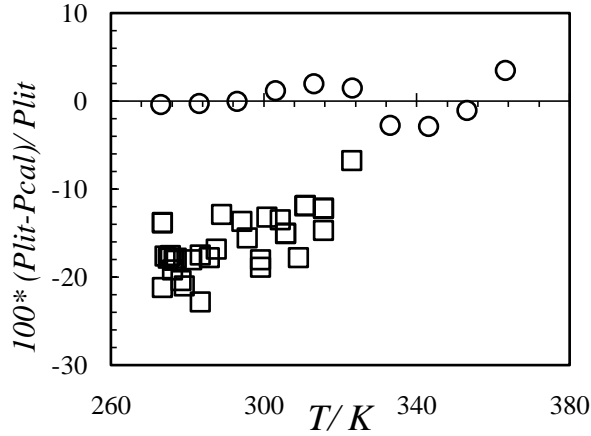


Figure II.7. Ecart relatif entre nos résultats expérimentaux,(o) pour le N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-propanediamine (TMPDA) et les données publiées ; (□),Verevkin et *al.* (2012).

II.5.1.6. Diéthylènetriamine (DETA)

1. Les pressions expérimentales

Dans le cas du Diéthylènetriamine, les pressions de vapeur saturées expérimentales obtenues à l'aide de nos mesures statiques sont en bon accord avec les valeurs rapportées par Steele et *al.* (Steele et *al.*, 1977) (4.2%) dans la gamme de température entre 370.50 K et 445.53 K (Figure II.8).

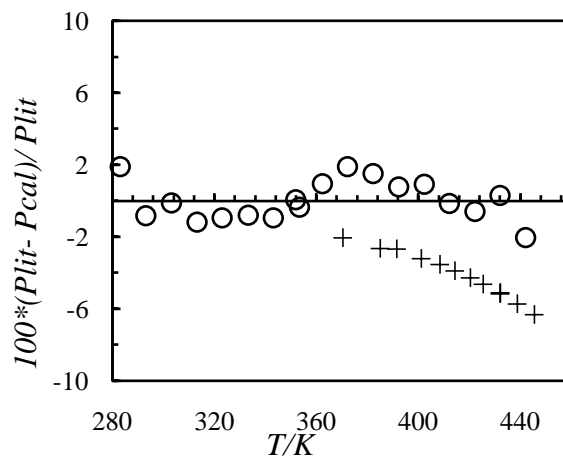


Figure II.8. Ecart relatif entre nos résultats expérimentaux(o) pour Diéthylènetriamine (DETA) et les données publiées ; (+) de Steele et al (1977).

2. Enthalpie de vaporisation à 298.15K

L'enthalpie de vaporisation à température moyenne $\Delta_{\text{vap}}H(T_m)$, obtenue après lissage des résultats expérimentaux par l'équation de Clapeyron et l'enthalpie de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}H(298,15)$ calculée à partir de l'équation de Chickos et *al.* (Chickos et *al.*, 2003) sont résumées dans le Tableau II.3 avec un écart de 4.6% par rapport à la valeur déterminée par Steele et *al.* (Steele et *al.*, 1997).

En ce qui concerne le, 1,3- pentanediamine (PDA), le 1,5- diamino-2-méthylpentane (DMP), le dipropylènetriamine (DPTA), le 3,3'-diamino-N-méthyldipropylamine (DNM) et le N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) aucune valeur de pression de vapeur saturée n'a été trouvée dans la littérature pour la comparaison.

II.5.2. Equilibres liquide-vapeur des systèmes binaires

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats obtenus pour les 11 systèmes binaires étudiés. Les x_1 , y_1 , $\delta P/P\%$ et énergies molaires d'excès de Gibbs G^E ont été estimées en utilisant la méthode de Barker (Tableaux (A2.1.)-(A2.22.)).

Les paramètres G_j du polynôme de Redlich–Kister optimisés et les écarts type correspondants sont rapportés en Annexe A2 (Tableau A2.23).

II.5.2.1. Système 1,3-pentanediamine (PDA) (1) + eau (2)

Les paramètres d'Antoine A, B, C obtenus lors du lissage des points expérimentaux (P en Pa et T en K), pour chaque composition étudiée, sont rassemblés dans l'annexe A2 (Tableau A2.1). L'écart moyen entre les pressions expérimentales et calculées varie entre 0.08 % et 1.42%.

La méthode de Barker a permis de déterminer les énergies molaires d'excès de Gibbs G^E par l'équation de Redlich-Kister. Le Tableau A2.2 (Annexe 2) regroupe pour chaque température, les données complètes d'équilibres liquide-vapeur du système PDA–eau tels que la fraction molaire de la phase liquide (x_1), la fraction molaire de la phase vapeur (y_1), la pression expérimentale (P_{exp}), l'écart entre la pression expérimentale et calculée $\delta P/P\%$, les coefficients d'activité pour chaque constituant γ_i et les l'enthalpie libre molaire d'excès G^E

La Figure II.9 montre que nos données de pressions expérimentales sont en bon accord avec ceux exploités à l'aide de la méthode de Barker.

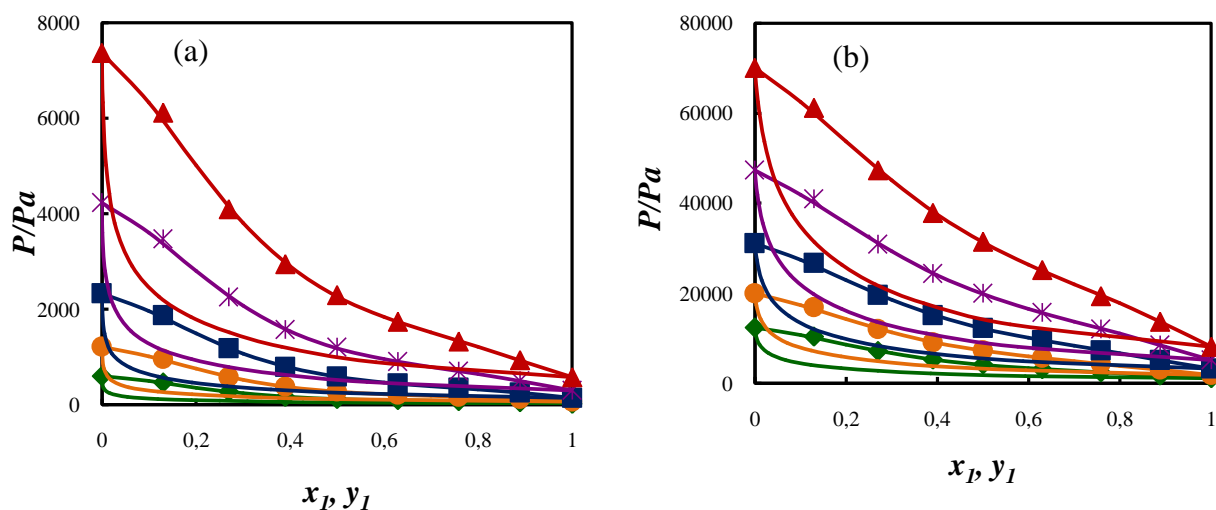


Figure II.9. Comportement P-x (y) expérimentale et calculée pour le système PDA (1) + eau (2) à différentes températures: (a); \blacklozenge , 273.15 K; \bullet , 283.15 K; \blacksquare , 293.15 K; $*$, 303.15 K; \blacktriangle , 313.15 K; (b); \blacklozenge , 323.15 K; \bullet , 333.15 K; \blacksquare , 343.15K; $*$, 353.15 K; \blacktriangle , 363.15K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker

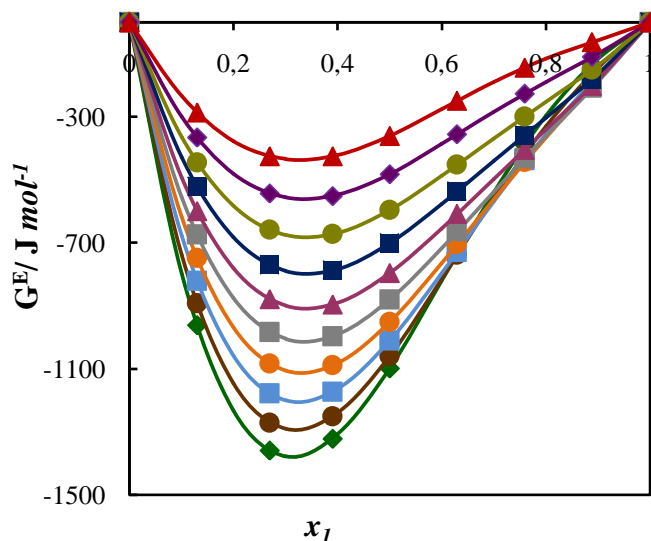


Figure II.10. Energie molaire d'excès de Gibbs du système PDA(1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : \blacklozenge , 273.15 K; \bullet , 283.15 K; \blacksquare , 293.15K; \bullet , 303.15 K; \blacksquare , 313.15K; \blacktriangle , 323.15 K; \blacksquare , 333.15 K; \bullet , 343.15 K; \blacklozenge , 353.15K; \blacktriangle , 363.15 K.

Le système PDA– eau (Figure II.10) présente un comportement négatif dans tout l'intervalle de composition. La valeur de G^E équimolaire augmente avec l'augmentation de la température de $-1097.8 \text{ J. mol}^{-1}$ ($T = 273.15 \text{ K}$) à $-359.8 \text{ J. mol}^{-1}$ ($T = 363.15 \text{ K}$.)

II.5.2.2. Système 1,5 diamino2-méthylpentane DMP (1) + eau (2)

Le lissage des points expérimentaux effectué à l'aide de l'équation d'Antoine donne les paramètres A, B, C rassemblés dans l'Annexe 2 (Tableau A2.3). Les écarts moyens de lissage sont compris entre 0.08% et 0.60%

Les courbes d'ébullition et de rosée pour ce système sont représentées correctement sur tout l'intervalle de composition à différentes températures, comme le montre la Figure II.11. Le Tableau A2.4 (Annexe 2) rassemble les données d'ELV exploitées par la méthode de Barker: $x_1, y_1, P_{\text{exp}}, \delta P/P\%, \gamma_i$ et G^E pour chaque isotherme.

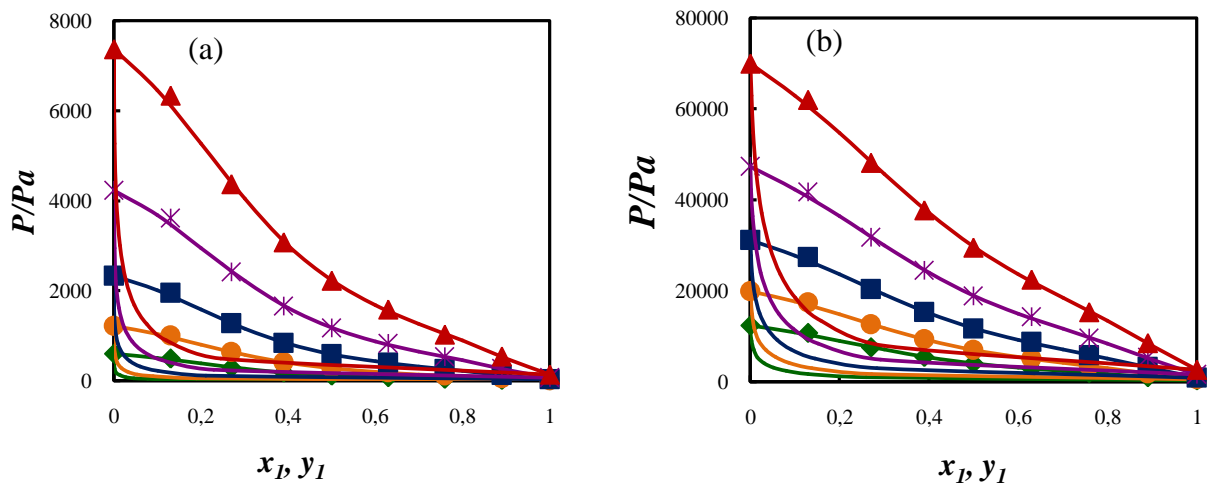


Figure II.11 : Comportement P-x (y) expérimentale et calculée pour le système DMP (1) + eau (2) à différentes températures: (a) ; \blacklozenge , 273.15 K; \bullet , 283.15 K; \blacksquare , 293.15 K; $*$, 303.15 K; \blacktriangle , 313.15 K; (b) ; \blacklozenge , 323.15 K; \bullet , 333.15 K; \blacksquare , 343.15K; $*$, 353.15 K; \blacktriangle , 363.15K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker

La Figure II.12 représente la variation d'énergie molaire d'excès G^E à différentes températures. Pour chaque composition étudiée, le système 1,5-diamino-2-méthylpentane (1) + eau (2) présente un comportement négatif dans tout l'intervalle de température. Pour les mélanges équimolaires la valeur de l'énergie de Gibbs d'excès passe de $-1254.2 \text{ J. mol}^{-1}$ ($T = 273.15\text{K}$) à $-341.8 \text{ J. mol}^{-1}$ ($T = 363.15\text{K}$).

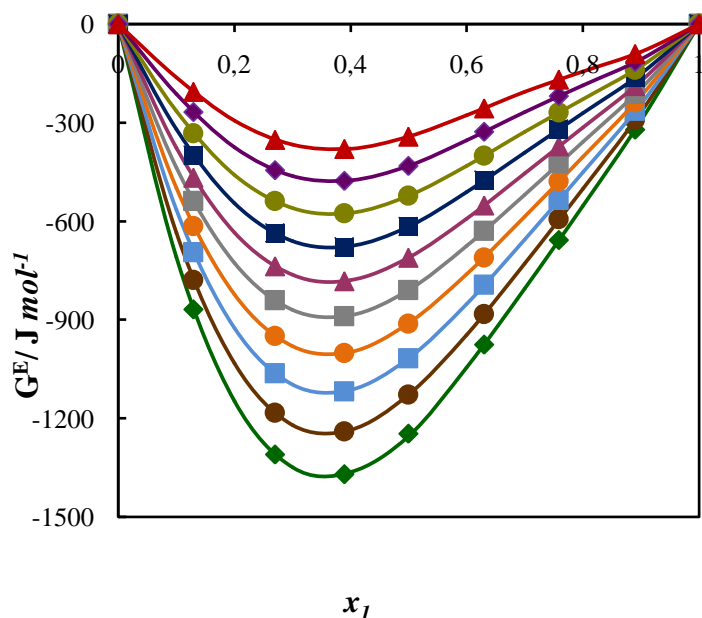


Figure II.12 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système DMP (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : ◆, 273.15 K; ●, 283.15 K; ■, 293.15K; ●, 303.15 K ; ■, 313.15K ; ▲, 323.15 K; ■, 333.15 K; ●, 343.15 K; ◆, 353.15K; ▲, 363.15 K.

II.5.2.3. Système 3-aminopropylméthylamine MAPA (1) + eau (2)

Les paramètres A, B et C de l'équation d'Antoine pour chaque composition sont donnés dans le Tableau A2.5.

Pour le mélange MAPA (1) + eau (2), nos valeurs de pression de vapeur saturée sont en bon accord avec les résultats obtenus par Kim et *al.* (Kim et *al.*, 2008) pour les températures suivantes (313.15K, 333.15K et 353.15K) et pour des compositions comprises entre $0,00 < x_1 < 0,4$. (Figure II.13).

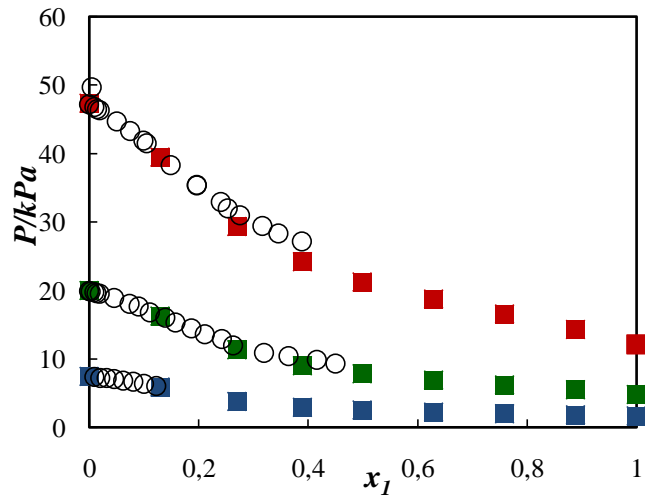


Figure II.13. Pression de vapeur en fonction de la température du système MAPA (1) + eau (2) à différentes températures : ce travail (■), 313.15 K; (○), 333.15 K; (■), 353.15 K; (■), (o), Kim et al.(2008).

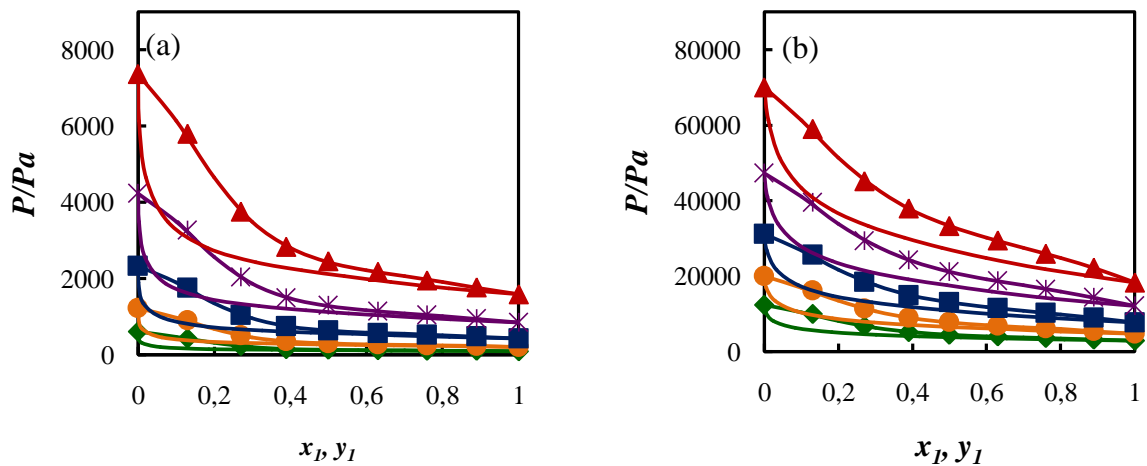


Figure II.14. Comportement P-x (y) expérimentale et calculée pour le système MAPA(1) + eau (2) à différentes températures: (a) ; ◆, 273.15 K; ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; *, 303.15 K;(b) ; ▲, 313.15 K ; (b) ; ◆, 323.15 K; ●, 333.15 K; ■, 343.15K; *, 353.15 K ; ▲, 363.15K ; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

La Figure II.14 représente les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur du système binaire MAPA (1) + eau (2) à différentes températures, qui nous a permis de montrer que les courbes d'ébullition et de rosé sont représentées correctement sur tout l'intervalle de composition.

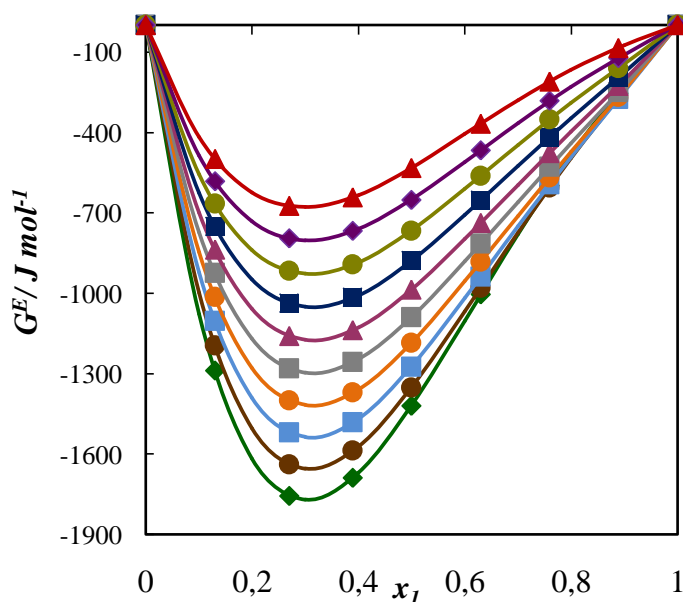


Figure II.15 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système MAPA (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : \blacklozenge , 273.15 K; \bullet , 283.15 K; \blacksquare , 293.15 K; \circ , 303.15 K; \blacksquare , 313.15 K; \blacktriangle , 323.15 K; \blacksquare , 333.15 K; \bullet , 343.15K; \blacklozenge , 353.15 K; \blacktriangle , 363.15K

La Figure II.15. regroupe l'évolution de l'énergie molaire d'excès avec la température en fonction de la fraction molaire x_1 en amine. Dans tout l'intervalle de composition, l'énergie de Gibbs d'excès est négative. Elle varie régulièrement avec l'augmentation de la température de $-1770 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (à $T= 273.15 \text{ K}$ et $x_1 = 0.3$) à $-678 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (à $x_1 = 0.3$ et $T = 363.15 \text{ K}$). La valeur équimolaire de G^E augmente lorsque la température augmente de $-1420.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $T = 273.15 \text{ K}$ jusqu'à $-532.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $T = 363.15 \text{ K}$.

II.5.2.4. Système 3-aminopropyldiméthylamine DMAPA (1) + eau (2)

Les pressions de vapeur expérimentales du système 3-aminopropyldiméthylamine (1) + eau (2) ont été lissées en utilisant l'équation d'Antoine pour différentes compositions, les écarts moyens de lissage varient entre 0.08% et 0.37 %. Les paramètres A, B, C sont résumés dans l'Annexe 2 (Tableau A2.7).

Les résultats de l'exploitation par la méthode de Barker sont indiqués dans le Tableau A2.8. La variation isotherme de pression de vapeur en fonction de la fraction molaire en

amine est illustrée dans la Figure II.16. Nous remarquons que pour les basses températures, il y a une petite déviation entre les données expérimentales et celles calculées par la méthode de Barker.

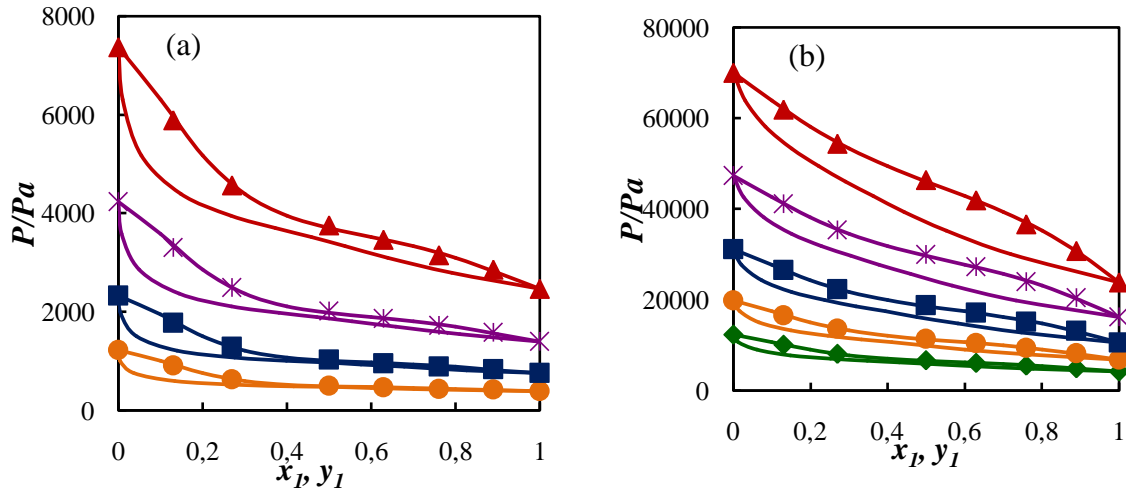


Figure II.16. Comportement P-x (y) expérimentale et calculée pour le système DMAPA(1) + eau (2) à différentes températures: (a) ; ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; *, 303.15 K; ▲, 313.15 K ; (b) ; ◆, 323.15 K; ●, 333.15 K; ■, 343.15K; *, 353.15 K ; ▲, 363.15K ; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

La Figure II.17 montre que la solution aqueuse d'amine présente trois comportements différents : déviations négatives en G^E pour $T < 343.15$ K ($G^E = -1110$ J.mol⁻¹ pour $x_1 \approx 0.27$ et $T = 273.15$ K à $G^E = -460$ J.mol⁻¹ pour $x_1 \approx 0.27$ et $T = 333.15$ K) ; une forme sigmoïde pour les températures plus élevées (-336 J.mol⁻¹ ($T = 343.15$ K, $x_1 \approx 0.20$) $< G^E_{\min} < -95$ J.mol⁻¹ ($T = 363.15$ K, $x_1 \approx 0.13$)) et (24 J.mol⁻¹ ($T = 343.15$ K, $x_1 \approx 0.80$) $< G^E_{\max} < 140$ J.mol⁻¹ ($T = 363.15$ K, $x_1 \approx 0.70$)). La valeur équimolaire de G^E calculée de la méthode de Barker augmente avec l'augmentation de la température à partir de -845.1 J. mol⁻¹ à $T = 283.15$ K jusqu'à $+89.2$ J. mol⁻¹ à $T = 363.15$ K.

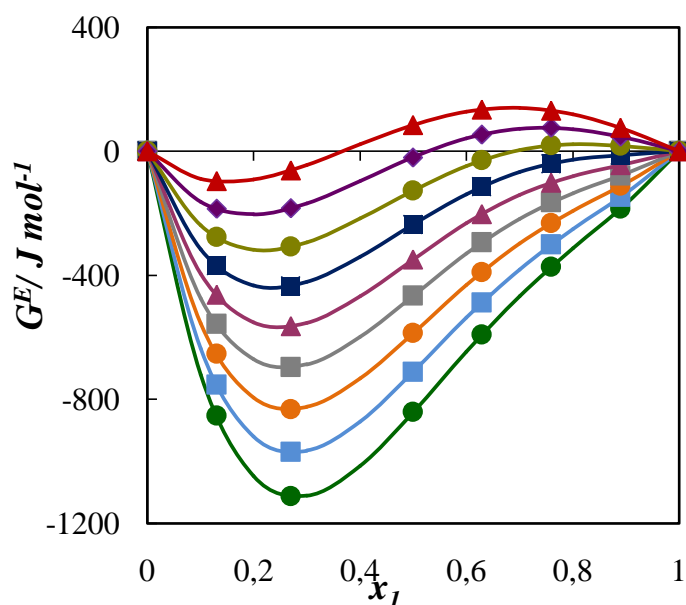


Figure II.17. Energie molaire d'excès de Gibbs du système DMAPA (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : ●, 283.15 K; ■, 293.15K; ●, 303.15 K; ■, 313.15K; ▲, 323.15 K; ■, 333.15 K; ●, 343.15 K; ◆, 353.15K; ▲, 363.15 K.

II.5.2.5. Système N,N-diéthyl 1,3-propanediamine DEAPA (1) + eau (2)

Les paramètres A, B et C de l'équation d'Antoine pour chaque composition sont rassemblés dans le Tableau A2.9. Les écarts moyens de lissage varient entre 0.09% et 0.55%.

Pour compléter l'étude d'équilibre liquide - vapeur nous avons exploité les données expérimentales P-T-x à l'aide de la méthode de Barker qui permet la détermination de y_1 , $\delta P/P\%$, γ_i et G^E , toutes ces données sont indiquées dans le Tableau A2.10.

La comparaison entre les tensions de vapeur expérimentales et calculées par la méthode de Barker pour le système binaire DEAPA (1) + eau (2) est illustrée dans la Figure II.18. Nos valeurs de pressions expérimentales sont en bon accord avec celles exploitées à l'aide de la méthode de Barker.

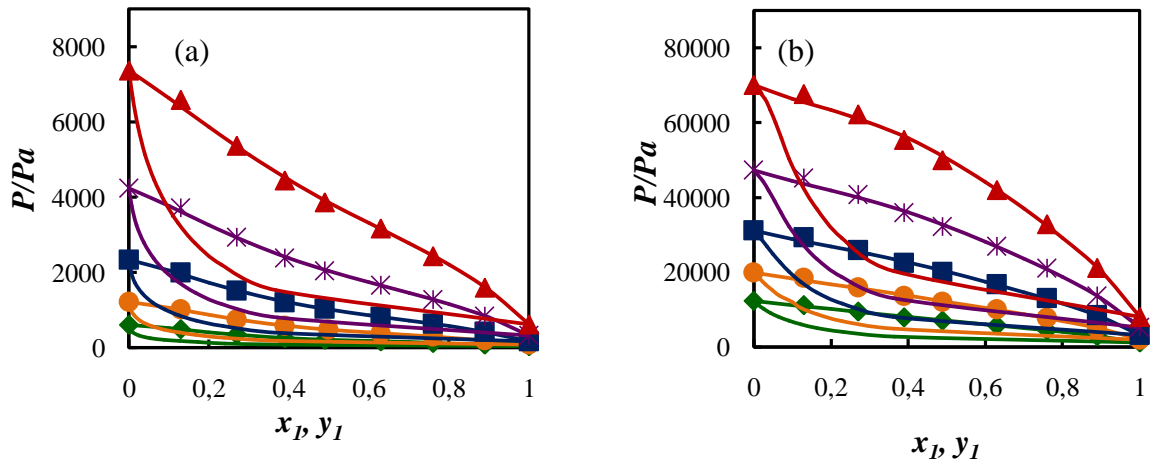


Figure II.18. Comportement P-x (y) expérimentale et calculée pour le système DEAPA(1) + eau (2) à différentes températures: **(a)** ; \blacklozenge 273.15 K; \bullet , 283.15 K; \blacksquare , 293.15 K; $*$, 303.15 K, \blacktriangle , 313.15 K ; **(b)** ; \blacklozenge , 323.15 K; \bullet , 333.15 K; \blacksquare , 343.15K; $*$, 353.15 K ; \blacktriangle , 363.15K ; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

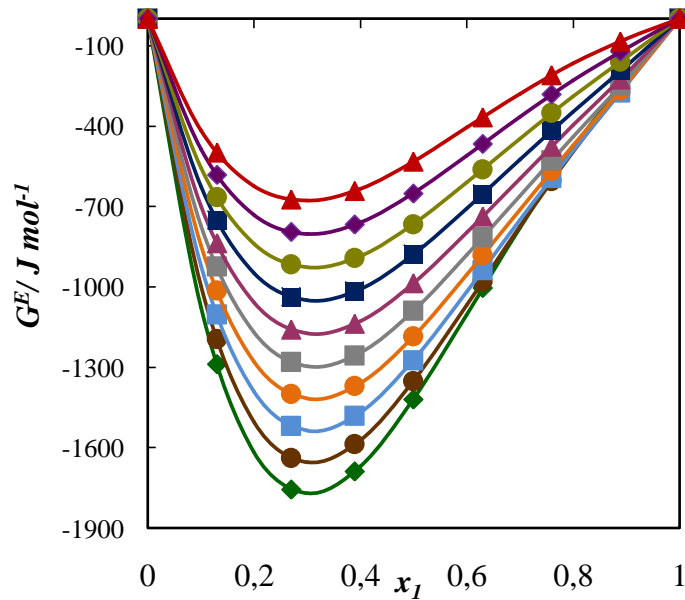


Figure II.19. Energie molaire d'excès de Gibbs du système DEAPA (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : \blacklozenge , 273.15 K; \bullet , 283.15 K; \blacksquare , 293.15 K; \bullet , 303.15 K ; \blacksquare , 313.15 K ; \blacktriangle , 323.15 K; \blacksquare , 333.15 K; \bullet , 343.15K; \blacklozenge , 353.15 K ; \blacktriangle , 363.15K.

La Figure II.19 représente l'évolution des enthalpies libres molaires d'excès en fonction de la fraction molaire de l'amine pour la solution aqueuse (DEAPA+ eau) pour les différentes températures traitées.

Les courbes G^E présentent trois comportements différents : Déviations négatives ($G^E = -616 \text{ J.mol}^{-1}$ à $x_1 \approx 0.30$ et $T = 273.15 \text{ K}$ jusqu'à $G^E = -447 \text{ J.mol}^{-1}$ à $x_1 \approx 0.30$ et $T = 283.15 \text{ K}$), une forme sigmoïde pour G^E (-298 J.mol^{-1} ($T = 293.15 \text{ K}$, $x_1 \approx 0.27$) $< G^E_{\min} < -39 \text{ J.mol}^{-1}$ ($T = 313.15 \text{ K}$, $x_1 \approx 0.13$) et (30 J.mol^{-1} ($T = 293.15 \text{ K}$, $x_1 \approx 0.87$) $< G^E_{\max} < 150 \text{ J.mol}^{-1}$ ($T = 313.15 \text{ K}$, $x_1 \approx 0.70$)) et une déviations positives ($G^E = 231 \text{ J.mol}^{-1}$ à $x_1 \approx 0.63$ et $T = 323.15 \text{ K}$ jusqu'à $G^E = 649 \text{ J.mol}^{-1}$ à $x_1 \approx 0.40$ et $T = 363.15 \text{ K}$). Pour $x_1 \approx 0.5$, la valeur de G^E augmente avec l'augmentation de la température à partir de $-439.6 \text{ J.mol}^{-1}$ à $T = 273.15 \text{ K}$ jusqu'à 611.2 J.mol^{-1} à $T = 363.15 \text{ K}$

II.5.2.6. Système N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine TMEDA (1) + eau (2)

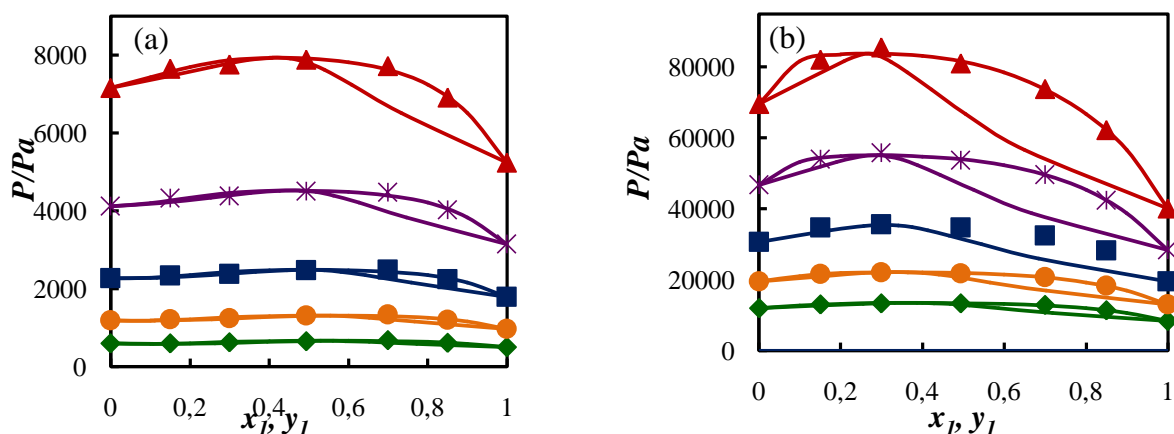


Figure II.20. Comportement P-x (y) expérimentale et calculée pour le système TMEDA(1) + eau (2) à différentes températures: (a) ; \blacklozenge 273.15 K; \bullet , 283.15 K; \blacksquare , 293.15 K; $*$, 303.15 K, \blacktriangle , 313.15 K ; (b) ; \blacklozenge , 323.15 K; \bullet , 333.15 K; \blacksquare , 343.15K; $*$, 353.15 K ; \blacktriangle , 363.15K ; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker..

Les paramètres d'Antoine A, B et C obtenus lors du lissage des points expérimentaux pour chaque composition étudiée sont rassemblés dans Tableau A2.11. L'écart moyen entre les tensions de vapeur mesurées et calculées varie entre 0.33% et 0.82 %. Les résultats de l'exploitation par la méthode de Barker sont donnés dans l'Annexe 2 (Tableau A2.12). Ce système présente un azéotrope positif à toutes les températures pour des compositions

comprises entre 0.6 (à T=273.15 K) et 0.3 (à T= 363.15K) en TMEDA comme le montre la Figure II.20.

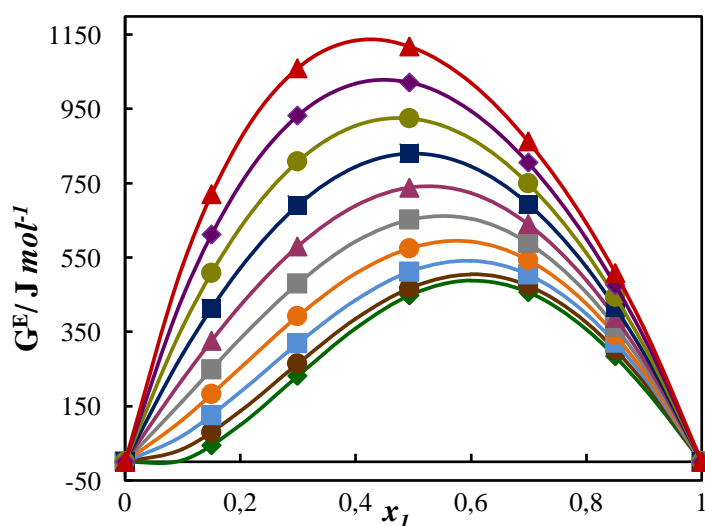


Figure II.21. Energie molaire d'excès de Gibbs du système TMEDA (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : \blacklozenge , 273.15 K; \bullet , 283.15 K; \blacksquare , 293.15 K; \bullet , 303.15 K; \blacksquare , 313.15 K; \blacktriangle , 323.15 K; \blacksquare , 333.15 K; \bullet , 343.15K; \blacklozenge , 353.15 K; \blacktriangle , 363.15K.

La Figure II.21 montre que l'enthalpie libre molaire totale d'excès pour ce système est positive et croît avec l'augmentation de la température, dans tout l'intervalle de la composition. Pour le mélange équimolaire la valeur de G^E augmente avec l'augmentation de la température à partir de 452.1 J. mol⁻¹ (à T = 273.15 K) jusqu'à 1114.9 J. mol⁻¹ (à T = 363.15 K).

II.5.2.7. Système N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-propanediamine TMPDA(1) + eau (2)

Pour chaque composition étudiée, les paramètres d'Antoine A, B, C obtenus par le lissage des points expérimentaux (P / Pa et T /K) sont rassemblés dans l'Annexe 2 (Tableau A2.13). L'écart moyen est compris entre 0.47 % et 1.9 %. Le Tableau A2.14 (Annexe 2) donne les résultats obtenus lors de l'exploitation par la méthode de Barker, pour chaque isotherme.

La variation isotherme de pression de vapeur en fonction de la fraction molaire en amine est illustrée dans la Figure II.22. Nous remarquons une petite déviation entre les données expérimentales et calculées. Ce système présente un azéotrope positif dans le domaine de température $343.15\text{K} < T < 363.15\text{K}$. La composition azéotrope varie de 0.15 à 0.10 pour $T=323.15\text{K}$ à $T=363.15\text{K}$.

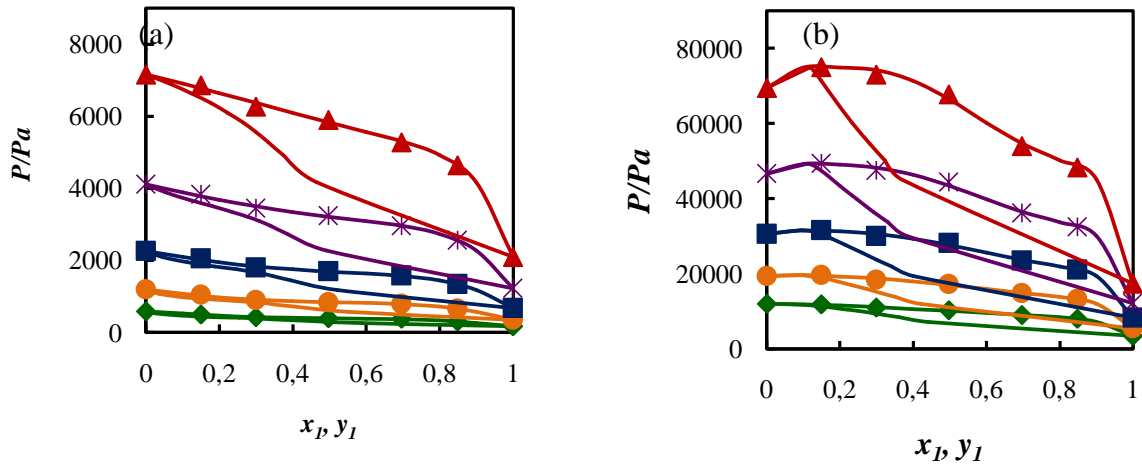


Figure II.22. Comportement P-x (y) expérimentale et calculée pour le système TMPDA(1) + eau (2) à différentes températures: (a) ; \blacklozenge , 273.15 K; \bullet , 283.15 K; \blacksquare , 293.15 K; $*$, 303.15 K, \blacktriangle , 313.15 K ; (b) ; \blacklozenge , 323.15 K; \bullet , 333.15 K; \blacksquare , 343.15K; $*$, 353.15 K ; \blacktriangle , 363.15K ; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

La variation isotherme de l'énergie molaire d'excès en fonction de la fraction molaire en amine est représentée dans la Figure II.23. Pour $T= 273.15\text{K}$ et $T = 283.15\text{K}$, la solution aqueuse TMPDA présente un comportement négatif en G^E pour la composition 0.1499 et une allure sigmoïde qui croît lorsque la température augmente. Pour les températures qui varient entre 293.15 K et 363.15 K, une déviation positive de G^E . Pour $x_1 = 0.5$ la valeur de G^E augmente avec l'augmentation de la température à partir de $298.2\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $T = 273.15\text{K}$ jusqu'à $1185\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $T = 363.15\text{K}$

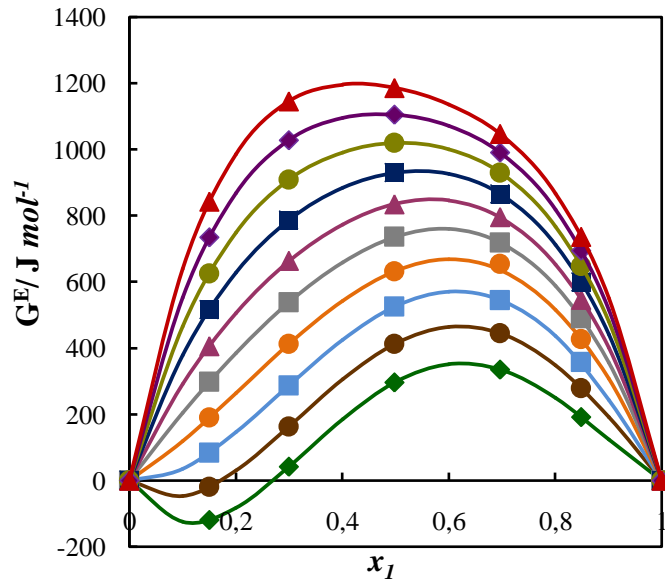


Figure II.23. Energie molaire d'excès de Gibbs du système TMPDA (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : \blacklozenge , 273.15 K ; \bullet , 283.15 K ; \blacksquare , 293.15 K ; \circ , 303.15 K ; \blacksquare , 313.15 K ; \blacktriangle , 323.15 K ; \blacksquare , 333.15 K ; \bullet , 343.15K ; \blacklozenge , 353.15 K ; \blacktriangle , 363.15K ; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

II.5.2.8. Système diéthylènetriamine DETA (1) + eau (2)

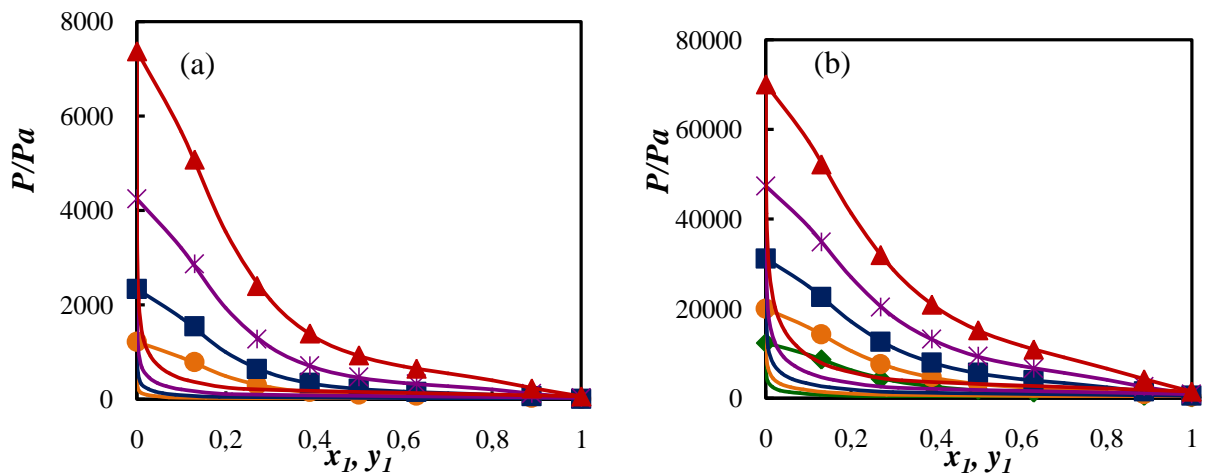


Figure II.24 : Comportement P-x (y) expérimentale et calculée pour le système DETA(1) + eau (2) à différentes températures: (a) ; \circ , 283.15 K ; \blacksquare , 293.15 K ; $*$, 303.15 K ;(b) ; \blacktriangle , 313.15 K ; (b) ; \blacklozenge , 323.15 K ; \bullet , 333.15 K ; \blacksquare , 343.15K ; $*$, 353.15 K ; \blacktriangle , 363.15K ; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

Le lissage des points expérimentaux (P/Pa et T/K) effectué à l'aide de l'équation d'Antoine donne les paramètres A, B et C regroupés dans l'Annexe 2 (Tableau A2.15). Les écarts moyens de lissage varient entre 0.06 % et 0.9 %. Les résultats de l'exploitation par la méthode de Barker sont indiqués dans l'Annexe 2 (Tableau A2.16).

Les isothermes $P-x(y)$ pour le système DETA (1) + eau (2) regroupées dans la Figure II.24, montrent que les tensions de vapeur expérimentales sont bien lissées par la méthode de Barker.

La Figure II.25 représente la variation d'énergie molaire d'excès G^E à différentes températures. Pour chaque composition étudiée, le système diéthylènetriamine – eau présente un comportement négatif dans tout l'intervalle de température. Pour les mélanges équimolaires la valeur de l'énergie de Gibbs d'excès passe de $-2188.6 \text{ J. mol}^{-1}$ ($T = 283.15\text{K}$) à $-1420.6 \text{ J. mol}^{-1}$ ($T = 363.15\text{K}$).

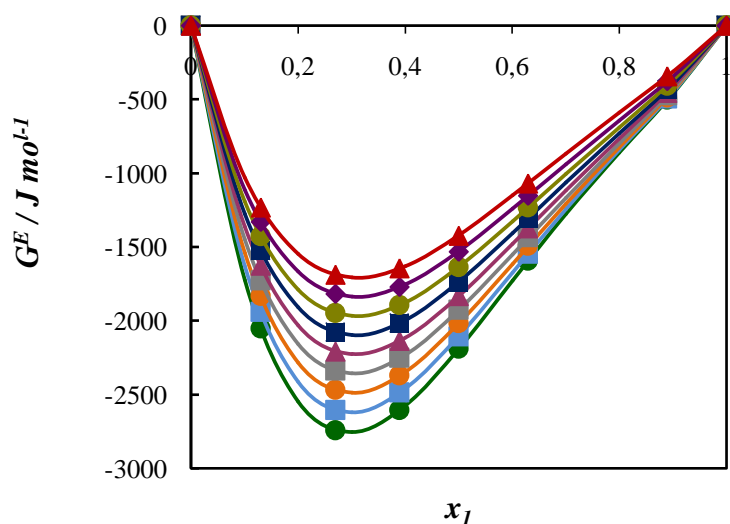


Figure II.25. Energie molaire d'excès de Gibbs du système DETA (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : ●, 283.15 K; ■, 293.15K; ●, 303.15 K; ■, 313.15K; ▲, 323.15 K; ■, 333.15 K; ●, 343.15 K; ◆, 353.15K; ▲, 363.15 K

II.5.2.9. Système dipropylènetriamine DPTA (1) + eau (2)

Les paramètres de l'équation d'Antoine pour chaque composition sont rassemblés dans l'Annexe 2 (Tableau A2.17). Les écarts moyens de lissage varient de 0.16 % à 1.28 %. Les résultats de l'exploitation par la méthode de Barker sont indiqués dans l'Annexe 2 (Tableau A2.18).

La Figure II.26 représente les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur du système binaire DPTA (1) + eau (2) à différentes températures, qui nous a permis de montrer que les courbes d'ébullition et de rosé sont représentées correctement sur tout l'intervalle de composition.

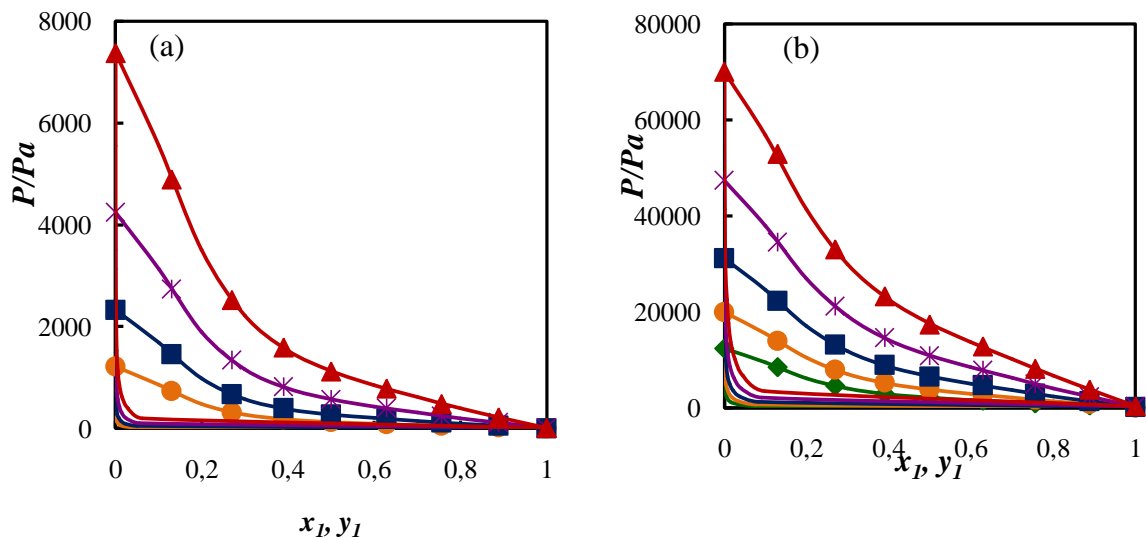


Figure II.26. Comportement P-x (y) expérimentale et calculée pour le système DPTA(1) + eau (2) à différentes températures: (a) ; ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; *, 303.15 K; ▲, 313.15 K; (b) ; ◆, 323.15 K; ●, 333.15 K; ■, 343.15K; *, 353.15 K; ▲, 363.15K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

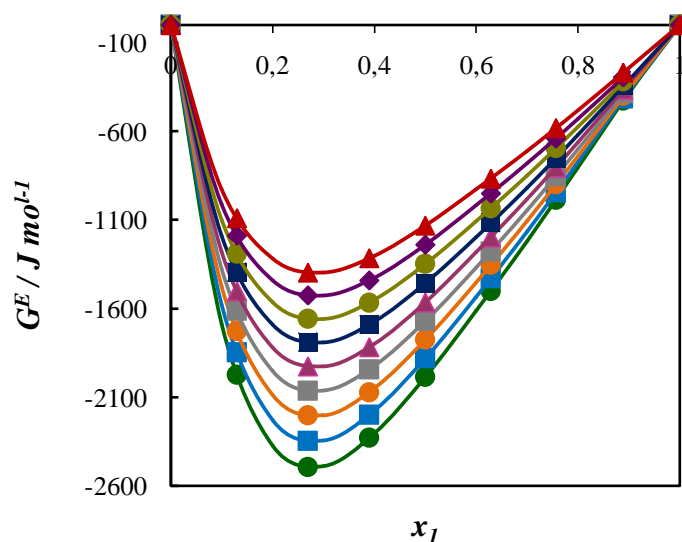


Figure II.27. Energie molaire d'excès de Gibbs du système DPTA (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : ●, 283.15 K; ■, 293.15K; ●, 303.15 K; ■, 313.15K; ▲, 323.15 K; ■, 333.15 K; ●, 343.15 K; ◆, 353.15K; ▲, 363.15 K.

L'enthalpie libre molaire d'excès est négative dans toute la gamme de composition comme le montre la Figure II.27. Les valeurs équimolaires de G^E pour ce système croissent avec la température puisqu'elles passent de -1984.1J/mol à 283.15 K à -1129.8 J/mol à 363.15 K.

II.5.2.10. Système 3,3'-diamino-N-méthyldipropylamine DNM (1) + eau (2)

Pour chaque composition étudiée, les paramètres d'Antoine A, B, C obtenus par le lissage des points expérimentaux (P/Pa et T/K) sont rassemblés dans l'Annexe 2 (Tableau A2.19). Les écarts moyens sont entre 0.09 % et 0.99%.

Les énergies molaires d'excès de Gibbs G^E ont été estimées en utilisant la méthode de Barker. Les données complètes d'équilibres liquide-vapeur du système DNM-eau telles que la fraction molaire de la phase liquide (x_1), la fraction molaire de la phase vapeur (y_1), la pression expérimentale (P_{exp}), l'écart entre la pression expérimentale et calculée $\delta P/P\%$, les coefficients d'activité pour chaque constituant γ_i et les G^E pour chaque isotherme sont regroupés dans l'Annexe 2 (Tableau A2.20).

La Figure II. 28 montre que nos données de pressions expérimentales sont en bon accord avec celles corrélées à l'aide de la méthode de Barker.

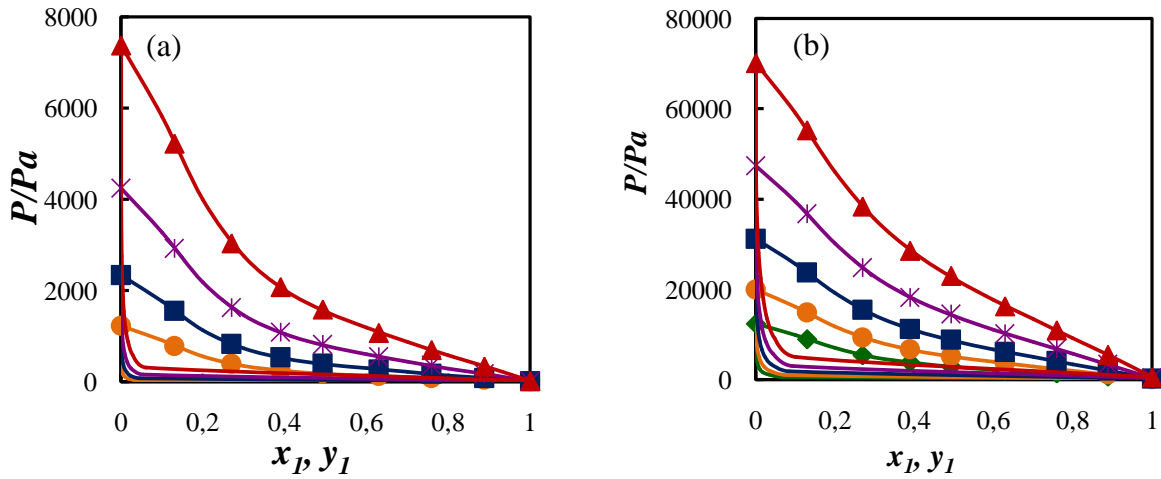


Figure II.28. Comportement P-x (y) expérimentale et calculée pour le système DNM (1) + eau (2) à différentes températures: (a) ; ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; *, 303.15 K; ▲, 313.15 K (b) ; ◆, 323.15 K; ●, 333.15 K; ■, 343.15K; *, 353.15 K; ▲, 363.15K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

Les énergies d'excès de Gibbs G^E en fonction de la fraction molaire x_1 en DNM à différentes températures sont représentées dans la Figure II.29. Le système DNM-eau présente un comportement négatif dans l'intervalle de composition y compris entre $x_1 = 0$ et $x_1 = 1$. La valeur de G^E équimolaire augmente avec l'augmentation de la température de $-1530.2 \text{ J. mol}^{-1}$ ($T = 283.15 \text{ K}$) à $-688.3 \text{ J. mol}^{-1}$ ($T = 363.15 \text{ K}$).

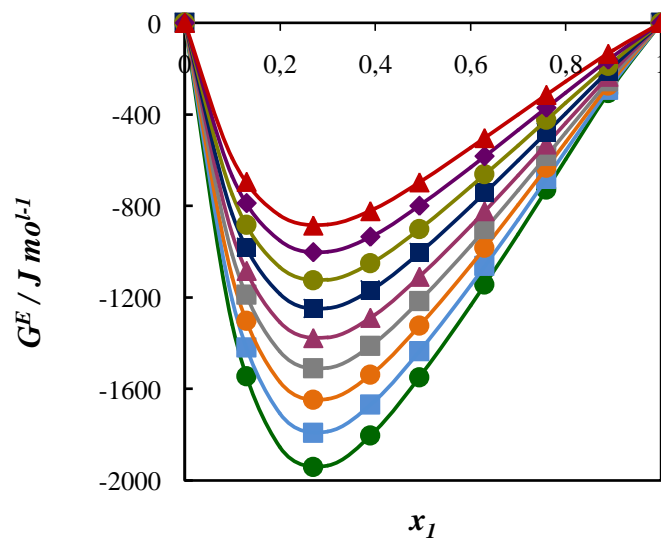


Figure II.29. Energie molaire d'excès de Gibbs du système DNM (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : ●283.15 K; ■, 293.15K; ●, 303.15 K; ■, 313.15K; ▲, 323.15 K; ■, 333.15 K; ●, 343.15 K; ◆, 353.15K; ▲, 363.15 K.

II.5.2.11. Système N,N,N',N'',N''-pentaméthylédiéthylènetriamine PMDETA (1) + eau (2)

Le Tableau A2.21 (Annexe 2) regroupe les paramètres d'Antoine obtenus lors du lissage des points expérimentaux pour chaque composition. Les écarts moyens de lissage varient de 0,15 % à 0,68 %. Les résultats de l'exploitation de Barker sont rassemblés dans l'Annexe 2 (Tableau A2.22).

La variation de l'isotherme de pression de vapeur en fonction de la fraction molaire en amine est illustrée dans la Figure II.30. Nous remarquons que dans tout l'intervalle de composition le comportement $P-x(y)$ expérimentale est correctement lissé.

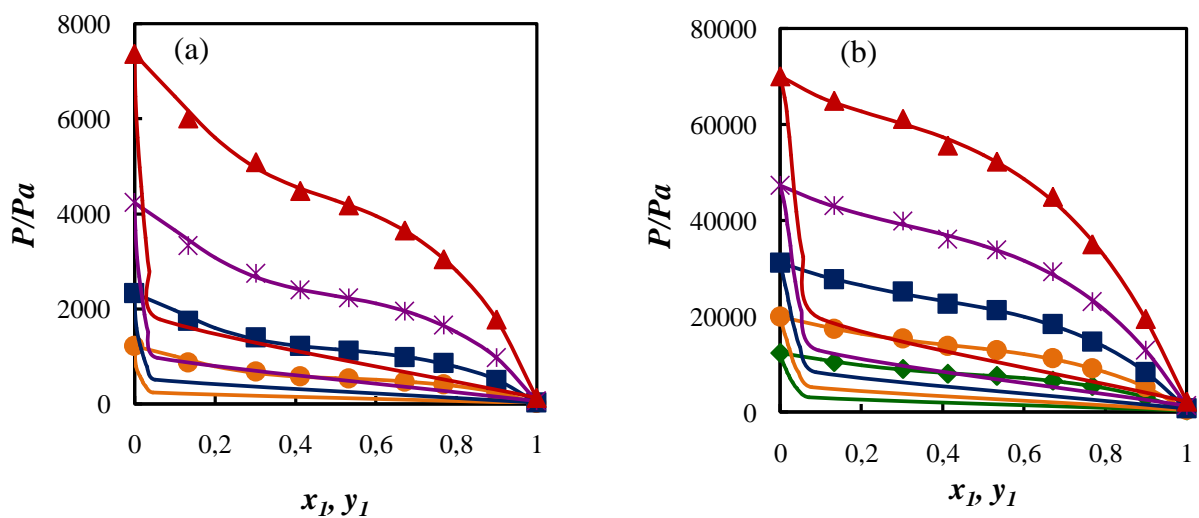


Figure II.30. Comportement $P-x(y)$ expérimentale et calculée pour le système PMDETA(1) + eau (2) à différentes températures: (a); ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; *, 303.15 K; ▲, 313.15 K (b); ◆, 323.15 K; ●, 333.15 K; ■, 343.15K; *, 353.15 K; ▲, 363.15K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

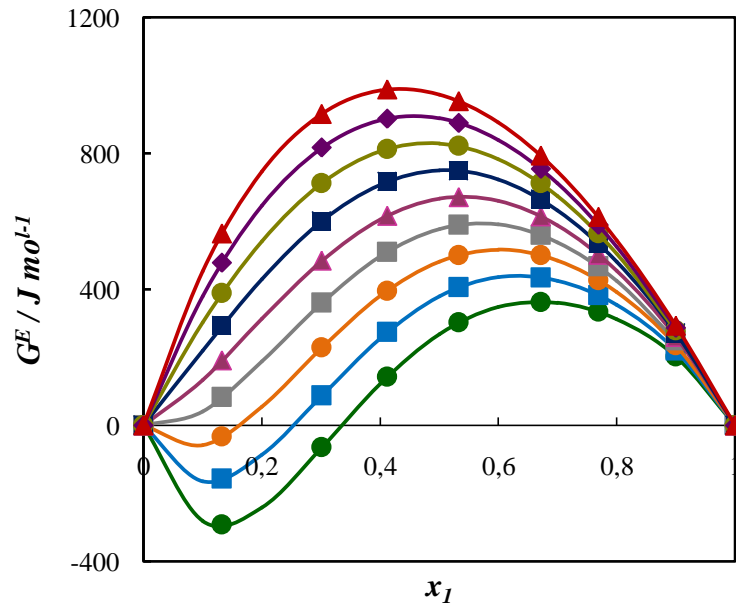


Figure II.31. Energie molaire d'excès de Gibbs du système PMDETA (1) + eau (2) calculée en utilisant la méthode de Barker à différentes températures : ●, 283.15 K; ■, 293.15K; ●, 303.15 K ; ■, 313.15K ; ▲, 323.15 K; ■, 333.15 K; ●, 343.15 K; ◆, 353.15K; ▲, 363.15 K.

La Figure II.31 représente la variation d'énergie d'excès de Gibbs à différentes températures. Le système PMDETA (1) + eau (2), présente une forme sinusoïdale pour G^E pour l'intervalle de température [283.15 ; 303.15] K, avec une enthalpie libre molaire d'excès négative à $T=283.15\text{K}$ dans le domaine de composition ($0.10 < x < 0.35$) et pour $293.15\text{K} < T < 303.15\text{K}$ à la composition $x=0.10$. Les valeurs de G^E sont positives à partir de $T=303.15\text{K}$ jusqu'à 363.15K et dans tout le domaine de composition. Pour les mélanges équimolaires, la valeur de G^E passe de 268.5J. mol^{-1} ($T = 283.15.1$) à 973.5J. mol^{-1} ($T = 363.15\text{K}$).

Conclusion

L'écart négatif par rapport à l'idéalité met en évidence le comportement suivant : Les liaisons fortes du type A-A ou B-B (donc identiques) sont brisées lors du mélange des polyamines et de l'eau pour mettre en évidence des liaisons plus importantes du type A-B (« unlike » interaction). Cet effet est beaucoup plus accentué avec les chaînes carbonées plus courtes (pour les triamines).

Pour les autres comportements, particulièrement sinusoïdal, les valeurs de G^E mettent en évidence la compensation entre les effets enthalpiques (dus aux effets thermiques apparaissant lors du mélange) et les effets entropiques (mélanges aléatoires des molécules).

Il est bien évident que des données de mesure de chaleur de mélange pourraient nous renseigner plus amplement sur les véritables interactions mises en jeu lors des mélanges

II.6. Enthalpies et entropies molaires d'excès

Comme toutes les grandeurs d'excès, les enthalpies d'excès (H^E) permettent de qualifier et quantifier les interactions moléculaires dans des mélanges binaires. Elles apportent des informations énergétiques supplémentaires permettant une meilleure compréhension des systèmes. Elles sont complémentaires aux données PVT lors de la mise au point de modèles thermodynamiques, en apportant une meilleure description de l'évolution des coefficients d'activité en fonction de la température.

Les enthalpies d'excès sont largement utilisées pour ajuster différents types de modèles tels que des modèles de contribution de groupes et/ou des modèles de G^E . Leur association aux données d'équilibres de phases est cruciale pour un ajustement précis des paramètres d'interactions binaires des modèles thermodynamiques.

Dans le cadre de ce travail, les enthalpies molaires d'excès des solutions aqueuses d'amines n'ont pas pu être mesurées. Elles ont, néanmoins, été déduites à partir des valeurs de G^E en utilisant l'équation de Gibbs-Helmholtz dans l'intervalle de température $T = [293.15, 303.15]$ K. Les enthalpies molaires d'excès de mélange des systèmes binaire (amine + eau) ont été calculées à 303.15 K. Pour tous les systèmes étudiés, les valeurs des enthalpies d'excès sont toutes négatives et très élevées. Ce qui met en évidence de très fortes interactions mises en jeu lors du mélange (amine + eau).

Pour les systèmes (diamine + eau) étudiés aucune valeur *expérimentale* d'enthalpie molaire n'est disponible dans la littérature pour la comparaison.

Par contre pour les 3 triamines, nous avons pu comparer nos résultats de H^E pour les solutions aqueuses de DETA, DPTA et PMDETA avec celles obtenues par Zhang et *al.* (Zhang et *al.*, 2015) qui a mesuré les chaleurs de mélange à 303.15 K et 323.15 K en utilisant un calorimètre C80 (Setaram).

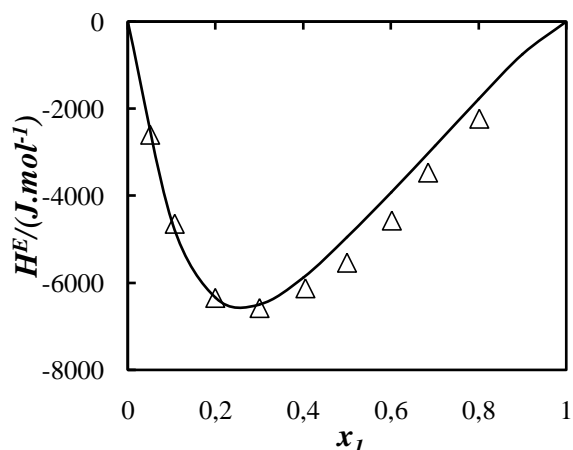


Figure II.32. enthalpie molaires d'excès du système DETA + eau à 30.15 K, nos résultats expérimentaux, (-) et les données publiées ; (Δ), Zhang et al. (2015).

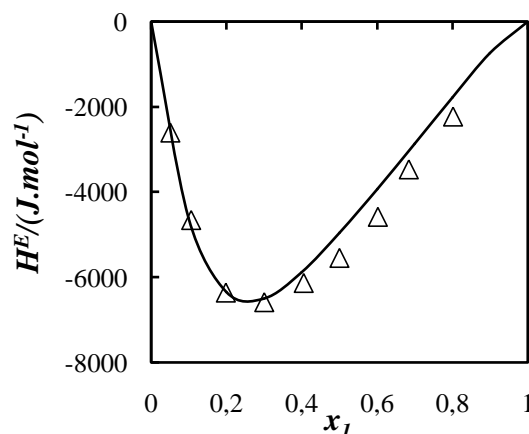


Figure II.33. enthalpie molaires d'excès du système DPTA+ eau à 30.15 K, nos résultats expérimentaux, (-) et les données publiées ; (Δ), Zhang et al. (2015).

Pour les systèmes contenant DETA et DPTA, nos valeurs de H^E sont en bon accord avec Zhang et al. (Zhang et al., 2015) pour des compositions faibles en amine, mais un écart plus important est observé dans le domaine riche en amine(Figure II.32 et II.33). Ceci peut être expliqué par le fait que les effets thermiques fort importants apparaissant lors des mélanges eau-amine (observés expérimentalement par calorimétrie) ne sont pas mis en évidence par la relation de Gibbs –Helmholtz.

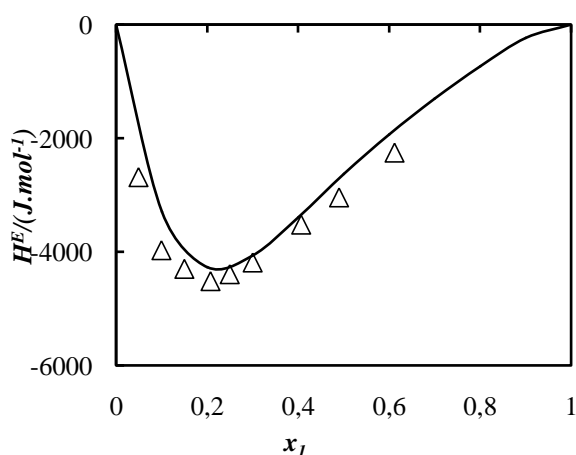


Figure II.34. enthalpie molaires d'excès du système PMDETA + eau à 303.15 K, nos résultats expérimentaux, (-) et les données publiées ; (Δ), Zhang et al (2015).

Pour le système contenant PMDETA, un bon accord est également observé sauf pour les compositions riches en triamine où des déviations apparaissent.

Pour les onze mélanges binaires étudiés, la variation de TS^E à 303.15K a été également calculée et tracée sur les Figures II.35 à II.45 en fonction de la fraction molaire de x_1 . Les données montrent que, pour tous les systèmes $TS^E < 0$.

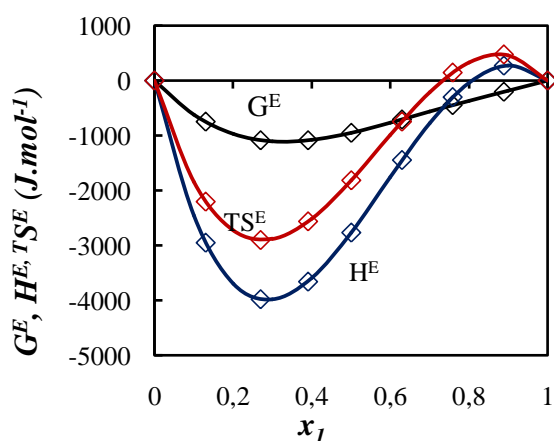


Figure II.35. —, G^E_{-x1} , —, H^E_{-x1} —, TS^E_{-x1} pour le système PDA(1) + eau (2) à T=303.15K.

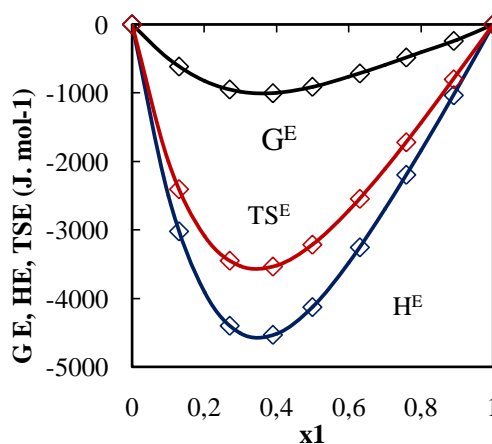


Figure II.36. —, G^E_{-x1} , —, H^E_{-x1} —, TS^E_{-x1} pour le système DMP(1) + eau (2) à T=303.15K.

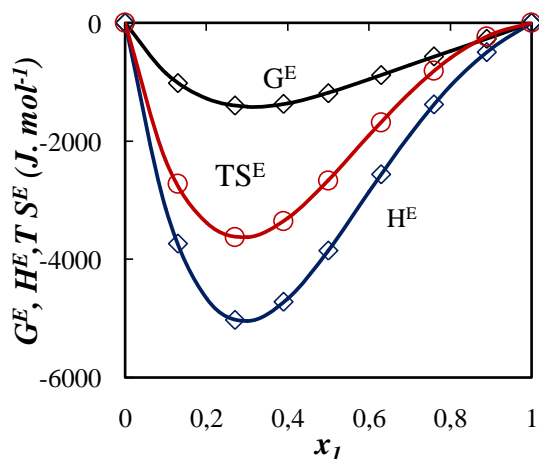


Figure II.37. —, G^E_{-x1} , —, H^E_{-x1} —, TS^E_{-x1} pour le système MAPA(1) + eau (2) à T=303.15K.

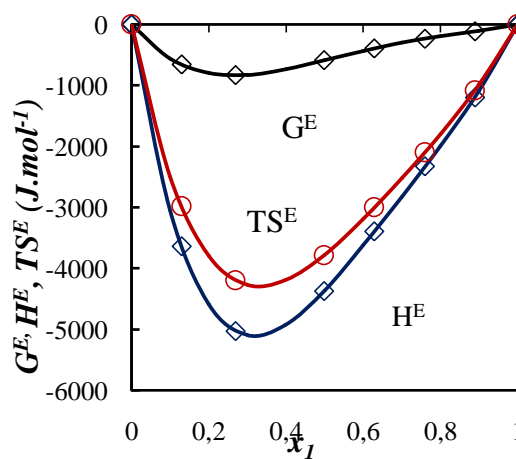


Figure II.38. —, G^E_{-x1} , —, H^E_{-x1} —, TS^E_{-x1} pour le système DMAPA(1) + eau (2) à T=303.15K.

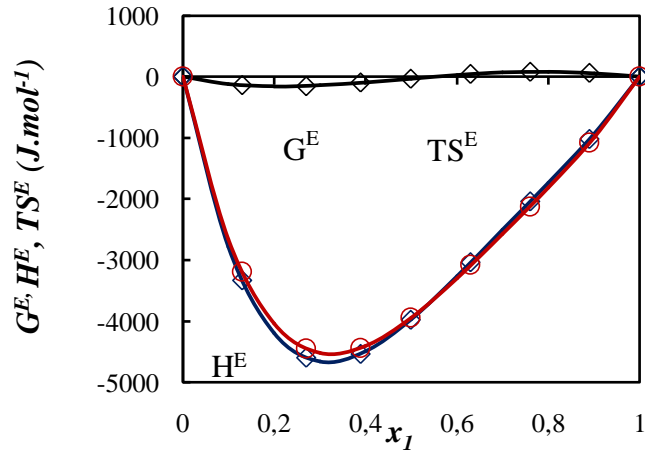


Figure II.39. $-G^E_{-x_1}$, $-H^E_{-x_1}$, $-TS^E_{-x_1}$ pour le système DEAPA(1) + eau (2) à $T=303.15K$.

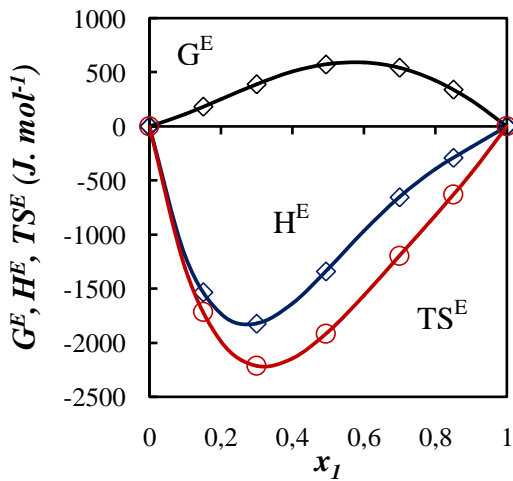


Figure II.40. $-G^E_{-x_1}$, $-H^E_{-x_1}$, $-TS^E_{-x_1}$ pour le système TMEDA (1) + eau (2) à $T=303.15K$.

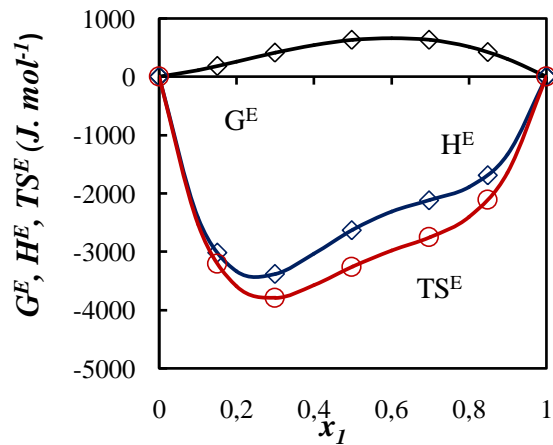


Figure II.41. $-G^E_{-x_1}$, $-H^E_{-x_1}$, $-TS^E_{-x_1}$ pour le système TMPDA (1) + eau (2) à $T=303.15K$.

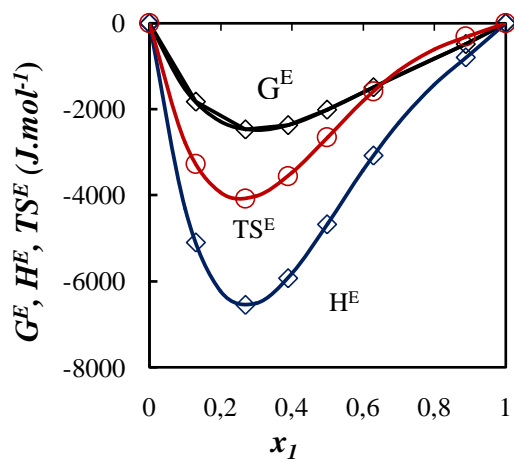


Figure II.42. $-G^E_{-xI}$, $-H^E_{-xI}$, $-TS^E_{-xI}$ pour le système DETA (1) + eau (2) à $T=303.15K$.

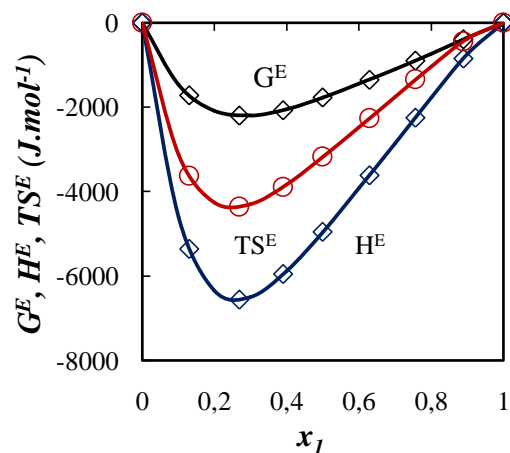


Figure II.43. $-G^E_{-xI}$, $-H^E_{-xI}$, $-TS^E_{-xI}$ pour le système DPTA (1) + eau (2) à $T=303.15K$.

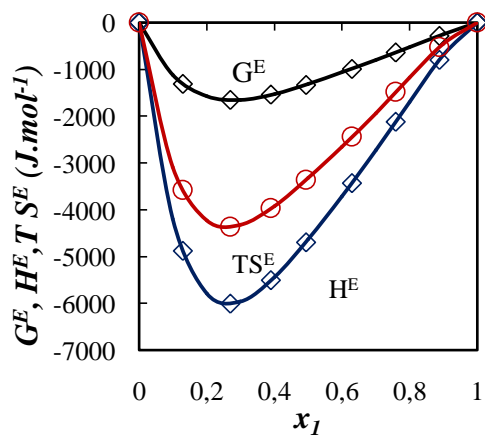


Figure II.44. $-G^E_{-xI}$, $-H^E_{-xI}$, $-TS^E_{-xI}$ pour le système DNM (1) + eau (2) à $T=303.15K$.

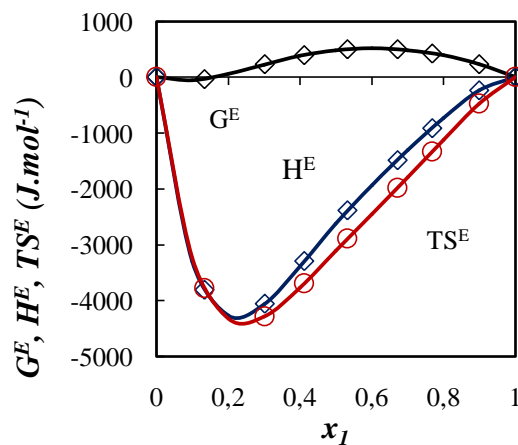


Figure II.45. $-G^E_{-xI}$, $-H^E_{-xI}$, $-TS^E_{-xI}$ pour le système PMDETA (1) + eau (2) à $T=303.15K$.

Références bibliographiques

- Abbott, M.M, Low pressure vapour phase equilibria: Measurement of VLE, *Fluid Phase Equilibria*, **1986**, 29, 193-207
- Antoine, C., C. R. Séan. Acad. Sci. 107 (1888) 681–684. 778–780, 836–837.
- Barker, J. A. Determination of Activity Coefficients from total pressure measurements. *Aust. J. Chem.* **1953**, 6 (3), 207-210.
- Blondel-Telouk, A. Conception et mise au point d'un dispositif statique pour la détermination de la masse molaire moyenne des coupes pétrolières par tonométrie. Etude d'équilibres liquide-vapeur de quatre systèmes binaires, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I. **1994**.
- Chickos, J.S.; Acree-Jr, W.E, Enthalpies of Sublimation of organic and organometallic compounds. *Journal Of Physical And Chemical Reference Data* , **2002**, 31 (2), 537-542.
- Chickos, J.S.; Acree-Jr, W.E., Enthalpies of Vaporization of Organic and Organometallic Compounds. *J. Phys. Chem. Data*, **2003**, 32, 519-526.
- Dahmani. A.; Ait Kaci. A.; Jose. J ; Vapour pressures and excess functions of N, N, N', N'-tetramethylalkanediamine + cyclohexane. A group contribution study of the N-N proximity effect. *J. Fluid Phase Equilibria* , **1997**, 130, 271-279.
- Hala, E.; Pick, J.; Fried, V.; Villim, O., Vapour-Liquid Equilibrium, **1967** 2nd edition, Pergamon Press, Oxford.
- Haar, L; Gallagher J.S. ; KELL, G.S, NBS/NRC Steam Tables, Hemisphere Publishing Corp., New York, **1984**.
- Khimeche.K. ; Dahmani. A.; Jose, J., Excess properties and vapour pressure of (3-diethylaminopropylamine + n-alkanes). *J. Chem. Thermodynamics* ,**2008**, 40,777-781.
- Khimeche.K. ; Dahmani. A.; Mokbel, I., Excess properties and vapour pressure of {3-diethylaminopropylamine + cyclohexane}, *J. Chem. Thermodynamics*, **2010**,42 , 829-833.
- Kim, I.; Svendsen, H. F.; Borrensen, E., Ebulliometric Determination of Vapor-Liquid Equilibria for pure Water, Monoethanolamine, N-methyldiethanolamine, 3-(methylamino)-propylamine, and Their binary and Ternary solutions, *J. Chem. Eng. Data*, **2008**, 53, 2521-2531.

- Lebedeva, N.D.; Gutner N.M; Katin, Yu.A; Kozlova N.M; Kiseleva, N.N; Machinya,E.F; Dobychin, S.L. ; *Zhur. Prikl. Khim. (Leningrad)*, **1984**, 57, 2297-2301.
- Malanowski, M, Experimental methods vapour-liquid equilibria.PartI. Circulations methods, *Fluid Phase Equilibria*, **1982**, 8(2) 197-219.
- Papina, T.S.; Pimenova, S.M.; Zakharov, V.Yu.; Kolesov, V.P., *Khim, Zh., Termodin. Termokhim*, **1992**, 1, 207-211.
- Raal, D.J; Mihlbauer, L., The Measurement of High Pressure vapour liquid-Equilibria: Part I: Dynamics Methods, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **1994**, 2(2-3) 69-87.
- Raal, D.J; Mihlbauer, L., The Measurement of High Pressure vapour liquid-Equilibria: Part II: Static Methods, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **1994**, 2(2-3) 88-104.
- Redlich ,O.; Kister, A., *Ind. Eng. Chem.* **1948**, 40, 345-348.
- Sawaya, T., Mokbel, I., Ainous, N., Rauzy, E., Berro, C. et Jose, J. Experimental Vapor Pressures of Six n-Alkanes (C21, C23, C25, C27, C29, C30) in the Temperature Range between 350 K and 460 K, *Journal of Chemical Engineering Data*, **2006**,51,854-858.
- Steele W. V.; Chirico R. D.; Knipmeyer S. E.; Nguyen A.; Smith N. K. , Thermodynamic Properties and Ideal-Gas Enthalpies of Formation for Dicyclohexyl Sulfide, Diethylenetriamine,Di-n-octyl Sulfide, Dimethyl Carbonate, Piperazine, Hexachloroprop-1-ene, Tetrakis(dimethylamino)ethylene, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine, and 1,2,4-Triazolo[1,5-a]pyrimidine, *J. Chem. Eng. Data*, **1997**, 42, 1037-1052.
- Tsonopoulos, C. An empirical correlation of second virial coefficients. *AIChE J.* **1974**, 20, 263-272.
- Tsonopoulos, C. Second virial coefficients of polar haloalkanes. *AIChE J.* **1975**, 21, 827-829.
- Vasiléva T.F.; Petrov, V.M.; *Termodinam. Organ. Soedin*, **1977**, 6, 74-76.
- Verevkin. S.P.; Chernyak. Y. ; Vapor pressure and enthalpy of vaporization of aliphatic propanediamines. *J. Chem. Thermodynamics*, **2012**, 47, 328-334.
- Wadso, I., *Acta Chem. Scand*, **1969**, 23, 2061-2064.
- Zhang, R.;Chen ,J., Mi, J., Excess molar enthalpies for binary mixtures of different amines with water, *J. Chem. Thermodynamics*, **2015** ,89 16-21.

Chapitre III :
Modélisation des diagrammes
d'équilibres liquide-vapeur des
solutions aqueuses d'amines

III.1. Introduction

La prédiction et le calcul des propriétés thermodynamiques des différents systèmes abordés au cours de ce travail, sont fortement liés au choix du (des), modèle(s) thermodynamique (s). Les domaines d'application de ces modèles thermodynamiques sont généralement limités à cause de plusieurs contraintes telles que la présence de phénomènes liés aux propriétés physico-chimiques des constituants et de leurs mélanges souvent complexes (azéotropes, dimérisation,...), des conditions opératoires (températures et pressions très faibles ou trop élevées), de la présence des impuretés dans les composés étudiés, etc.). (Ben Amor, 2013).

L'objectif de ce chapitre, est de tester des modèles thermodynamiques capables de représenter les données expérimentales en phase liquide des systèmes binaires {amine – eau}.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé les modèles à enthalpie libre d'excès, qui sont des méthodes de détermination du coefficient d'activité d'une molécule en solution.

Dans ce qui suit, nous rappelons les principales équations pour chacun de ces modèles.

III.2. Les modèles semi-prédictifs

Les modèles de coefficient d'activité sont fondés sur le concept de la composition locale. Ce concept est à l'origine des modèles qui se sont révélés les meilleurs pour la corrélation et la prédiction des déviations par rapport à l'idéalité de la phase liquide et sont intensivement utilisés dans l'industrie chimique. On retrouve principalement le modèle de Wilson proposé en 1964, le modèle NRTL et le modèle UNIQUAC.

III.2.1. Modèle de NRTL (*Non-Random Two Liquid*)

Le modèle NRTL (Non-Random Two-Liquid) proposé par Prausnitz et Renon en 1968 est un modèle d'énergie de Gibbs d'excès qui repose sur deux concepts importants : le concept de composition locale, introduit par Wilson en 1964, et le concept de dispersion non aléatoire.

Dans le cas de NRTL, un nouveau paramètre apparaît pour prendre en compte la répartition non aléatoire des molécules (le paramètre α). L'expression de l'énergie d'excès de Gibbs d'un mélange binaire est la suivante :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (\text{III.2})$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (\text{III.3})$$

Les coefficients d'activités sont donnés par les expressions suivantes :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right] \quad (\text{III.4})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (\text{III.5})$$

L'équation NRTL consiste à ajuster 3 paramètres à savoir $(g_{21} - g_{22})$, $(g_{12} - g_{11})$ et α_{12} . Les $(g_{21} - g_{22})$, $(g_{12} - g_{11})$ sont des paramètres d'interaction caractéristiques des interactions i-j. α_{12} est le paramètre de dispersion non aléatoire de la solution. La valeur standard de α se situe entre 0.20 et 0.47 (d'après des calculs réalisés sur de nombreux cas de mélanges binaires), mais elle est souvent arbitrairement fixée à 0.20 pour les équilibres liquide-liquide, ou à 0.30 pour les systèmes polaires ; ces valeurs augmentent avec la complexité des interactions i-j.

Le modèle NRTL ne connaît pas les mêmes limitations que le modèle Wilson, et est complètement utilisable pour des mélanges partiellement miscibles. Il excelle d'ailleurs dans tous les systèmes fortement non idéaux ou dans des mélanges de solvants partiellement miscibles (équilibres liquide-liquide).

III.2.2. Modèle UNIQUAC (UNiversal QUAsi Chemical)

Le modèle UNIQUAC a été établi par Abrams et Prausnitz en 1975 et amélioré par Anderson en 1978. C'est également un modèle à enthalpie libre d'excès basé sur le concept des compositions locales. Les interactions entre chaque constituant dépendent de deux paramètres :

- Les paramètres r_i et q_i représentent des paramètres structuraux du composant pur et correspondent au volume et à la surface de van der Waals, déterminés à partir de la méthode de Bondi (1968).
- Les paramètres d'interaction binaire τ_{ij} et τ_{ji} qui s'expriment en fonction des énergies d'interaction τ_{ij} et τ_{ji} , entre une molécule i et une autre molécule j , u_{ii} entre deux molécules i et u_{jj} entre deux molécules j . Ces paramètres sont ajustables par régression de données expérimentales.

L'enthalpie libre d'excès proposée par le modèle UNIQUAC se compose de deux contributions : une partie dite combinatoire (G_{comb}^E) et une partie dite résiduelle G_{res}^E qui rend compte des interactions moléculaires (contribution enthalpique).

L'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès s'écrit alors :

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{combinatoire}} + \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{résiduelle}} \quad (\text{III.6})$$

La contribution combinatoire ($G_{combinatoire}^E$) prend en considération les différences de tailles et de formes des molécules. Elle s'écrit de la manière suivante :

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{combinatoire}} = \sum_i^n x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i^n q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (\text{III.7})$$

La contribution résiduelle ($G_{résiduelle}^E$) qui rend compte des interactions moléculaires s'exprime :

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{résiduelle}} = - \sum_i^n q_i x_i \ln \left(\sum_j^n \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (\text{III.8})$$

Où

x_i représente la fraction molaire et z le nombre de coordination (égal à 10). Les interactions a_{ji} entre les molécules de types j et i sont prises en considération par la relation :

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{a_{ji}}{RT}\right) \quad \tau_{ii} = \tau_{jj} = 1 \quad (\text{III.9})$$

Les fractions volumiques ϕ_i sont définies à partir de paramètres r_i proportionnels aux volumes moléculaires :

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \quad (\text{III.10})$$

Les fractions de surface θ_i sont égales à :

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j^n q_j x_j} \quad (\text{III.11})$$

La dérivée de l'enthalpie libre d'excès par rapport au nombre de moles n_i permet d'obtenir les coefficients d'activités γ_i qui sont exprimés comme la somme de deux parties combinatoire et résiduelle :

$$\ln \gamma_i = (\ln \gamma_i)_{\text{combinatoire}} + (\ln \gamma_i)_{\text{résiduelle}} \quad (\text{III.12})$$

La partie combinatoire est donnée par :

$$(\ln \gamma_i)_{\text{combinatoire}} = \frac{\ln \phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j^n x_j l_j \quad (\text{III.13})$$

avec:

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{III.14})$$

La partie résiduelle est exprimée comme suit :

$$(\ln \gamma_i)_{\text{résiduelle}} = -q_i \ln \left(\sum_j^n \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k^n \theta_k \tau_{kj}} \quad (\text{III.15})$$

Pour un mélange binaire, les coefficients d'activité se calculent :

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1 \ln (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right) \quad (\text{III.16})$$

et

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \phi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2 \ln (\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_1 \tau_{12} + \theta_2} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right) \quad (\text{III.17})$$

La méthode UNIQUAC permet la prédiction des propriétés d'équilibre de systèmes complexes, pouvant contenir des composés polaires et non polaires, y compris des solutions partiellement miscibles, ce qui est en fait une méthode efficace. Comparé au modèle NRTL, le modèle UNIQUAC nécessite l'ajustement de deux paramètres au lieu de trois (nécessité des données expérimentales).

III.3. Les modèles prédictifs de contribution de groupes

Les modèles de contribution de groupes sont utilisés pour prédire des coefficients d'activité des constituants d'un mélange liquide. A la différence des modèles précédents, ils ne nécessitent pas de disposer de données expérimentales. En l'absence de ces données, il est nécessaire de recourir à un modèle de prévision totale faisant appel aux propriétés des corps purs afin d'estimer leurs coefficients d'activité. On les appelle « modèles de contribution de groupes » car ils décrivent la molécule dans un mélange comme un agrégat de groupes fonctionnels. Ce sont ces interactions qui sont considérées pour la représentation de la non idéalité des mélanges liquides. (Bengaïda, 2007).

On s'intéressera dans cette partie principalement aux modèles UNIFAC, Modified UNIFAC (Dortmund) (Negadi, 2001).

III.3. 1. Modèle UNIFAC original (UNiversal Functionnal Activity Coefficient)

Proposé par Fredenslund et *al.* (Fredenslund et *al.*, 1975), UNIFAC est une évolution du modèle UNIQUAC, dérivée de la théorie de Guggenheim (1952). Il appartient à la catégorie des modèles de contribution de groupes. Comme dans le cas d'UNIQUAC, UNIFAC divise le coefficient d'activité en deux parties : une contribution combinatoire qui prend en compte les différences de taille et de forme des molécules et une contribution résiduelle essentiellement due à l'énergie d'interaction des molécules.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{COM} + \ln \gamma_i^{RES} \quad (III.18)$$

- Contribution combinatoire

La partie combinatoire s'écrit de la même manière que celle du modèle UNIQUAC (1975) mais se calcule un peu différemment.

$$\ln \gamma_i^{COM} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{\phi_i}{x_i} + 1 + \frac{1}{2} z q_i \left(\ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 \right) \quad (III.19)$$

Où

z est le nombre de coordination, il est fixé à 10

x_i est fraction molaire du constituant i dans le mélange

θ_i est fraction de surface et ϕ_i la fraction du volume du constituant i dans le mélange, elles sont données par les relations suivantes :

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{III.20})$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{III.21})$$

r_i et q_i sont respectivement le volume relatif et la surface relative à la molécule i . Ils sont calculés par la sommation des volumes et des surfaces des groupes la constituant.

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (\text{III.22})$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{III.23})$$

$v_k^{(i)}$ représente le nombre de groupements de type k présents dans la molécule i

R_k et Q_k représentent respectivement le volume relatif et la surface relative au groupement k et sont obtenus à partir des données concernant les structures atomique et moléculaire ; à savoir γ_k et A_k appelés volume et surface de groupes de Van der Waals et calculés par Bondi (1968) à partir des rayons et distances interatomiques.

$$R_k = \frac{v_k}{15,17} \quad (\text{III.24})$$

et

$$Q_k = \frac{A_k}{2,5 \times 10^9} \quad (\text{III.25})$$

Les valeurs $15,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $2,5 \times 10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ sont des facteurs de normalisation dérivés par Abrams et al. (1975) par rapport au polyméthylène.

- Contribution résiduelle

La partie résiduelle du coefficient d'activité s'écrit quant à elle comme la somme des coefficients d'activité de chaque groupement (k) chimique en solution. Elle repose sur l'équation de (Wilson, 1964) en termes de surfaces locales.

$$\ln \gamma_i^{RES} = \sum_k \gamma_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (\text{III.26})$$

Γ_k est le coefficient d'activité résiduel du groupe k

$\Gamma_k^{(i)}$ représente le coefficient résiduel du groupe k dans une solution ne contenant que des groupements de l'espèce i. Ces coefficients d'activité résiduels s'expriment par l'équation :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (\text{III.27})$$

La même relation est obtenue pour $\Gamma_k^{(i)}$.

Avec, $i, j = 1, 2, \dots, c$ constituants.

$n, m, k = 1, 2, 3, \dots, N$ groupes.

θ_m représente la fraction de surface du groupe m, son expression est la suivante :

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (\text{III.28})$$

Avec X_m , la fraction molaire du groupe m dans la solution liquide ; son expression est la suivante :

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} \times j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} \times j} \quad (\text{III.29})$$

Les paramètres d'interaction ψ_{nm} et ψ_{mn} entre les groupes m et n sont exprimés de la façon suivante :

$$\psi_{nm} = \exp - \left[\frac{u_{nm} - u_{mm}}{RT} \right] = \exp - \left[\frac{a_{nm}}{T} \right] \quad (\text{III.30})$$

$$\psi_{mn} = \exp - \left[\frac{u_{mn} - u_{nn}}{RT} \right] = \exp - \left[\frac{a_{mn}}{T} \right] \quad (\text{III.31})$$

Où u_{nm} et u_{mm} représentent les énergies d'interaction entre les groupes «n» et «m», d'une part et «m» et «m» d'autre part. Les paramètres d'interaction a_{nm} et a_{mm} sont indépendants de la température.

III.3.2. Modèle Modified UNIFAC (Dortmund).

Différents auteurs ont apporté des améliorations au modèle UNIFAC original. La plus célèbre est probablement la version modifiée de Weidlich et Gmehling (1987) que l'on appelle généralement Modified UNIFAC (Dortmund). Les modifications sont principalement de deux types :

- i. Modification du terme combinatoire ; permet une meilleure évaluation des équilibres liquide-vapeur pour des composés qui auraient des tailles moléculaires différentes. Le terme combinatoire a alors pour expression :

$$\ln \gamma_i^{COM} = 1 - \frac{\phi'_i}{x_i} + \ln \frac{\phi'_i}{x_i} - \frac{1}{2} z q_i \left(1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (\text{III.32})$$

Avec : ϕ'_i est la fraction du volume modifiée dans le but d'améliorer l'estimation des coefficients d'activité à dilution infinie.

$$\phi'_i = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_{j=1}^{NOC} x_j r_j^{3/4}} \quad (\text{III.33})$$

NOC : nombre de constituants. Les autres équations restent inchangées.

- ii. Introduction de paramètres d'interaction de groupes dépendant de la température permettant un meilleur calcul des coefficients d'activité à dilution infinie et des enthalpies de mélange. Le terme ψ_{mk} devient alors :

$$\psi_{mk} = \exp \left(- \frac{a_{mk} + b_{mk} T + c_{mk} T^2}{T} \right) \quad (\text{III.34})$$

Où a_{mk} , b_{mk} , c_{mk} : représentent les coefficients d'interaction entre les groupes dépendant de la température.

III.4. Résultats de la modélisation

Les données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur obtenues au cours de ce travail ont été utilisées pour ajuster les paramètres d'interaction des modèles NRTL et UNIQUAC.

L'ajustement des paramètres s'est fait en recherchant l'optimum d'une fonction dépendant des paramètres et de l'écart entre les mesures et les valeurs calculées par les équations suivantes :

$$SSQ = \frac{100}{N} \sum \left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right)^2 \quad (III.35)$$

$$rmsd = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(P_{exp} - P_{cal})^2}{n}} \quad (III.36)$$

Il est à signaler que les paramètres binaires ont été ajustés à chaque température dans un premier temps. La dernière étape a été la modélisation globale intégrant toutes les données d'équilibre de phases dans tout le domaine de température étudié.

Dans le cas du modèle NRTL, la valeur de α a été optimisée pour chaque température, ensuite dans tout le domaine de température. La valeur de α a été choisie dans le domaine ($0.3 < \alpha < 0.4$). Les paramètres d'ajustement obtenus pour les modèles NRTL et UNIQUAC et l'écart moyen quadratique (rmsd) et la somme du carré de l'erreur relative (SSQ) sont respectivement regroupés dans les Tableaux III.1 et III.2.

L'utilisation du modèle de contribution de groupes UNIFAC et ses différentes versions, nécessite le découpage de chaque molécule et la connaissance des valeurs des r_i et q_i respectivement, volume relatif, et surface relative de la molécule.

Dans le cas de cette thèse, uniquement le modèle Modified UNIFAC (Do) a été utilisé. Ses paramètres ont été calculés à partir des volumes et surfaces, R_k et Q_k du méthane (Bondi, 1968) et rapportés dans le Tableau III.3.

Le logiciel utilisé, à cet effet, est PROSIM (France). Il dispose, entre autres, des modèles de coefficients d'activité de Wilson (Wilson, 1964), NRTL (Renon et Prausnitz, 1968), UNIQUAC (Abrams et Prausnitz, 1975), UNIFAC (Fredenslund, 1977), Modified UNIFAC (Dortmund) (Gmehling, (1993, 1998)), ..., ainsi que d'une base de données DECHEMA.

Tableau III.1. Paramètres d'ajustement selon le modèle NRTL pour les systèmes binaires amines (1) + eau (2).

Systèmes binaires	a_{12}	a_{21}	b_{12}	b_{21}	alpha	SSQ	rmsd
	[J.mol ⁻¹]	[J.mol ⁻¹]	[J.mol ⁻¹ K ⁻¹]	[J.mol ⁻¹ K ⁻¹]	α		(P/kPa)
PDA+ eau	-6203.8	4078.4	20.8	0.4	0.3	0.76	0.53
DMP+ eau	-5174.3	3224.8	22.3	-3.7	0.4	0.31	0.50
MAPA+ eau	-7123.8	4588.4	21.5	0.1	0.3	0.49	0.76
DMAPA + eau	-5798.3	4054.3	44.8	-20.4	0.3	0.34	0.90
DEAPA+ eau	-3577.0	2561.8	54.2	-13.4	0.3	0.46	1.23
TMEDA+ eau	2865.4	-837.3	-7.2	38.1	0.35	0.05	1.16
TMPDA+ eau	5721.7	-2070.5	-29.8	48.8	0.35	0.11	1.52
DETA+ eau	-9370.1	5400.1	14.5	4.5	0.3	1.74	0.78
DPTA+ eau	-7489.6	-932.3	35.2	-12793.0	0.3	6.19	2.05
DNM + eau	-6236.1	-2412.3	40.7	-13621.0	0.3	4.88	1.99
PMDETA + eau	6142.1	-3025.2	-50.1	57.3	0.3	0.49	1.30

$${}^a a_{ij} = C_{ij}^0;$$

$${}^a b_{ij} = C_{ij}^T$$

Tableau III.2. Paramètres d'ajustement selon le modèle UNIQUAC pour les systèmes binaires amines (1) + eau (2).

Systèmes binaires	a_{12} [J.mol ⁻¹]	a_{21} [J.mol ⁻¹]	b_{12} [J.mol ⁻¹ K ⁻¹]	b_{21} [J.mol ⁻¹ K ⁻¹]	SSQ	rmsd kPa
PDA + eau	-4102.1	-2428.5	5.8	11.4	0.38	0.45
DMP + eau	-4826.7	-4549.3	4.3	41.4	0.34	0.99
MAPA+ eau	-4845.4	-2700.0	7.5	11.4	0.18	0.47
DMAPA + eau	-4978.2	-2826.8	12.1	12.1	0.26	1.28
DEAPA + eau	-1037.1	-3714.3	16.4	6.5	0.14	0.91
TMEDA + eau	8431.4	-3213.8	-6.0	2.9	0.05	0.96
TMPDA+ eau	5262.1	-4464.0	0.9	10.3	0.07	1.25
DETA + eau	-5714.6	-3368.7	5.3	11.9	0.84	0.90
DPTA+ eau	-55535.0	-3341.0	7.4	15.0	0.50	0.57
DNM + eau	37.9	39.9	-11.3	14.1	3.75	2.35
PMDETA + eau	-8859.8	-5359.0	-10.0	12.6	0.04	0.46

$${}^b a_{ij} = (u_{ij} - u_{ii})^0; \quad {}^b b_{ij} = (u_{ij} - u_{ii})^r$$

Tableau III.3. Découpage des molécules selon le modèle UNIFAC

Composés	Groupes	R_K	Q_K	r_i	q_i
1.3-pentanediamine	[CH ₃] ₁	0.6325	1.0608	5.2189	4.7997
	[CH ₂] ₂	0.6325	0.7081		
	[CHNH ₂]	1.6607	0.9850		
	[CH ₂ NH ₂]	1.6607	1.3377		
	[CH ₂ NH ₂] ₂	1.6607	1.3377		
1,5-diamino-2-méthylpentane	[CH ₂] ₂	0.6325	0.7081	5.8514	5.5078
	[CH]	0.6325	0.3554		
3-amino-propylméthylamine	[CH ₃] ₁	0.6325	1.0608	4.2937	4.1871
	[CH ₃ NH]	1.3680	1.4332		
3- amino-propyldiméthylamine	[CH ₂] ₂	0.6325	0.7081	5.7074	5.8154
	[CH ₂ NH ₂]	1.6607	1.3377		
	[CH ₃] ₂	0.6325	1.0608		
	[N CH ₂] ₂	1.0746	0.8240		
	[CH ₂]	0.6325	0.7081		
N,N-diéthyl-1,3-propanediamine	[CH ₂ NH ₂]	1.6607	1.3377	5.8978	6.4076
	[CH ₂ N] ₁	1.0746	0.8240		
	[CH ₃] ₂	0.6325	1.0608		
	[CH ₂] ₃	0.6325	0.7081		
N,N,N',N' -tétraméthyléthylènediamine	[CH ₃] ₄	-	-	4.656	5.524
	[CH ₂ N] ₂	-	-		
N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-propanediamine	[CH ₂ N] ₂	1.0746	0.8240	5.3117	6.5993
	[CH ₂] ₁	0.6325	0.7081		
	[CH ₃] ₄	0.6325	1.0608		
Diéthylètriamine	[CH ₂] ₁	-	-	7.2194	6.5883
	[CH ₂ NH ₂] ₂	-	-		
	[CH ₂ NH] ₁	-	-		
	[CH ₂] ₄	0.6325	0.7081		

Dipropylètriamine	[CH ₂ NH ₂] ₂	1.6607	1.3377		
	[CH ₂ NH]	1.3680	1.0805		
	[CH ₂] ₄	0.6325	0.7081		
3,3'-diamino-N-méthylpropylamine	[CH ₂ NH ₂] ₂	1.6607	1.3377	6.926	6.6838
	[CH ₃ -N] ₁	1.0746	1.1760		
N,N,N',N'',N''pentaméthyl-diéthylènetriamine	[CH ₃] ₄	0.6325	1.0608		
	[CH ₂ N]	1.0746	0.8240	7.0188	8.4834
	[CH ₂] ₂	0.6325	0.7081		
	[CH ₃ -N] ₁	1.0746	1.1760		

(a) Ce travail

r_i = volume relatif du groupement (i)

q_i = surface relative du groupement (i)

III.4.1. Système 1,3-pentanediamine (PDA) (1) + eau (2)

Les résultats expérimentaux d'équilibres liquide–vapeur que nous avons obtenus ont été utilisés pour estimer les paramètres d'interaction des modèles NRTL et UNIQUAC. Les données (P, x, y) ont également été modélisées à l'aide du modèle de coefficient d'activité prédictif Modified UNIFAC (Do).

Les diagrammes de phases du système PDA (1) + eau (2) pour dix températures [273.15-363.15] K sont représentés dans la Figure III.1.

Au vu des résultats obtenus, il apparaît que les méthodes NRTL et UNIQUAC reproduisent mieux nos valeurs expérimentales. La modélisation à l'aide du modèle de contribution de groupes Modified UNIFAC (Do) présente des déviations par rapport aux données expérimentales. Ces tendances sont observées pour toutes les températures.

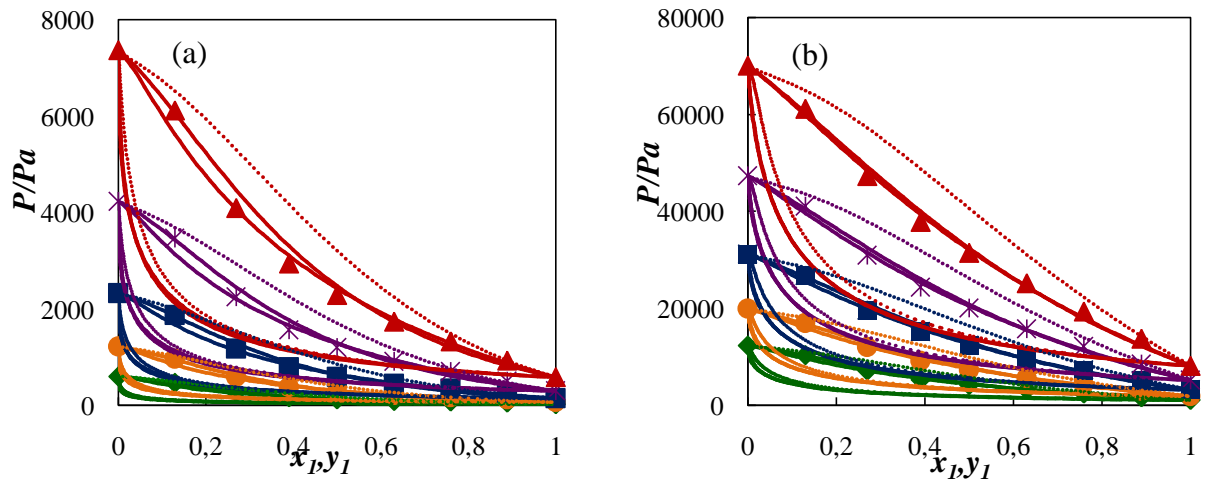


Figure III.1. Modélisation des isothermes du système : PDA(1) + eau (2)(—)NRTL; (---), UNIQUAC; (...); Mod UNIFAC(Do) à différentes températures: (a) ; \blacklozenge , 273.15 K; \bullet , 283.15 K; \blacksquare , 293.15 K; $*$, 303.15 K; \blacktriangle , 313.15 K; (b) ; \blacklozenge , 323.15 K; \bullet , 333.15 K; \blacksquare , 343.15K; $*$, 353.15 K; \blacktriangle , 363.15K points expérimentaux.

III.4.2. Système 1,5-diamino-2-méthylpentane (DMP) (1) + eau (2)

Ce système a également été modélisé à l'aide des modèles NRTL et UNIQUAC Modified UNIFAC (Do).

Les trois méthodes reproduisent correctement les valeurs expérimentales dans l'intervalle de température compris entre 273.15 K et 333.15 K comme le montre la Figure III.2.

Il apparaît que le modèle NRTL restitue correctement les valeurs expérimentales pour toutes les températures et pour ($0 \leq x_1 \leq 1$).

Il en est de même pour le modèle UNIQUAC, à l'exception des températures élevées (supérieures à 343.15 K). Les résultats obtenus à l'aide du modèle Modified UNIFAC (Do) présentent un léger décalage qui s'accroît avec l'augmentation de la température.

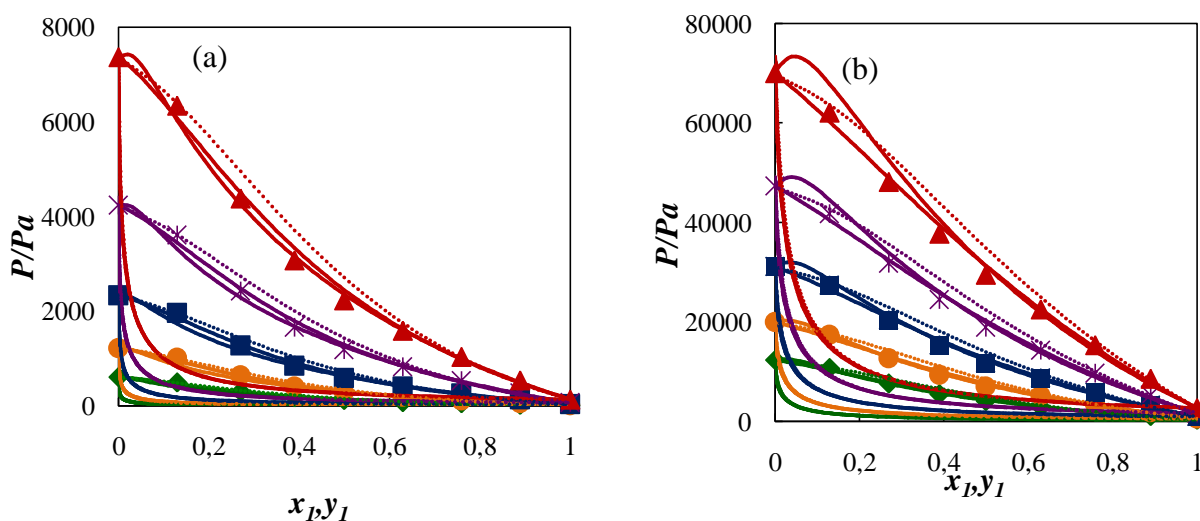


Figure III.2. Modélisation des isothermes du système : DMP (1) + eau (2)(—)NRTL; (---), UNIQUAC; (...); Mod UNIFAC(Do) à différentes températures: (a) ; \blacklozenge , 273.15 K; \bullet , 283.15 K; \blacksquare , 293.15 K; $*$, 303.15 K; \blacktriangle , 313.15 K; (b) ; \blacklozenge , 323.15 K; \bullet , 333.15 K; \blacksquare , 343.15K; $*$, 353.15 K; \blacktriangle , 363.15K points expérimentaux.

III.4.3. Système 3-amino-propylméthylamine (MAPA) (1) + eau (2)

La comparaison entre les valeurs des pressions expérimentales et celles obtenues par les modèles NRTL, UNIQUAC et Modified UNIFAC (Do) est donnée graphiquement dans la Figure III.3.

Les résultats de la modélisation montrent que les trois modèles utilisés lissent les résultats des valeurs expérimentales correctement dans tout le domaine de température étudié.

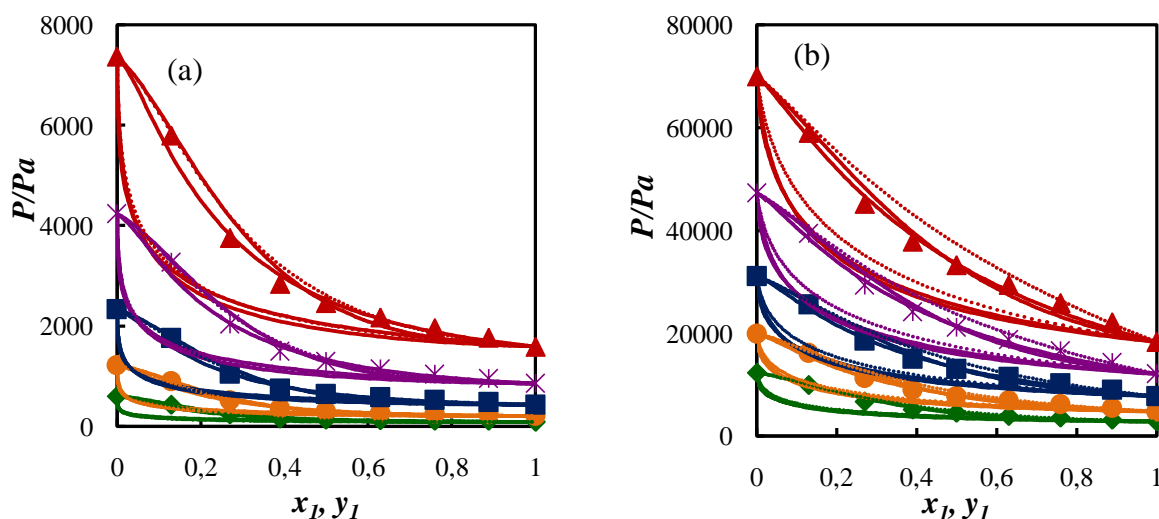


Figure III.3. Modélisation des isothermes du système : MAPA (1) + eau (2) (—)NRTL; (---), UNIQUAC; à différentes températures: (a) ; \blacklozenge , 273.15 K; \bullet , 283.15 K; \blacksquare , 293.15 K; $*$, 303.15 K; \blacktriangle , 313.15 K; (b) ; \blacklozenge , 323.15 K; \bullet , 333.15 K; \blacksquare , 343.15 K; $*$, 353.15 K; \blacktriangle , 363.15 K points expérimentaux..

III.4.4. Système 3-aminopropyl diméthylamine (DMAPA) (1) + eau (2)

Le système DMAPA (1) + eau (2) a été étudié dans un domaine compris entre $T=283.15$ K et $T = 363.15$ K, les résultats de la modélisation sont représentés dans la Figure III.4.

On observe une bonne restitution des valeurs expérimentales par les modèles NRTL et UNIQUAC dans le domaine allant de $T = 283.15$ K à $T = 303.15$ K comme l'indique la Figure III.4. La déviation augmente avec l'accroissement de la température.

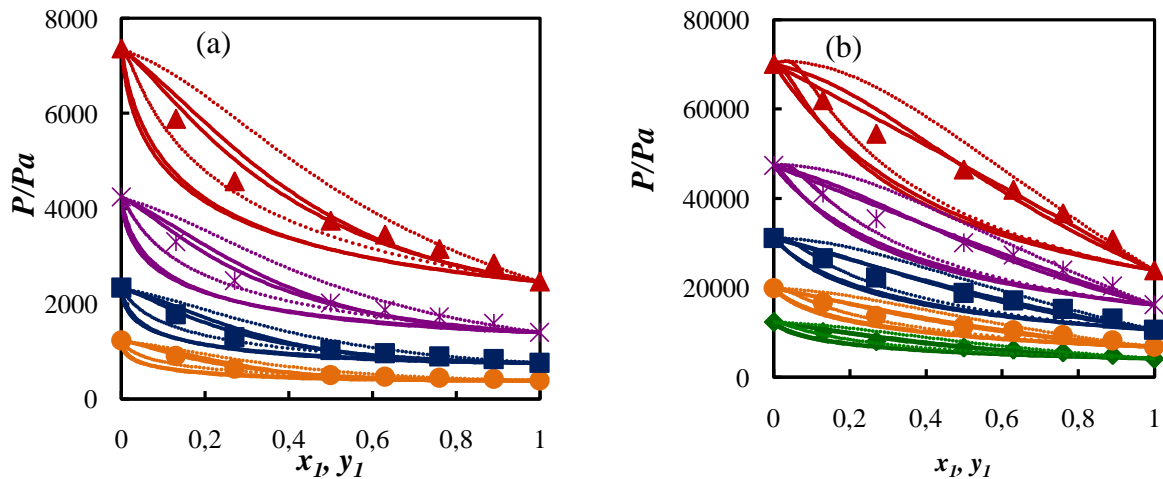


Figure III.4. Modélisation des isothermes du système : DMAPA (1) + eau (2) (—), NRTL; (---), UNIQUAC; (...); Mod UNIFAC(Do) à différentes températures: (a) ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; *, 303.15 K; ▲, 313.15 K; (b) ; ◆, 323.15 K; ●, 333.15 K; ■, 343.15K; *, 353.15 K; ▲, 363.15K points expérimentaux.

Pour le modèle Modified UNIFAC (Do), les déviations sont observées pour tout le domaine de température.

III.4.5. Système *N,N*-diéthyl-1,3-propanediamine (DEAPA) (1)+ eau(2)

Nous avons étudié le système DEAPA (1) + eau (2) dans un domaine de $T=273.15\text{ K}$ à $T = 363.15\text{ K}$. Les résultats de la modélisation du système DEAPA (1) + eau (2) sont représentés dans la Figure III.5.

Les modèles de coefficient d'activité utilisés, NRTL et UNIQUAC, reproduisent correctement les valeurs expérimentales pour $T < 363.15\text{ K}$.

Le lissage des isothermes (P - x - y) par le modèle Modified UNIFAC (Do) montre que la restitution des valeurs expérimentales n'est pas excellente dans le domaine $333.15\text{K} < T < 363.15\text{ K}$ et que le modèle ne permet pas de reproduire nos valeurs. Cette allure pouvant être expliquée par les limites du modèle utilisé.

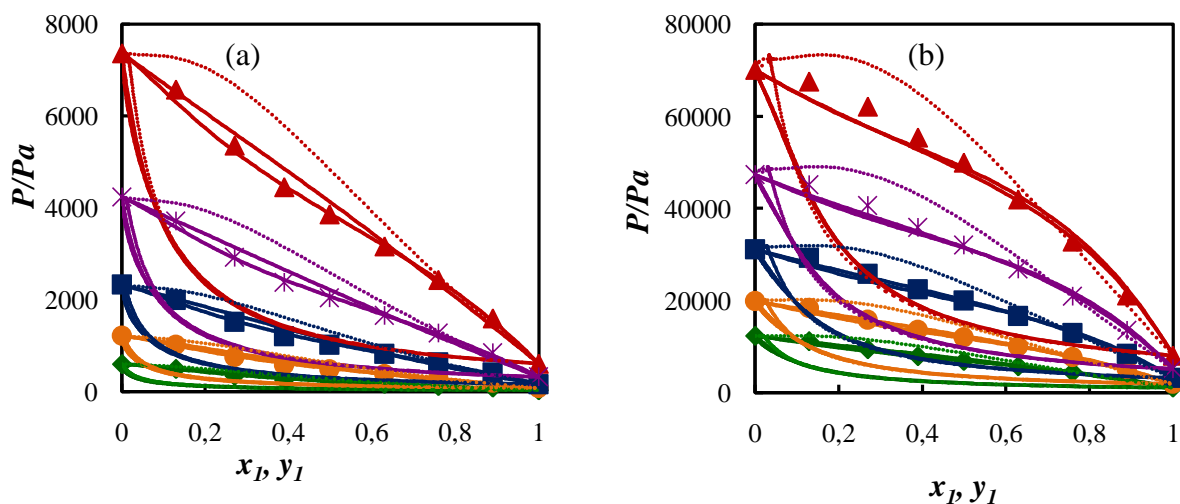


Figure III.5. Modélisation des isothermes du système : DEAPA (1) + eau (2)(—)NRTL; (---), UNIQUAC; à différentes températures: (a) ; ◆, 273.15 K; ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; *, 303.15 K; ▲, 313.15 K ; (b) ; ◆, 323.15 K; ●, 333.15 K; ■, 343.15K; *, 353.15 K ; ▲, 363.15K points expérimentaux.

III.4.6. Système *N,N,N',N'*-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) (1)+ eau(2)

La modélisation des données expérimentales du système TMEDA (1) + eau (2) obtenues au chapitre II est représentée sur la Figure III.6.

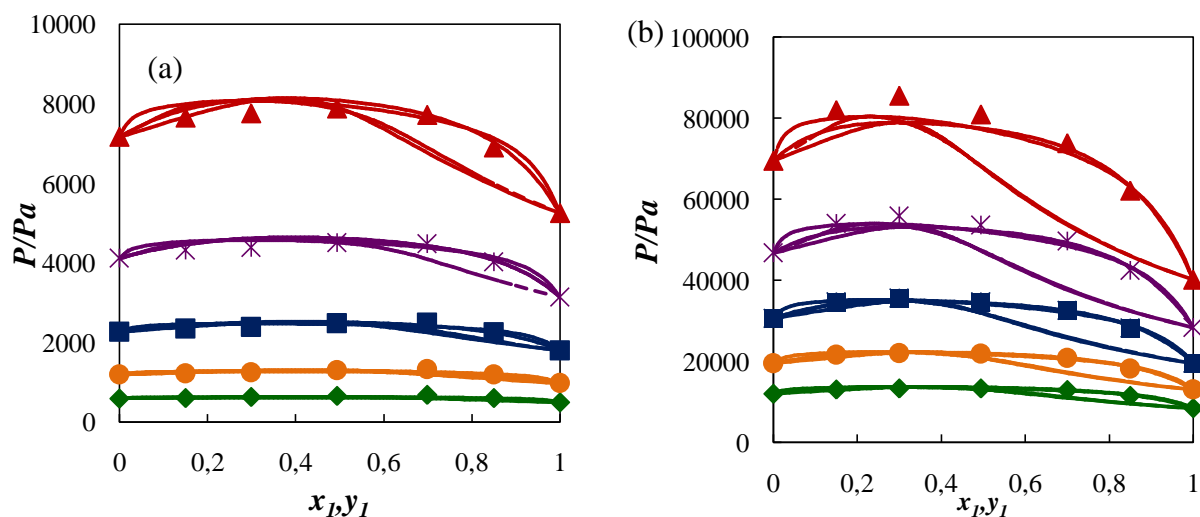


Figure III.6. Modélisation des isothermes du système : TMEDA (1) + eau (2)(—)NRTL; (---), UNIQUAC; à différentes températures: (a) ; ◆, 273.15 K; ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; *, 303.15 K; ▲, 313.15 K ; (b) ; ◆, 323.15 K; ●, 333.15 K; ■, 343.15K; *, 353.15 K ; ▲, 363.15K points expérimentaux.

Nous constatons que les isothermes ($P-x-y$) expérimentales et celles corrélées par les modèles NRTL et UNIQUAC sont presque superposables pour toute la gamme de température et de composition. Le comportement azéotropique du système est correctement reproduit. Rappelons que la composition azéotropique varie de $x_1 = 0.6$ à ($T=273.15$ K) à $x_1 = 0.3$ ($T=363.15$ K).

Le modèle Modified UNIFAC (Do), s'est avéré très insuffisant pour reproduire les isothermes de ce système. Cela pouvant être dû aux paramètres d'interaction du modèle qui doivent être améliorés en tenant compte des nouvelles données thermodynamiques. Nous avons préféré ne pas représenter les courbes concernant ce modèle car elles n'ont aucun sens thermodynamique.

III.4.7. Système *N,N,N',N'*-tétraméthyl-1,3-propanediamine (TMPDA) (1) + eau (2)

Les résultats de l'ajustement des valeurs expérimentales par les modèles de coefficient d'activité NRTL et UNIQUAC du mélange binaire TMPDA (1) + eau (2) sont représentés dans la Figure III.7.

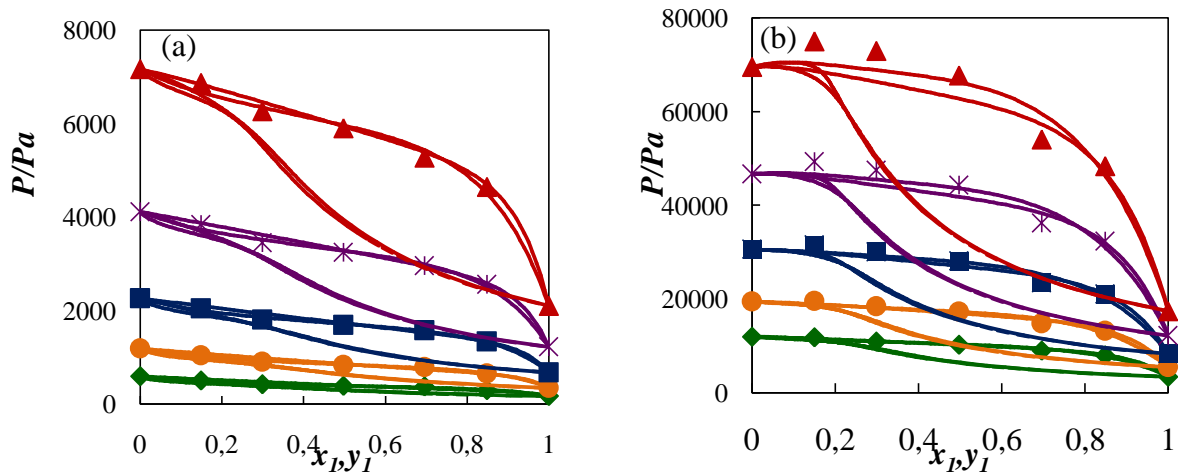


Figure III.7. Modélisation des isothermes du système : TMPDA (1) + eau (2)(—)NRTL; (---), UNIQUAC; à différentes températures: (a) ; \blacklozenge , 273.15 K; \bullet , 283.15 K; \blacksquare , 293.15 K; $*$, 303.15 K; \blacktriangle , 313.15 K; (b) ; \blacklozenge , 323.15 K; \bullet , 333.15 K; \blacksquare , 343.15K; $*$, 353.15 K; \blacktriangle , 363.15K points expérimentaux.

Les modèles NRTL et UNIQUAC reproduisent correctement les valeurs expérimentales dans le domaine de température compris entre 273.15 K et 343.15 K, alors qu'une faible déviation est observée pour les températures les plus élevées.

Le comportement azéotropique est correctement reproduit. On rappellera que la composition azéotropique varie de $x_1 = 0.105$ (T=343.15 K) à $x_1 = 0.114$ pour T= 363.15 K.

Comme pour le système binaire précédent, le modèle Modified UNIFAC (Do) a mal restitué nos valeurs expérimentales : L'allure de l'isotherme ($P-x-y$) étant thermodynamiquement incorrecte.

III.4.8. Système diéthylènetriamine (DETA) (1) + eau (2)

Les diagrammes de phases du système DETA (1) + eau (2) dans le domaine de température [283.15K ; 363.15] K sont représentés dans la Figure III.8.

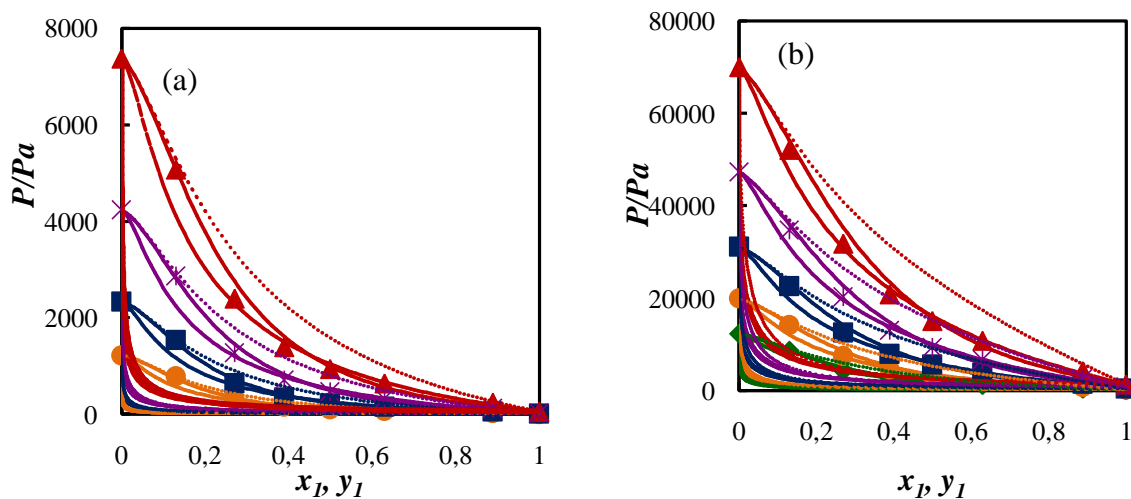


Figure III.8. Modélisation des isothermes du système : DETA (1) + eau (2)(—)NRTL; (---), UNIQUAC; (...); Mod UNIFAC(Do) à différentes températures: (a) ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; *, 303.15 K; ▲, 313.15 K; (b) ; ◆, 323.15 K; ●, 333.15 K; ■, 343.15K; *, 353.15 K ; ▲, 363.15K points expérimentaux.

Le diagramme montre que parmi les trois modèles utilisés, le modèle NRTL restitue mieux nos valeurs expérimentales, pour toutes les températures et compositions, contrairement au

modèle UNIQUAC qui présente des déviations pour $x_1 \leq 0.4$. Le modèle Modified UNIFAC (Do) s'est encore révélé insuffisant pour reproduire les différentes isothermes : De larges déviations par rapport à nos valeurs expérimentales sont observées.

III.4.9. Système dipropylènetriamine (DPTA) (1) + eau (2)

L'étude des diagrammes de phases obtenus, (Figure III.9) dans un domaine de température allant de 283.15K à 363.15K, avec les différents modèles, montre que le modèle UNIQUAC est celui qui restitue le mieux les données des courbes (P - x - y) du système DPTA (1) + eau (2).

Les résultats obtenus par le modèle de contribution de groupe Modified UNIFAC (Do) et la méthode NRTL montrent un décalage très prononcé avec les résultats expérimentaux à toutes les températures.

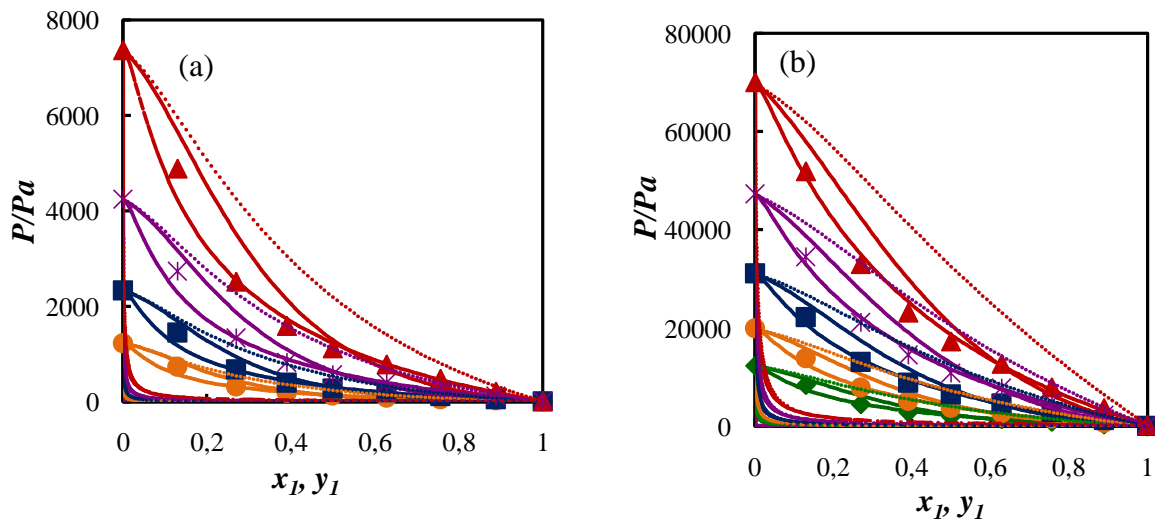


Figure III.9. Modélisation des isothermes du système : DPTA (1) + eau (2)(—)NRTL; (---), UNIQUAC; (...); Mod UNIFAC(Do) à différentes températures: (a) ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; *, 303.15 K; ▲, 313.15 K ; (b) ; ◆, 323.15 K; ●, 333.15 K; ■, 343.15K; *, 353.15 K ; ▲, 363.15K points expérimentaux.

III.4.10. Système 3,3'-diamino-N-méthylpropylamine (DNM) (1) + eau (2)

Les résultats de la modélisation du système DNM (1) + eau (2) dans le domaine de $283.15 \text{ K} \leq T \leq 363.15 \text{ K}$, sont représentés dans la Figure III.10.

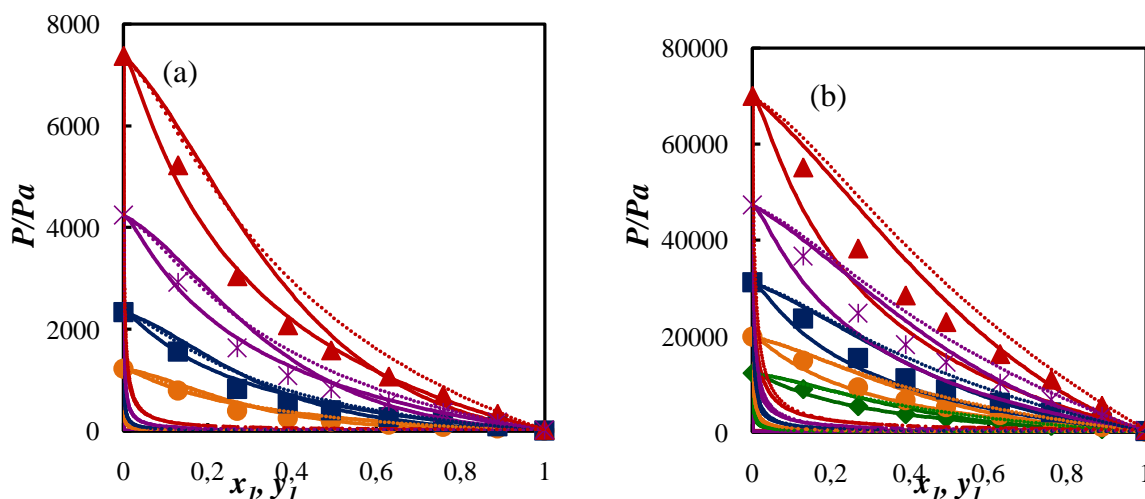


Figure III.10. Modélisation des isothermes du système : DNM (1) + eau (2) (—)NRTL; (---), UNIQUAC; (...); Mod UNIFAC(Do) à différentes températures: (a) ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; *, 303.15 K; ▲, 313.15 K; (b); ◆, 323.15 K; ●, 333.15 K; ■, 343.15 K; *, 353.15 K; ▲, 363.15 K points expérimentaux.

A l'exception de la méthode UNIQUAC qui restitue convenablement les valeurs expérimentales pour $T < 353.15$ K, la déviation devient significative pour les températures plus élevées.

Les modèles NRTL et Modified UNIFAC (Do) se sont avérés insuffisants pour reproduire les isothermes de ce système.

III.4.11. Système *N,N,N',N'',N''*-pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA) (1) + eau (2)

La Figure III.11 représente les diagrammes de phases du système binaire étudié corrélés à l'aide des trois modèles.

Parmi les modèles utilisés pour corrélérer les isothermes ($P-x-y$), UNIQUAC reproduit correctement les valeurs expérimentales. Des déviations plus ou moins importantes sont observées pour les deux autres modèles

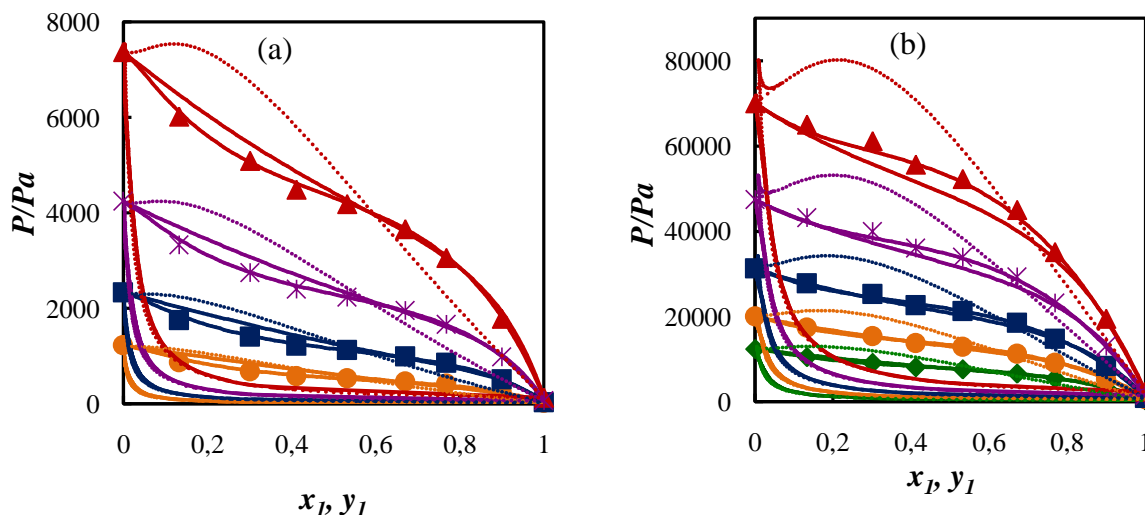


Figure III.11. Modélisation des isothermes du système : PMDETA (1) + eau (2)(—)NRTL; (---), UNIQUAC; (...); Mod UNIFAC(Do) à différentes températures: (a) ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; *, 303.15 K; ▲, 313.15 K; (b); ◆, 323.15 K; ●, 333.15 K; ■, 343.15K; *, 353.15 K; ▲, 363.15K points expérimentaux

Conclusion

Parmi les trois modèles utilisés, NRTL et UNIQUAC se sont avérés plus performants pour la majorité des onze systèmes binaires étudiés.

Le modèle Modified UNIFAC (Do) s'est avéré plus faible. Son amélioration se fera avec la modification des paramètres d'interaction. Ceci pouvant être possible avec la publication de nouvelles données d'équilibres entre phases de bonne qualité.

III.5. Enthalpies libres d'excès des systèmes binaires amines + eau.

Dans ce qui suit, nous présentons une comparaison des valeurs de G^E calculées à partir des coefficients d'activité obtenus par la méthode de Barker et celles obtenues par les modèles NRTL et UNIQUAC. Les résultats sont illustrés sur les Figures III.12 à III.22.

Nous avons choisi de représenter les courbes G^E-x_1 pour uniquement deux températures, à savoir (273.15 K (ou 283.15K) et 363.15 K). Ceci est nécessaire pour une bonne visualisation des différents lissages, bien que tous les systèmes aient été étudiés pour dix températures.

Une étude détaillée de toutes les courbes montre que les deux modèles ne sont pas capables de reproduire exactement les valeurs de G^E en fonction de la composition pour tous les systèmes et à toutes les températures. *Ces déviations étant néanmoins légères.*

Il est à signaler que les formes des courbes et leurs symétries sont dans l'ensemble reproduites.

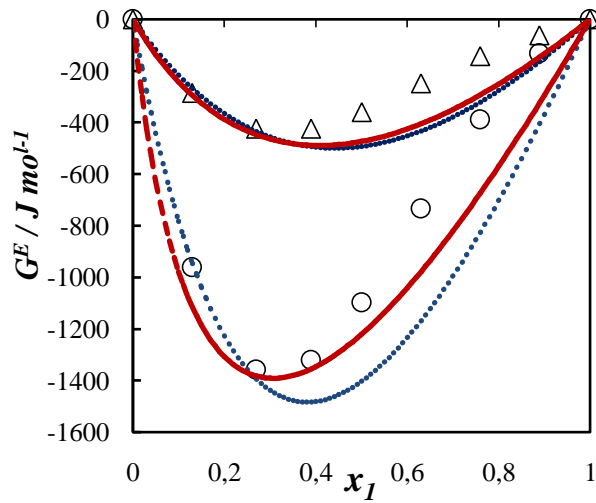


Figure III.12. Comparaison de l'énergie molaire d'excès de Gibbs du système PDA(1) + eau(2) (\circ , 273.15K ; Δ , 363.15 K) Barker ; (...) NRTL; (---), UNIQUAC,

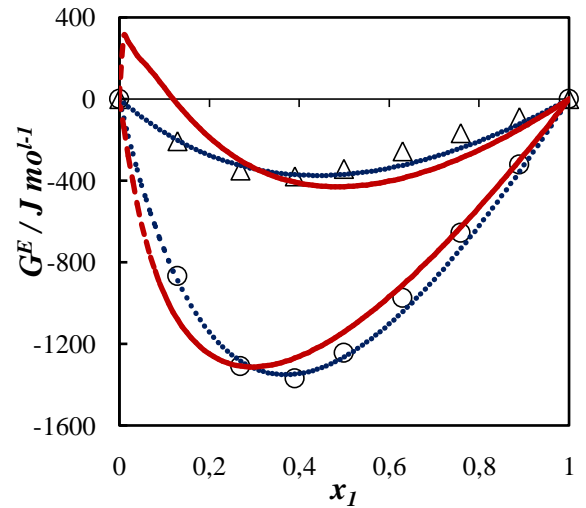


Figure III.13. Comparaison de l'énergie molaire d'excès de Gibbs du système MPD(1) + eau(2) (\circ , 273.15K ; Δ , 363.15K), Barker , (...) NRTL; (---), UNIQUAC

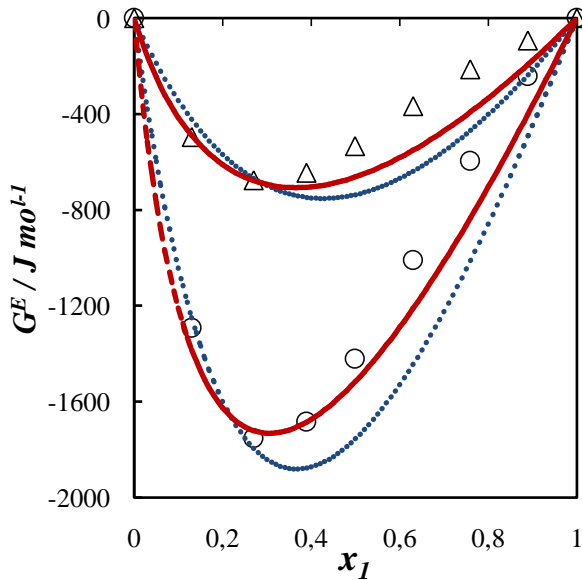


Figure III.14. Comparaison de l'énergie molaire d'excès de Gibbs du système MAPA(1)+ eau(2) (\circ , 273.15K ; Δ , 363.15K) Barker ; (...) NRTL, (---), UNIQUAC

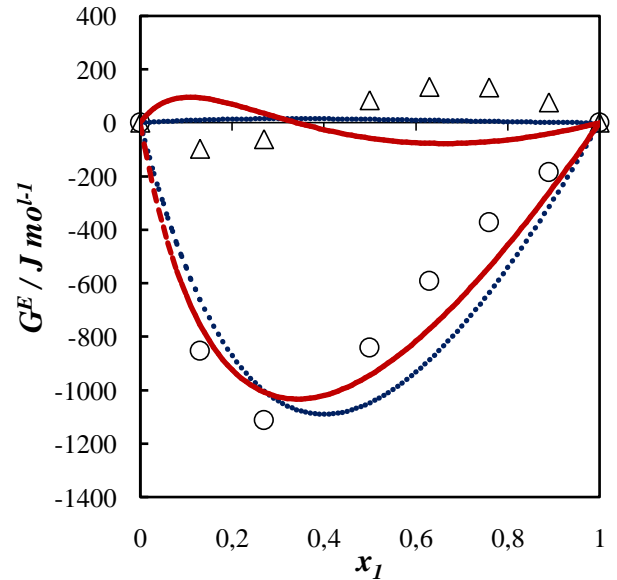


Figure III.15. Comparaison de l'énergie molaire d'excès de Gibbs du système DMAPA(1)+ eau(2) (\circ , 273.15K ; Δ , 363.15 K) Barker , (...) NRTL, (---), UNIQUAC

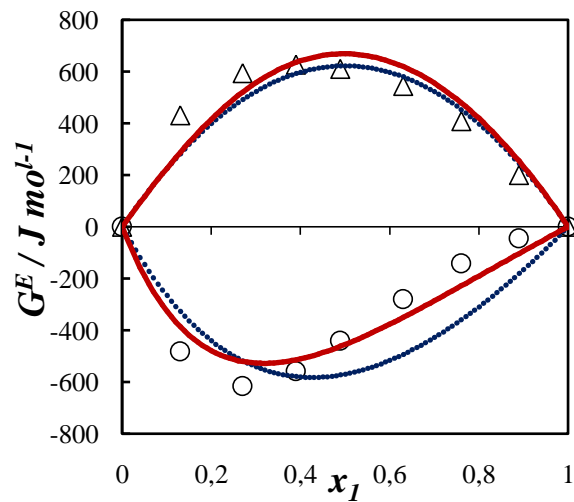


Figure III.16. Comparaison de l'énergie molaire d'excès de Gibbs du système DEAPA(1)+ eau(2) (\circ , 273.15K ; Δ , 363.15K) Barker ; (...) NRTL; (---), UNIQUAC

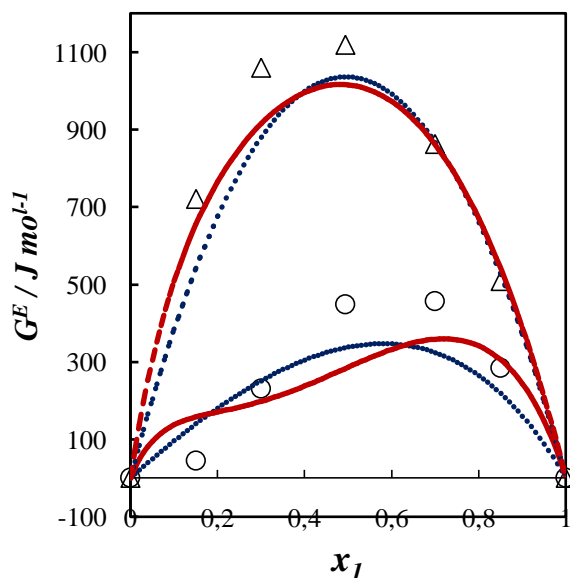


Figure III.17. Comparaison de l'énergie molaire d'excès de Gibbs du système TMEDA(1)+ eau(2) (\circ , 273.15K; Δ , 363.15K) Barker; (...) NRTL; (---), UNIQUAC

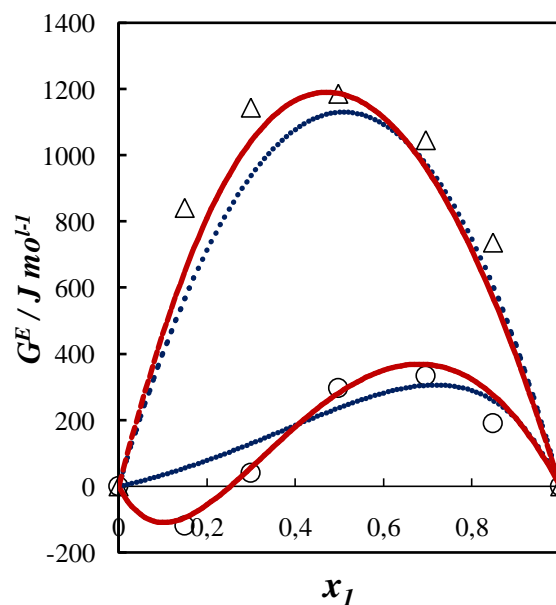


Figure III.18. Comparaison de l'énergie molaire d'excès de Gibbs du système TMPDA(1)+ eau(2) (\circ , 273.15K; Δ , 363.15K) Barker; (...) NRTL; (---), UNIQUAC

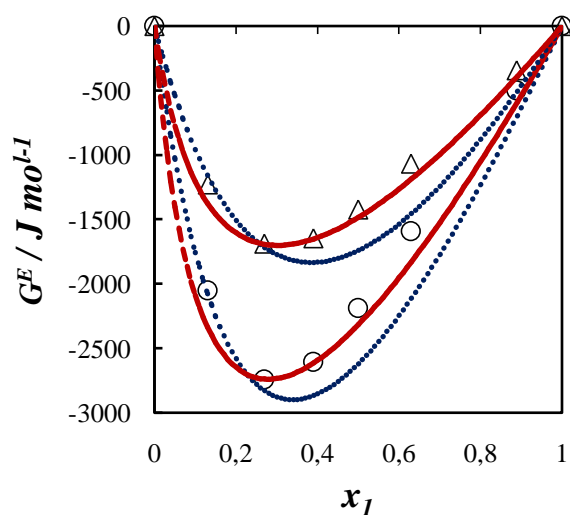


Figure III.19. Comparaison de l'énergie molaire d'excès de Gibbs du système DETA(1)+ eau(2) (\circ , 273.15K; Δ , 363.15K) Barker; (...) NRTL; (---), UNIQUAC

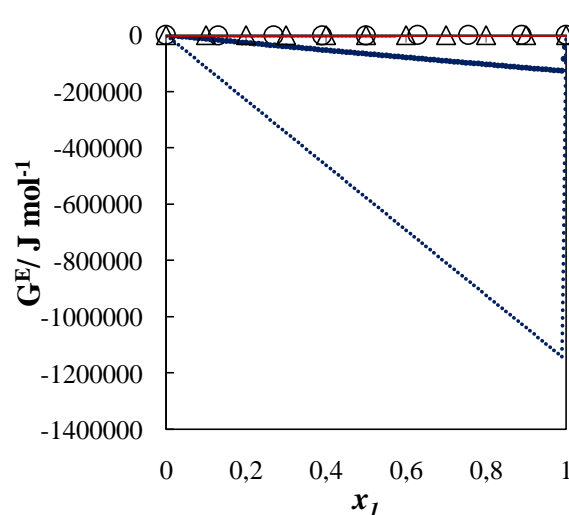


Figure III.20. Comparaison de l'énergie molaire d'excès de Gibbs du système DPTA(1)+ eau(2) (\circ , 273.15K; Δ , 363.15K) Barker; (...) NRTL; (---), UNIQUAC

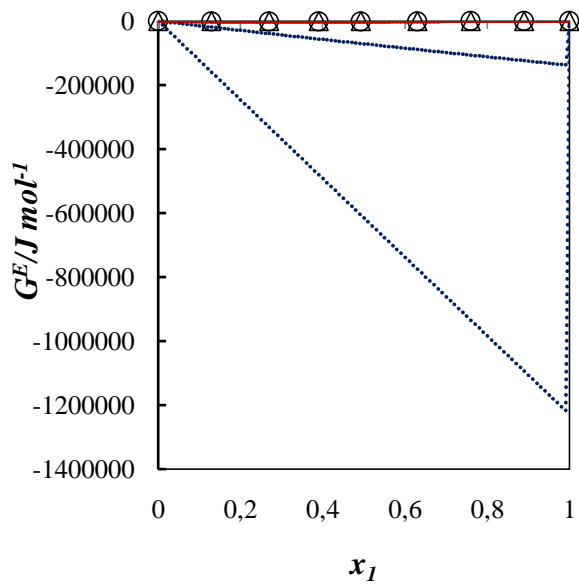


Figure III.21. Comparaison de l'énergie molaire d'excès de Gibbs du système DNM(1) + eau(2) (\circ , 273.15K ; Δ , 363.15K) Barker ; (...) NRTL; (---), UNIQUAC

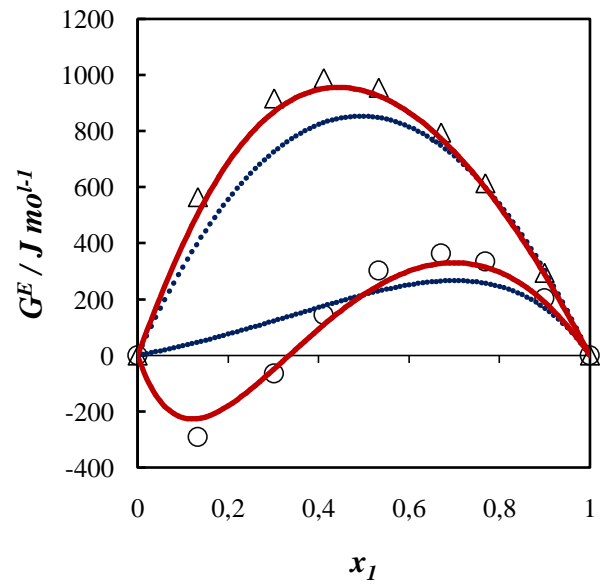


Figure III.22. Comparaison de l'énergie molaire d'excès de Gibbs du système PMDETA(1) + eau(2) (\circ , 273.15K ; Δ , 363.15K) Barker ; (...) NRTL; (---), UNIQUAC

Références bibliographiques

- Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M., Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* **1975**, 21, 116-128.
- Anderson T.F., Prausnitz, J.M, "Application of the UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase-equilibria. 1-Vapor-liquid equilibria", *I.E.C. Process Des. Dev.* **1978**, 17, 4, 552-560.
- Ben Amor, A. Contribution a la modélisation thermodynamique d'un atelier de purification d'acide acrylique, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine. **2013**.
- Bengaïda, L. Méthode de contribution de groupes pour la représentation des propriétés d'équilibre dans les solutions aqueuses. Prise en compte de l'hydratation variable des espèces. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal. **2007**.
- Bondi, A. Wiley.J and Sons. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases. **1968**.
- Flory, P, J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *Journal oh Chemical Physics*, **1942**, 10, 51-61.
- Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC, *Elsevier: Amsterdam.* **1977**.
- Fredunslund, A, Jones, R.L. Prausnitz, J.M, "Group contribution estimation of activity coefficients in non-ideal liquid mixtures", *A.I.Ch.E. J.* **1975**, 21, 5, 1086-1099.
- Gmehling, J., Jiding, L., Schiller,M. "A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties", *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 178-193.
- Negadi, L. Etude de la Sélectivité des Solvants Polaires lors de la Séparation des Hydrocarbures Saturés, Insaturés et Aromatiques, Thèse de Doctorat d'état, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. **2001**.
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. The Properties of Gases and Liquids. *McGraw Hill:New York.* **1987**.
- Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* **1968**, 14, 135-144.
- Weidlich, V., Gmehling, J, "A Modified UNIFAC Model: 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^∞ ", *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 1372-1381.

Conclusion générale

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet de recherche PHC/Tassili (Code : 09MDU761) développé en coopération entre le groupe de recherche Thermodynamique & Analyses du Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LARA2M) de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen et le Laboratoire Multi-Matériaux et Interfaces de l'Université Claude Bernard – Lyon 1 (France). Les résultats obtenus ont fait l'objet de cinq publications (dont quatre parues) dans des journaux de spécialité de classe A.

La thématique générale de ce projet a été l'étude des propriétés thermodynamiques de nouveaux solvants optimaux pour le captage du CO₂. L'enjeu étant la réduction de l'énergie de captage du CO₂ dans la technologie dite de « Postcombustion ». Une amélioration possible des bilans énergétiques du procédé de captage du CO₂ viendrait du choix de nouveaux types d'amines. Dans un premier temps, nos travaux se sont orientés vers les solutions d'alcanolamines et amines (A. Belabbaci, 2013; F. Dergal, 2013; N. Chiali-Baba Ahmed, 2014).

Dans cette thèse, nous avons complété ce travail par l'étude des solutions aqueuses contenant les polyamines (diamines et triamines). Les composés étudiés ont été choisis en tenant compte également de leurs coûts et toxicité.

Dans un premier temps, nous avons déterminé expérimentalement les équilibres liquide-vapeur de onze systèmes binaires, à savoir :

- (1,3-pentanediamine (CAS #589-37-7) + eau),
- (1,5-diamino-2-méthylpentane (CAS#15520-10-2) + eau),
- (3-aminopropylméthylamine (CAS#6291-84-5) + eau),
- (3-aminopropyldiméthylamine (CAS#109-55-7) + eau),
- (N,N -diéthyl 1,3-propanediamine (CAS#109-55-7) + eau),
- (N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (CAS#110-18-9) + eau),
- (N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-propanediamine (CAS#110-95-2) + eau),
- (diéthylènetriamine (CAS#111-40-0 + eau),
- (dipropylènetriamine (CAS#56-18-8) + eau),
- (3,3'-diamino-N-méthylpropylamine (CAS#105-83-9) + eau),
- (N,N,N',N'',N''-pentaméthyl-diéthylènetriamine (CAS#3030-47-5) + eau)

à l'aide d'un appareil statique permettant la détermination des données P-T-x pour les corps purs et mélanges binaires.

Nous avons ainsi obtenu un grand nombre de données expérimentales originales. Les diagrammes isothermes P-x(y) obtenus ont permis de déduire plusieurs grandeurs (composition de la phase vapeur, coefficients d'activité, enthalpies libres d'excès, enthalpies d'excès, entropies d'excès) en utilisant la méthode de Barker, et de mettre en évidence les interactions moléculaires présentes dans ces systèmes {amine – eau}.

Par ailleurs, les données expérimentales obtenues ont été utilisées afin d'estimer les paramètres d'interaction des modèles semi-prédictifs NRTL et UNIQUAC. L'application de ces méthodes, a permis de représenter correctement les diagrammes P-x(y) pour les systèmes binaires étudiés malgré leurs complexités en termes de structures et interactions.

Le modèle prédictif Modified UNIFAC (Do) a également été appliqué pour corrélérer les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur des solutions aqueuses. Les courbes P-x(y) n'ont pu être reproduites avec précision pour certains systèmes. Cela pouvant être dû à la qualité des paramètres utilisés. Ce qui suggère que l'amélioration des prédictions se fera avec la modification des paramètres d'interaction. Ceci pouvant être possible avec la publication de nouvelles données d'équilibres entre phases de bonne qualité pour les molécules traitées dans cette thèse.

Ce travail présente un intérêt pratique puisqu'il permet de pallier au manque de données d'équilibres liquide-vapeur de ces classes de composés, et un intérêt fondamental pour la corrélation des données expérimentales en utilisant divers modèles.

Ces travaux de recherche ont fait l'objet de cinq publications (dont quatre parues) dans des journaux de spécialité de classe A et de plusieurs communications. Ils seront complétés, dans le proche avenir, par les propriétés calorimétriques (enthalpies d'excès de mélange, capacités calorifiques, ...), et thermophysiques (densités, volumes d'excès, coefficients de compressibilité, ...) afin d'enrichir les banques de données relatives à ces systèmes.

Un autre axe sera également à l'étude : Il concernera la détermination des isothermes de solubilité du CO₂ dans les mélanges aqueux contenant les amines (diamines et triamines).

Annexes

Annexe 1

Tableau A1.1. Tensions de vapeur expérimentales de l'Eau et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine.

$T_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$	$T_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P / P (\%)$
273.12	0.582	-0.90	343.28	30.817	0.21
283.01	1.185	0.93	343.41	30.830	-0.34
293.06	2.259	0.52	353.28	47.255	0.62
303.08	4.119	0.60	353.28	47.308	0.73
313.14	7.137	-0.32	353.30	47.325	0.68
323.14	11.969	-0.34	363.31	69.754	-0.30
323.14	11.984	-0.21	363.31	69.820	-0.21
333.20	19.228	-1.49	363.31	69.863	-0.15
343.28	30.761	0.03			
<i>/Ecart moyen/</i>					0.50

Tableau A1.2. Tensions de vapeur expérimentales du 1,3-pentanediamine (PDA) et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine.

$T_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$	$T_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
272.97	0.027	2.74	382.33	17.796	0.21
283.22	0.065	0.43	392.24	25.528	-0.17
283.24	0.065	0.28	392.26	25.534	-0.23
293.14	0.141	-1.78	402.17	36.041	0.05
303.11	0.290	-3.14	402.17	36.034	0.03
313.16	0.565	-3.62	402.19	36.029	-0.07
323.07	1.077	0.11	412.14	49.824	0.06
323.07	1.077	0.17	412.17	49.813	-0.04
333.01	1.896	0.42	412.17	49.834	0.01
333.01	1.896	0.43	421.99	67.332	0.09
343.09	3.216	0.60	421.99	67.347	0.11
343.11	3.216	0.48	422.02	67.320	-0.00
353.15	5.238	0.71	431.90	89.562	0.05
353.15	5.238	0.71	431.90	89.540	0.02
353.17	5.235	0.54	431.90	89.566	0.05
362.19	7.948	1.63	441.72	116.608	-0.33
372.20	12.024	0.83	441.72	116.653	-0.29
372.23	12.015	0.66	441.75	116.676	-0.34
382.31	17.796	0.30	441.65	150.115	-0.68
382.33	17.792	0.18	451.67	150.045	-0.79
<i>/Ecart moyen/</i>					0.58

Tableau A1.3. Tensions de vapeur expérimentales du 1,5-diamino-2-méthylpentane (DMP) et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$T_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$	$T_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
283.27	0.012	1.75	402.46	14.349	0.09
293.14	0.028	0.40	402.49	14.325	-0.17
303.19	0.064	-1.38	412.44	20.595	-0.04
313.09	0.135	-1.30	412.52	20.583	-0.36
323.05	0.269	-1.49	412.52	20.605	-0.25
333.16	0.510	-1.79	422.19	28.806	0.14
343.23	0.944	0.53	422.22	28.775	-0.05
353.36	1.640	0.71	422.24	28.788	-0.09
363.20	2.689	0.45	432.13	39.753	0.25
363.23	2.688	0.29	432.15	39.770	0.21
371.84	4.122	2.32	432.18	39.769	0.13
382.45	6.515	1.15	442.00	53.471	-0.23
392.51	9.786	0.35	442.00	53.452	-0.27
392.53	9.790	0.28	442.02	53.482	-0.28
402.44	14.337	0.10	451.97	70.605	-1.24
<i>/Ecart moyen/</i>					0.60

Tableau A1.4. Tensions de vapeur expérimentales du 3-amino-propylméthylamine (MAPA) et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine.

$T_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P$ (%)	$T_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P$ (%)
273.00	0.089	1.73	362.84	18.106	0.11
283.37	0.205	-1.16	372.74	26.606	0.17
293.47	0.431	-2.41	372.76	26.609	0.09
303.11	0.861	1.01	382.84	38.343	0.08
313.18	1.607	0.78	382.87	38.346	0.01
323.26	2.831	-0.02	392.92	53.963	0.11
323.26	2.828	-0.09	392.95	53.959	0.02
333.23	4.764	-0.21	402.59	73.401	0.17
333.25	4.764	-0.31	402.59	73.398	0.16
343.26	7.745	-0.11	402.61	73.412	0.11
343.28	7.742	-0.27	422.46	129.798	-0.48
343.30	7.740	-0.40	422.46	129.794	-0.49
352.54	11.854	0.75	422.51	129.836	-0.59
352.54	11.847	0.69	432.40	169.969	0.12
353.24	12.137	0.08	432.40	169.971	0.12
353.24	12.137	0.08	432.40	170.017	0.15
362.82	18.101	0.18			
<i> Ecart moyen </i>					0.40

Tableau A1.5. Tensions de vapeur expérimentales du 3- amino-propyldiméthylamine (DMAPA) et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

T_{exp} / K	P_{exp} / kPa	δP/P (%)
273.04	0.182	0.27
283.06	0.381	-0.13
293.13	0.749	-0.44
303.16	1.396	-0.05
313.21	2.478	0.22
323.27	4.186	0.00
333.32	6.828	0.20
343.37	10.727	0.12
343.37	10.725	0.09
353.41	16.311	-0.03
353.41	16.311	-0.03
363.44	24.103	-0.23
<i>/Ecart moyen/</i>		0.15

Tableau A1.6. Tensions de vapeur expérimentales du N,N-diéthyl-1,3-propanediamine (DEAPA) et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

T_{exp} / K	P_{exp} / kPa	δP/P (%)	T_{exp} / K	P_{exp} / kPa	δP/P (%)
263.16	0.014	0.04	313.18	0.616	-0.19
273.05	0.034	0.57	323.16	1.112	-0.07
283.27	0.077	-0.21	323.16	1.114	0.09
283.27	0.077	-0.11	323.16	1.114	0.11
293.22	0.163	-0.33	333.18	1.940	0.75
293.22	0.163	-0.40	343.21	3.234	0.82
303.14	0.326	0.09	353.19	5.161	0.16
303.14	0.326	0.13	353.19	5.162	0.17
303.16	0.325	-0.23	363.25	7.965	-1.09
313.16	0.616	-0.06			
<i> Ecart moyen </i>					0.29

Tableau A1.7. Tensions de vapeur expérimentales du N,N,N',N' - tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$T_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
273.10	0.489	-0.39
283.06	0.966	0.24
293.08	1.790	0.32
313.11	5.275	0.76
323.23	12.888	-1.30
343.26	19.474	-0.46
353.30	28.606	0.43
363.33	40.570	0.45
<i>/Ecart moyen/</i>		0.54

Tableau A1.8. Tensions de vapeur expérimentales du N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-propanediamine (TMPDA) et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$T_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
273.10	0.166	-0.45
283.09	0.344	-0.31
293.06	0.666	-0.10
303.08	1.225	1.15
313.11	2.131	1.93
323.16	3.493	1.43
333.17	5.288	-2.77
343.20	8.047	-2.93
353.23	12.096	-1.11
363.30	18.195	3.43
<i>/Ecart moyen/</i>		1.55

Tableau A1.9. Tensions de vapeur expérimentales du diéthylènetriamine (DETA) et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

T_{exp} / K	P_{exp} / kPa	δP/P (%)	T_{exp} / K	P_{exp} / kPa	δP/P (%)
283.07	0.004	1.88	362.40	1.357	0.93
293.11	0.011	-0.85	372.39	2.283	1.89
303.16	0.026	-0.14	382.44	3.676	1.51
313.21	0.058	-1.19	392.48	5.720	0.77
323.24	0.122	-0.97	402.41	8.703	0.92
333.30	0.242	-0.82	412.38	12.788	-0.15
343.33	0.454	-0.95	422.28	18.433	-0.59
352.13	0.767	0.06	432.28	26.483	0.29
353.40	0.821	-0.36	442.17	36.029	-2.04
<i>/Ecart moyen/</i>					0.90

Tableau A1.10. Tensions de vapeur expérimentales du dipropylètriamine (DPTA) et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

T_{exp} / K	P_{exp} / kPa	δP/P (%)	T_{exp} / K	P_{exp} / kPa	δP/P (%)
293.09	0.003	3.93	382.48	1.052	0.59
303.14	0.006	-0.50	392.53	1.767	2.87
313.11	0.014	-1.35	402.46	2.839	3.94
323.16	0.028	-3.36	412.49	4.254	0.06
333.18	0.057	-2.12	412.49	4.276	0.56
343.23	0.111	-1.92	422.32	6.445	0.24
353.29	0.211	0.15	432.25	9.444	-1.41
363.37	0.382	1.20	432.25	9.513	-0.68
372.35	0.622	0.62	432.25	9.498	-0.84
382.45	1.051	0.58	432.25	9.558	-0.21
382.45	1.050	0.48	442.05	13.599	-2.43
382.45	1.037	-0.80			
<i>/Ecart moyen/</i>					1.28

Tableau A1.11. Tensions de vapeur expérimentales du 3,3'-diamino-N-méthyldipropylamine (DNM) et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

T_{exp} / K	P_{exp} / kPa	δP/P (%)	T_{exp} / K	P_{exp} / kPa	δP/P (%)
293.22	0.004	0.09	382.26	1.493	-0.22
303.24	0.009	-0.19	382.28	1.496	-0.12
313.26	0.021	0.38	392.34	2.407	-0.47
313.26	0.021	-0.38	392.36	2.411	-0.44
323.26	0.044	-0.39	392.36	2.416	-0.24
323.36	0.044	-0.27	402.29	3.757	-0.71
333.37	0.089	-0.47	402.29	3.764	-0.50
333.37	0.089	-0.14	402.32	3.773	-0.37
343.43	0.175	1.66	412.29	5.785	-0.01
353.36	0.321	1.49	412.29	5.799	0.23
363.42	0.565	0.79	412.32	5.810	0.33
372.25	0.890	-1.23	422.17	8.668	0.75
382.26	1.489	-0.46	432.10	12.735	1.35
382.26	1.493	-0.22	441.90	18.096	1.04
382.26	1.489	-0.46	451.90	24.924	-1.35
<i>/Ecart moyen/</i>					0.57

Tableau A1.12. Tensions de vapeur expérimentales du N,N,N',N'',N'' pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA) et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

T_{exp} / K	P_{exp} / kPa	δP/P (%)
292.98	0.028	-0.22
292.98	0.028	0.27
303.05	0.061	-0.10
303.05	0.060	-0.27
312.88	0.123	0.47
323.03	0.238	-0.10
323.03	0.239	0.21
323.03	0.239	-0.08
333.14	0.443	-0.24
343.19	0.785	-0.26
353.06	1.335	0.16
353.07	1.336	0.22
362.82	2.169	0.01
362.92	2.176	-0.17
362.95	2.184	0.06
<i>/Ecart moyen/</i>		0.19

Annexe 2

Tableau A2.1. Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 1,3-pentanediamine (PDA) (1) + eau (2)

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

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	10.14438 (0.030)	1700.55 (16.9)	-42.2299 (1.39)	0.27
0.1300	10.12738 (0.017)	1693.38 (9.3)	-46.0867 (0.73)	0.08
0.2700	10.50251 (0.035)	1889.54 (18.9)	-38.8891 (1.34)	0.22
0.3900	10.41555 (0.041)	1828.51 (21.9)	-49.9015 (1.57)	0.25
0.4999	10.43939 (0.046)	1848.84 (23.9)	-51.9552 (1.68)	0.26
0.6298	11.05196 (0.109)	2238.92 (62.2)	-26.5385 (3.94)	0.57
0.7590	11.37515 (0.291)	2514.44 (181.8)	-8.3775 (11.26)	0.96
0.8888	12.33082 (0.553)	3289.68 (398.9)	38.3819 (21.79)	1.42
1.0000	9.21841 (0.022)	1496.00 (11.8)	-81.2635 (1.03)	0.58

Tableau A2.2. Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standards $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système 1,3-pentanediamine (PDA) (1) + eau (2).

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E / J.mol^{-1}$
$T = 273.15 K$						
0.0000	0.0000	0.6028	0.00	0.0124	1.0000	0.0
0.1300	0.0007	0.4673	2.12	0.0965	0.8717	-961.6
0.2700	0.0107	0.2732	0.14	0.4079	0.6136	-1359.5
0.3900	0.0489	0.1679	-1.53	0.8093	0.4411	-1321.3
0.4999	0.1183	0.1205	-0.01	1.0786	0.3526	-1098.0
0.6298	0.2094	0.0940	2.23	1.1561	0.3258	-735.3
0.7590	0.2834	0.0756	-1.69	1.0858	0.3794	-388.6
0.8888	0.4069	0.0589	0.42	1.0159	0.5193	-133.6
1.0000	1.0000	0.0264	0.00	1.0000	0.6598	0.0
$T = 283.15 K$						
0.0000	0.0000	1.2185	0.00	0.0200	1.0000	0.0
0.1300	0.0011	0.9643	2.50	0.1221	0.8861	-891.3
0.2700	0.0128	0.5845	-0.39	0.4320	0.6514	-1270.1
0.3900	0.0518	0.3769	-1.33	0.7884	0.4874	-1250.2
0.4999	0.1190	0.2770	0.50	1.0199	0.3987	-1059.5
0.6298	0.2124	0.2123	1.41	1.0977	0.3657	-738.4
0.7590	0.3036	0.1676	-1.30	1.0556	0.4028	-419.3
0.8888	0.4615	0.1255	0.38	1.0093	0.4972	-163.6
1.0000	1.0000	0.0643	0.00	1.0000	0.5656	0.0
$T = 293.15 K$						
0.0000	0.0000	2.3288	0.00	0.0314	1.0000	0.0

0.1300	0.0016	1.8765	2.71	0.1523	0.8998	-820.1
0.2700	0.0150	1.1776	-0.75	0.4593	0.6877	-1178.1
0.3900	0.0545	0.7916	-1.16	0.7782	0.5333	-1173.0
0.4999	0.1194	0.5944	0.85	0.9785	0.4459	-1010.9
0.6298	0.2132	0.4511	0.82	1.0526	0.4087	-728.7
0.7590	0.3172	0.3512	-0.99	1.0299	0.4319	-438.6
0.8888	0.5039	0.2554	0.33	1.0029	0.4883	-188.0
1.0000	1.0000	0.1439	0.00	1.0000	0.4974	0.0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	4.2352	0.00	0.0482	1.0000	0.0
0.1300	0.0022	3.4672	2.80	0.1880	0.9129	-747.6
0.2700	0.0174	2.2502	-0.97	0.4905	0.7226	-1082.5
0.3900	0.0573	1.5679	-1.03	0.7777	0.5786	-1088.4
0.4999	0.1200	1.2001	1.06	0.9521	0.4939	-951.0
0.6298	0.2129	0.9075	0.42	1.0204	0.4543	-704.2
0.7590	0.3255	0.6999	-0.76	1.0102	0.4667	-443.4
0.8888	0.5340	0.4987	0.29	0.9976	0.4929	-203.6
1.0000	1.0000	0.2994	0.00	1.0000	0.4574	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.3696	0.00	0.0723	1.0000	0.0
0.1300	0.0029	6.1184	2.80	0.2300	0.9252	-673.6
0.2700	0.0200	4.1014	-1.09	0.5263	0.7560	-982.8
0.3900	0.0602	2.9485	-0.93	0.7862	0.6230	-995.9
0.4999	0.1209	2.2961	1.16	0.9388	0.5422	-879.2
0.6298	0.2122	1.7389	0.18	1.0001	0.5021	-663.8
0.7590	0.3300	1.3333	-0.60	0.9971	0.5071	-431.8
0.8888	0.5528	0.9372	0.25	0.9940	0.5115	-208.0
1.0000	1.0000	0.5848	0.00	1.0000	0.4448	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.3279	0.00	0.1061	1.0000	0.0
--------	--------	---------	------	--------	--------	-----

0.1300	0.0039	10.3632	2.73	0.2795	0.9367	-598.3
0.2700	0.0228	7.1664	-1.12	0.5673	0.7880	-878.6
0.3900	0.0632	5.2942	-0.87	0.8027	0.6664	-895.4
0.4999	0.1222	4.1879	1.17	0.9366	0.5906	-795.5
0.6298	0.2115	3.1889	0.09	0.9903	0.5519	-607.7
0.7590	0.3315	2.4380	-0.53	0.9903	0.5531	-403.3
0.8888	0.5618	1.7011	0.23	0.9922	0.5445	-200.3
1.0000	1.0000	1.0807	0.00	1.0000	0.4586	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	19.9053	0.00	0.1523	1.0000	0.0
0.1300	0.0050	16.9201	2.61	0.3374	0.9473	-521.6
0.2700	0.0258	12.0559	-1.07	0.6137	0.8184	-770.4
0.3900	0.0665	9.1212	-0.84	0.8265	0.7089	-787.3
0.4999	0.1238	7.3188	1.10	0.9438	0.6389	-700.6
0.6298	0.2111	5.6211	0.12	0.9896	0.6032	-536.6
0.7590	0.3308	4.2954	-0.52	0.9892	0.6048	-358.5
0.8888	0.5626	2.9899	0.23	0.9921	0.5926	-180.7
1.0000	1.0000	1.9021	0.00	1.0000	0.4990	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	31.1330	0.00	0.2141	1.0000	0.0
0.1300	0.0064	26.7288	2.45	0.4049	0.9572	-443.9
0.2700	0.0290	19.5995	-0.96	0.6658	0.8474	-658.3
0.3900	0.0699	15.1423	-0.84	0.8568	0.7502	-672.2
0.4999	0.1259	12.3093	0.97	0.9589	0.6870	-595.6
0.6298	0.2108	9.5599	0.24	0.9962	0.6561	-452.0
0.7590	0.3285	7.3159	-0.57	0.9929	0.6621	-299.0
0.8888	0.5567	5.1022	0.24	0.9935	0.6564	-150.2
1.0000	1.0000	3.2064	0.00	1.0000	0.5680	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	47.3125	0.00	0.2950	1.0000	0.0
--------	--------	---------	------	--------	--------	-----

0.1300	0.0081	40.9847	2.26	0.4827	0.9664	-365.4
0.2700	0.0324	30.8930	-0.80	0.7237	0.8748	-542.9
0.3900	0.0735	24.3114	-0.86	0.8931	0.7903	-551.0
0.4999	0.1282	20.0002	0.79	0.9806	0.7347	-481.6
0.6298	0.2108	15.7386	0.44	1.0088	0.7104	-355.6
0.7590	0.3249	12.0814	-0.66	1.0003	0.7253	-226.5
0.8888	0.5456	8.4721	0.25	0.9960	0.7368	-110.2
1.0000	1.0000	5.2014	0.00	1.0000	0.6691	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.0495	0.00	0.3989	1.0000	0.0
0.1300	0.0100	61.1723	2.03	0.5719	0.9748	-286.4
0.2700	0.0360	47.3463	-0.59	0.7874	0.9009	-424.9
0.3900	0.0772	37.8704	-0.90	0.9346	0.8293	-424.5
0.4999	0.1307	31.4982	0.57	1.0077	0.7819	-359.9
0.6298	0.2108	25.1543	0.69	1.0260	0.7661	-249.0
0.7590	0.3202	19.3948	-0.78	1.0105	0.7946	-143.3
0.8888	0.5304	13.7171	0.27	0.9993	0.8348	-62.4
1.0000	1.0000	8.1530	0.00	1.0000	0.8074	0.0

Tableau A2.3. Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 1,5-diamino-2-méthylpentane (DMP) (1) + eau (2)

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

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	10.14438 (0.030)	1700.55 (16.9)	-42.2299 (1.39)	0.27
0.1300	10.01852 (0.012)	1639.46 (6.7)	-49.4171 (0.54)	0.08
0.2698	10.20854 (0.033)	1741.35 (17.7)	-47.9955 (1.34)	0.18
0.3898	10.30594 (0.037)	1792.35 (19.4)	-50.2755 (1.40)	0.23
0.4996	10.31087 (0.043)	1814.28 (22.7)	-52.5752 (1.63)	0.26
0.6300	10.32940 (0.064)	1850.64 (33.6)	-53.5288 (2.35)	0.38
0.7591	10.27855 (0.081)	1886.82 (42.2)	-53.4407 (2.89)	0.51
0.8900	10.12136 (0.077)	1908.26 (39.4)	-54.8458 (2.62)	0.50
1.0000	9.35388 (0.026)	1659.37 (14.41)	-83.1985 (1.16)	0.60

Tableau A2.4. Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standards $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire 1,5-diamino-2-méthylpentane (DMP) (1) + eau (2).

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/J.mol^{-1}$
<i>T = 273.15 K</i>						
0.0000	0.0000	0.6028	0.00	0.0235	1.0000	0.0
0.1300	0.0001	0.4906	3.53	0.1051	0.9026	-867.7
0.2698	0.0013	0.2982	-0.23	0.3370	0.6783	-1310.2
0.3898	0.0054	0.1837	-1.59	0.6210	0.5047	-1369.5
0.4996	0.0142	0.1218	-0.36	0.8358	0.3997	-1245.9
0.6300	0.0321	0.0800	2.53	0.9558	0.3384	-975.2
0.7591	0.0618	0.0491	-1.70	0.9782	0.3225	-657.1
0.8900	0.1527	0.0240	0.42	0.9879	0.3054	-320.9
1.0000	1.0000	0.0042	0.00	1.0000	0.2346	0.0
<i>T = 283.15 K</i>						
0.0000	0.0000	1.2185	0.00	0.0403	1.0000	0.0
0.1300	0.0002	1.0099	3.66	0.1397	0.9177	-778.3
0.2698	0.0018	0.6359	-0.38	0.3828	0.7164	-1183.4
0.3898	0.0070	0.4068	-1.48	0.6572	0.5515	-1240.2
0.4996	0.0175	0.2769	-0.38	0.8559	0.4482	-1128.6
0.6300	0.0379	0.1862	2.51	0.9626	0.3875	-882.3
0.7591	0.0716	0.1160	-1.70	0.9801	0.3735	-594.4
0.8900	0.1731	0.0579	0.42	0.9883	0.3562	-292.0
1.0000	1.0000	0.0114	0.00	1.0000	0.2759	0.0
<i>T = 293.15 K</i>						
0.0000	0.0000	2.3288	0.00	0.0650	1.0000	0.0
0.1300	0.0004	1.9591	3.68	0.1802	0.9312	-694.2
0.2698	0.0026	1.2748	-0.49	0.4294	0.7518	-1063.6
0.3898	0.0089	0.8438	-1.35	0.6916	0.5969	-1117.9

0.4996	0.0209	0.5881	-0.41	0.8743	0.4965	-1017.5
0.6300	0.0437	0.4039	2.48	0.9687	0.4375	-794.4
0.7591	0.0809	0.2554	-1.68	0.9818	0.4259	-535.2
0.8900	0.1918	0.1299	0.42	0.9887	0.4086	-264.6
1.0000	1.0000	0.0282	0.00	1.0000	0.3191	0.0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	4.2352	0.00	0.0994	1.0000	0.0
0.1300	0.0006	3.6071	3.62	0.2265	0.9432	-614.8
0.2698	0.0034	2.4201	-0.57	0.4766	0.7848	-949.8
0.3898	0.0109	1.6522	-1.22	0.7246	0.6406	-1001.4
0.4996	0.0243	1.1760	-0.45	0.8914	0.5445	-911.5
0.6300	0.0493	0.8234	2.43	0.9742	0.4880	-710.5
0.7591	0.0898	0.5278	-1.65	0.9834	0.4793	-478.6
0.8900	0.2089	0.2730	0.42	0.9892	0.4624	-238.3
1.0000	1.0000	0.0645	0.00	1.0000	0.3642	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.3696	0.00	0.1453	1.0000	0.0
0.1300	0.0008	6.3410	3.49	0.2785	0.9540	-539.3
0.2698	0.0044	4.3775	-0.61	0.5243	0.8156	-841.2
0.3898	0.0130	3.0739	-1.08	0.7563	0.6828	-889.7
0.4996	0.0278	2.2299	-0.51	0.9074	0.5918	-809.8
0.6300	0.0546	1.5892	2.37	0.9793	0.5389	-629.8
0.7591	0.0980	1.0314	-1.60	0.9850	0.5335	-424.1
0.8900	0.2242	0.5417	0.41	0.9896	0.5173	-212.9
1.0000	1.0000	0.1373	0.00	1.0000	0.4114	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.3279	0.00	0.2043	1.0000	0.0
0.1300	0.0012	10.6968	3.31	0.3361	0.9636	-467.4
0.2698	0.0055	7.5841	-0.63	0.5723	0.8441	-737.0
0.3898	0.0152	5.4646	-0.93	0.7868	0.7233	-782.2

0.4996	0.0312	4.0328	-0.57	0.9226	0.6384	-711.6
0.6300	0.0596	2.9212	2.30	0.9842	0.5898	-551.8
0.7591	0.1055	1.9178	-1.54	0.9865	0.5882	-371.2
0.8900	0.2379	1.0211	0.40	0.9901	0.5734	-188.1
1.0000	1.0000	0.2744	0.00	1.0000	0.4607	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	19.9053	0.00	0.2775	1.0000	0.0
0.1300	0.0016	17.3918	3.09	0.3992	0.9723	-398.5
0.2698	0.0068	12.6428	-0.63	0.6207	0.8707	-636.5
0.3898	0.0175	9.3274	-0.79	0.8164	0.7622	-678.0
0.4996	0.0345	6.9919	-0.64	0.9371	0.6841	-616.2
0.6300	0.0643	5.1408	2.23	0.9890	0.6406	-475.8
0.7591	0.1124	3.4113	-1.48	0.9882	0.6432	-319.4
0.8900	0.2498	1.8392	0.38	0.9907	0.6304	-163.6
1.0000	1.0000	0.5189	0.00	1.0000	0.5125	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	31.1330	0.00	0.3659	1.0000	0.0
0.1300	0.0021	27.3564	2.83	0.4675	0.9800	-332.2
0.2698	0.0082	20.3583	-0.60	0.6694	0.8954	-539.1
0.3898	0.0199	15.3499	-0.64	0.8453	0.7994	-576.7
0.4996	0.0377	11.6716	-0.72	0.9510	0.7288	-523.2
0.6300	0.0687	8.7006	2.16	0.9936	0.6912	-401.4
0.7591	0.1187	5.8312	-1.41	0.9900	0.6984	-268.6
0.8900	0.2603	3.1803	0.36	0.9913	0.6883	-139.3
1.0000	1.0000	0.9343	0.00	1.0000	0.5670	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	47.3125	0.00	0.4700	1.0000	0.0
0.1300	0.0028	41.7658	2.56	0.5409	0.9869	-268.3
0.2698	0.0097	31.7745	-0.57	0.7185	0.9183	-444.5
0.3898	0.0222	24.4435	-0.49	0.8735	0.8351	-477.6

0.4996	0.0408	18.8302	-0.80	0.9645	0.7727	-431.9
0.6300	0.0727	14.2171	2.08	0.9982	0.7416	-328.2
0.7591	0.1244	9.6175	-1.34	0.9918	0.7537	-218.3
0.8900	0.2694	5.3009	0.34	0.9920	0.7472	-115.0
1.0000	1.0000	1.6105	0.00	1.0000	0.6244	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.0495	0.00	0.5902	1.0000	0.0
0.1300	0.0035	62.0681	2.26	0.6191	0.9931	-206.5
0.2698	0.0113	48.2112	-0.52	0.7681	0.9397	-352.0
0.3898	0.0246	37.7838	-0.35	0.9012	0.8693	-380.4
0.4996	0.0437	29.4582	-0.88	0.9777	0.8156	-342.0
0.6300	0.0764	22.5061	2.00	1.0028	0.7916	-255.8
0.7591	0.1295	15.3579	-1.26	0.9938	0.8091	-168.3
0.8900	0.2773	8.5475	0.32	0.9928	0.8071	-90.6
1.0000	1.0000	2.6701	0.00	1.0000	0.6850	0.0

Tableau A2.5. Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 3-amino-propylméthylamine (MAPA) (1) + eau (2)

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

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	10.14438 (0.030)	1700.55 (16.9)	-42.2299 (1.39)	0.27
0.1300	10.12223 (0.012)	1688.76 (6.2)	-47.5722 (0.48)	0.08
0.2700	10.3817 (0.017)	1804.75 (9.4)	-48.0076 (0.70)	0.12
0.3898	10.46427 (0.054)	1834.26 (28.4)	-51.5161 (2.03)	0.36
0.4995	10.51837 (0.052)	1888.54 (28.1)	-48.1937 (1.98)	0.35
0.6298	10.59212 (0.066)	1962.28 (35.9)	-42.6828 (2.47)	0.39
0.7597	10.41234 (0.070)	1906.08 (37.8)	-45.4565 (2.64)	0.41
0.8890	10.18428 (0.057)	1843.83 (30.2)	-47.3538 (2.17)	0.36
1.0000	9.13236 (0.017)	1360.84 (8.88)	-83.6947 (0.83)	0.40

Tableau A2.6. Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standards $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire 3-amino-propylméthylamine (MAPA) (1) + eau (2).

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
<i>T = 273.15 K</i>						
0.0000	0.0000	0.6028	0.00	0.0021	1.000	0.0
0.1300	0.0014	0.4324	1.39	0.0514	0.8120	-1288.0
0.2700	0.0357	0.2321	-0.73	0.3478	0.5124	-1756.0
0.3898	0.1699	0.1542	-1.02	0.7629	0.3518	-1687.6
0.4995	0.3503	0.1328	2.16	1.0239	0.2799	-1420.3
0.6298	0.5150	0.1196	0.33	1.0951	0.2592	-1005.1
0.7597	0.6283	0.1099	-2.49	1.0467	0.2893	-598.3
0.8890	0.7740	0.1043	1.41	1.0059	0.3475	-254.5
1.0000	1.0000	0.0890	0.00	1.0000	0.3725	0.0
<i>T = 283.15 K</i>						
0.0000	0.0000	1.2185	0.00	0.004	1.000	0.0
0.1300	0.0021	0.8987	1.76	0.0693	0.8313	-1195.4
0.2700	0.0404	0.5088	-0.75	0.3765	0.5532	-1638.4
0.3898	0.1691	0.3511	-0.99	0.7545	0.3965	-1587.4
0.4995	0.3369	0.3024	1.79	0.9821	0.3231	-1352.5
0.6298	0.5012	0.2703	0.28	1.0515	0.2983	-979.8
0.7597	0.6296	0.2473	-1.84	1.0233	0.3189	-605.4
0.8890	0.7918	0.2316	1.05	1.0004	0.3531	-271.2
1.0000	1.0000	0.2040	0.00	1.0000	0.3440	0.0
<i>T = 293.15 K</i>						
0.0000	0.0000	2.3288	0.00	0.0073	1.0000	0.0
0.1300	0.0030	1.7601	2.00	0.0916	0.8491	-1104.2
0.2700	0.0452	1.0463	-0.74	0.4093	0.5923	-1519.8
0.3898	0.1690	0.7468	-0.93	0.7571	0.4411	-1481.6

0.4995	0.3257	0.6437	1.44	0.9581	0.3674	-1273.8
0.6298	0.4879	0.5723	0.26	1.0240	0.3395	-938.4
0.7597	0.6267	0.5212	-1.30	1.0086	0.3527	-594.6
0.8890	0.8002	0.4817	0.70	0.9970	0.3703	-275.2
1.0000	1.0000	0.4319	0.00	1.0000	0.3410	0.0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	4.2352	0.00	0.0128	1.0000	0.0
0.1300	0.0041	3.2704	2.12	0.1190	0.8655	-1011.3
0.2700	0.0501	2.0332	-0.74	0.4460	0.6298	-1400.2
0.3898	0.1693	1.4958	-0.84	0.7681	0.4854	-1371.0
0.4995	0.3164	1.2915	1.14	0.9474	0.4123	-1185.8
0.6298	0.4754	1.1440	0.26	1.0089	0.3824	-882.9
0.7597	0.6207	1.0367	-0.89	1.0008	0.3906	-567.8
0.8890	0.8018	0.9464	0.41	0.9955	0.3982	-267.7
1.0000	1.0000	0.8539	0.00	1.0000	0.3581	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.3696	0.00	0.0214	1.0000	0.0
0.1300	0.0055	5.7997	2.15	0.1521	0.8806	-925.5
0.2700	0.0551	3.7581	-0.73	0.4866	0.6656	-1280.0
0.3898	0.1700	2.8411	-0.73	0.7859	0.5290	-1256.3
0.4995	0.3085	2.4584	0.88	0.9467	0.4577	-1089.8
0.6298	0.4636	2.1726	0.26	1.0029	0.4270	-815.4
0.7597	0.6123	1.9587	-0.60	0.9982	0.4326	-527.7
0.8890	0.7984	1.7671	0.20	0.9954	0.4362	-250.4
1.0000	1.0000	1.5909	0.00	1.0000	0.3928	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.3279	0.00	0.0343	1.0000	0.0
0.1300	0.0072	9.8662	2.11	0.1914	0.8946	-837.8
0.2700	0.0601	6.6429	-0.72	0.5309	0.6999	-1159.3
0.3898	0.1710	5.1473	-0.61	0.8091	0.5719	-1138.1

0.4995	0.3018	4.4656	0.66	0.9534	0.5033	-987.2
0.6298	0.4523	3.9414	0.27	1.0034	0.4733	-738.2
0.7597	0.6019	3.5349	-0.41	0.9992	0.4789	-476.9
0.8890	0.7911	3.1535	0.07	0.9963	0.4836	-225.6
1.0000	1.0000	2.8139	0.00	1.0000	0.4435	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	19.9053	0.00	0.0532	1.0000	0.0
0.1300	0.0092	16.1709	1.99	0.2377	0.9075	-751.2
0.2700	0.0651	11.2822	-0.71	0.5790	0.7325	-1038.2
0.3898	0.1721	8.9403	-0.48	0.8368	0.6140	-1017.0
0.4995	0.2957	7.7788	0.46	0.9656	0.5492	-879.2
0.6298	0.4411	6.8632	0.28	1.0085	0.5214	-653.1
0.7597	0.5899	6.1230	-0.29	1.0026	0.5395	-417.7
0.8890	0.7807	5.4040	0.01	0.9977	0.5401	-195.1
1.0000	1.0000	4.7548	0.00	1.0000	0.5096	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	31.1330	0.00	0.0798	1.0000	0.0
0.1300	0.0115	25.6331	1.82	0.2915	0.9194	-665.8
0.2700	0.0701	18.4861	-0.69	0.6308	0.7635	-916.9
0.3898	0.1732	14.9512	-0.34	0.8679	0.6552	-893.6
0.4995	0.2901	13.0499	0.30	0.9816	0.5954	-766.8
0.6298	0.4299	11.5176	0.31	1.0165	0.5713	-562.0
0.7597	0.5765	10.2216	-0.23	1.0074	0.5843	-352.4
0.8890	0.7681	8.9294	-0.01	0.9994	0.6052	-160.5
1.0000	1.0000	7.7159	0.00	1.0000	0.5904	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	47.3125	0.00	0.1160	1.0000	0.0
0.1300	0.0141	39.4250	1.61	0.3535	0.9303	-581.5
0.2700	0.0751	29.3250	-0.66	0.6862	0.7930	-795.7
0.3898	0.1744	24.1654	-0.21	0.9018	0.6957	-768.4

0.4995	0.2848	21.1623	0.15	1.0002	0.6420	-651.1
0.6298	0.4187	18.6945	0.33	1.0262	0.6231	-466.3
0.7597	0.5622	16.5048	-0.22	1.0129	0.6433	-282.7
0.8890	0.7537	14.2780	-0.00	1.0013	0.6783	-123.2
1.0000	1.0000	12.0791	0.00	1.0000	0.6851	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.0495	0.00	0.1643	1.0000	0.0
0.1300	0.0171	59.0057	1.35	0.4239	0.9404	-498.3
0.2700	0.0800	45.1766	-0.63	0.7450	0.8211	-674.5
0.3898	0.1753	37.8730	-0.08	0.9379	0.7354	-641.8
0.4995	0.2795	33.2803	0.03	1.0204	0.6889	-532.7
0.6298	0.4073	29.4400	0.36	1.0367	0.6770	-367.4
0.7597	0.5470	25.8584	-0.25	1.0185	0.7064	-210.1
0.8890	0.7380	22.1616	0.03	1.0030	0.7588	-84.4
1.0000	1.0000	18.3129	0.00	1.0000	0.7923	0.0

Tableau A2.7. Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 3-aminopropyldiméthylamine (DMPA) (1) + eau (2)

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

Ecart moyen de lissage =
$$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	10.14438 (0.030)	1700.55 (16.9)	-42.2299 (1.39)	0.27
0.1299	10.43173 (0.136)	1836.87 (76.9)	-37.4322 (5.85)	0.37
0.2698	10.53888 (0.024)	1855.54(13.28)	-43.3998 (0.98)	0.08
0.4996	10.39658 (0.030)	1788.85 (15.8)	-50.9435 (1.153)	0.16
0.6298	10.32820 (0.022)	1786.18 (11.5)	-50.0641 (0.84)	0.14
0.7598	10.1830 (0.025)	1761.82 (12.9)	-49.5745 (0.95)	0.15
0.8897	9.87111 (0.014)	1670.93 (7.2)	-52.7005 (0.56)	0.09
1.0000	9.32034 (0.026)	1484.82 (13.23)	-62.7075 (1.11)	0.15

Tableau A2.8. Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standards $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire 3-aminopropyldiméthylamine (DMAPA) (1) + eau (2)

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1.2185	0.00	0.0165	1.0000	0.0
0.1299	0.0089	0.9041	-2.07	0.1651	0.8628	-853.2
0.2698	0.0969	0.6301	0.36	0.5872	0.6374	-1112.3
0.4996	0.4151	0.4930	1.46	1.0504	0.4664	-840.8
0.6292	0.5396	0.4624	-0.77	1.0395	0.4753	-592.0
0.7598	0.6556	0.4367	-1.68	0.9965	0.5232	-372.7
0.8897	0.8258	0.4172	1.72	0.9900	0.5322	-185.0
1.0000	1.0000	0.3844	0.00	1.0000	0.4251	0.0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2.3288	0.00	0.0295	1.0000	0.0
0.1299	0.0119	1.7724	-1.73	0.2194	0.8795	-752.7
0.2698	0.1038	1.2861	0.15	0.6568	0.6772	-970.3
0.4996	0.3976	1.0255	1.47	1.0674	0.5229	-711.4
0.6292	0.5164	0.9555	-0.56	1.0468	0.5389	-488.7
0.7598	0.6329	0.8909	-1.70	1.0015	0.5957	-300.5
0.8897	0.8084	0.8355	1.51	0.9920	0.6153	-147.9
1.0000	1.0000	0.7536	0.00	1.0000	0.5125	0.0
$T = 303.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	4.2352	0.00	0.0504	1.0000	0.0
0.1299	0.0153	3.3028	-1.41	0.2845	0.8953	-654.2
0.2698	0.1098	2.4849	-0.05	0.7264	0.7162	-838.8
0.4996	0.3804	2.0127	1.47	1.0817	0.5807	-586.5
0.6292	0.4943	1.8646	-0.37	1.0528	0.6040	-389.7
0.7598	0.6111	1.7182	-1.67	1.0060	0.6697	-231.3

0.8897	0.7911	1.5827	1.32	0.9940	0.7009	-112.3
1.0000	1.0000	1.3967	0.00	1.0000	0.6073	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.3696	0.00	0.0828	1.0000	0.0
0.1299	0.0193	5.8831	-1.12	0.3612	0.9103	-557.4
0.2698	0.1149	4.5723	-0.23	0.7952	0.7545	-696.6
0.4996	0.3637	3.7522	1.42	1.0936	0.6396	-466.0
0.6292	0.4731	3.4582	-0.21	1.0577	0.6702	-294.5
0.7598	0.5904	3.1527	-1.61	1.0100	0.7442	-165.1
0.8897	0.7741	2.8547	1.16	0.9958	0.7881	-78.2
1.0000	1.0000	2.4642	0.00	1.0000	0.7081	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.3279	0.00	0.1313	1.0000	0.0
0.1299	0.0238	10.0641	-0.87	0.4498	0.9245	-462.3
0.2698	0.1192	8.0542	-0.37	0.8628	0.7920	-564.4
0.4996	0.3476	6.6821	1.35	1.1032	0.6991	-349.4
0.6292	0.4531	6.1301	-0.09	1.0616	0.7370	-202.9
0.7598	0.5707	5.5337	-1.52	1.0136	0.8187	-101.5
0.8897	0.7576	4.9291	1.02	0.9975	0.8759	-45.4
1.0000	1.0000	4.1621	0.00	1.0000	0.8141	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	19.9053	0.00	0.2016	1.0000	0.0
0.1299	0.0286	16.6026	-0.66	0.5507	0.9381	-368.8
0.2698	0.1228	13.6440	-0.47	0.9289	0.8288	-453.0
0.4996	0.3323	11.4230	1.25	1.1110	0.7591	-236.4
0.6292	0.4341	10.4356	0.02	1.0647	0.8041	-114.6
0.7598	0.5522	9.3350	-1.41	1.0168	0.8928	-40.4
0.8897	0.7417	8.1860	0.89	0.9990	0.9636	-13.7
1.0000	1.0000	6.7628	0.00	1.0000	0.9245	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	31.1330	0.00	0.3005	1.0000	0.0
0.1299	0.0339	26.5068	-0.50	0.6639	0.9509	-276.7
0.2698	0.1256	22.3143	-0.52	0.9934	0.8646	-308.2
0.4996	0.3177	18.8239	1.11	1.1172	0.8193	-126.6
0.6292	0.4164	17.1317	0.09	1.0672	0.8712	-29.2
0.7598	0.5348	15.1964	-1.27	1.0197	0.9660	18.6
0.8897	0.7265	13.1282	0.77	1.0005	1.0508	16.8
1.0000	1.0000	10.6144	0.00	1.0000	1.0386	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	47.3125	0.00	0.4362	1.0000	0.0
0.1299	0.0390	41.0833	-0.36	0.7895	0.9632	-185.9
0.2698	0.1286	35.3534	-0.53	1.0559	0.8996	-183.8
0.4996	0.3039	30.0111	0.95	1.1222	0.8794	-19.7
0.6292	0.3997	27.2194	0.15	1.0691	0.9379	53.7
0.7598	0.5186	23.9567	-1.12	1.0223	1.0383	75.8
0.8897	0.7120	20.4024	0.65	1.0019	1.1373	46.5
1.0000	1.0000	16.1506	0.00	1.0000	1.1560	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.0495	0.00	0.6179	1.0000	0.0
0.1299	0.0453	61.9852	-0.27	0.9274	0.9749	-96.5
0.2698	0.1297	54.4226	-0.49	1.1167	0.9336	-61.6
0.4996	0.2908	46.4384	0.78	1.1263	0.9392	84.6
0.6292	0.3841	41.9868	0.19	1.0707	1.0041	134.3
0.7598	0.5034	36.6864	-0.95	1.0248	1.1093	131.4
0.8897	0.6982	30.8192	0.54	1.0032	1.2228	75.5
1.0000	1.0000	23.8972	0.00	1.0000	1.2762	0.0

Tableau A2.9. Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire N,N-diéthyl-1,3-propanediamine (DEAPA) (1) + eau (2)

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

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	10.14438 (0.030)	1700.55 (16.9)	-42.2299 (1.39)	0.27
0.1300	10.26812 (0.015)	1733.71 (8.4)	-44.3471 (0.65)	0.09
0.2701	10.3886 (0.047)	1750.89 (24.8)	-50.2181 (1.85)	0.30
0.3896	10.35322 (0.042)	1717.72 (21.6)	-56.9623 (1.60)	0.29
0.4989	10.38861 (0.056)	1742.01 (28.8)	-57.1828 (2.11)	0.38
0.6300	10.23106 (0.040)	1681.95 (20.3)	-63.2587 (1.50)	0.28
0.7600	10.19006 (0.083)	1709.02 (42.1)	-61.9299 (3.07)	0.55
0.8897	9.85373 (0.073)	1640.97 (35.8)	-66.3835 (2.66)	0.49
1.0000	9.62477(0.034)	1754.70 (17.11)	-56.4255 (1.22)	0.29

Tableau A2.10. Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standards $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire N,N-diéthyl-1,3-propanediamine (DEAPA) (1) + eau (2)

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E / J.mol^{-1}$
$T = 273.15 K$						
0.0000	0.0000	0.6028	0.00	0.0955	1.0000	0.0
0.1300	0.0032	0.4907	1.46	0.3519	0.9193	-474.7
0.2701	0.0197	0.3425	-0.65	0.7435	0.7683	-618.6
0.3896	0.0499	0.2557	-1.65	0.9870	0.6713	-564.0
0.4989	0.0873	0.2118	1.89	1.0770	0.6280	-445.4
0.6300	0.1388	0.1651	0.47	1.0720	0.6345	-282.8
0.7600	0.2080	0.1256	-1.21	1.0304	0.6960	-145.9
0.8897	0.3665	0.0827	0.48	1.0041	0.7843	-52.6
1.0000	1.0000	0.0338	0.00	1.0000	0.8277	0.0
$T = 283.15 K$						
0.0000	0.0000	1.2185	0.00	0.1789	1.0000	0.0
0.1300	0.0048	1.0189	1.89	0.4781	0.9386	-355.7
0.2701	0.0233	0.7445	-0.32	0.8378	0.8205	-452.5
0.3896	0.0529	0.5741	-1.61	1.0318	0.7431	-397.9
0.4989	0.0881	0.4818	1.25	1.0941	0.7108	-297.1
0.6300	0.1375	0.3820	0.62	1.0786	0.7266	-166.0
0.7600	0.2055	0.2915	-0.91	1.0352	0.7996	-64.4
0.8897	0.3592	0.1921	0.31	1.0062	0.9137	-10.5
1.0000	1.0000	0.0768	0.00	1.0000	1.0055	0.0
$T = 293.15 K$						
0.0000	0.0000	2.3288	0.00	0.3194	1.0000	0.0
0.1300	0.0068	1.9950	2.27	0.6258	0.9559	-244.2
0.2701	0.0270	1.5181	-0.02	0.9299	0.8695	-296.7
0.3896	0.0556	1.2038	-1.59	1.0718	0.8128	-242.5

0.4989	0.0888	1.0222	0.72	1.1082	0.7929	-158.6
0.6300	0.1364	0.8218	0.68	1.0835	0.8187	-57.3
0.7600	0.2035	0.6292	-0.60	1.0389	0.9028	10.9
0.8897	0.3536	0.4143	0.15	1.0079	1.0422	28.1
1.0000	1.0000	0.1631	0.00	1.0000	1.1864	0.0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	4.2352	0.00	0.5069	1.0000	0.0
0.1300	0.0093	3.7084	2.58	0.7940	0.9715	-138.9
0.2701	0.0307	2.9258	0.28	1.0192	0.9153	-149.8
0.3896	0.0582	2.3766	-1.58	1.1076	0.8801	-96.1
0.4989	0.0894	2.0402	0.29	1.1198	0.8736	-28.4
0.6300	0.1354	1.6586	0.68	1.0870	0.9099	44.4
0.7600	0.2019	1.2740	-0.29	1.0417	1.0045	81.0
0.8897	0.3494	0.8375	0.00	1.0092	1.1683	63.8
1.0000	1.0000	0.3257	0.00	1.0000	1.3670	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.3696	0.00	0.7829	1.0000	0.0
0.1300	0.0123	6.5826	2.83	0.9810	0.9856	-39.2
0.2701	0.0344	5.3644	0.55	1.1053	0.9582	-10.7
0.3896	0.0605	4.4495	-1.58	1.1396	0.9449	42.5
0.4989	0.0899	3.8580	-0.07	1.1294	0.9526	94.6
0.6300	0.1345	3.1647	0.62	1.0894	0.9997	140.2
0.7600	0.2006	2.4389	0.02	1.0438	1.1040	1467
0.8897	0.3463	1.5989	-0.14	1.0103	1.2907	97.0
1.0000	1.0000	0.6164	0.00	1.0000	1.5442	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.3279	0.00	1.1544	1.0000	0.0
0.1300	0.0157	11.2133	3.01	1.1851	0.9984	55.6
0.2701	0.0382	9.4082	0.82	1.1880	0.9983	121.6
0.3896	0.0626	7.9468	-1.58	1.1685	1.0069	174.2

0.4989	0.0903	6.9541	-0.36	1.1373	1.0293	211.4
0.6300	0.1337	5.7453	0.52	1.0909	1.0876	230.8
0.7600	0.1996	4.4424	0.32	1.0453	1.2009	208.5
0.8897	0.3441	2.9028	-0.27	1.0112	1.4087	128.1
1.0000	1.0000	1.1119	0.00	1.0000	1.7160	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	19.9053	0.00	1.6355	1.0000	0.0
0.1300	0.0196	18.4098	3.12	1.4039	1.0100	146.3
0.2701	0.0418	15.8578	1.06	1.2672	1.0357	248.1
0.3896	0.0645	13.6094	-1.59	1.1945	1.0661	300.0
0.4989	0.0906	12.0109	-0.60	1.1439	1.1037	322.7
0.6300	0.1330	9.9794	0.39	1.0918	1.1731	316.9
0.7600	0.1989	7.7418	0.61	1.0463	1.2947	267.0
0.8897	0.3426	5.0395	-0.39	1.0119	1.5218	157.3
1.0000	1.0000	1.9223	0.00	1.0000	1.8809	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	31.1330	0.00	2.2378	1.0000	0.0
0.1300	0.0239	29.2384	3.17	1.6355	1.0206	233.1
0.2701	0.0454	25.7928	1.30	1.3429	1.0706	369.3
0.3896	0.0663	22.4470	-1.59	1.2181	1.1225	420.6
0.4989	0.0909	19.9670	-0.79	1.1494	1.1755	429.4
0.6300	0.1324	16.6632	0.24	1.0922	1.2562	399.3
0.7600	0.1983	12.9690	0.89	1.0469	1.3853	322.6
0.8897	0.3417	8.4071	-0.50	1.0124	1.6298	185.00
1.0000	1.0000	3.1987	0.00	1.0000	2.0377	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	47.3125	0.00	2.9706	1.0000	0.0
0.1300	0.0286	45.0656	3.17	1.8776	1.0303	3166
0.2701	0.0489	40.6263	1.52	1.4152	1.1032	486.0
0.3896	0.0679	35.7934	-1.59	1.2396	1.1763	536.7

0.4989	0.0912	32.0725	-0.93	1.1541	1.2447	532.0
0.6300	0.1318	26.8568	0.07	1.0922	1.3366	478.3
0.7600	0.1980	20.9694	1.15	1.0473	1.4725	375.8
0.8897	0.3414	13.5333	-0.61	1.0128	1.7326	211.2
1.0000	1.0000	5.1430	0.00	1.0000	2.1861	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.0495	0.00	3.8397	1.0000	0.0
0.1300	0.0337	67.6006	3.11	2.1283	1.0391	397.1
0.2701	0.0524	62.1592	1.74	1.4842	1.1337	598.5
0.3896	0.0694	55.3618	-1.59	1.2593	1.2273	648.7
0.4989	0.0914	49.9460	-1.04	1.1581	1.3111	631.0
0.6300	0.1313	41.9299	-0.12	1.0919	1.4143	554.4
0.7600	0.1978	32.8405	1.40	1.0474	1.5565	426.9
0.8897	0.3415	21.0972	-0.70	1.0131	1.8304	236.3
1.0000	1.0000	8.0170	0.00	1.0000	2.3260	0.0

Tableau A2.11. Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) (1) + eau (2)

$$\ln P/P_a = A - \frac{B}{C + T/K}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	10.38354 (0.083)	1832.26 (47.09)	-32.4935 (3.63)	0.50
0.1500	11.08499 (0.103)	2156.98 (62.3)	-13.6139 (4.35)	0.47
0.2994	11.6806 (0.213)	2521.93 (139.8)	10.5395 (9.04)	0.82
0.4935	11.11212 (0.070)	2212.12 (43.6)	-6.5730 (3.05)	0.36
0.6994	10.72662 (0.073)	2041.68(44.2)	-14.6309 (3.26)	0.33
0.8500	9.98811 (0.086)	1672.75 (47.2)	-41.1172 (3.81)	0.40
1.0000	8.82890 (0.102)	1221.06 (48.67)	-74.1551 (4.70)	0.54

Tableau A2.12. Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standards $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) (1) + eau (2)

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.5888	0.00	0.7679	1.0000	0.0
0.1500	0.1842	0.5944	1.28	1.4634	0.9567	44.2
0.2994	0.3946	0.6184	-1.86	1.6850	0.9248	230.4
0.4935	0.5271	0.6515	-1.02	1.4262	1.0442	447.6
0.6994	0.5931	0.6746	3.43	1.1206	1.4985	457.1
0.8500	0.7016	0.6012	-1.29	1.0197	2.0592	283.7
1.0000	1.0000	0.4929	0.00	1.0000	2.5033	0.0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1.1849	0.00	0.9337	1.0000	0.0
0.1500	0.1831	1.2090	1.30	1.5049	0.9680	79.2
0.2994	0.3774	1.2416	-1.81	1.6453	0.9485	263.7
0.4935	0.5132	1.2999	-0.70	1.4048	1.0626	467.3
0.6994	0.5916	1.3278	2.80	1.1265	1.4812	474.1
0.8500	0.6996	1.1937	-1.11	1.0249	2.0429	301.5
1.0000	1.0000	0.9691	0.00	1.0000	2.6890	0.0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2.2601	0.00	1.1438	1.0000	0.0
0.1500	0.1855	2.3373	1.31	1.5960	0.9781	125.1
0.2994	0.3643	2.3810	-1.77	1.6479	0.9734	318.4
0.4935	0.4954	2.4718	-0.49	1.3923	1.0961	511.4
0.6994	0.5801	2.4896	2.23	1.1268	1.5065	503.8
0.8500	0.6907	2.2444	-0.87	1.0268	2.0699	320.8
1.0000	1.0000	1.7912	0.00	1.0000	2.8124	0.0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	4.1100	0.00	1.4213	1.0000	0.0
0.1500	0.1906	4.3173	1.25	1.7313	0.9880	181.6
0.2994	0.3534	4.3801	-1.65	1.6774	1.0006	391.4
0.4935	0.4745	4.5008	-0.38	1.3846	1.1423	574.6
0.6994	0.5615	4.4690	1.71	1.1236	1.5619	543.3
0.8500	0.6770	4.0215	-0.62	1.0267	2.1264	341.6
1.0000	1.0000	3.1378	0.00	1.0000	2.8946	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.1623	0.00	1.8026	1.0000	0.0
0.1500	0.1974	7.6547	1.09	1.9071	0.9984	248.6
0.2994	0.3430	7.7599	-1.38	1.7217	1.0312	479.5
0.4935	0.4510	7.8810	-0.33	1.3782	1.1991	651.6
0.6994	0.5387	7.7137	1.22	1.1183	1.6371	589.5
0.8500	0.6602	6.9033	-0.39	1.0255	2.2012	363.9
1.0000	1.0000	5.2449	0.00	1.0000	2.9608	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.0133	0.00	2.3436	1.0000	0.0
0.1500	0.2052	13.0788	0.81	2.1202	1.0101	325.9
0.2994	0.3318	13.2844	-0.94	1.7707	1.0661	580.0
0.4935	0.4257	13.3200	-0.34	1.3710	1.2646	737.9
0.6994	0.5138	12.8512	0.78	1.1128	1.7229	640.3
0.8500	0.6417	11.4047	-0.21	1.0244	2.2855	388.2
1.0000	1.0000	8.4126	0.00	1.0000	3.0389	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	19.4685	0.00	3.1260	1.0000	0.0
0.1500	0.2134	21.6096	0.41	2.3681	1.0235	412.8
0.2994	0.3192	22.0415	-0.32	1.8173	1.1057	690.4
0.4935	0.3993	21.8007	-0.38	1.3619	1.3372	829.9

0.6994	0.4888	20.7352	0.42	1.1081	1.8120	693.9
0.8500	0.6225	18.2046	-0.10	1.0239	2.3735	414.8
1.0000	1.0000	13.0100	0.00	1.0000	3.1509	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	30.5848	0.00	4.2641	1.0000	0.0
0.1500	0.2216	34.6330	-0.07	2.6483	1.0385	508.5
0.2994	0.3051	35.5390	0.42	1.8572	1.1501	808.3
0.4935	0.3725	34.6514	-0.47	1.3505	1.4153	924.9
0.6994	0.4646	32.4955	0.18	1.1049	1.8996	749.4
0.8500	0.6032	28.1725	-0.05	1.0244	2.4612	443.9
1.0000	1.0000	19.4781	0.00	1.0000	3.3092	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	46.7134	0.00	5.9131	1.0000	0.0
0.1500	0.2295	53.9844	-0.61	2.9585	1.0551	611.5
0.2994	0.2897	55.8164	1.25	1.8890	1.1988	932.1
0.4935	0.3459	53.6239	-0.62	1.3371	1.4976	1021.5
0.6994	0.4420	49.5919	0.09	1.1032	1.9829	805.9
0.8500	0.5844	42.3952	-0.05	1.0259	2.5463	475.5
1.0000	1.0000	28.3303	0.00	1.0000	3.5183	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	69.5428	0.00	8.2769	1.0000	0.0
0.1500	0.2370	82.0381	-1.15	3.2965	1.0727	720.4
0.2994	0.2737	85.5706	2.13	1.9129	1.2510	1060.0
0.4935	0.3201	80.9766	-0.84	1.3222	1.5830	1118.6
0.6994	0.4209	73.8692	0.14	1.1029	2.0606	863.1
0.8500	0.5663	62.1991	-0.10	1.0282	2.6278	509.0
1.0000	1.0000	40.1508	0.00	1.0000	3.7773	0.0

Tableau A2.13. Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-propanediamine TMPDA (1) + eau (2)

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

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	10.38354 (0.083)	1832.26 (47.09)	-32.4935 (3.63)	0.50
0.1499	10.78399 (0.155)	1976.12 (88.1)	-28.7124 (6.28)	0.54
0.2992	10.8636 (0.138)	1988.00 (78.8)	-31.8216 (5.61)	0.70
0.4978	10.55325 (0.145)	1830.29 (79.2)	-43.2843 (5.86)	0.67
0.6962	9.83433 (0.312)	1542.36 (159.6)	-60.8134 (13.07)	1.9
0.8484	9.43286 (0.075)	1344.75 (34.8)	-79.9530 (2.97)	0.47
1.0000	8.37281 (0.225)	1132.18 (100.45)	-89.0375 (9.79)	1.55

Tableau A2.14. Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standards $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-propanediamine (TMPDA) (1) + eau (2)

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.5888	0.00	0.3463	1.0000	0.0
0.1499	0.0576	0.5008	2.34	1.1246	0.9209	-119.2
0.2992	0.1857	0.4225	-1.07	1.5854	0.8430	41.2
0.4978	0.2931	0.3898	-0.83	1.3833	0.9400	296.3
0.6962	0.3421	0.3720	0.98	1.0821	1.3556	334.6
0.8484	0.4771	0.2967	-0.25	0.9999	1.7439	191.3
1.0000	1.0000	0.1673	0.00	1.0000	1.5857	0.0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1.1849	0.00	0.5693	1.0000	0.0
0.1499	0.0672	1.0408	2.15	1.3179	0.9432	-19.6
0.2992	0.1881	0.8987	-1.35	1.6516	0.8909	162.9
0.4978	0.2934	0.8371	-0.26	1.4256	0.9971	412.1
0.6962	0.3458	0.7894	0.60	1.1231	1.4271	444.6
0.8484	0.4584	0.6530	-0.16	1.0182	1.9741	278.7
1.0000	1.0000	0.3469	0.00	1.0000	2.3261	0.0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2.2601	0.00	0.9203	1.0000	0.0
0.1499	0.0765	2.0467	1.87	1.5330	0.9655	83.4
0.2992	0.1866	1.8043	-1.54	1.7068	0.9414	286.7
0.4978	0.2874	1.6910	0.29	1.4527	1.0596	524.0
0.6962	0.3442	1.5698	0.21	1.1554	1.4981	544.5
0.8484	0.4401	1.3346	-0.06	1.0332	2.1859	356.5
1.0000	1.0000	0.6698	0.00	1.0000	3.1847	0.0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	4.1100	0.00	1.4616	1.0000	0.0
0.1499	0.0853	3.8314	1.54	1.7693	0.9878	189.3
0.2992	0.1820	3.4409	-1.64	1.7512	0.9940	411.8
0.4978	0.2769	3.2361	0.77	1.4672	1.1264	631.7
0.6962	0.3387	2.9498	-0.17	1.1805	1.5676	635.4
0.8484	0.4225	2.5582	0.03	1.0457	2.3758	426.2
1.0000	1.0000	1.2162	0.00	1.0000	4.1250	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.1623	0.00	2.2793	1.0000	0.0
0.1499	0.0934	6.8630	1.20	2.0246	1.0099	297.2
0.2992	0.1751	6.2678	-1.68	1.7849	1.0483	537.4
0.4978	0.2633	5.9021	1.19	1.4713	1.1965	735.1
0.6962	0.3307	5.2725	-0.49	1.1998	1.6338	718.5
0.8484	0.4060	4.6377	0.12	1.0561	2.5424	488.9
1.0000	1.0000	2.0939	0.00	1.0000	5.1168	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.0133	0.00	3.4866	1.0000	0.0
0.1499	0.1007	11.8161	0.88	2.2958	1.0318	406.2
0.2992	0.1667	10.9566	-1.68	1.8084	1.1039	662.5
0.4978	0.2480	10.3121	1.51	1.4675	1.2686	834.0
0.6962	0.3212	9.0160	-0.75	1.2147	1.6951	794.7
0.8484	0.3905	8.0060	0.20	1.0651	2.6854	546.1
1.0000	1.0000	3.4415	0.00	1.0000	6.1382	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	19.4685	0.00	5.2267	1.0000	0.0
0.1499	0.1070	19.6304	0.60	2.5794	1.0533	515.8
0.2992	0.1573	18.4560	-1.66	1.8226	1.1604	786.3
0.4978	0.2319	17.3367	1.74	1.4577	1.3416	928.4
0.6962	0.3110	14.8216	-0.95	1.2264	1.7507	864.8

0.8484	0.3762	13.2373	0.27	1.0729	2.8059	598.6
1.0000	1.0000	5.4307	0.00	1.0000	7.1742	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	30.5848	0.00	7.6731	1.0000	0.0
0.1499	0.1125	31.5764	0.38	2.8715	1.0744	625.3
0.2992	0.1474	30.0642	-1.63	1.8287	1.2172	908.2
0.4978	0.2158	28.1537	1.88	1.4437	1.4144	1018.4
0.6962	0.3004	23.5227	-1.08	1.2355	1.8000	929.6
0.8484	0.3630	21.0664	0.32	1.0799	2.9056	647.7
1.0000	1.0000	8.2675	0.00	1.0000	8.2143	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	46.7134	0.00	11.0255	1.0000	0.0
0.1499	0.1169	49.3255	0.24	3.1683	1.0949	734.0
0.2992	0.1373	47.5088	-1.59	1.8278	1.2737	1027.8
0.4978	0.2001	44.3113	1.94	1.4269	1.4864	1104.0
0.6962	0.2900	36.1706	-1.14	1.2428	1.8430	989.7
0.8484	0.3508	32.4047	0.35	1.0862	2.9864	693.0
1.0000	1.0000	12.1918	0.00	1.0000	9.2497	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	69.5428	0.00	15.5079	1.0000	0.0
0.1499	0.1206	75.0232	0.19	3.4667	1.1148	841.6
0.2992	0.1274	73.0300	-1.56	1.8214	1.3298	1144.8
0.4978	0.1852	67.7919	1.92	1.4082	1.5567	1185.7
0.6962	0.2798	54.0583	-1.16	1.2487	1.8799	1045.9
0.8484	0.3397	48.3524	0.36	1.0920	3.0507	736.0
1.0000	1.0000	17.4764	0.00	1.0000	10.2734	0.0

Tableau A2.15. Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire Diéthylènetriamine (DETA) (1) + eau (2)

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

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	10.14438 (0.030)	1700.55 (16.9)	-42.2299 (1.39)	0.27
0.1300	10.19869 (0.012)	1758.66 (6.5)	-42.3035 (0.50)	0.06
0.2699	10.63447 (0.059)	1980.06 (32.8)	-40.1920 (2.27)	0.28
0.3893	10.32415 (0.066)	1833.83 (33.5)	-57.7485 (2.32)	0.33
0.4993	10.41065 (0.056)	1916.48 (29.2)	-55.5520 (1.97)	0.31
0.6292	10.91747 (0.073)	2279.63 (41.4)	-31.9548 (2.56)	0.45
0.8888	12.10845 (0.233)	3305.81 (162.2)	26.5463 (8.50)	0.58
1.0000	9.82018 (0.047)	1952.18 (26.18)	-70.6619 (1.83)	0.90

Tableau A2.16. Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standards $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire Diéthylènetriamine (DETA) (1) + eau (2)

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/J.mol^{-1}$
$T = 283.15 K$						
0.0000	0.0000	1.2185	0.00	0.0001	1.0000	0.0
0.1300	0.0000	0.7883	4.06	0.0117	0.7136	-2052.7
0.2699	0.0008	0.3052	-2.31	0.2267	0.3509	-2742.9
0.3893	0.0075	0.1543	0.05	0.6953	0.2058	-2606.0
0.4993	0.0223	0.0978	1.03	1.0041	0.1551	-2191.7
0.6292	0.0406	0.0696	-0.44	1.0493	0.1485	-1593.8
0.8888	0.1376	0.0272	0.03	0.9793	0.1730	-503.1
1.0000	1.0000	0.0043	0.00	1.0000	0.1092	0.0
$T = 293.15 K$						
0.0000	0.0000	2.3288	0.00	0.0001	1.0000	0.0
0.1300	0.0000	1.5409	3.15	0.0169	0.7368	-1940.9
0.2699	0.0011	0.6410	-2.67	0.2487	0.3869	-2605.3
0.3893	0.0088	0.3419	0.43	0.6925	0.2375	-2488.6
0.4993	0.0249	0.2211	1.44	0.9758	0.1824	-2106.5
0.6292	0.0460	0.1548	-0.83	1.0274	0.1726	-1546.2
0.8888	0.1653	0.0586	0.08	0.9797	0.1890	-496.1
1.0000	1.0000	0.0111	0.00	1.0000	0.1214	0.0
$T = 303.15 K$						
0.0000	0.0000	4.2352	0.00	0.0003	1.0000	0.0
0.1300	0.0000	2.8613	2.38	0.0237	0.7584	-1832.9
0.2699	0.0015	1.2721	-2.75	0.2722	0.4225	-2470.5
0.3893	0.0102	0.7102	0.63	0.6942	0.2704	-2371.2
0.4993	0.0275	0.4681	1.66	0.9554	0.2114	-2018.6
0.6292	0.0514	0.3248	-1.05	1.0109	0.1986	-1493.7

0.8888	0.1916	0.1207	0.11	0.9804	0.2072	-485.6
1.0000	1.0000	0.0265	0.00	1.0000	0.1359	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.3696	0.00	0.0007	1.0000	0.0
0.1300	0.0001	5.0756	1.72	0.0324	0.7785	-1727.9
0.2699	0.0019	2.4009	-2.61	0.2974	0.4577	-2337.9
0.3893	0.0116	1.3931	0.69	0.6996	0.3044	-2253.5
0.4993	0.0301	0.9350	1.71	0.9415	0.2420	-1927.9
0.6292	0.0566	0.6465	-1.14	0.9993	0.2262	-1436.2
0.8888	0.2158	0.2381	0.13	0.9814	0.2281	-471.5
1.0000	1.0000	0.0588	0.00	1.0000	0.1534	0.0

T = 323.15K

0.0000	0.0000	12.3279	0.00	0.0013	1.0000	0.0
0.1300	0.0001	8.6435	1.16	0.0434	0.7972	-1625.4
0.2699	0.0024	4.3325	-2.30	0.3244	0.4923	-2206.7
0.3893	0.0131	2.5972	0.65	0.7085	0.3391	-2135.0
0.4993	0.0327	1.7736	1.65	0.9332	0.2741	-1833.9
0.6292	0.0616	1.2274	-1.12	0.9918	0.2555	-1373.4
0.8888	0.2372	0.4519	0.13	0.9826	0.2519	-453.7
1.0000	1.0000	0.1226	0.00	1.0000	0.1747	0.0

T = 333.15K

0.0000	0.0000	19.9053	0.00	0.0024	1.0000	0.0
0.1300	0.0001	14.1903	0.68	0.0571	0.8148	-1524.9
0.2699	0.0030	7.5093	-1.87	0.3532	0.5262	-2076.5
0.3893	0.0147	4.6281	0.51	0.7204	0.3745	-2015.2
0.4993	0.0354	3.2124	1.49	0.9298	0.3074	-1736.6
0.6292	0.0665	2.2330	-1.01	0.9880	0.2864	-1305.3
0.8888	0.2556	0.8277	0.13	0.9843	0.2792	-432.0
1.0000	1.0000	0.2415	0.00	1.0000	0.2006	0.0

T = 343.15K

0.0000	0.0000	31.1330	0.00	0.0042	1.0000	0.0
0.1300	0.0002	22.5415	0.26	0.0737	0.8312	-1425.9
0.2699	0.0037	12.5515	-1.33	0.3840	0.5595	-1946.8
0.3893	0.0164	7.9198	0.31	0.7353	0.4103	-1893.9
0.4993	0.0381	5.5832	1.25	0.9308	0.3418	-1635.6
0.6292	0.0713	3.9093	-0.85	0.9877	0.3188	-1231.7
0.8888	0.2709	1.4672	0.11	0.9862	0.3105	-406.4
1.0000	1.0000	0.4528	0.00	1.0000	0.2323	0.0

T = 353.15K

0.0000	0.0000	47.3125	0.00	0.0071	1.0000	0.0
0.1300	0.0003	34.7568	-0.09	0.0939	0.8467	-1328.2
0.2699	0.0045	20.3018	-0.72	0.4169	0.5920	-1817.3
0.3893	0.0182	13.0686	0.06	0.7528	0.4464	-1770.9
0.4993	0.0409	9.3498	0.97	0.9355	0.3773	-1530.9
0.6292	0.0760	6.6095	-0.63	0.9904	0.3527	-1152.5
0.8888	0.2830	2.5234	0.08	0.9884	0.3463	-376.7
1.0000	1.0000	0.8119	0.00	1.0000	0.2711	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.0495	0.00	0.0117	1.0000	0.0
0.1300	0.0004	52.1645	-0.40	0.1179	0.8613	-1231.5
0.2699	0.0053	31.8742	-0.05	0.4520	0.6237	-1687.7
0.3893	0.0201	20.8690	-0.23	0.7730	0.4826	-1645.9
0.4993	0.0437	15.1413	0.65	0.9438	0.4135	-1422.4
0.6292	0.0806	10.8258	-0.37	0.9958	0.3880	-1067.9
0.8888	0.2922	4.2209	0.05	0.9909	0.3873	-343.0
1.0000	1.0000	1.3989	0.00	1.0000	0.3188	0.0

Tableau A2.17. Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire Dipropylènetriamine (DPTA) (1) + eau (2)

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

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	10.14438 (0.030)	1700.55 (16.9)	-42.2299 (1.39)	0.27
0.1299	10.14285 (0.025)	1707.12 (13.1)	-48.6186 (1.01)	0.16
0.2695	10.36903 (0.053)	1824.36 (28.0)	-51.2973 (2.02)	0.38
0.3900	10.36835 (0.038)	1848.70 (19.8)	-55.1881 (1.38)	0.29
0.4998	10.56474 (0.094)	1994.95 (50.4)	-47.7252 (3.36)	0.58
0.6287	10.80239 (0.096)	2185.41 (53.6)	-36.7870 (3.41)	0.60
0.7565	10.68907 (0.093)	2221.93 (52.7)	-35.5350 (3.33)	0.66
0.8891	11.16078 (0.128)	2705.47 (79.2)	-6.4098 (4.49)	0.51
1.0000	11.01533 (0.106)	2911.17 (72.92)	-18.3856 (4.24)	1.28

Tableau A2.18. Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standards $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire Dipropylènetriamine (DPTA) (1) + eau (2)

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/J.mol^{-1}$
$T = 283.15 K$						
0.0000	0.0000	1.2185	0.00	0.0000	1.0000	0.0
0.1299	0.0000	0.7311	0.74	0.0200	0.6847	-1972.9
0.2695	0.0003	0.3165	-0.52	0.3183	0.3575	-2495.2
0.3900	0.0016	0.1814	0.58	0.7258	0.2424	-2329.6
0.4998	0.0038	0.1233	-0.83	0.9117	0.2033	-1984.8
0.6287	0.0076	0.0854	0.80	0.9791	0.1860	-1501.3
0.7565	0.0154	0.0520	-0.39	1.0107	0.1732	-985.9
0.8891	0.0390	0.0242	0.07	1.0151	0.1724	-427.7
1.0000	1.0000	0.0001	0.00	1.0000	0.2436	0.0
$T = 293.15 K$						
0.0000	0.0000	2.3288	0.00	0.0001	1.0000	0.0
0.1299	0.0000	1.4510	0.60	0.0284	0.7121	-1847.8
0.2695	0.0004	0.6695	-0.59	0.3454	0.3960	-2347.5
0.3900	0.0019	0.3976	0.74	0.7339	0.2775	-2200.1
0.4998	0.0043	0.2730	-0.81	0.9081	0.2354	-1880.7
0.6287	0.0085	0.1895	0.61	0.9725	0.2162	-1428.8
0.7565	0.0172	0.1159	-0.27	1.0032	0.2016	-944.6
0.8891	0.0445	0.0532	0.05	1.0110	0.1967	-415.8
1.0000	1.0000	0.0026	0.00	1.0000	0.2555	0.0
$T = 303.15 K$						
0.0000	0.0000	4.2352	0.00	0.0003	1.0000	0.0
0.1299	0.0000	2.7286	0.47	0.0393	0.7373	-1728.0
0.2695	0.0005	1.3344	-0.59	0.3745	0.4341	-2203.6
0.3900	0.0022	0.8180	0.81	0.7450	0.3137	-2071.7
0.4998	0.0049	0.5681	-0.80	0.9077	0.2693	-1775.8
0.6287	0.0096	0.3960	0.53	0.9685	0.2485	-1353.9

0.7565	0.0192	0.2434	-0.21	0.9978	0.2323	-900.1
0.8891	0.0503	0.1105	0.04	1.0078	0.2238	-401.0
1.0000	1.0000	0.0062	0.00	1.0000	0.2720	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.3696	0.00	0.0006	1.0000	0.0
0.1299	0.0000	4.8919	0.36	0.0531	0.7607	-1612.9
0.2695	0.0006	2.5230	-0.52	0.4057	0.4715	-2063.0
0.3900	0.0026	1.5914	0.81	0.7586	0.3508	-1944.2
0.4998	0.0056	1.1186	-0.82	0.9100	0.3048	-1670.1
0.6287	0.0107	0.7846	0.52	0.9666	0.2827	-1276.8
0.7565	0.0213	0.4847	-0.20	0.9941	0.2654	-852.7
0.8891	0.0562	0.2191	0.03	1.0055	0.2535	-383.6
1.0000	1.0000	0.0138	0.00	1.0000	0.2930	0.0

T = 323.15K

0.0000	0.0000	12.3279	0.00	0.0013	1.0000	0.0
0.1299	0.0000	8.4052	0.27	0.0701	0.7822	-1501.8
0.2695	0.0008	4.5520	-0.41	0.4387	0.5082	-1925.2
0.3900	0.0030	2.9459	0.75	0.7741	0.3886	-1817.5
0.4998	0.0063	2.0969	-0.85	0.9144	0.3417	-1563.5
0.6287	0.0120	1.4817	0.58	0.9665	0.3188	-1197.8
0.7565	0.0236	0.9198	-0.23	0.9919	0.3007	-802.7
0.8891	0.0623	0.4161	0.04	1.0037	0.2861	-363.9
1.0000	1.0000	0.0290	0.00	1.0000	0.3183	0.0

T = 333.15K

0.0000	0.0000	19.9053	0.00	0.0026	1.0000	0.0
0.1299	0.0001	13.9025	0.20	0.0909	0.8021	-1394.2
0.2695	0.0009	7.8759	-0.27	0.4736	0.5440	-1789.8
0.3900	0.0035	5.2170	0.64	0.7914	0.4268	-1691.5
0.4998	0.0071	3.7613	-0.89	0.9205	0.3797	-1456.3
0.6287	0.0134	2.6809	0.69	0.9679	0.3567	-1117.0
0.7565	0.0261	1.6722	-0.30	0.9908	0.3383	-750.4
0.8891	0.0686	0.7596	0.05	1.0025	0.3217	-342.2
1.0000	1.0000	0.0584	0.00	1.0000	0.3482	0.0

T = 343.15K

0.0000	0.0000	31.1330	0.00	0.0048	1.0000	0.0
0.1299	0.0001	22.2228	0.13	0.1159	0.8206	-1289.6
0.2695	0.0012	13.1245	-0.10	0.5103	0.5789	-1656.5
0.3900	0.0040	8.8795	0.49	0.8100	0.4653	-1565.9
0.4998	0.0080	6.4852	-0.94	0.9279	0.4189	-1348.3
0.6287	0.0148	4.6663	0.85	0.9703	0.3963	-1034.6
0.7565	0.0287	2.9240	-0.38	0.9907	0.3781	-695.9
0.8891	0.0750	1.3381	0.07	1.0017	0.3603	-318.6
1.0000	1.0000	0.1126	0.00	1.0000	0.3828	0.0

T = 353.15K

0.0000	0.0000	47.3125	0.00	0.0084	1.0000	0.0
0.1299	0.0001	34.4449	0.08	0.1454	0.8377	-1187.8
0.2695	0.0015	21.1431	0.10	0.5487	0.6129	-1525.0
0.3900	0.0046	14.5832	0.32	0.8298	0.5041	-1440.6
0.4998	0.0089	10.7900	-0.99	0.9365	0.4591	-1239.6
0.6287	0.0164	7.8425	1.03	0.9738	0.4374	-950.6
0.7565	0.0315	4.9363	-0.49	0.9914	0.4199	-639.6
0.8891	0.0814	2.2814	0.09	1.0013	0.4020	-293.2
1.0000	1.0000	0.2085	0.00	1.0000	0.4224	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.0495	0.00	0.0141	1.0000	0.0
0.1299	0.0002	51.9219	0.04	0.1800	0.8536	-1088.3
0.2695	0.0018	33.0349	0.31	0.5889	0.6459	-1395.0
0.3900	0.0053	23.1911	0.12	0.8506	0.5429	-1315.6
0.4998	0.0100	17.3819	-1.05	0.9461	0.5001	-1130.2
0.6287	0.0182	12.7679	1.25	0.9780	0.4800	-865.2
0.7565	0.0344	8.0711	-0.62	0.9928	0.4639	-581.4
0.8891	0.0880	3.7750	0.12	1.0012	0.4470	-266.3
1.0000	1.0000	0.3727	0.00	1.0000	0.4674	0.0

Tableau A2.19. Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 3,3'-diamino-N-méthylpropylamine (DNM) (1) + eau (2)

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

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	10.14438 (0.030)	1700.55 (16.9)	-42.2299 (1.39)	0.27
0.1299	10.12668 (0.020)	1685.60 (10.4)	-50.1248 (0.80)	0.09
0.2697	10.32336 (0.042)	1783.95 (22.1)	-52.3531 (1.61)	0.25
0.3900	10.23184 (0.030)	1756.15 (15.5)	-59.1459 (1.12)	0.20
0.4932	10.31941 (0.044)	1827.43(22.7)	-56.4248 (1.58)	0.29
0.6298	10.44453 (0.072)	1954.92 (38.3)	-49.5242 (2.57)	0.45
0.7596	10.31927 (0.063)	1966.69 (33.5)	-49.9751 (2.23)	0.37
0.8888	10.83671 (0.200)	2428.73 (117.2)	-20.9807 (7.04)	0.99
1.0000	10.24598 (0.036)	2344.20 (22.60)	-50.7365 (1.47)	0.57

Tableau A2.20. Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standards $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire 3,3'-diamino-N-méthylpropylamine (DNM) (1) + eau (2)

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/J.mol^{-1}$
$T = 283.15 K$						
0.0000	0.0000	1.2185	0.00	0.0004	1.0000	0.0
0.1299	0.0000	0.7819	-0.42	0.0478	0.7407	-1544.7
0.2697	0.0004	0.3925	-0.85	0.4204	0.4448	-1942.9
0.3900	0.0018	0.2466	0.57	0.7947	0.3295	-1805.5
0.4932	0.0037	0.1817	1.36	0.9421	0.2893	-1549.1
0.6298	0.0075	0.1193	-2.07	1.0023	0.2682	-1143.7
0.7596	0.0148	0.0767	1.20	1.0251	0.2551	-728.8
0.8888	0.0348	0.0374	-0.25	1.0185	0.2671	-307.3
1.0000	1.0000	0.0014	0.00	1.0000	0.3986	0.0
$T = 293.15 K$						
0.0000	0.0000	2.3288	0.00	0.0009	1.0000	0.0
0.1299	0.0000	1.5517	-0.23	0.0662	0.7677	-1420.0
0.2697	0.0006	0.8219	-1.00	0.4560	0.4882	-1792.7
0.3900	0.0022	0.5334	0.60	0.8080	0.3727	-1670.2
0.4932	0.0045	0.3979	1.44	0.9433	0.3311	-1435.6
0.6298	0.0088	0.2632	-2.13	0.9973	0.3093	-1062.9
0.7596	0.0173	0.1705	1.23	1.0174	0.2959	-681.7
0.8888	0.0413	0.0819	-0.25	1.0140	0.3041	-292.4
1.0000	1.0000	0.0038	0.00	1.0000	0.4141	0.0
$T = 303.15 K$						
0.0000	0.0000	4.2352	0.00	0.0021	1.0000	0.0
0.1299	0.0000	2.9169	-0.07	0.0891	0.7924	-1302.0
0.2697	0.0007	1.6227	-1.05	0.4927	0.5303	-1649.0
0.3900	0.0027	1.0829	0.55	0.8229	0.4162	-1539.4

0.4932	0.0053	0.8178	1.48	0.9468	0.3739	-1324.7
0.6298	0.0102	0.5453	-2.11	0.9949	0.3520	-982.4
0.7596	0.0199	0.3558	1.20	1.0120	0.3388	-632.9
0.8888	0.0481	0.1696	-0.24	1.0107	0.3441	-275.2
1.0000	1.0000	0.0091	0.00	1.0000	0.4366	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.3696	0.00	0.0043	1.0000	0.0
0.1299	0.0001	5.2263	0.06	0.1167	0.8150	-1189.9
0.2697	0.0010	3.0407	-1.03	0.5302	0.5710	-1511.0
0.3900	0.0033	2.0795	0.45	0.8390	0.4597	-1412.6
0.4932	0.0062	1.5892	1.48	0.9522	0.4173	-1216.1
0.6298	0.0118	1.0691	-2.02	0.9946	0.3958	-902.2
0.7596	0.0227	0.7020	1.14	1.0086	0.3836	-582.8
0.8888	0.0550	0.3342	-0.23	1.0082	0.3870	-255.9
1.0000	1.0000	0.0205	0.00	1.0000	0.4658	0.0

T = 323.15K

0.0000	0.0000	12.3279	0.00	0.0083	1.0000	0.0
0.1299	0.0001	8.9725	0.16	0.1494	0.8358	-1083.0
0.2697	0.0012	5.4398	-0.96	0.5685	0.6103	-1378.1
0.3900	0.0039	3.8005	0.30	0.8560	0.5030	-1289.2
0.4932	0.0071	2.9380	1.46	0.9589	0.4612	-1109.5
0.6298	0.0135	1.9954	-1.87	0.9959	0.4406	-822.3
0.7596	0.0256	1.3180	1.03	1.0067	0.4301	-531.3
0.8888	0.0620	0.6296	-0.21	1.0065	0.4330	-234.7
1.0000	1.0000	0.0437	0.00	1.0000	0.5014	0.0

T = 333.15K

0.0000	0.0000	19.9053	0.00	0.0150	1.0000	0.0
0.1299	0.0001	14.8268	0.25	0.1875	0.8548	-980.5
0.2697	0.0015	9.3367	-0.83	0.6076	0.6481	-1249.5
0.3900	0.0045	6.6468	0.12	0.8738	0.5458	-1168.7
0.4932	0.0082	5.1956	1.41	0.9669	0.5052	-1004.6
0.6298	0.0153	3.5639	-1.68	0.9986	0.4860	-742.4
0.7596	0.0287	2.3667	0.90	1.0062	0.4779	-478.7

0.8888	0.0691	1.1390	-0.18	1.0053	0.4819	-211.8
1.0000	1.0000	0.0882	0.00	1.0000	0.5434	0.0
<i>T = 343.15K</i>						
0.0000	0.0000	31.1330	0.00	0.0257	1.0000	0.0
0.1299	0.0002	23.6753	0.32	0.2312	0.8723	-882.1
0.2697	0.0019	15.4407	-0.67	0.6474	0.6844	-1124.7
0.3900	0.0053	11.1760	-0.08	0.8922	0.5881	-1050.9
0.4932	0.0094	8.8298	1.35	0.9757	0.5492	-901.1
0.6298	0.0172	6.1187	-1.45	1.0024	0.5319	-662.6
0.7596	0.0320	4.0836	0.75	1.0067	0.5269	-425.0
0.8888	0.0761	1.9862	-0.15	1.0047	0.5338	-187.3
1.0000	1.0000	0.1695	0.00	1.0000	0.5922	0.0
<i>T = 353.15 K</i>						
0.0000	0.0000	47.3125	0.00	0.0419	1.0000	0.0
0.1299	0.0003	36.6545	0.37	0.2806	0.8884	-787.1
0.2697	0.0023	24.6953	-0.48	0.6878	0.7192	-1003.3
0.3900	0.0061	18.1389	-0.30	0.9111	0.6296	-935.2
0.4932	0.0106	14.4791	1.28	0.9854	0.5930	-798.8
0.6298	0.0193	10.1377	-1.20	1.0071	0.5780	-582.8
0.7596	0.0354	6.7969	0.59	1.0082	0.5770	-370.1
0.8888	0.0831	3.3495	-0.11	1.0045	0.5887	-161.3
1.0000	1.0000	0.3121	0.00	1.0000	0.6480	0.0
<i>T = 363.15 K</i>						
0.0000	0.0000	70.0495	0.00	0.0656	1.0000	0.0
0.1299	0.0004	55.1862	0.42	0.3360	0.9032	-695.2
0.2697	0.0028	38.3210	-0.27	0.7288	0.7525	-884.7
0.3900	0.0070	28.5164	-0.54	0.9305	0.6704	-821.5
0.4932	0.0119	22.9896	1.20	0.9957	0.6366	-697.5
0.6298	0.0214	16.2643	-0.93	1.0125	0.6244	-502.8
0.7596	0.0389	10.9508	0.41	1.0103	0.6279	-314.2
0.8888	0.0900	5.4785	-0.08	1.0046	0.6467	-134.0
1.0000	1.0000	0.5526	0.00	1.0000	0.7114	0.0

Tableau A2.21. Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire N,N,N',N'',N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine PMDETA (1) + eau (2)

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

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	10.14438 (0.030)	1700.55 (16.9)	-42.2299 (1.39)	0.27
0.1330	10.09427 (0.024)	1612.90 (12.2)	-57.7492 (0.96)	0.15
0.3016	10.29410 (0.040)	1680.59 (20.7)	-58.0160 (1.57)	0.26
0.4112	10.32973 (0.052)	1704.84 (26.6)	-57.8546 (1.99)	0.36
0.5328	10.23526 (0.050)	1662.99(24.9)	-61.7177 (1.86)	0.32
0.6713	10.06394 (0.079)	1613.69 (39.5)	-64.9264 (3.02)	0.54
0.7685	9.82689(0.096)	1580.35 (48.0)	-63.9692 (3.76)	0.68
0.8999	9.21042 (0.087)	1413.59 (41.3)	-75.9582 (3.45)	0.67
1.0000	9.86618 (0.042)	2030.16 (23.10)	-51.9154 (1.55)	0.19

Tableau A2.22. Valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales p , déviations standards $\delta p/p$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire N,N,N',N'',N''-pentaméthyl-diéthyl-éthylenetriamine PMDETA (1) + eau (2)

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/J.mol^{-1}$
$T = 283.15 K$						
0.0000	0.0000	1.2185	0.00	0.1076	1.0000	0.0
0.1330	0.0016	0.8681	-7.08	0.9131	0.8787	-292.5
0.3016	0.0099	0.6749	3.68	1.7415	0.7566	-64.7
0.4120	0.0142	0.5789	0.72	1.6194	0.7910	143.1
0.5328	0.0165	0.5310	-0.81	1.3623	0.9251	302.2
0.6713	0.0200	0.4670	-2.41	1.1648	1.1706	362.9
0.7685	0.0253	0.4137	2.52	1.0881	1.3939	333.8
0.8999	0.0458	0.2442	-0.53	1.0230	1.9218	202.1
1.0000	1.0000	0.0122	0.00	1.0000	3.1062	0.0
$T = 293.15 K$						
0.0000	0.0000	2.3288	0.00	0.2343	1.0000	0.0
0.1330	0.0023	1.7481	-5.24	1.1426	0.9093	-157.8
0.3016	0.0110	1.4019	3.11	1.7513	0.8263	87.2
0.4120	0.0152	1.2139	-0.05	1.5928	0.8738	274.2
0.5328	0.0180	1.1210	-0.50	1.3460	1.0174	405.5
0.6713	0.0219	0.9847	-1.42	1.1574	1.2768	434.9
0.7685	0.0279	0.8536	1.52	1.0822	1.5167	383.1
0.8999	0.0513	0.5034	-0.33	1.0202	2.0572	220.0
1.0000	1.0000	0.0282	0.00	1.0000	3.1237	0.0
$T = 303.15 K$						
0.0000	0.0000	4.2352	0.00	0.4588	1.0000	0.0
0.1330	0.0033	3.3248	-3.73	1.3888	0.9365	-33.2
0.3016	0.0121	2.7435	2.67	1.7586	0.8923	228.5
0.4120	0.0163	2.3965	-0.66	1.5671	0.9535	395.9
0.5328	0.0194	2.2245	-0.26	1.3291	1.1061	500.8
0.6713	0.0240	1.9503	-0.59	1.1493	1.3766	500.3

0.7685	0.0308	1.6579	0.72	1.0764	1.6289	427.2
0.8999	0.0573	0.9737	-0.17	1.0178	2.1713	235.6
1.0000	1.0000	0.061	0.00	1.0000	3.1187	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.3696	0.00	0.8227	1.0000	0.0
0.1330	0.0044	6.0132	-2.51	1.6472	0.9608	82.6
0.3016	0.0133	5.0934	2.33	1.7636	0.9543	360.5
0.4120	0.0174	4.4855	-1.14	1.5425	1.0297	509.6
0.5328	0.0208	4.1801	-0.08	1.3119	1.1910	589.2
0.6713	0.0261	3.6558	0.10	1.1408	1.4700	560.0
0.7685	0.0335	3.0530	0.07	1.0705	1.7305	466.9
0.8999	0.0638	1.7813	-0.04	1.0155	2.2653	249.2
1.0000	1.0000	0.124	0.00	1.0000	3.0943	0.0

T = 323.15K

0.0000	0.0000	12.3279	0.00	1.3702	1.0000	0.0
0.1330	0.0058	10.4005	-1.51	1.9136	0.9826	190.9
0.3016	0.0145	9.0252	2.07	1.7667	1.0125	484.4
0.4120	0.0185	8.0081	-1.53	1.5188	1.1022	616.3
0.5328	0.0222	7.4849	0.04	1.2948	1.2718	671.6
0.6713	0.0282	6.5274	0.69	1.1320	1.5570	614.7
0.7685	0.0365	5.3632	-0.45	1.0647	1.8221	502.7
0.8999	0.0708	3.1033	0.07	1.0134	2.3408	261.0
1.0000	1.0000	0.2406	0.00	1.0000	3.0537	0.0

T = 333.15K

0.0000	0.0000	19.9053	0.00	2.1432	1.0000	0.0
0.1330	0.0074	17.2871	-0.72	2.1842	1.0020	292.6
0.3016	0.0157	15.3405	1.88	1.7682	1.0668	601.3
0.4120	0.0195	13.7076	-1.83	1.4961	1.1709	716.8
0.5328	0.0236	12.8391	0.13	1.2778	1.3485	748.7
0.6713	0.0304	11.1616	1.17	1.1230	1.6380	665.0
0.7685	0.0396	9.0354	-0.88	1.0589	1.9042	534.9
0.8999	0.0783	5.1781	0.16	1.0115	2.3997	271.2
1.0000	1.0000	0.4441	0.00	1.0000	3.0001	0.0

T = 343.15K

0.0000	0.0000	31.1330	0.00	3.1885	1.0000	0.0
0.1330	0.0091	27.7285	-0.09	2.4770	1.0196	389.2
0.3016	0.0175	25.1226	1.67	1.7683	1.1179	712.5
0.4120	0.0200	22.5957	-2.00	1.4745	1.2363	812.3
0.5328	0.0251	21.1950	0.18	1.2612	1.4215	821.5
0.6713	0.0335	18.3638	1.51	1.1139	1.7136	711.7
0.7685	0.0428	14.6635	-1.17	1.0532	1.9784	564.2
0.8999	0.0878	8.3152	0.22	1.0096	2.4449	279.9
1.0000	1.0000	0.7858	0.00	1.0000	2.9353	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	47.3125	0.00	4.4985	1.0000	0.0
0.1330	0.0113	43.0762	0.38	2.7244	1.0351	479.2
0.3016	0.0182	39.7898	1.62	1.7676	1.1646	817.0
0.4120	0.0216	36.0072	-2.24	1.4539	1.2972	902.0
0.5328	0.0263	33.8059	0.19	1.2447	1.4898	889.4
0.6713	0.0348	29.1874	1.90	1.1047	1.7827	754.3
0.7685	0.0460	23.0137	-1.48	1.0475	2.0428	590.3
0.8999	0.0946	12.9044	0.29	1.0079	2.4751	287.2
1.0000	1.0000	1.3388	0.00	1.0000	2.8648	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	70.0495	0.00	6.1189	1.0000	0.0
0.1330	0.0135	65.0159	0.74	2.9887	1.0491	565.1
0.3016	0.0195	61.1489	1.54	1.7661	1.2083	917.0
0.4120	0.0226	55.6540	-2.36	1.4343	1.3549	987.9
0.5328	0.0276	52.2755	0.19	1.2289	1.5546	953.9
0.6713	0.0370	44.9709	2.17	1.0956	1.8471	794.1
0.7685	0.0494	35.0468	-1.69	1.0419	2.1007	614.1
0.8999	0.1034	19.4226	0.33	1.0063	2.4953	293.3
1.0000	1.0000	2.2043	0.00	1.0000	2.7878	0.0

Tableau A2.23. Coefficients G_j du polynôme de Redlich – Kister et écarts-type (σ) pour les systèmes binaires amine + eau.

T/K	G_1	$\sigma(G_1)$	G_2	$\sigma(G_2)$	G_3	$\sigma(G_3)$	G_4	$\sigma(G_4)$
<i>PDA(1) + eau (2)</i>								
273.15	-1.93346	0.032	2.23688	0.063	-0.46837	0.102	-0.25088	0.206
283.15	-1.79976	0.029	1.87911	0.058	-0.44088	0.094	-0.20832	0.191
293.15	-1.65872	0.029	1.57215	0.058	-0.42057	0.094	-0.19128	0.189
303.15	-1.50900	0.030	1.31317	0.059	-0.39817	0.096	-0.18829	0.192
313.15	-1.35048	0.030	1.09821	0.060	-0.36785	0.096	-0.19003	0.192
323.15	-1.18413	0.030	0.92240	0.059	-0.32729	0.095	-0.19054	0.188
333.15	-1.01160	0.028	0.78048	0.057	-0.27687	0.091	-0.18712	0.181
343.15	-0.83487	0.027	0.66719	0.053	-0.21862	0.085	-0.17936	0.170
353.15	-0.65594	0.025	0.57762	0.049	-0.15532	0.079	-0.16815	0.159
363.15	-0.47664	0.023	0.50740	0.046	-0.89807	0.074	-0.15485	0.148
<i>DMP(1) + eau (2)</i>								
273.15	-2.19313	0.035	1.47836	0.064	-0.40799	0.109	-0.32705	0.220
283.15	-1.91647	0.036	1.29641	0.066	-0.33344	0.111	-0.33423	0.224
293.15	-1.66886	0.036	1.13378	0.066	-0.26918	0.111	-0.33796	0.224
303.15	-1.44576	0.035	0.98791	0.065	-0.21352	0.110	-0.33858	0.221
313.15	-1.24343	0.034	0.85663	0.063	-0.16510	0.107	-0.33631	0.215

323.15	-1.05881	0.033	0.73811	0.061	-0.12285	0.103	-0.33137	0.207
333.15	-0.88938	0.031	0.63077	0.058	-0.08588	0.098	-0.32394	0.197
343.15	-0.73302	0.030	0.53324	0.055	-0.05347	0.092	-0.31421	0.186
353.15	-0.58798	0.028	0.44436	0.052	-0.02502	0.087	-0.30236	0.174
363.15	-0.45277	0.026	0.36311	0.048	-0.00005	0.081	-0.28857	0.162

MAPA (1) + eau (2)

273.15	-2.49900	0.044	2.59645	0.082	-1.08490	0.161		
283.15	-2.29572	0.038	2.22626	0.072	-0.99767	0.139		
293.15	-2.08851	0.033	1.91955	0.064	-0.90705	0.123		
303.15	-1.88011	0.030	1.66607	0.058	-0.81280	0.112		
313.15	-1.67281	0.027	1.45569	0.054	-0.71744	0.102		
323.15	-1.46845	0.025	1.27795	0.049	-0.62412	0.094		
333.15	-1.26850	0.022	1.12993	0.045	-0.53555	0.085		
343.15	-1.07409	0.020	1.00096	0.040	-0.45378	0.076		
353.15	-0.88606	0.017	0.88778	0.034	-0.37991	0.066		
363.15	-0.70497	0.015	0.78666	0.029	-0.31448	0.056		

DMAPA (1)+ eau (2)

283.15	-1.42719	0.051	1.62442	0.114	-1.05262	0.190		
293.15	-1.16627	0.044	1.42754	0.100	-0.92970	0.169		
303.15	-0.92981	0.038	1.24422	0.088	-0.81321	0.149		

313.15	-0.71504	0.033	1.07279	0.077	-0.70290	0.132
323.15	-0.51943	0.029	0.91213	0.068	-0.59836	0.117
333.15	-0.34076	0.025	0.76143	0.059	-0.49922	0.103
343.15	-0.17703	0.022	0.62001	0.051	-0.40514	0.090
353.15	-0.02649	0.018	0.48728	0.043	-0.31586	0.076
363.15	0.11241	0.015	0.36267	0.035	-0.23117	0.063

DEAPA (1) + eau (2)

273.15	-0.78056	0.020	1.08003	0.037	-0.48703	0.069
283.15	-0.50287	0.018	0.86328	0.034	-0.35493	0.064
293.15	-0.25874	0.018	0.66971	0.034	-0.24004	0.064
303.15	-0.04396	0.017	0.49605	0.035	-0.13948	0.067
313.15	0.14608	0.020	0.33963	0.037	-0.05117	0.071
323.15	0.31511	0.021	0.19821	0.040	0.02671	0.076
333.15	0.46621	0.022	0.69904	0.042	0.09561	0.081
343.15	0.60194	0.024	-0.00468	0.045	0.15673	0.086
353.15	0.72439	0.025	-0.15332	0.047	0.21106	0.090
363.15	0.83536	0.026	-0.25062	0.048	0.25941	0.094

TMEDA(1) + eau (2)

273.15	0.79624	0.076	0.59088	0.178	-0.46951	0.445
283.15	0.80108	0.067	0.52888	0.152	-0.34079	0.391

293.15	0.84529	0.058	0.44985	0.129	-0.26110	0.338
303.15	0.91663	0.048	0.35562	0.107	-0.20941	0.282
313.15	1.00448	0.036	0.24811	0.083	-0.16712	0.217
323.15	1.10045	0.024	0.12990	0.055	-0.11885	0.143
333.15	1.19862	0.012	0.00396	0.027	-0.05491	0.070
343.15	1.29529	0.009	-0.12676	0.022	0.02819	0.056
353.15	1.38842	0.021	-0.25960	0.049	0.12915	0.122
363.15	1.47702	0.034	-0.39223	0.079	0.24421	0.195

TMPDA (1) + eau (2)

273.15	0.52515	0.035	0.76077	0.085	-0.82491	0.169
283.15	0.70338	0.031	0.70375	0.076	-0.56292	0.156
293.15	0.86263	0.029	0.62073	0.070	-0.32501	0.145
303.15	1.00476	0.028	0.51876	0.066	-0.10646	0.139
313.15	1.13112	0.028	0.40433	0.066	0.09708	0.140
323.15	1.24292	0.028	0.28280	0.067	0.28881	0.143
333.15	1.34143	0.029	0.15835	0.068	0.47071	0.146
343.15	1.42791	0.030	0.03408	0.069	0.64389	0.147
353.15	1.50362	0.030	-0.08781	0.068	0.80878	0.145
363.15	1.56982	0.029	-0.20590	0.066	0.96564	0.140

DETA (1)+ eau (2)

283.15	-3.71861	0.037	3.73904	0.054	-2.23471	0.124
293.15	-3.45221	0.035	3.35815	0.051	-2.01491	0.116

303.15	-3.19923	0.033	3.02047	0.048	-1.81710	0.108
313.15	-2.95794	0.031	2.72056	0.044	-1.63718	0.099
323.15	-2.72682	0.027	2.45398	0.039	-1.47195	0.087
333.15	-2.50461	0.023	2.21700	0.032	-1.31885	0.072
343.15	-2.29027	0.017	2.00639	0.025	-1.17587	0.054
353.15	-2.08295	0.011	1.81931	0.016	-1.04149	0.036
363.15	-1.88199	0.007	1.65320	0.011	-0.91454	0.023

DPTA (1) + eau (2)

283.15	-3.37101	0.011	3.00226	0.020	-2.35390	0.035	1.31042	0.070
293.15	-3.08540	0.010	2.70047	0.019	-2.11892	0.033	1.13932	0.067
303.15	-2.81717	0.010	2.43066	0.019	-1.90935	0.032	0.99398	0.064
313.15	-2.56481	0.010	2.18826	0.018	-1.72140	0.031	0.87021	0.062
323.15	-2.32692	0.009	1.96952	0.017	-1.55196	0.030	0.76461	0.060
333.15	-2.10225	0.009	1.77129	0.017	-1.39847	0.030	0.67437	0.060
343.15	-1.88968	0.010	1.59096	0.018	-1.25879	0.031	0.59720	0.062
353.15	-1.68816	0.011	1.42630	0.020	-1.13115	0.034	0.53121	0.068
363.15	-1.49676	0.012	1.27544	0.023	-1.01404	0.039	0.47480	0.078

DNM (1)+ eau (2)

283.15	-2.59981	0.020	2.38379	0.037	-1.81068	0.064	1.10690	0.130
293.15	-2.32731	0.021	2.11437	0.039	-1.60800	0.066	0.93925	0.135

303.15	-2.07682	0.021	1.87679	0.039	-1.42539	0.066	0.79678	0.135
313.15	-1.84571	0.020	1.66623	0.038	-1.25997	0.064	0.67543	0.131
323.15	-1.63173	0.019	1.47879	0.035	-1.10935	0.060	0.57189	0.123
333.15	-1.43293	0.017	1.31121	0.032	-0.97160	0.055	0.48347	0.112
343.15	-1.24763	0.016	1.16080	0.029	-0.84505	0.049	0.40798	0.100
353.15	-1.07437	0.014	1.02532	0.025	-0.72835	0.043	0.34360	0.087
363.15	-0.91184	0.012	0.90288	0.022	-0.62033	0.038	0.28882	0.077

PMDETA (1)+ eau (2)

283.15	0.45624	0.057	0.96784	0.116	-1.00426	0.198	0.71357	0.382
293.15	0.62258	0.042	0.74528	0.085	-0.77871	0.146	0.54987	0.282
303.15	0.76480	0.031	0.54552	0.062	-0.58567	0.108	0.41277	0.208
313.15	0.88690	0.024	0.36532	0.048	-0.41967	0.082	0.29702	0.159
323.15	0.99208	0.020	0.20203	0.041	-0.27642	0.071	0.19869	0.137
333.15	1.08296	0.021	0.05343	0.041	-0.15249	0.071	0.11475	0.138
343.15	1.16233	0.022	-0.08264	0.043	-0.04415	0.075	0.04127	0.145
353.15	1.23014	0.025	-0.20668	0.049	0.04798	0.086	-0.01894	0.166
363.15	1.28970	0.027	-0.32097	0.054	0.12861	0.094	-0.07204	0.182

Annexe 3

A.1. Introduction

La compréhension des équilibres entre phases d'un mélange est fondamentale. Elle nécessite d'une part la connaissance des propriétés thermodynamiques des corps purs qui le constituent et d'autre part les grandeurs d'excès du mélange étant donné que ce dernier est souvent non-idéal.

La loi de Raoult permet ainsi de calculer les équilibres entre phases des mélanges idéaux à partir des grandeurs mesurables. Pour les équilibres liquide-vapeur de systèmes contenant des composés polaires et non-polaires, même sous faible pression, on observe un comportement fortement non-idéal qui ne peut être traité par la loi de Raoult. L'introduction du concept de déviation à l'idéalité devient nécessaire.

Dans l'Annexe 3 nous nous proposons de présenter les concepts thermodynamiques liés à l'enthalpie libre : le potentiel chimique et la fugacité (qui représente une alternative au potentiel chimique comme un critère d'équilibre entre phases).

Les relations thermodynamiques qui relient les grandeurs d'excès, le coefficient de fugacité et le coefficient d'activité seront développées et permettent de caractériser la répartition des différentes phases d'un système.

A.2. Conditions d'équilibre

Un système fermé est un système thermodynamique qui n'échange pas de matière avec l'extérieur, mais il peut y avoir un échange d'énergie sous forme de travail des forces de pression ou sous forme de chaleur. Le nombre de moles de chaque composant dans un système fermé est constant ; le système ne subissant aucune réaction chimique.

L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque les interactions du système avec son milieu extérieur, sous forme de transfert de chaleur et de travail de déplacement volumétrique est réversible à une température et pression constantes.

La condition générale d'équilibre thermodynamique peut être écrite comme une combinaison de la première et seconde loi de thermodynamique. (Prausnitz 1999).

$$dU = TdS - PdV \tag{A.1}$$

Où dU , dS , dV sont respectivement les variations de l'énergie interne, entropie et volume du système. Le terme TdS dans l'équation (A.1) représente la chaleur absorbée et le terme TdS

est le travail effectué par le système. L'entropie S et le volume V sont des variables indépendantes du système. En échangeant les paramètres T , S , P et V de manière à utiliser S et V comme variables indépendantes, l'énergie de Gibbs est définie alors par:

$$G \equiv U - TS - (-PV) \quad (\text{A.2})$$

Qui donne

$$dG = -SdT + VdP \quad (\text{A.3})$$

A température et pression constantes, l'équation (A.3) est réduite à :

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (\text{A.4})$$

L'équation (A.4) montre la condition d'équilibre thermodynamique pour un système homogène fermé à température et pression constantes, où l'énergie libre de Gibbs atteint son minimum.

Considérons un système hétérogène fermé, composé de deux ou plusieurs phases, chacune traitée comme un système dans l'ensemble du système fermé. Il y'a un transfert de masse et de chaleur entre les différentes phases du système. A l'équilibre thermique et mécanique, la température et la pression sont uniformes dans l'ensemble du système fermé hétérogène, en négligeant les forces de surface, les membranes semi-perméables, les forces électriques, magnétiques, ou gravitationnelles. Ces conditions d'équilibre entre phases pour un système homogène fermé constitué de π phases et n composants peuvent être résumées comme suit :

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\pi \quad (\text{A.5})$$

$$P^1 = P^2 = \dots = P^\pi \quad (\text{A.6})$$

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\pi \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{A.7})$$

Où μ_i est le potentiel chimique égal à l'énergie molaire libre de Gibbs définie comme :

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{A.8})$$

Le potentiel chimique est une variable thermodynamique difficile à utiliser pour les systèmes réels car seules les valeurs relatives de cette variable peuvent être calculées. Par conséquent, il est préférable d'exprimer le potentiel chimique en termes d'une nouvelle variable thermodynamique appelée fugacité f_i , qui pourrait être plus facilement identifiée avec la réalité physique.

C'est G. N Lewis (Praustniz et *al.*, 1999) qui définit une première relation entre le potentiel chimique et la fugacité d'une variation isotherme pour tout composant dans tout système : solide, liquide ou gaz pur ; ou mélange idéal ,ou pas .

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right)_{T, P, n_j \neq i}, (\tilde{f}, \text{ pour un mélange}) \quad (\text{A.9})$$

Où μ_i^0 et f_i^0 sont arbitraires mais pas indépendantes, des valeurs du potentiel chimique et de la fugacité du constituant i pour un certain état de référence choisi.

En substituant l'équation (A.9) dans l'équation (A.7), l'expression d'équilibre entre phase à des valeurs constantes et uniformes du système et pression est donc :

$$f_i^1 = f_i^2 = \dots = f_i^\pi \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{A.10})$$

Pour toutes les espèces, l'équation (A.10), parfois appelée condition d'isofugacité, est largement utilisée pour les calculs d'équilibre entre phases.

A.3. Energie libre molaire partielle de Gibbs

Un système ouvert peut échanger la matière ainsi que l'énergie avec le milieu extérieur. Le nombre de moles de chaque constituant dans le système n'est pas constant. Par conséquent, l'énergie libre de Gibbs G , une des propriétés extensives du système, peut être transformée en fonction de la température, la pression et le nombre de moles de chaque composant :

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (\text{A.11})$$

Où n est le nombre de composants. La différentielle totale de G est exprimée par :

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_{T,n} dP + \sum_{i=1}^N \bar{g}_i dn_i \quad (\text{A.12})$$

A température et pression constantes ,l'équation (A.12) se réduit à :

$$dG = \sum_{i=1}^N \bar{g}_i dn_i \quad (\text{A.13})$$

Où

$$\bar{g}_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (\text{A.14})$$

L'énergie libre de Gibbs est liée à l'énergie libre molaire partielle de Gibbs $\bar{g}_1, \bar{g}_2, \dots, \bar{g}_N$ par le théorème d'Euler

$$G = \sum_{i=1}^N \bar{g}_i n_i \quad (\text{A.15})$$

La différentielle de l'équation (A.15) donne :

$$dG = \sum_{i=1}^N \bar{g}_i dn_i + n_i d\bar{g}_i \quad (\text{A.16})$$

A.4. Potentiel chimique

Comme mentionné précédemment, le potentiel chimique est une variable thermodynamique difficile à utiliser expérimentalement car on ne peut pas calculer sa valeur absolue mais seulement sa variation suivant tout changement arbitraire des variables indépendantes (température, pression et composition). Pour une substance pure i , le potentiel chimique est lié à la température et la pression par l'équation différentielle :

$$d\mu_i = -S_i dT + v_i dP \quad (\text{A.17})$$

Où s_i est l'entropie molaire

$$s_i = \left(\frac{\delta \mu_i}{\delta T} \right)_P \quad (\text{A.18})$$

Et v_i le volume molaire

$$v_i = \left(\frac{\delta \mu_i}{\delta P} \right)_T \quad (\text{A.19})$$

L'intégration et la résolution de μ_i à température T et pression P donne :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T^0, P^0) - \int_{T^0}^T s_i dT + \int_{P^0}^P v_i dP \quad (\text{A.20})$$

L'exposant ⁰ se réfère à un état de référence arbitraire

Le potentiel chimique peut être défini comme la dérivée des propriétés thermodynamiques extensives (U, H, A et G) par rapport à la quantité du composant en considération. L'équation (A.8) montre l'expression du potentiel chimique en termes d'énergie libre de Gibbs.

La condition d'équilibre en termes de potentiel chimique à température et pression constantes peut être écrite comme :

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{A.21})$$

Etant donné que le potentiel chimique ne peut pas être utilisé directement pour des systèmes réels, des expressions adaptées reliant le potentiel chimique à plus de quantités pratiques sont nécessaires. Dans le paragraphe qui suit on présente des concepts de fugacité et d'activité qui pourraient être plus facilement identifiés avec la réalité physique .

A.5. Fugacité et coefficient de fugacité

Le concept de fugacité a été introduit par G.N Lewis en 1923 pour caractériser le comportement d'un système par rapport à un état de référence. La fugacité exprime la tendance à l'échappement d'un constituant i vers la phase vapeur

L'expression du potentiel chimique des gaz réels d'une façon identique aux gaz parfaits à température constante, l'équation (A.20) prend la forme suivante :

$$\mu_i = \mu_i^0 + \int_{P^0}^P V_i dP \quad (\text{A.22})$$

Le volume d'un gaz parfait est défini par :

$$V_i = \frac{RT}{P} \quad (\text{A.23})$$

En intégrant l'équation (A.22), le potentiel chimique du gaz parfait peut s'écrire :

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (\text{A.24})$$

Où μ_i^0 représente le potentiel chimique standard du gaz parfait à la température T et la pression standard P^0 .

L'équation (A.24) donne une expression de l'effet de la pression sur le potentiel chimique pour un gaz parfait. La simplicité de cette équation suggère la convenance de remplacer la pression par fugacité, notée f qui rend l'équation valable pour un fluide réel comme déjà définit dans l'équation (A.9).

Pour un gaz parfait pur, la fugacité devient identique à la pression P, pour des espèces i en solution, si le mélange se comporte comme un gaz idéal par conséquent la fugacité sera égale à la pression partielle. À de très basses pressions, pour tous les systèmes, purs ou des mélanges, le gaz se comporte comme un gaz parfait par conséquent la fugacité est voisine de sa pression partielle définie par la limite :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{y_i P} = 1 \quad (\text{A.25})$$

où y_i est la fraction molaire du constituant i , le quotient de la fugacité f_i par la pression partielle P_i est appelé le coefficient de fugacité ϕ_i donné par l'équation ci-dessous :

$$\phi_i = \frac{f_i}{y_i P} \quad (\text{A.26})$$

L'expression du potentiel chimique en fonction du coefficient d'activité s'écrit alors :

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln y_i P + RT \ln \phi_i \quad (\text{A.27})$$

Il existe deux façons de calculer le coefficient de fugacité d'une espèce soit dans un gaz pur ou dans un mélange. Les relations de coefficients de fugacité en termes de P et T, le

volume explicite, et en termes de V et T, la pression explicite, sont respectivement : (Beattie, 1949 ; Prausnitz et al., 1999):

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^P \left[\left(\frac{\delta V}{\delta n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (\text{A.28})$$

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^P \left[\left(\frac{\delta P}{\delta n_i} \right)_{T,V,n_j \neq i} - \frac{RT}{P} \right] dV - RT \ln Z \quad (\text{A.29})$$

Où $Z = PV/RT$, désigne le facteur de compressibilité du mélange. Pour un mélange de gaz idéal $\phi_i = 1$. Les propriétés volumétriques des fluides sont généralement exprimées par une équation d'état qui est la pression explicite ; il est plus commode de calculer les propriétés thermodynamiques en termes de variables V indépendant et T comme reporté dans l'équation. (A.29)

A.6. Activité et coefficient d'activité

L'activité a d'un constituant i est définie comme le rapport de la fugacité de la substance en solution (T, P, x_i) et la fugacité du composé pur dans les mêmes conditions de (T, P). La valeur de l'activité dépend de l'état, à savoir température, pression et composition du mélange dans lequel il se trouve, mais également du choix de l'état standard

$$a_i(T, P, x) \equiv \frac{f_i(T, P, x)}{f_i(T, P^0, x^0)} \quad (\text{A.30})$$

En combinant les équations A.9 et A.30, nous obtenons :

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i \quad (\text{A.31})$$

Le coefficient d'activité γ_i , grandeur d'excès qui tient compte de l'écart par rapport à l'état standard, est défini comme suit :

$$\delta_i \equiv \frac{a_i}{x_i} \quad (\text{A.32})$$

A.7. Enthalpie libre d'excès

Les fonctions d'excès sont des propriétés thermodynamiques des solutions qui sont en excès par rapport à une solution idéale dans les mêmes conditions (température, pression, composition). Pour une solution idéale, toutes les fonctions d'excès sont nulles.

En général, une fonction d'excès est définie par :

$$\gamma^E = \gamma^{réel} - \gamma^{idéale} \quad (\text{A.33})$$

Parmi les grandeurs d'excès, l'enthalpie libre d'excès de Gibbs est une fonction d'excès importante. Elle est définie par :

$$G^E \equiv G_{\text{solution réelle à } T, P \text{ et } x} - G_{\text{solution idéale aux mêmes } T, P \text{ et } x} \quad (\text{A.34})$$

L'enthalpie libre partielle d'excès est particulièrement employée lors de l'étude des équilibres entre phases du fait qu'elle est liée aux coefficients d'activité γ_i par la relation suivante :

$$\bar{g}_i^E = \bar{g}_{i(\text{réelle})} - \bar{g}_{i(\text{idéale})} = RT[\ln f_{i(\text{réelle})} - \ln f_{i(\text{idéale})}] \quad (\text{A.35})$$

Et finalement :

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (\text{A.36})$$

L'équation (A.36) peut s'écrire :

$$g^E = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i \quad (\text{A.37})$$

A.8. Normalisation du coefficient d'activité

Il existe deux systèmes de normalisation liés au choix de conditions standards. Le coefficient d'activité doit être normalisé selon l'état de référence adopté pour chaque constituant.

A.8.1. Système de normalisation symétrique

Le système est dit symétrique si les conditions standards sont définies de la même manière que tous les constituants en solution. Dans cette convention, les fugacités du composé i en phase liquide à l'état standard f_i^0 sont égales aux fugacités f_i du liquide pur à la

température et à la pression de la solution. Ceci implique que le coefficient d'activité du composé i tend vers l'unité lorsque la fraction molaire de i en phase liquide tend vers 1

La normalisation du coefficient d'activité pour chaque composé i est :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i \quad \gamma_i \rightarrow 1 \text{ quand } x_i \rightarrow 1 \quad (\text{A.38})$$

En convention symétrique, la fugacité de n'importe quel soluté i d'un mélange est exprimée par rapport à une échelle de fractions molaires.

A.8.2. Système de normalisation dissymétrique

Le système de référence est dit dissymétrique si, pour tous constituants de la phase liquide, on ne choisit pas le corps pur à T et P comme état standard. Cette seconde convention établit une distinction entre le solvant (existant à l'état liquide ou solide pur à T et P) et le soluté i (dissout en petites quantités dans le solvant et pour lequel l'état liquide ou solide pur n'existe pas à T et P). La normalisation des coefficients d'activité pour le solvant et soluté :

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln \gamma_s x_s \quad \gamma_s \rightarrow 1 \text{ quand } x_s \rightarrow 1 \quad (\text{A.39})$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i^* x_i \quad \gamma_i^* \rightarrow 1 \text{ quand } x_i \rightarrow 0 \quad (\text{A.40})$$

A.9. Equilibres entre phases

La condition d'équilibre entre phases pour un système hétérogène fermé à température et pression constantes est donnée par l'équation (A.10). Pour un système à plusieurs constituants en équilibre liquide-vapeur, l'équation (A.10) s'exprime ainsi :

$$\tilde{f}_i^V(T, P, y) = \tilde{f}_i^L(T, P, x) \quad i=1,2,\dots,N \quad (\text{A.41})$$

Où f_i^V et f_i^L sont les fugacités du constituant i dans la phase vapeur et liquide respectivement, x et y sont les fractions molaires des phases liquide et vapeur. L'insertion des équations (A.26), (A.30) et (A.32) dans l'équation (A.41) donne :

$$\phi_i(T, P, y) = \gamma_i(T, P, x) x_i f_i^{0L}(T) \quad (\text{A.42})$$

Où ϕ_i, γ_i sont respectivement le coefficient d'activité et la fugacité. f_i^{0L} est la fugacité de référence qui peut être prise à partir des conventions mentionnées précédemment. La fugacité de référence pour un solvant peut suivre la convention 1 et exprime la pression de saturation du solvant à la température du système

$$f_i^{0L}(T) = P_s^0(T)\phi_s^0(T) \quad (\text{A.43})$$

En substituant l'équation. (A.43) dans l'équation (A.42), on obtient l'expression d'équilibre liquide-vapeur pour le solvant

$$\phi_s(T, P, y)y_s P = \gamma_s(T, P, x)x_s P_s^0(T) \phi_s^0(T) \quad (\text{A.44})$$

Pour un soluté gazeux i, la fugacité de référence suivra la convention 2 et l'expression d'équilibre liquide-vapeur est donc définie comme

$$\phi_s(T, P, y)y_i P = \gamma_i^*(T, P, x)x_i H_i^\infty(T) \quad (\text{A.45})$$

Où H_i^∞ est la constante d'Henry du soluté à dilution infinie.

A.10. Facteur de Poynting

Un terme de correction utilisé pour relier les fugacités à des pressions différentes est appelé le facteur de Poynting défini comme :

$$\Theta = \frac{f_2(T, P_2)}{f_1(T, P_1)} \quad (\text{A.46})$$

En combinant les équations. (A.20) et (A.31) à température constante avec le changement de pression de P1 à P2, on obtient :

$$RT \left(\ln \frac{f_2(T, P_2)}{f_1(T, P_1)} \right) = \int_{P_1}^{P_2} v_i dP \quad (\text{A.47})$$

L'expression générale du facteur de Poynting peut s'écrire :

$$\Theta = \exp \left(\int_{P_1}^{P_2} \frac{v_i dP}{RT} \right) \quad (\text{A.48})$$

En utilisant les équations (A.44), (A.45) et (A.48), les expressions d'équilibre liquide-vapeur du solvant et du soluté à la température et la pression du système sont données par :

$$\phi_s(T, P, y)y_s P = \gamma_s(T, P, x)x_s P_s^0(T) \phi_s^0(T) \exp \left\{ \frac{v_s(P - P_s^0)}{RT} \right\} \quad (\text{A.49})$$

et:

$$\phi_s(T, P, y)y_s P = \gamma_i^*(T, P, x)x_i H_i^\infty(T) \exp\left\{\frac{\bar{v}_i^\infty(P - P_s^0)}{RT}\right\} \quad (\text{A.50})$$

où v_s et v_i^∞ sont respectivement les volumes molaires partielles du solvant s et du soluté i à dilution infinie dans le solvant ; H_i^∞ est la constante de Henry.

A.11. Equation de Gibbs Duhem

L'équation de Gibbs-Duhem est une relation de cohérence thermodynamique pour un système hétérogène qui combine à la fois l'évaluation des données expérimentales et le développement de la théorie.

A l'équilibre interne, un système hétérogène aura un total de $\mu+2$ variables constituées de température, pression, et μ potentiels chimiques pour chaque composant présent dans le système. Seulement $\mu+1$ variables indépendantes et la dernière variable est une variable dépendante calculée de manière à ce que l'équation de Gibbs-Duhem soit satisfaite. L'équation de Gibbs-Duhem est dérivée en insérant Eq. (A.16) dans l'équation (A.12) :

$$\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_{T,n} dP - \sum_{i=1}^N \bar{n}_i dg_i = 0 \quad (\text{A.51})$$

PUBLICATION



Vapor–liquid equilibria of N,N,N',N' tetramethylethylenediamine (TMEDA), tetramethylpropylenediamine (TMPDA) and their aqueous solutions



Zahida Bouzina ^a, Amina Negadi ^a, Fatiha Dergal ^{a,b}, Ilham Mokbel ^{b,c}, Jacques Jose ^b, Latifa Negadi ^{a,*}

^a LATA2M, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, University of Tlemcen, Post Office Box 119, Tlemcen 13000, Algeria

^b Laboratoire Multimatériaux et Interfaces, UMR 5615, Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon1, 69622 Villeurbanne, France

^c Université de Saint Etienne, Jean Monnet, F-42023 Saint Etienne- Université de Lyon, F-42023 Saint Etienne, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 March 2014

Received in revised form 4 November 2014

Accepted 5 November 2014

Available online 8 November 2014

Keywords:

Vapor–liquid equilibria

Static apparatus

Diamines

Water

Environment

ABSTRACT

The vapor pressures of (N,N,N',N' tetramethylethylenediamine (TMEDA) + water), (tetramethylpropylenediamine (TMPDA) + water) binary mixtures, and of pure N,N,N',N' tetramethylethylenediamine and tetramethylpropylenediamine components were measured by means of a static device at temperatures between 273 and 363 K. The data were correlated with the Antoine equation. From these data excess Gibbs functions (G^E) were calculated for several constant temperatures and fitted to a three order Redlich–Kister equation using the Barker's method. The two binary systems show a positive azeotropic behavior. The TMEDA aqueous solution exhibits positive deviations in G^E for all investigated temperatures over the whole composition. The (TMPDA + water) system shows the same behavior except for $T = 273.15$ and 283.15 K where a sinusoidal shape is observed. Additionally, the NRTL and UNIQUAC models have been used for the correlation or prediction of the total pressure.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Aqueous solutions of alkanolamines are widely employed in the industry for removal of acidic gases such as CO_2 and H_2S from natural gas and flue gas streams. In recent years the existing gas treating technology was getting increased attention due to its potential for carbon capture applications in the power generating industry [1].

Various amines including aliphatic diamines and polyamines, as well as their mixtures with ionic liquids are considered as promising candidates for CO_2 removal [2,3]. Basic physical property information for this class of components is still under development among which vapor–liquid equilibria (VLE).

The present paper is part of a research program of VLE of aqueous mixtures of alkanolamines or amines [4–6]. The vapor–liquid equilibria of pure N,N,N',N' tetramethylethylenediamine (TMEDA), (tetramethylpropylenediamine (TMPDA) and their aqueous solutions were studied in the present work. The NRTL and UNIQUAC models were used to correlate the vapor pressures of pure and mixed liquids.

A survey of the literature shows that there is no data available on the open literature for the investigated binary systems.

2. Experimental section

2.1. Materials

The diamines were supplied by Aldrich Chem. (Milwaukee, WI, USA), Table 1. The mass fraction purity, tested by GLC, is better than 0.99. The water content in the amines (important in the case of pure amine study) was determined by the Karl Fischer method and it was less than 30 ppm. The aqueous mixtures were prepared by weighing. Deionized water was used ($18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) and the weighing balance uncertainty is $\pm 0.0004 \text{ g}$.

2.2. VLE measurements

The vapor pressure measurements for the pure components and aqueous solutions were carried out using a static device [5,6]. The apparatus is equipped with a differential manometer from MKS, model 616A. The pressure measurement consisted of applying the vapor pressure of the sample on the measurement side of the gauge. The reference side was submitted to a permanent-dynamic pumping. The residual pressure was 10^{-4} Pa and therefore can be neglected. Temperature measurements were carried out using a copper–constantan thermocouple calibrated against a 25Ω platinum resistance standard thermometer ($\pm 0.001 \text{ K}$, ITS 90) and a Leeds & Northrup bridge ($\pm 10^{-4} \Omega$). The differential pressure gage was calibrated against a U-manometer filled

* Corresponding author.

E-mail addresses: L_negadi@mail.univ-tlemcen.dz, latifanegadi@yahoo.fr (L. Negadi).

Table 1

Coefficients *A*, *B*, and *C* and overall mean relative deviation in pressure of the Antoine equation (Eq. (1)).

Compound	CAS#	Temperature/K	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	100 ($\delta P / P$)
TMEDA	110-18-9	273.10–363.33	8.829	1221	−74.16	0.54
TMPDA	110-95-2	273.10–363.30	8.373	1132	−89.040	1.55

$$100 \delta P / P = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 100 \left(\frac{P_{calc} - P_{exp}}{P_{exp}} \right),$$

where *N* is the total number of experimental values.

with mercury or Apiezon oil depending on pressure range. The levels in both arms of the U-shaped manometer were read by a cathetometer (reference 70298, from Bouty France) to the nearest 0.001 mm. The calibration was then checked by measuring the vapor and the sublimation pressures of water and naphthalene [7,8]. The uncertainty of the measurements is estimated to be: $u(P / \text{Pa}) = 0.03 * P$ for $P < 600$ Pa; $u(P / \text{Pa}) = 0.01 * P$ for P in the range (600 to 1300 Pa), $u(P / \text{Pa}) = 0.003 * P$ for P over 1300 Pa, and $u(T) = \pm 0.02$ K for the temperature range $243 \leq T/K \leq 473$. Mixtures were prepared by mass and thoroughly degassed by distillation as described previously [6]. Once the VLE measurements were carried out, the liquid phase is recovered and the molar fraction of the components was determined by gas chromatography. The estimated uncertainty of the molar fraction is $u(x_i) = 0.0002$.

3. Results and discussion

The experimental vapor pressure data were fitted to the Antoine equation:

$$\log_{10} P / \text{Pa} = A - \frac{B}{(C + T/K)}. \quad (1)$$

The objective function *Q* was the sum of the squared relative deviations in pressure:

$$Q = \sum \left(\frac{P_{calc} - P_{exp}}{P_{exp}} \right)^2. \quad (2)$$

The overall mean relative deviation in pressure is:

$$\frac{\delta P}{P} \% = \frac{100}{N} \sum \left(\frac{P_{calc} - P_{exp}}{P_{exp}} \right) \quad (3)$$

where *N* is the total number of experimental values.

The explored temperature range, the coefficients *A*, *B*, and *C* of the Antoine equation and the overall mean relative deviation in pressure for the pure amines are listed in Table 1. Water data were taken from the literature [9]. Experimental results of TMEDA and TMPDA and relative deviations obtained using Antoine equation are given in Table 2.

For pure TMEDA our vapor pressure data agree to within 4% with those reported by Dahmani et al. [10] in the temperature range (303.15 to 343.15 K), where for pure TMPDA, our vapor pressures are different of about 13 % from those measured by Verevkin et al. [11] who used the transpiration method in the temperature range (273 to 323) K.

For the two binary mixtures, the vapor pressures were measured at temperatures between 273.15 K and 363.15 K and the results fitted to the Antoine equation. Molar excess Gibbs functions G^E were estimated from the Redlich–Kister equation using the Barker's [12] method:

$$G^E = x_1(1-x_1) \sum_{j=1}^m R T G_j (2x_1 - 1)^{j-1} \quad (4)$$

Table 2

Experimental and calculated (with the Antoine equation (Eq. (1)) vapor pressures of pure TMEDA and TMPDA.

<i>T</i> /K	<i>P</i> _{exp} / Pa	<i>P</i> _{calc} / Pa	$\delta P / P$ (%)
<i>TMEDA</i>			
273.10	489	491	−0.39
283.06	966	964	0.24
293.08	1790	1784	0.32
313.11	5275	5235	0.76
333.23	12,888	13,056	−1.30
343.26	19,474	19,564	−0.46
353.30	28,606	28,485	0.43
363.33	40,570	40,389	0.45
100 $\delta P / P$			0.54
<i>TMPDA</i>			
273.10	166	167	−0.45
283.09	344	345	−0.31
293.06	666	666	−0.01
303.08	1225	1211	1.15
313.11	2131	2090	1.93
323.16	3493	3444	1.43
333.17	5288	5434	−2.77
343.20	8047	8283	−2.93
353.23	12,096	12,230	−1.11
363.30	18,195	17,570	3.43
100 $\delta P / P$			1.55

Note: $u(P / \text{Pa}) = 0.03 * P$ for $P < 600$ Pa; $u(P / \text{Pa}) = 0.01 * P$ for P in the range (600 to 1300 Pa), $u(P / \text{Pa}) = 0.003 * P$ for $P > 1300$ Pa, and $u(T) = \pm 0.02$ K for the temperature range $203 \leq T/K \leq 463$.

where x_1 is the molar fraction for the diamine. The coefficients G_j were determined by regression through minimization of the sum of residuals between experimental and calculated pressures.

Activity coefficients, γ_i , are rigorously calculated using the following equation:

$$y_i P \phi_i \exp \int_P^{P_i^s} \frac{V_i^L}{RT} dP = \phi_i^s \gamma_i x_i P_i^s \quad (5)$$

where y_i and x_i are respectively the molar fraction in the vapor and in the liquid phase of component *i*, P is the total pressure, P_i^s is the saturated vapor pressure of pure component *i* (determined in this work), ϕ_i is the fugacity coefficient of component *i* in the vapor phase and ϕ_i^s is the fugacity coefficient of the pure component *i* at

saturation. The exponential term $\exp \int_P^{P_i^s} \frac{V_i^L}{RT} dP$ is the Poynting factor.

At low pressures (below 2 bars, which is our case), vapor phases usually approximate ideal gases, for which $\phi_i = \phi_i^s = 1$ and the Poynting factor may be neglected. Therefore for low pressure, VLE data reduces to Eq. (6):

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^s}{P}. \quad (6)$$

The corresponding compositions of the liquid and vapor phases of the two aqueous solutions along with the activity coefficients γ_1 and γ_2 , and the values of the excess molar Gibbs functions G^E calculated by Barker's method are also reported in Tables 3 and 4. The G_j coefficients and standard deviations $\sigma(G_j)$ for TMEDA and TMPDA aqueous solutions are reported in Table 5.

For each system, the molar excess Gibbs functions G^E at different temperatures, calculated from our vapor pressure data, are plotted against the mole fraction x_1 , Figs. 1 and 2.

The aqueous solution containing TMEDA exhibits positive deviations in G^E over the whole composition range and the G^E curves are slightly asymmetrical. The (TMPDA + water) binary mixture exhibits the same behavior except for $T = 273.15$ and 283.15 K where a sinusoidal shape is observed.

Table 3Values of the vapor pressure P , standard deviations $\delta P / P$ (%), activity coefficients γ_1 and γ_2 and excess molar Gibbs functions G^E for the binary system TMEDA (1) + water (2).

x_1	y_1	P / Pa (from Eq. (1))	$\delta P / P$ (%)	γ_1	γ_2	G^E (J/mol)
<i>T</i> = 273.15 K						
0.0000	0.0000	588.8	0.00	0.768	1.000	0.0
0.1500	0.1842	594.4	1.28	1.463	0.957	44.2
0.2994	0.3946	618.4	−1.86	1.685	0.925	230.4
0.4935	0.5271	651.5	−1.02	1.426	1.044	447.6
0.6994	0.5931	674.6	3.43	1.121	1.499	457.1
0.8500	0.7016	601.2	−1.29	1.020	2.059	283.7
1.0000	1.0000	492.9	0.00	1.000	2.503	0.0
<i>T</i> = 283.15 K						
0.0000	0.0000	1185	0.00	0.934	1.000	0.0
0.1500	0.1831	1209	1.30	1.505	0.968	79.2
0.2994	0.3774	1242	−1.81	1.645	0.949	263.7
0.4935	0.5132	1300	−0.70	1.405	1.063	467.3
0.6994	0.5916	1328	2.80	1.127	1.481	474.1
0.8500	0.6996	1194	−1.11	1.025	2.043	301.5
1.0000	1.0000	969.1	0.00	1.000	2.689	0.0
<i>T</i> = 293.15 K						
0.0000	0.0000	2260	0.00	1.144	1.000	0.0
0.1500	0.1855	2337	1.31	1.596	0.978	125.1
0.2994	0.3643	2381	−1.77	1.648	0.973	318.4
0.4935	0.4954	2472	−0.49	1.392	1.096	511.4
0.6994	0.5801	2490	2.23	1.127	1.507	503.8
0.8500	0.6907	2244	−0.87	1.027	2.070	320.8
1.0000	1.0000	1791	0.00	1.000	2.812	0.0
<i>T</i> = 303.15 K						
0.0000	0.0000	4110	0.00	1.421	1.000	0.0
0.1500	0.1906	4317	1.25	1.731	0.988	181.6
0.2994	0.3534	4380	−1.65	1.677	1.001	391.4
0.4935	0.4745	4501	−0.38	1.385	1.142	574.6
0.6994	0.5615	4469	1.71	1.124	1.562	543.3
0.8500	0.6770	4022	−0.62	1.027	2.126	341.6
1.0000	1.0000	3138	0.00	1.000	2.895	0.0
<i>T</i> = 313.15 K						
0.0000	0.0000	7162	0.00	1.803	1.000	0.0
0.1500	0.1974	7655	1.09	1.907	0.998	248.6
0.2994	0.3430	7760	−1.38	1.722	1.031	479.5
0.4935	0.4510	7881	−0.33	1.378	1.199	651.6
0.6994	0.5387	7714	1.22	1.118	1.637	589.5
0.8500	0.6602	6903	−0.39	1.026	2.201	363.9
1.0000	1.0000	5245	0.00	1.000	2.961	0.0
<i>T</i> = 323.15 K						
0.0000	0.0000	12,013	0.00	2.344	1.000	0.0
0.1500	0.2052	13,079	0.81	2.120	1.010	325.9
0.2994	0.3318	13,284	−0.94	1.771	1.066	580.0
0.4935	0.4257	13,320	−0.34	1.371	1.265	737.9
0.6994	0.5138	12,851	0.78	1.113	1.723	640.3
0.8500	0.6417	11,405	−0.21	1.024	2.286	388.2
1.0000	1.0000	8413	0.00	1.000	3.039	0.0
<i>T</i> = 333.15 K						
0.0000	0.0000	19,469	0.00	3.126	1.000	0.0
0.1500	0.2134	21,610	0.41	2.368	1.024	412.8
0.2994	0.3192	22,042	−0.32	1.817	1.106	690.4
0.4935	0.3993	21,801	−0.38	1.362	1.337	829.9
0.6994	0.4888	20,735	0.42	1.108	1.812	693.9
0.8500	0.6225	18,205	−0.10	1.024	2.374	414.8
1.0000	1.0000	13,010	0.00	1.000	3.151	0.0
<i>T</i> = 343.15 K						
0.0000	0.0000	30,585	0.00	4.264	1.000	0.0
0.1500	0.2216	34,633	−0.07	2.648	1.039	508.5
0.2994	0.3051	35,539	0.42	1.857	1.150	808.3
0.4935	0.3725	34,651	−0.47	1.351	1.415	924.9
0.6994	0.4646	32,496	0.18	1.105	1.900	749.4
0.8500	0.6032	28,173	−0.05	1.024	2.461	443.9
1.0000	1.0000	19,478	0.00	1.000	3.309	0.0
<i>T</i> = 353.15 K						
0.0000	0.0000	46,713	0.00	5.913	1.000	0.0
0.1500	0.2295	53,984	−0.61	2.959	1.055	611.5
0.2994	0.2897	55,816	1.25	1.889	1.199	932.1
0.4935	0.3459	53,624	−0.62	1.337	1.498	1021.5

(continued on next page)

Table 3 (continued)

x_1	y_1	P / Pa (from Eq. (1))	$\delta P / P (\%)$	γ_1	γ_2	G^E (J/mol)
$T = 353.15 \text{ K}$						
0.6994	0.4420	49,592	0.09	1.103	1.983	805.9
0.8500	0.5844	42,395	-0.05	1.026	2.546	475.5
1.0000	1.0000	28,330	0.00	1.000	3.518	0.0
$T = 363.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	69,543	0.00	8.277	1.000	0.0
0.1500	0.2370	82,038	-1.15	3.297	1.073	720.4
0.2994	0.2737	85,571	2.13	1.913	1.251	1060.0
0.4935	0.3201	80,977	-0.84	1.322	1.583	1118.6
0.6994	0.4209	73,869	0.14	1.103	2.061	863.1
0.8500	0.5663	62,199	-0.10	1.028	2.628	509.0
1.0000	1.0000	40,151	0.00	1.000	3.777	0.0

Note: $u(P / \text{Pa}) = 0.03 * P$ for $P < 600 \text{ Pa}$; $u(P / \text{Pa}) = 0.01 * P$ for P in the range (600 to 1300 Pa), $u(P / \text{Pa}) = 0.003 * P$ for P over 1300 Pa, and $u(x_1) = \pm 0.0002$.

Table 4

Values of the vapor pressure P , standard deviations $\delta P / P (\%)$, activity coefficients γ_1 and γ_2 and excess molar Gibbs functions G^E for the binary system TMPDA (1) + water (2).

x_1	y_1	P / Pa (from Eq. (1))	$\delta P / P (\%)$	γ_1	γ_2	G^E (J/mol)
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	588.8	0.00	0.346	1.000	0.0
0.1499	0.0576	500.8	2.34	1.125	0.921	-119.2
0.2992	0.1857	422.5	-1.07	1.585	0.843	41.2
0.4978	0.2931	389.8	-0.83	1.383	0.940	296.3
0.6962	0.3421	372.0	0.98	1.082	1.356	334.6
0.8484	0.4771	296.7	-0.25	1.000	1.744	191.3
1.0000	1.0000	167.3	0.00	1.000	1.586	0.0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1185	0.00	0.569	1.000	0.0
0.1499	0.0672	1041	2.15	1.318	0.943	-19.6
0.2992	0.1881	898.7	-1.35	1.652	0.891	162.9
0.4978	0.2934	837.1	-0.26	1.426	0.997	412.1
0.6962	0.3458	789.4	0.60	1.123	1.427	444.6
0.8484	0.4584	653.0	-0.16	1.018	1.974	278.7
1.0000	1.0000	346.9	0.00	1.000	2.326	0.0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2260	0.00	0.920	1.000	0.0
0.1499	0.0765	2047	1.87	1.533	0.966	83.4
0.2992	0.1866	1804	-1.54	1.707	0.941	286.7
0.4978	0.2874	1691	0.29	1.453	1.060	524.0
0.6962	0.3442	1570	0.21	1.155	1.498	544.5
0.8484	0.4401	1335	-0.06	1.033	2.186	356.5
1.0000	1.0000	669.8	0.00	1.000	3.185	0.0
$T = 303.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	4110	0.00	1.462	1.000	0.0
0.1499	0.0853	3831	1.54	1.769	0.988	189.3
0.2992	0.1820	3441	-1.64	1.751	0.994	411.8
0.4978	0.2769	3236	0.77	1.467	1.126	631.7
0.6962	0.3387	2950	-0.17	1.181	1.568	635.4
0.8484	0.4225	2558	0.03	1.046	2.376	426.2
1.0000	1.0000	1216	0.00	1.000	4.125	0.0
$T = 313.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	7162	0.00	2.279	1.000	0.0
0.1499	0.0934	6863	1.20	2.025	1.010	297.2
0.2992	0.1751	6268	-1.68	1.785	1.048	537.4
0.4978	0.2633	5902	1.19	1.471	1.197	735.1
0.6962	0.3307	5273	-0.49	1.200	1.634	718.5
0.8484	0.4060	4638	0.12	1.056	2.542	488.9
1.0000	1.0000	2094	0.00	1.000	5.117	0.0
$T = 323.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	12,013	0.00	3.487	1.000	0.0
0.1499	0.1007	11,816	0.88	2.296	1.032	406.2
0.2992	0.1667	10,957	-1.68	1.808	1.104	662.5
0.4978	0.2480	10,312	1.51	1.468	1.269	834.0
0.6962	0.3212	9016	-0.75	1.215	1.695	794.7
0.8484	0.3905	8006	0.20	1.065	2.685	546.1
1.0000	1.0000	3442	0.00	1.000	6.138	0.0

Table 4 (continued)

x_1	y_1	P / Pa (from Eq. (1))	δP / P (%)	γ_1	γ_2	G^E (J/mol)
$T = 333.15$ K						
0.0000	0.0000	19,469	0.00	5.227	1.000	0.0
0.1499	0.1070	19,630	0.60	2.579	1.053	515.8
0.2992	0.1573	18,456	-1.66	1.823	1.160	786.3
0.4978	0.2319	17,337	1.74	1.458	1.342	928.4
0.6962	0.3110	14,822	-0.95	1.226	1.751	864.8
0.8484	0.3762	13,237	0.27	1.073	2.806	598.6
1.0000	1.0000	5431	0.00	1.000	7.174	0.0
$T = 343.15$ K						
0.0000	0.0000	30,585	0.00	7.673	1.000	0.0
0.1499	0.1125	31,576	0.38	2.872	1.074	625.3
0.2992	0.1474	30,064	-1.63	1.829	1.217	908.2
0.4978	0.2158	28,154	1.88	1.444	1.414	1018.4
0.6962	0.3004	23,523	-1.08	1.236	1.800	929.6
0.8484	0.3630	21,066	0.32	1.080	2.906	647.7
1.0000	1.0000	8268	0.00	1.000	8.214	0.0
$T = 353.15$ K						
0.0000	0.0000	46,713	0.00	11.026	1.000	0.0
0.1499	0.1169	49,326	0.24	3.168	1.095	734.0
0.2992	0.1373	47,509	-1.59	1.828	1.274	1027.8
0.4978	0.2001	44,311	1.94	1.427	1.486	1104.0
0.6962	0.2900	36,171	-1.14	1.243	1.843	989.7
0.8484	0.3508	32,405	0.35	1.086	2.986	693.0
1.0000	1.0000	12,192	0.00	1.000	9.250	0.0
$T = 363.15$ K						
0.0000	0.0000	69,543	0.00	15.508	1.000	0.0
0.1499	0.1206	75,023	0.19	3.467	1.115	841.6
0.2992	0.1274	73,030	-1.56	1.821	1.330	1144.8
0.4978	0.1852	67,792	1.92	1.408	1.557	1185.7
0.6962	0.2798	54,058	-1.16	1.249	1.880	1045.9
0.8484	0.3397	48,352	0.36	1.092	3.051	736.0
1.0000	1.0000	17,476	0.00	1.000	10.273	0.0

Note: $u(P / \text{Pa}) = 0.03 * P$ for $P < 600$ Pa; $u(P / \text{Pa}) = 0.01 * P$ for P in the range (600 to 1300 Pa), $u(P / \text{Pa}) = 0.003 * P$ for P over 1300 Pa, and $u(x_1) = \pm 0.0002$.

The equimolar G^E of (TMEDA + water) increases with increasing temperature from 452.1 J mol⁻¹ at $T = 273.15$ K to 1149.0 J mol⁻¹ at $T = 363.15$ K.

The equimolar G^E of (TMPDA + water) increases with increasing temperature from 298.2 J mol⁻¹ at $T = 273.15$ K to 1185.0 J mol⁻¹ at $T = 363.15$ K.

On the other hand, one can observe that G^E (TMEDA) < G^E (TMPDA) at $x_1 = 0.5$ which is probably due to the effect of proximity of the nitrogen atoms.

Additionally, the NRTL [13] and UNIQUAC [14] models have also been applied to correlate the experimental VLE data and estimating the liquid phase activity coefficients.

Table 5
Coefficients G_j and standard deviations σ for least-squares representations by Eq. (4).

T/K	G_1	$\sigma(G_1)$	G_2	$\sigma(G_2)$	G_3	$\sigma(G_3)$
TMEDA (1) + water (2)						
273.15	0.796	0.076	0.591	0.178	-0.470	0.445
283.15	0.801	0.067	0.529	0.152	-0.341	0.391
293.15	0.845	0.058	0.450	0.129	-0.261	0.338
303.15	0.917	0.048	0.356	0.107	-0.209	0.282
313.15	1.00	0.036	0.248	0.083	-0.167	0.217
323.15	1.10	0.024	0.130	0.055	-0.119	0.143
333.15	1.20	0.012	0.004	0.027	-0.055	0.070
343.15	1.30	0.009	-0.127	0.022	0.028	0.056
353.15	1.39	0.021	-0.260	0.049	0.129	0.122
363.15	1.48	0.034	-0.392	0.079	0.244	0.195
TMPDA (1) + water (2)						
273.15	0.525	0.035	0.761	0.085	-0.825	0.169
283.15	0.703	0.031	0.704	0.076	-0.563	0.156
293.15	0.863	0.029	0.621	0.070	-0.325	0.145
303.15	1.00	0.028	0.519	0.066	-0.106	0.139
313.15	1.13	0.028	0.404	0.066	0.097	0.140
323.15	1.24	0.028	0.283	0.067	0.289	0.143
333.15	1.34	0.029	0.158	0.068	0.471	0.146
343.15	1.43	0.030	0.034	0.069	0.644	0.147
353.15	1.50	0.030	-0.088	0.068	0.809	0.145
363.15	1.57	0.029	-0.206	0.066	0.966	0.140

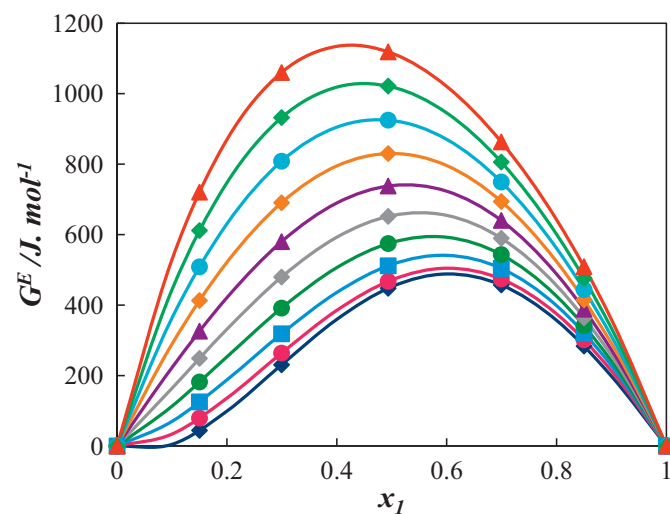


Fig. 1. G^E against x_1 for TMEDA (1) + water (2) system: \blacklozenge , 273.15 K; \bullet , 283.15 K; \blacksquare , 293.15 K; \blacktriangle , 303.15 K; \blacklozenge , 313.15 K; \blacktriangle , 323.15 K; \blacklozenge , 333.15 K; \bullet , 343.15 K; \blacktriangle , 353.15 K; \blacktriangle , 363.15 K; $-$, calculated values using Eq. (4).

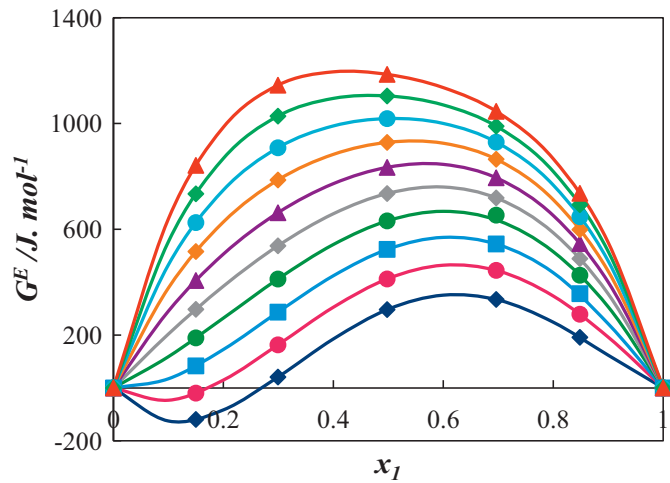


Fig. 2. G^E against x_1 for TMPDA (1) + water (2) system: ◆, 273.15 K; ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ◆, 333.15 K; ●, 343.15 K; ◆, 353.15 K; ▲, 363.15 K; —, calculated values using Eq. (4).

The expressions for activity coefficients are given for NRTL by:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} - \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\frac{\sum_j x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (7)$$

where

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad (8)$$

$$g_{ij} - g_{jj} = C_{ij}^0 + C_{ij}^T (T - 273.15) \quad (9)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \alpha_{ij}^T (T - 273.15) \quad (10)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (11)$$

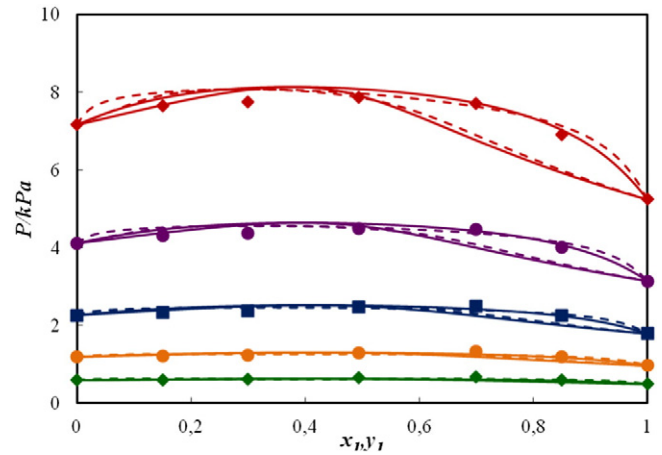


Fig. 3. TMEDA (1) + water (2) system. Comparison between experimental and calculated $P-x(y)$ using NRTL(—) and UNIQUAC (—) models at different temperatures: ◆, 273.15 K; ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K.

and for UNIQUAC by:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{comb} + \ln \gamma_{res} \quad (12)$$

where:

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (13)$$

$$\ln \gamma_i^{res} = q'_i - q_i \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - q'_i \sum_{j=1}^n \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta'_k \tau_{kj}} \quad (14)$$

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (15)$$

where r_i and q_i are molecular volume and surface area, called van der Waals volume and area, which are estimated using the group contribution values of Bondi. The coordination number Z is equal to 10. The interaction parameters are as follows:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{U_{ij} - U_{jj}}{RT}\right) \quad (16)$$

Table 6

NRTL and UNIQUAC parameters estimated via the experimental VLE data generated in this work.

System	Model	a_{12} [J·mol ⁻¹]	a_{21} [J·mol ⁻¹]	b_{12} [J·mol ⁻¹ K ⁻¹]	b_{21} [J·mol ⁻¹ K ⁻¹]	α	rmsd [kPa]
TMEDA + water	NRTL ^a	2865.4	-837.31	-7.169	38.10	0.35	1.1580
	UNIQUAC ^b	8431.4	-3213.8	-5.957	2.870		0.9643
TMPDA + water	NRTL ^a	5721.7	-2070.5	-29.82	48.77	0.35	1.5237
	UNIQUAC ^b	5262.1	-4464.0	0.9330	10.34		1.2508

$$rmsd = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{n} \right)^2}$$

^a $a_{ij} = C_{ij}^0$, $b_{ij} = C_{ij}^T$.

^b $a_{ij} = (u_{ij} - u_{ii})^0$, $b_{ij} = (u_{ij} - u_{ii})^T$.

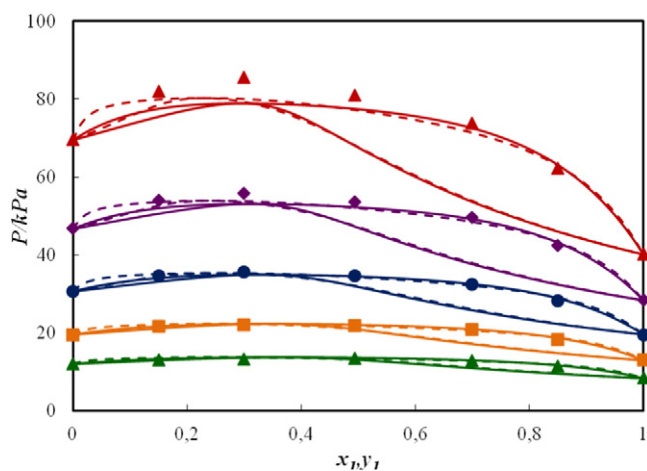


Fig. 4. TMEDA (1) + water (2) system. Comparison between experimental and calculated P - $x(y)$ using NRTL(—) and UNIQUAC (---) models at different temperatures: \blacktriangle , 323.15 K; \blacklozenge , 333.15 K; \bullet , 343.15 K; \blacklozenge , 353.15 K; \blacktriangle , 363.15 K.

$$\Delta u_{ij} = u_{ij} - u_{ii} = (u_{ij} - u_{ii})^0 + (u_{ij} - u_{ii})^T \cdot T. \quad (17)$$

The objective function was the sum of the squared absolute deviations in pressure:

$$Q = \sum \left(\frac{P_{calc} - P_{exp}}{P_{exp}} \right)^2. \quad (18)$$

The nonrandom parameter (alpha) in the NRTL equation has been fixed to 0.35 for all cases. The fitting parameters (a_{ij} and b_{ij}) are given in Table 6. The vapor pressures versus the molar fractions of the liquid and the vapor phase obtained from the experimental work and from NRTL and UNIQUAC models at different temperatures for the two investigated aqueous solutions are plotted in Figs. 3 to 6. The NRTL and UNIQUAC models fit the experimental data of the systems fairly well.

The (TMEDA + water) binary system shows maximum azeotropic behavior over the whole temperature range. The azeotropic compositions vary from 0.6 at ($T = 273.15$ K) to 0.3 at ($T = 363.15$ K), Figs. 3 and 4.

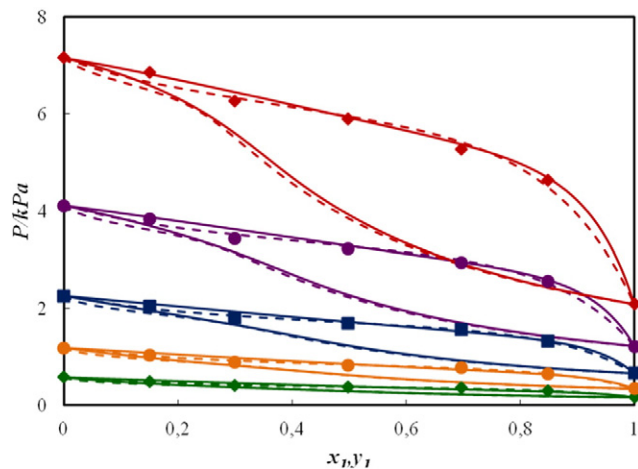


Fig. 5. TMPDA (1) + water (2) system. Comparison between experimental and calculated P - $x(y)$ using NRTL(—) and UNIQUAC (---) models at different temperatures: \blacklozenge , 273.15 K; \bullet , 283.15 K; \blacksquare , 293.15 K; \blacklozenge , 313.15 K.

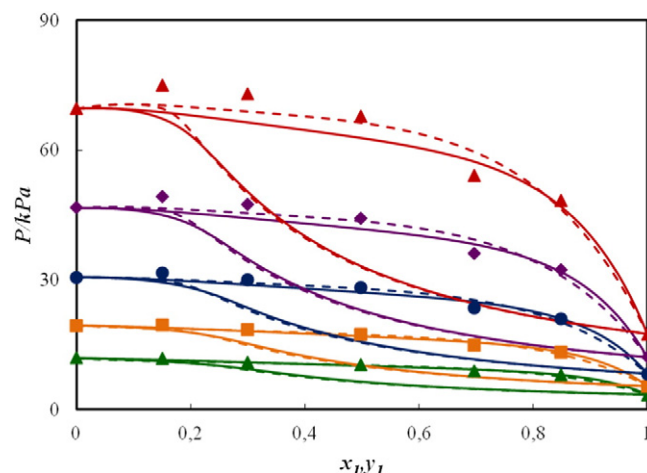


Fig. 6. TMPDA (1) + water (2) system. Comparison between experimental and calculated P - $x(y)$ using NRTL(—) and UNIQUAC (---) models at different temperatures: \blacktriangle , 323.15 K; \blacklozenge , 333.15 K; \bullet , 343.15 K; \blacklozenge , 353.15 K; \blacktriangle , 363.15 K.

The same behavior is also observed for (TMPDA + water) binary mixture at high temperatures. The azeotropic compositions vary from 0.15 to 0.10 for $T = 323.15$ to 363.15 K, Figs. 5 and 6.

Symbols

A, B, C	coefficients of Antoine equation
$\delta P / P$ (%)	overall mean relative deviation in pressure of the Antoine equation
T	temperature
P_{exp}	pressure (experimental)
P_{calc}	pressure (calculated using Antoine equation)
x_i	mole fraction in the liquid phase of component "i"
y_i	mole fraction in the vapor phase of component "i"
γ_i	activity coefficient of components "i" in the liquid phase
G^E	excess Gibbs energy
G_i	Coefficients of the Redlich–Kister equation of component "i"
$a_{12}, a_{21}, b_{12}, b_{21}$	fitted parameters in the NRTL or UNIQUAC models
Alpha, α	nonrandom parameter in the NRTL model

Acknowledgments

Z. B. gratefully acknowledges grant from the Algerian Ministry of High Education and Scientific Research (MESRS, Algeria).

References

- [1] D.J. Heldebrant, P.K. Koech, M.T.C. Ang, C. Liang, J.E. Rainbolt, C.R. Yonker, P.G. Jessop, *Green Chem.* 12 (2010) 713–721.
- [2] N.D. Harper, K.D. Nizio, A.D. Hendsbee, J.D. Masuda, K.N. Robertson, L.J. Murphy, M.B. Johnson, C.C. Pye, J.A.C. Clyburn, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 2822–2830.
- [3] C. Wang, H. Luo, X. Luo, H. Li, S. Dai, *Green Chem.* 12 (2010) 2019–2023.
- [4] A. Belabbaci, C. Razzouk, I. Mokbel, J. Jose, L. Negadi, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 2312–2316.
- [5] A. Belabbaci, N. Chiali-Baba Ahmed, I. Mokbel, L. Negadi, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 1158–1162.
- [6] N. Chiali-Baba-Ahmed, F. Dergal, J. Jose, L. Negadi, *J. Chem. Thermodyn.* 63 (2013) 44–51.
- [7] T. Sawaya, I. Mokbel, N. Ainous, E. Rauzy, C. Berro, J. Jose, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 854–858.
- [8] S. Sarraute, I. Mokbel, M.F. Costa Gomes, V. Majer, J. Jose, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 4724–4734.
- [9] L. Haar, J.S. Gallagher, G.S. KELL, NBS/NRC Steam Tables, Hemisphere Publishing Corp, New York, 1984.
- [10] A. Dahmani, A. Ait Kaci, J. Jose, *J. Fluid Phase Equilib.* 130 (1997) 271–279.
- [11] S.P. Verevkin, Y. Chernyak, *J. Chem. Thermodyn.* 47 (2012) 328–334.
- [12] J.A. Barker, *Aust. J. Chem.* 6 (1953) 207–210.
- [13] H. Renon, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 14 (1968) 135–144.
- [14] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 21 (1975) 116–128.



Phase equilibrium properties of binary mixtures containing 1,3-pentanediamine (or 1,5-diamino-2-methylpentane) and water at several temperatures



Zahida Bouzina^a, Amina Negadi^a, Ilham Mokbel^{b,c}, Jacques Jose^b, Latifa Negadi^{a,*}

^a LATA2M, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, University of Tlemcen, Post Office Box 119, Tlemcen 13000, Algeria

^b Laboratoire Multimatériaux et Interfaces, UMR 5615, Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon1, 69622 Villeurbanne, France

^c Université de Saint Etienne, Jean Monnet, F-42023 Saint Etienne – Université de Lyon, F-42023 Saint Etienne, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 March 2014
Received in revised form 28 October 2014
Accepted 8 December 2014
Available online 18 December 2014

Keywords:

(Vapor + liquid) equilibria
Diamines
Water
NRTL
UNIQUAC
Modified UNIFAC (Do)

ABSTRACT

The vapor pressures of (1,3-pentanediamine + water), or (1,5-diamino-2-methylpentane + water) binary mixtures, and of pure 1,3-pentanediamine or 1,5-diamino-2-methylpentane components were measured by means of a static device at temperatures between (273 and 363) K. The data were correlated with the Antoine equation. From these data excess Gibbs functions (G^E) were calculated for several constant temperatures and fitted to a three order Redlich–Kister equation using the Barker's method. The (1,3-pentanediamine + water) or (1,5-diamino-2-methylpentane + water) binary systems exhibit negative deviations in G^E for all investigated temperatures over the whole composition. Additionally, the NRTL UNIQUAC and Modified UNIFAC (Do) models have been used for the correlation or prediction of the total pressure.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The major cause of global warming is anthropogenic CO₂. Its main sources are fossil fuel based power production, traffic and industries such as cement and iron industries [1].

Among various methods proposed for CO₂ capture, the chemical absorption technology is recognized as the most mature technology. But unfortunately monoamines such as monoethanolamine (MEA) solutions exhibit low CO₂ absorption capacity. Therefore, there is a need to find new solvents or better amines to improve the efficiency of acid gas scrubbing [2]. Multiamines (diamine and triamine) based CO₂ capture method could be an alternative to conventional monoamines based CO₂ capture technology due to their high CO₂ loading capacity [3].

To test the loss of the solvent at the regeneration step of the CO₂ absorption technology, there is a need of (vapor + liquid) equilibria data of the aqueous solutions of amine [1]. In this work, we report the vapor pressure data for 1,3-pentanediamine (PDA) and 1,5-diamino-2-methylpentane (DMP) and their aqueous solutions using a static apparatus at temperatures between (273.15 and 363.15) K.

The present paper extends our previous studies related to various monoamine mixtures [4–9].

The NRTL, UNIQUAC and Modified UNIFAC (Do) models have been used to correlate the vapor pressures of the pure and mixed liquids.

A survey of the literature shows that there is no data available in the open literature for the investigated diamines and nor for the aqueous solutions.

2. Experimental section

2.1. Materials

The diamines were supplied by Sigma–Aldrich. Table 1 reports the purities stated by the supplier and those obtained by gas chromatography. The water content in the amines (important in the case of pure amine study), was determined by Karl Fischer method. It was less than 30 ppm. The aqueous mixtures were prepared by weighing. The water was distilled and deionised before use. The balance uncertainty is ± 0.0004 g.

2.2. VLE measurements

The vapor pressure measurements for the pure components and aqueous solutions were carried out using a static device [10–13].

* Corresponding author. Tel./fax: +213 43216371.

E-mail addresses: Lnegadi@mail.univ-tlemcen.dz, latifanegadi@yahoo.fr (L. Negadi).

The apparatus was equipped with a differential manometer from MKS, type 670, model 616A. The pressure measurement consisted of applying the vapor pressure of the sample on the measurement side of the gauge. The reference side was submitted to a permanent-dynamic pumping. The residual pressure was 10^{-4} Pa and therefore can be neglected. Temperature measurements were carried out using a copper-constantan thermocouple calibrated against a 25Ω platinum resistance standard thermometer ($T = \pm 0.001$ K, IPTS 90) and a Leeds & Northrup bridge ($\pm 10^{-4} \Omega$). During measurements the stability of the temperature is ± 0.02 K. The differential pressure gauge was calibrated against a U-manometer filled with mercury or apiezon oil depending on pressure range. The levels in both arms of the U-shaped manometer were read by a cathetometer (reference 70298, from Bouty France) to the nearest 0.001 mm. The calibration was then checked by measuring the vapor and the sublimation pressures of water and naphthalene [10]. The uncertainty of the measurements is estimated to be: $u(P/P) = 0.03 * P$ for $P < 600$ Pa; $u(P/Pa) = 0.01 * P$ for P in the range (600 to 1300 Pa), $u(P/Pa) = 0.003 * P$ for P over 1300 Pa, and $u(T) = 0.02$ K for the temperature range $203 \leq T/K \leq 463$. Mixtures were prepared by mass and thoroughly degassed by distillation. Once the VLE measurements were carried out, the liquid phase is recovered and the molar fraction of the components determined by gas chromatography.

3. Results and discussion

The experimental vapor pressure data were fitted to the Antoine equation [14]:

$$\log_{10} P/Pa = A - \frac{B}{C + T/K} \quad (1)$$

TABLE 1
CAS#, and purities (mass fraction) of chemicals from Sigma-Aldrich.

Component	1,3-Pentanediamine (PDA)	1,5-Diamino-2-methylpentane (DMP)
CAS #	589-37-7	15520-10-2
Supplier purity	0.98	0.99
GC Purity	>0.99	>0.99

TABLE 2
Coefficients A, B, C and overall mean relative deviation in pressure of the Antoine equation (equation (1)).

Compound	Temperature/K	A	B	C	100 ($\delta P/P$)
PDA	272.97 to 451.67	9.218	1496	-81.26	0.58
DMP	283.27 to 451.97	9.354	1659	-83.20	0.60

$$100\delta P/P = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 100 \left(\frac{P_{calc} - P_{exp}}{P_{exp}} \right), \text{ where } N \text{ is the total number of experimental values.}$$

TABLE 3
Estimated enthalpies of vaporization of PDA and DMP at $T = 298.15$ K ($\Delta_{vap}H_m$ ($T = 298.15$)) using equation (4).

Compound	Temperature range/K	T_m/K	$\Delta_{vap}H_m(T_m)$ kJ · mol ⁻¹	$\Delta_{vap}H_m(298.15)$ kJ · mol ⁻¹
PDA	272.97 to 451.67	376.9	48.8	54.9
DMP	283.27 to 451.97	386.6	54.3	60.9

$$\Delta_{\Delta_{vap}H} = \Delta_{vap}H_m^{lit}(298.15 \text{ K}) - \Delta_{vap}H_m^{cal}(298.15 \text{ K}).$$

TABLE 4
Molar fraction of the liquid and vapor phase, x_i ; y_i , vapor pressure P , uncertainty $u(P)$ for pressure and activity coefficients γ_1 and γ_2 for the binary system (PDA (1) + water (2)).

x_1^a	y_1	P/kPa	$1000 * u(P)/kPa$	γ_1	γ_2
$T = 273.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	0.603 ^b	18	0.01	1.00
0.1300	0.0007	0.467	14	0.10	0.88
0.2700	0.0107	0.273	8	0.41	0.61
0.3900	0.0489	0.168	5	0.81	0.44
0.4999	0.1183	0.121	4	1.08	0.35
0.6298	0.2094	0.094	3	1.16	0.33
0.7590	0.2834	0.076	2	1.09	0.38
0.8888	0.4069	0.059	2	1.02	0.52
1.0000	1.0000	0.026	1	1.00	0.66
$T = 283.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	1.219 ^b	12	0.02	1.00
0.1300	0.0011	0.964	10	0.12	0.89
0.2700	0.0128	0.585	18	0.43	0.65
0.3900	0.0518	0.377	11	0.79	0.49
0.4999	0.1190	0.277	8	1.02	0.40
0.6298	0.2124	0.212	6	1.10	0.37
0.7590	0.3036	0.168	5	1.06	0.40
0.8888	0.4615	0.126	4	1.01	0.50
1.0000	1.0000	0.064	2	1.00	0.57
$T = 293.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	2.329 ^b	7	0.03	1.00
0.1300	0.0016	1.877	6	0.15	0.90
0.2700	0.0150	1.178	12	0.46	0.69
0.3900	0.0545	0.792	8	0.78	0.53
0.4999	0.1194	0.594	18	0.98	0.45
0.6298	0.2132	0.451	14	1.05	0.41
0.7590	0.3172	0.351	11	1.03	0.43
0.8888	0.5039	0.255	8	1.00	0.49
1.0000	1.0000	0.144	4	1.00	0.50
$T = 303.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	4.235 ^b	13	0.05	1.00
0.1300	0.0022	3.467	10	0.19	0.91
0.2700	0.0174	2.250	7	0.49	0.72
0.3900	0.0573	1.568	5	0.78	0.58
0.4999	0.1200	1.200	12	0.95	0.49
0.6298	0.2129	0.908	9	1.02	0.45
0.7590	0.3255	0.700	7	1.01	0.47
0.8888	0.5340	0.499	15	1.00	0.49
1.0000	1.0000	0.299	9	1.00	0.46
$T = 313.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	7.370 ^b	22	0.07	1.00
0.1300	0.0029	6.118	18	0.23	0.93
0.2700	0.0200	4.101	12	0.53	0.76
0.3900	0.0602	2.949	9	0.79	0.62
0.4999	0.1209	2.296	7	0.94	0.54
0.6298	0.2122	1.739	5	1.00	0.50
0.7590	0.3300	1.333	4	1.00	0.51
0.8888	0.5528	0.937	9	0.99	0.51
1.0000	1.0000	0.585	18	1.00	0.45
$T = 323.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	12.330 ^b	37	0.11	1.00
0.1300	0.0039	10.360	31	0.28	0.94
0.2700	0.0228	7.166	21	0.57	0.79
0.3900	0.0632	5.294	16	0.80	0.67
0.4999	0.1222	4.188	13	0.94	0.59
0.6298	0.2115	3.189	10	0.99	0.55
0.7590	0.3315	2.438	7	0.99	0.55
0.8888	0.5618	1.701	5	0.99	0.55
1.0000	1.0000	1.081	11	1.00	0.46
$T = 333.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	19.910 ^b	60	0.15	1.00
0.1300	0.0050	16.920	51	0.34	0.95
0.2700	0.0258	12.060	36	0.61	0.82
0.3900	0.0665	9.121	27	0.83	0.71
0.4999	0.1238	7.319	22	0.94	0.64
0.6298	0.2111	5.621	17	0.99	0.60
0.7590	0.3308	4.295	13	0.99	0.60
0.8888	0.5626	2.990	9	0.99	0.59
1.0000	1.0000	1.902	6	1.00	0.50

TABLE 4 (continued)

x_1^a	y_1	P/kPa	$1000 \cdot u(P)/\text{kPa}$	γ_1	γ_2
$T = 343.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	31.13 ^b	93	0.21	1.00
0.1300	0.0064	26.73	80	0.40	0.96
0.2700	0.0290	19.60	60	0.67	0.85
0.3900	0.0699	15.14	45	0.86	0.75
0.4999	0.1259	12.31	37	0.96	0.69
0.6298	0.2108	9.560	29	1.00	0.66
0.7590	0.3285	7.316	22	0.99	0.66
0.8888	0.5567	5.102	15	0.99	0.66
1.0000	1.0000	3.206	10	1.00	0.57
$T = 353.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	47.31 ^b	142	0.30	1.00
0.1300	0.0081	40.99	122	0.48	0.97
0.2700	0.0324	30.89	93	0.72	0.88
0.3900	0.0735	24.31	73	0.89	0.79
0.4999	0.1282	20.00	60	0.98	0.74
0.6298	0.2108	15.74	47	1.01	0.71
0.7590	0.3249	12.08	38	1.00	0.73
0.8888	0.5456	8.472	25	1.00	0.74
1.0000	1.0000	5.201	16	1.00	0.67
$T = 363.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	70.05 ^b	210	0.40	1.00
0.1300	0.0100	61.17	184	0.57	0.98
0.2700	0.0360	47.35	142	0.79	0.90
0.3900	0.0772	37.87	114	0.94	0.83
0.4999	0.1307	31.50	94	1.01	0.78
0.6298	0.2108	25.15	75	1.03	0.77
0.7590	0.3202	19.40	58	1.01	0.80
0.8888	0.5304	13.72	41	1.00	0.84
1.0000	1.0000	8.153	24	1.00	0.81

Note: $u(T) = \pm 0.02 \text{ K}$.^a $u(x_1) = \pm 0.0002$.^b Reference [15].

The objective function Q was the sum of the squared relative deviations in pressure:

$$Q = \sum \left(\frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 \quad (2)$$

The overall mean relative deviation in pressure is:

$$\frac{\delta P}{P} \% = \frac{100}{N} \sum \left(\frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right), \quad (3)$$

where N is the total number of experimental values.

Table 2 lists the temperature range, the coefficients A, B, C of the Antoine equation and the overall mean relative deviation in pressure for the pure PDA and DMP components.

For pure water, the vapor pressures used in this work are from literature [15].

The enthalpies of vaporization for the two pure diamines, at the temperature 298.15 K, were derived from the enthalpies of vaporization calculated at the mean temperature, T_m , of the experiments using the Chickos *et al.* [16] equation:

$$\Delta_{\text{vap}}H_m(298.15 \text{ K})/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_{\text{vap}}H_m(T_m/\text{K}) + [10.58 + 0.26 C_{pl}(298.15 \text{ K})] \cdot (T_m/\text{K} - 298.15), \quad (4)$$

where C_{pl} is the heat capacity, at constant pressure, of the compound in the liquid phase. The obtained values of $\Delta_{\text{vap}}H_m$ ($T = 298.15 \text{ K}$) are reported in table 3.

To the best of our knowledge, there are no values reported in the literature for the vapor pressures and enthalpy vaporization of PDA and DMP to be compared with the estimated values reported in the present study.

TABLE 5

Molar fraction of the liquid and vapor phase, x_i ; y_i , vapor pressure P , uncertainty $u(P)$ for pressure and activity coefficients γ_1 and γ_2 for the binary system (DMP (1) + water (2)).

x_1^a	y_1	P/kPa	$1000 \cdot u(P)/\text{kPa}$	γ_1	γ_2
$T = 273.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	0.603 ^b	6	0.02	1.00
0.1300	0.0001	0.491	15	0.11	0.90
0.2698	0.0013	0.298	9	0.34	0.68
0.3898	0.0054	0.184	6	0.62	0.51
0.4996	0.0142	0.122	4	0.84	0.40
0.6300	0.0321	0.080	2	0.96	0.34
0.7591	0.0618	0.049	1	0.98	0.32
0.8900	0.1527	0.024	1	0.99	0.31
1.0000	1.0000	0.004	0	1.00	0.24
$T = 283.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	1.219 ^b	12	0.04	1.00
0.1300	0.0002	1.010	10	0.14	0.92
0.2698	0.0018	0.636	6	0.38	0.72
0.3898	0.0070	0.407	12	0.66	0.55
0.4996	0.0175	0.277	8	0.86	0.45
0.6300	0.0379	0.186	6	0.96	0.39
0.7591	0.0716	0.116	3	0.98	0.37
0.8900	0.1731	0.058	2	0.99	0.36
1.0000	1.0000	0.011	0	1.00	0.28
$T = 293.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	2.329 ^b	7	0.07	1.00
0.1300	0.0004	1.959	6	0.18	0.93
0.2698	0.0026	1.275	13	0.43	0.75
0.3898	0.0089	0.844	8	0.69	0.60
0.4996	0.0209	0.588	18	0.87	0.50
0.6300	0.0437	0.404	12	0.97	0.44
0.7591	0.0809	0.255	8	0.98	0.43
0.8900	0.1918	0.130	4	0.99	0.41
1.0000	1.0000	0.028	1	1.00	0.32
$T = 303.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	4.235 ^b	13	0.10	1.00
0.1300	0.0006	3.607	11	0.23	0.94
0.2698	0.0034	2.420	7	0.48	0.79
0.3898	0.0109	1.652	5	0.73	0.64
0.4996	0.0243	1.176	12	0.89	0.55
0.6300	0.0493	0.823	8	0.97	0.49
0.7591	0.0898	0.528	16	0.98	0.48
0.8900	0.2089	0.273	8	0.99	0.46
1.0000	1.0000	0.065	2	1.00	0.36
$T = 313.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	7.370 ^b	22	0.15	1.00
0.1300	0.0008	6.341	19	0.28	0.95
0.2698	0.0044	4.378	13	0.52	0.82
0.3898	0.0130	3.074	9	0.76	0.68
0.4996	0.0278	2.230	7	0.91	0.59
0.6300	0.0546	1.589	5	0.98	0.54
0.7591	0.0980	1.031	10	0.99	0.53
0.8900	0.2242	0.542	16	0.99	0.52
1.0000	1.0000	0.137	4	1.00	0.41
$T = 323.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	12.33 ^b	37	0.20	1.00
0.1300	0.0012	10.70	32	0.34	0.96
0.2698	0.0055	7.584	23	0.57	0.84
0.3898	0.0152	5.465	16	0.79	0.72
0.4996	0.0312	4.033	12	0.92	0.64
0.6300	0.0596	2.921	9	0.98	0.59
0.7591	0.1055	1.918	6	0.99	0.59
0.8900	0.2379	1.021	10	0.99	0.57
1.0000	1.0000	0.274	8	1.00	0.46
$T = 333.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	19.91 ^b	60	0.28	1.00
0.1300	0.0016	17.39	52	0.40	0.97
0.2698	0.0068	12.64	38	0.62	0.87
0.3898	0.0175	9.327	28	0.82	0.76
0.4996	0.0345	6.992	21	0.94	0.68
0.6300	0.0643	5.141	15	0.99	0.64
0.7591	0.1124	3.411	10	0.99	0.64
0.8900	0.2498	1.839	6	0.99	0.63

(continued on next page)

TABLE 5 (continued)

x_1^a	y_1	P /kPa	$1000 \cdot u(P)$ /kPa	γ_1	γ_2
1.0000	1.0000	0.519	16	1.00	0.51
$T = 343.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	31.13 ^b	94	0.37	1.00
0.1300	0.0021	27.36	82	0.47	0.98
0.2698	0.0082	20.36	61	0.67	0.90
0.3898	0.0199	15.35	46	0.85	0.80
0.4996	0.0377	11.67	35	0.95	0.73
0.6300	0.0687	8.701	26	0.99	0.69
0.7591	0.1187	5.831	17	0.99	0.70
0.8900	0.2603	3.180	10	0.99	0.69
1.0000	1.0000	0.934	9	1.00	0.57
$T = 353.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	47.31 ^b	142	0.47	1.00
0.1300	0.0028	41.77	125	0.54	0.99
0.2698	0.0097	31.78	95	0.72	0.92
0.3898	0.0222	24.44	73	0.87	0.84
0.4996	0.0408	18.83	56	0.97	0.77
0.6300	0.0727	14.22	42	1.00	0.74
0.7591	0.1244	9.618	29	0.99	0.75
0.8900	0.2694	5.301	16	0.99	0.75
1.0000	1.0000	1.611	5	1.00	0.62
$T = 363.15 \text{ K}$					
0.0000	0.0000	70.05 ^b	210	0.59	1.00
0.1300	0.0035	62.07	186	0.62	0.99
0.2698	0.0113	48.21	145	0.77	0.94
0.3898	0.0246	37.78	113	0.90	0.87
0.4996	0.0437	29.46	88	0.98	0.82
0.6300	0.0764	22.51	68	1.00	0.79
0.7591	0.1295	15.36	46	0.99	0.81
0.8900	0.2773	8.548	26	0.99	0.81
1.0000	1.0000	2.670	8	1.00	0.69

Note: $u(T) = \pm 0.02 \text{ K}$.^a $u(x_1) = \pm 0.0002$.^b Reference [15].

For the two binary mixtures, the vapor pressures were measured at temperatures between (273.15 and 363.15) K and the results fitted to the Antoine equation. The molar excess Gibbs functions G^E were estimated from the Redlich–Kister [17] equation using the Barker's [18] method:

$$G^E = x_1(1 - x_1) \sum_{j=1}^m R T G_j (2x_1 - 1)^{j-1} \quad (5)$$

where x_1 is the molar fraction for the diamine. The coefficients G_j were determined by regression through minimization of the sum of deviations in pressure. Vapor phase imperfection and variation of Gibbs function of the pure liquid components with pressure were accounted for in terms of the second molar virial coefficients, estimated by the method of Tsonopoulos, [19,20] and the molar volumes under saturation pressure.

The vapor phase compositions are calculated from:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i}{P}, \quad (6)$$

where P is the total equilibrium pressure, P_i is the vapor pressure of pure component i , x_i is the mole fraction in the liquid phase of component i ; and γ_i is the activity coefficient of component i in the liquid phase. Equation (6) supposes an ideal behavior of the vapor

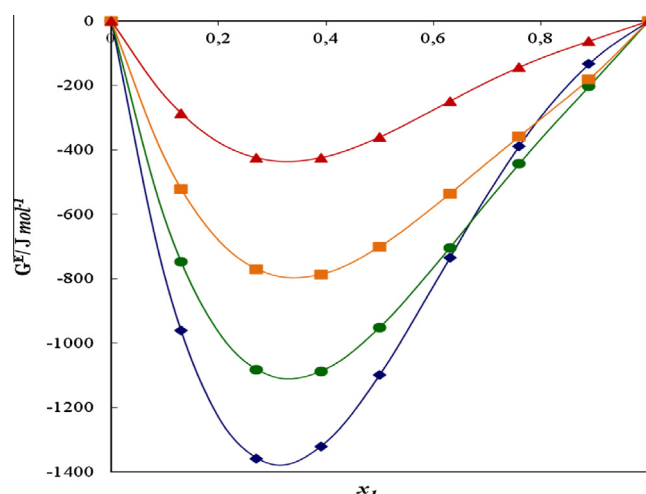


FIGURE 1. G^E against x_1 for (PDA (1) + water (2)) system: \blacklozenge , $T = 273.15 \text{ K}$; \bullet , $T = 303.15 \text{ K}$; \blacksquare , $T = 333.15 \text{ K}$; \blacktriangle , $T = 363.15 \text{ K}$; $-$, calculated values using equation (5).

TABLE 6

Coefficients G_j and standard deviations σ for least-squares representations by equation (5).

T/K	G_1	$\sigma(G_1)$	G_2	$\sigma(G_2)$	G_3	$\sigma(G_3)$	G_4	$\sigma(G_4)$
<i>PDA (1) + water(2)</i>								
273.15	-1.933	0.032	2.237	0.063	-0.468	0.102	-0.251	0.206
283.15	-1.800	0.029	1.879	0.058	-0.441	0.094	-0.208	0.191
293.15	-1.659	0.029	1.572	0.058	-0.421	0.094	-0.191	0.189
303.15	-1.509	0.030	1.313	0.059	-0.398	0.096	-0.188	0.192
313.15	-1.351	0.030	1.098	0.060	-0.368	0.096	-0.190	0.192
323.15	-1.184	0.030	0.922	0.059	-0.327	0.095	-0.191	0.188
333.15	-1.012	0.028	0.781	0.057	-0.277	0.091	-0.187	0.181
343.15	-0.835	0.027	0.667	0.053	-0.219	0.085	-0.179	0.170
353.15	-0.656	0.025	0.578	0.049	-0.155	0.079	-0.168	0.159
363.15	-0.477	0.023	0.507	0.046	-0.898	0.074	-0.155	0.148
<i>DMP (1) + water(2)</i>								
273.15	-2.193	0.035	1.478	0.064	-0.408	0.109	-0.327	0.220
283.15	-1.917	0.036	1.296	0.066	-0.333	0.111	-0.334	0.224
293.15	-1.669	0.036	1.134	0.066	-0.269	0.111	-0.338	0.224
303.15	-1.446	0.035	0.988	0.065	-0.214	0.110	-0.339	0.221
313.15	-1.243	0.034	0.857	0.063	-0.165	0.107	-0.336	0.215
323.15	-1.059	0.033	0.738	0.061	-0.123	0.103	-0.331	0.207
333.15	-0.889	0.031	0.631	0.058	-0.086	0.098	-0.324	0.197
343.15	-0.733	0.030	0.533	0.055	-0.054	0.092	-0.314	0.186
353.15	-0.588	0.028	0.444	0.052	-0.025	0.087	-0.302	0.174
363.15	-0.453	0.026	0.363	0.048	-0.000	0.081	-0.289	0.162

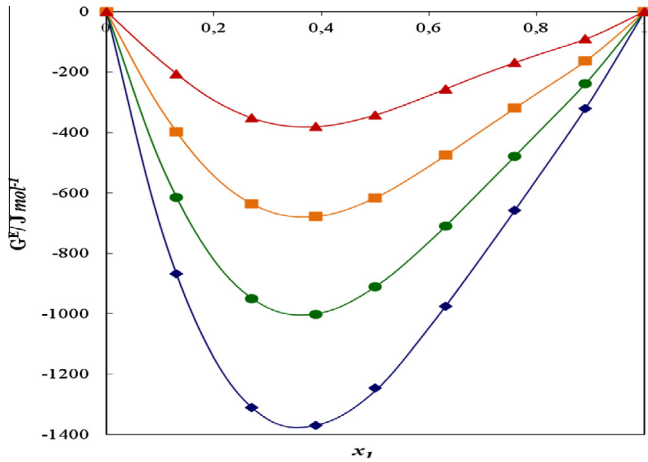


FIGURE 2. G^E against x_1 for (DMP (1) + water (2)) system: \blacklozenge , $T = 273.15$ K; \bullet , $T = 303.15$ K; \blacksquare , $T = 333.15$ K; \blacktriangle , $T = 363.15$ K; $-$, calculated values using equation (5).

TABLE 7

Van der Waals molecular volumes (r_i), and surfaces (q_i) used for the calculations.

Compounds	PDA	DMP	Water
r_i	5.2	5.8	0.92
q_i	4.8	5.5	1.4

phase as the measured vapor pressures do not exceed 2 bars. In the same way, the correction factor of Poynting (due to the liquid compression) is equal to unity.

The liquid and vapor phase compositions for the mixtures (PDA + water), and (DMP + water) along with the activity coefficients γ_1 and γ_2 are reported tables 4 and 5. The G_j coefficients and standard deviations $\sigma(G_j)$ for PDA and DMP aqueous solutions are reported in table 6. The two aqueous solutions do not show azeotropic behavior. No comparison with literature data was possible for the investigated temperature–pressure–composition ($T + P + x$) range.

The molar excess Gibbs functions G^E at different temperatures, calculated from our vapor pressure data, are plotted in figures 1 and 2 against the mole fraction x_1 of diamine. The (PDA + water) binary mixture solution exhibits negative deviations in G^E for all investigated temperatures over the whole composition range. The equimolar G^E of (PDA + water) increases with increasing temperature from $-1097.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ at $T = 273.15$ K to $-359.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ at $T = 363.15$ K.

The (DMP + water) system exhibits also negative deviations in G^E for all investigated temperatures over the whole composition range. The equimolar G^E of (DMP + water) varies between

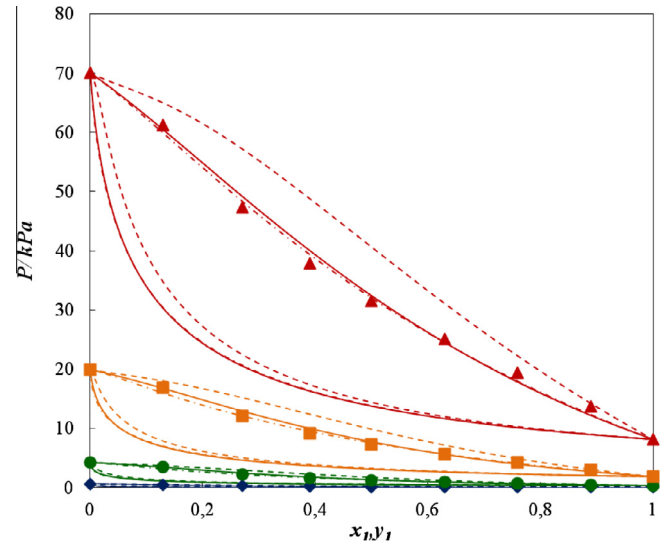


FIGURE 3. (PDA (1) + water (2)) system. Comparison between experimental and calculated P - $x(y)$ using (—), NRTL; (---), UNIQUAC and (- - -), modified UNIFAC (Do) models at different temperatures: \blacklozenge , $T = 273.15$ K; \bullet , $T = 303.15$ K; \blacksquare , $T = 333.15$ K; \blacktriangle , $T = 363.15$ K.

$-1245.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (at $T = 273.15$ K) to $-341.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (at $T = 363.15$ K).

The NRTL [21] and UNIQUAC [22] models have also been applied to correlate the experimental VLE data and to estimate the liquid phase activity coefficients. The expressions for activity coefficients are given for NRTL by:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^n G_{ki} x_k} - \sum_j^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \left(\frac{\sum_l^n x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \right), \quad (7)$$

where

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ji}}{RT}, \quad (8)$$

$$g_{ij} - g_{ji} = C_{ij}^0 + C_{ij}^T (T - 273.15), \quad (9)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \alpha_{ij}^T (T - 273.15), \quad (10)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}), \quad (11)$$

and for UNIQUAC by:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{comb} + \ln \gamma_{res}, \quad (12)$$

where:

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j^n x_j l_j, \quad (13)$$

TABLE 8

NRTL and UNIQUAC parameters estimated via the experimental VLE data generated in this work.

System	Model	$a_{12}[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$a_{21}[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$b_{12}[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	$b_{21}[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	α	MRD
PDA + water	NRTL ^a	-6203.773	4078.385	20.792	0.353	0.3	0.008
	UNIQUAC ^b	-4102.104	-2428.501	5.849	11.394		0.014
DMP + Water	NRTL ^a	-5174.325	3224.750	22.323	-3.725	0.4	0.001
	UNIQUAC ^b	-4826.684	-4549.339	4.280	41.438		0.005

$$\text{MRD} = 100 * \frac{1}{n} \sum \frac{|P_{exp} - P_{cal}|}{P_{exp}}$$

$$^a a_{ij} = C_{ij}^0; \quad ^a b_{ij} = C_{ij}^T.$$

$$^b a_{ij} = (u_{ij} - u_{ii})^0; \quad ^b b_{ij} = (u_{ij} - u_{ii})^T.$$

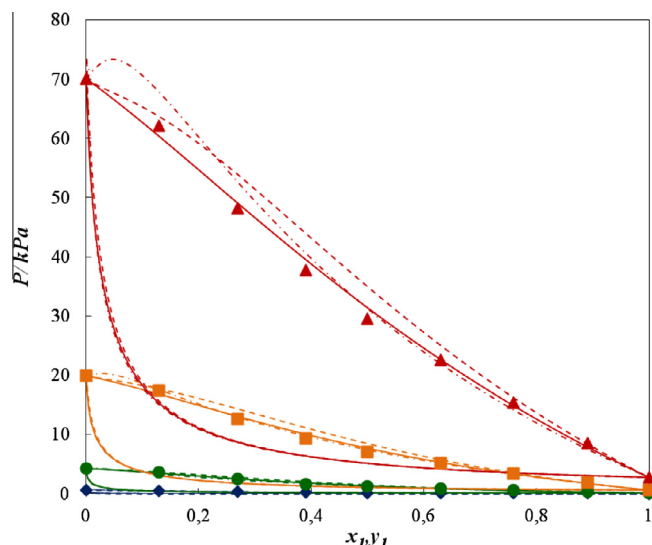


FIGURE 4. (DMP (1) + water (2)) system. Comparison between experimental and calculated $P-x(y)$ using (—), NRTL; (—•—•—), UNIQUAC and (---), Modified UNIFAC (Do) models at different temperatures: ◆, $T = 273.15$ K; ●, $T = 303.15$ K; ■, $T = 333.15$ K; ▲, $T = 363.15$ K.

$$\ln \gamma_i^{\text{rés}} = q_i' - q_i' \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i' \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k' \tau_{kj}}, \quad (14)$$

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad (15)$$

where r_i and q_i are molecular volume and surface area, called van der Waals volume and area, which are estimated using the group contribution values of Bondi [23], table 7. The coordination number Z is equal to 10. The interaction parameters are as follows:

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{U_{ij} - U_{ij}^0}{RT} \right), \quad (16)$$

$$\Delta u_{ij} = u_{ij} - u_{ii} = (u_{ij} - u_{ii})^0 + (u_{ij} - u_{ii})^T \cdot T. \quad (17)$$

The nonrandom parameter (alpha) in the NRTL equation has been fixed to 0.3 for (PDA + water) and 0.4 for (DMP + water) binary systems. The fitting parameters (a_{ij} and b_{ij}) are given in table 8. Figures 3 and 4 show the correlation results using NRTL, and UNIQUAC models at different temperatures for the two investigated aqueous solutions. The NRTL and UNIQUAC models fit the experimental data for the two binary systems fairly well. A slight deviation from experimental values of the liquid and vapor phases for DMP aqueous solution is observed for the UNIQUAC model.

The prediction of VLE for the studied systems has also been carried out using Modified UNIFAC (Do) [24]. As it can be observed in figures 3 and 4, deviations are obtained between experimental

values and those predicted for all investigated temperatures for both PDA or DMP binary systems.

4. Conclusion

(Vapor + liquid) equilibrium data for the two binary mixtures of (PDA + water), or (DMP + water) were measured at several temperatures using a static device. No data in the open literature were found to be compared. The experimental data generated for the two mixtures were correlated with the NRTL, UNIQUAC and Modified UNIFAC (Do) models. NRTL model fits satisfactorily the experimental results in the whole temperature range. The agreement between experimental and calculated pressures using UNIQUAC model is also good except at 363 K.

Acknowledgments

Z.B gratefully acknowledges grant from the Algerian Ministry of High Education and Scientific Research (MESRS, Algeria).

References

- [1] P. Brüder, K.G. Lauritsen, Thor Mejdell, H.F. Svendsen, *Chem. Eng. Sci.* 75 (2012) 28–37.
- [2] U.E. Aronu, K.A. Hoff, H.F. Svendsen, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 3859–3867.
- [3] A. Bajpai, M.K. Mondal, *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013) 1490–1495.
- [4] A. Belabbaci, C. Razzouk, I. Mokbel, J. Jose, L. Negadi, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 2312–2316.
- [5] A. Belabbaci, N. Chiali-Baba Ahmed, I. Mokbel, L. Negadi, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 1158–1162.
- [6] A. Belabbaci, I. Mokbel, A. Ait Kaci, J. Jose, L. Negadi, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 17–21.
- [7] N. Chiali-Baba Ahmed, L. Negadi, I. Mokbel, J. Jose, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 719–724.
- [8] N. Chiali-Baba, L. Negadi, I. Mokbel, A. Ait Kaci, J. Jose, *J. Chem. Thermodyn.* 44 (2012) 116–120.
- [9] N. Chiali-Baba, F. Dergal, L. Negadi, I. Mokbel, *J. Chem. Thermodyn.* 63 (2013) 44–51.
- [10] T. Sawaya, I. Mokbel, E. Rauzy, J. Saab, C. Berro, J. Jose, *Fluid Phase Equilib.* 226 (2004) 283–288.
- [11] S. Sarraute, I. Mokbel, M.F. Costa Gomes, V. Majer, H. Delepine, *J. Jose Chemosphere* 64 (2006) 1829–1836.
- [12] T. Sawaya, I. Mokbel, N. Ainous, E. Rauzy, C. Berro, J. Jose, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 854–858.
- [13] S. Sarraute, I. Mokbel, M.F. Costa Gomes, V. Majer, *J. Jose Atmos. Environ.* 42 (2008) 4724–4734.
- [14] C. Antoine, C. R. Séan. *Acad. Sci.* 107 (1888) 681–684, 778–780, 836–837.
- [15] L. Haar, J.S. Gallagher, G.S. Kell, *NBS/NRC Steam Tables*, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1984.
- [16] J.S. Chickos, W.E. Acree Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 32 (2003) 519–878.
- [17] O. Redlich, A. Kister, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 345–348.
- [18] J.A. Barker, *Aust. J. Chem.* 6 (1953) 207–210.
- [19] C. Tsonopoulos, *AIChE J.* 20 (1974) 263–272.
- [20] C. Tsonopoulos, *AIChE J.* 21 (1975) 827–829.
- [21] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 21 (1975) 116–128.
- [22] H. Renon, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 14 (1968) 135–144.
- [23] A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases*, Wiley and Sons, 1968.
- [24] J. Gmehling, J. Li, M. Schiller, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 178–193.



Phase equilibrium measurements and thermodynamic modeling of aqueous solutions of polyamines CO₂ absorbents: 3-aminopropylmethylamine, 3-aminopropyldimethylamine and N,N-diethyl 1,3-propanediamine at temperatures from 273 K to 363 K



Zahida Bouzina^a, Ilham Mokbel^{b,c}, Amina Negadi^a, Jacques Jose^b, Latifa Negadi^{a,*}

^a LATA2M, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, University of Tlemcen, Post Office Box 119, Tlemcen 13000, Algeria

^b Laboratoire Multimatériaux et Interfaces, UMR 5615, Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon1, 69622 Villeurbanne, France

^c Université de Saint Etienne, Jean Monnet, F-42023 Saint Etienne – Université de Lyon, F-42023 Saint Etienne, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 February 2015

Received in revised form 27 July 2015

Accepted 16 August 2015

Available online 24 August 2015

Keywords:

(Vapor + liquid) equilibria

Diamines

Water

Enthalpy of vaporization

NRTL

UNIQUAC

ABSTRACT

The vapor pressures of the pure components 3-aminopropylmethylamine (MAPA), 3-aminopropyldimethylamine (DMAPA) and N,N-diethyl 1,3-propanediamine (DEAPA) along with the binary mixtures (MAPA + water), (DMAPA + water) and (DEAPA + water) were measured by means of a static apparatus at temperatures between (273 and 363) K. The data were correlated with the Antoine equation. From these data, excess Gibbs functions (G^E) were calculated for several constant temperatures, and fitted to a three parameters Redlich–Kister equation using the Barker's method. Additionally, the NRTL and UNIQUAC models have been used for the correlation of the total pressure.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

CO₂ represents more than 70% of total greenhouse gas emissions due to anthropogenic activities, mainly the combustion of fossil fuels [1]. Several methods exist for the absorption of CO₂ from flue gas among which the chemical absorption technology. At the solvent regeneration step of the process, relatively pure CO₂ is obtained (purity 99%). The acid gas is then compressed and dedicated for geologic storage.

Despite its maturity, chemical absorption of CO₂ is financially nonviable and must be improved at the two stages of the capture process: absorption of CO₂ and solvent regeneration. An economical efficiency in the absorption process depends on a solvent presenting an increased capacity of CO₂ absorption than the currently most used solvent, aqueous monoethanolamine (MEA). This optimal solvent could be a polyamine. Due to its additional

amine function, a polyamine is expected to have higher reaction rate with CO₂ compared to solvent with single amine function [2–4]. On another side, the polyamine solvent must not present some drawbacks, such as, toxicity and volatility.

In this work, vapor pressures of pure polyamines and their aqueous solutions are performed in order to estimate their volatility during CO₂ absorption and desorption, in the absorber and stripper respectively. Reliable measurements of vapor pressures are a key industrial interest when screening for new promising solvents for CO₂ capture and in the design of the water wash unit. On the other hand volatility, deduced from vapor pressures measurements using Barker's method, are essential for thermodynamic modeling of (amine + water) systems and in the understanding the molecular interactions of species in nonideal (amine + water) mixtures. Three polyamines were selected presenting each of them two amine functions. In all cases the compounds have a primary amine function where the additional amine function is a secondary amine function in the case of 3-aminopropylmethylamine, a tertiary amine function in the case of 3-Aminopropyldimethylamine and N,N-diethyl 1,3-propanediamine.

* Corresponding author. Tel./fax: +213 43 21 63 71.

E-mail addresses: L_negadi@mail.univ-tlemcen.dz, latifanegadi@yahoo.fr (L. Negadi).

TABLE 1
CAS#, structures and purities of chemicals from Sigma-Aldrich.

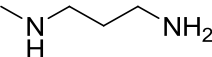
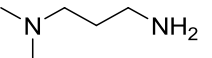
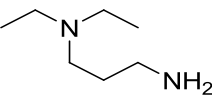
Compound	CAS #	Structure	Claimed purity (mass fraction)	GC purity (peak area)
3- Aminopropylmethylamine (MAPA)	6291-84-5		0.98	>0.99
3-Aminopropyldimethylamine (DMAPA)	109-55-7		0.99	>0.99
N,N-diethyl 1,3-propanediamine (DEAPA)	104-78-9		≥0.99	>0.99

TABLE 2
Coefficients A, B, and C and overall mean relative deviation in pressure of the Antoine equation (Eq. (1)).

Compound	T/K	A	B	C	100 ($\delta P/P$)
MAPA	273.00 to 432.40	9.132	1361	-83.69	0.40
DMAPA	273.04 to 363.44	9.320	1485	-62.71	0.15
DEAPA	263.16 to 363.25	9.625	1755	-56.43	0.29

$100\delta P/P = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 100 \left(\frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right)$, where N is the total number of experimental values.

TABLE 3
Experimental and calculated (with the Antoine equation (Eq. (1)) vapor pressures of pure MAPA, DMAPA and DEAPA.

T/K	P_{exp}/Pa	P_{cal}/Pa	$\delta P/P$ (%)
MAPA			
273.00	89	88	1.73
283.37	205	208	-1.16
293.47	431	442	-2.41
303.11	861	852	1.01
313.18	1607	1594	0.78
323.26	2830	2831	-0.02
323.26	2828	2831	-0.09
333.23	4764	4774	-0.21
333.25	4764	4779	-0.31
343.26	7745	7754	-0.11
343.28	7742	7763	-0.27
343.30	7740	7771	-0.40
352.54	11,854	11,766	0.75
352.54	11,847	11,766	0.69
353.24	12,137	12,128	0.08
362.82	18,101	18,069	0.18
362.84	18,106	18,086	0.11
372.74	26,606	26,562	0.17
372.76	26,609	26,586	0.09
382.84	38,343	38,312	0.08
382.87	38,346	38,344	0.01
392.92	53,963	53,906	0.11
392.95	53,959	53,949	0.02
402.59	73,401	73,278	0.17
402.59	73,398	73,278	0.16
402.61	73,412	73,333	0.11
422.46	129,798	130,425	-0.48
422.46	129,794	130,425	-0.49
422.51	129,836	130,602	-0.59
432.40	169,969	169,764	0.12
432.40	170,017	169,764	0.15
100$\delta P/P$			0.40
DMAPA			
273.04	183	182	0.27
283.06	381	382	-0.13
293.13	749	752	-0.44
303.16	1396	1397	-0.05
313.21	2478	2472	0.22
323.27	4186	4186	0.00
333.32	6828	6814	0.20
343.37	10,727	10,714	0.12

TABLE 3 (continued)

T/K	P_{exp}/Pa	P_{cal}/Pa	$\delta P/P$ (%)
343.37	10,725	10,715	0.09
353.41	16,311	16,315	-0.03
363.44	24,103	24,159	-0.23
100$\delta P/P$			0.15
DEAPA			
263.16	14	14	0.04
273.05	34	33	0.57
283.27	77	78	-0.21
283.27	77	78	-0.11
293.22	163	164	-0.33
303.14	326	325	0.09
303.16	325	326	-0.23
313.16	616	617	-0.06
313.18	616	618	-0.19
323.16	1112	1113	-0.07
323.16	1114	1113	0.09
333.18	1940	1925	0.75
343.21	3234	3208	0.82
353.19	5161	5153	0.16
353.19	5162	5153	0.17
363.25	7965	8052	-1.09
100$\delta P/P$			0.29

Note: $u(P/\text{Pa}) = 0.03^*P$ for $P < 600$ Pa; $u(P/\text{Pa}) = 0.01^*P$ for P in the range (600–1300 Pa), $u(P/\text{Pa}) = 0.003^*P$ for $P > 1300$ Pa, and $u(T) = \pm 0.02$ K for the temperature range $203 \leq T/\text{K} \leq 463$.

2. Experimental section

2.1. Materials

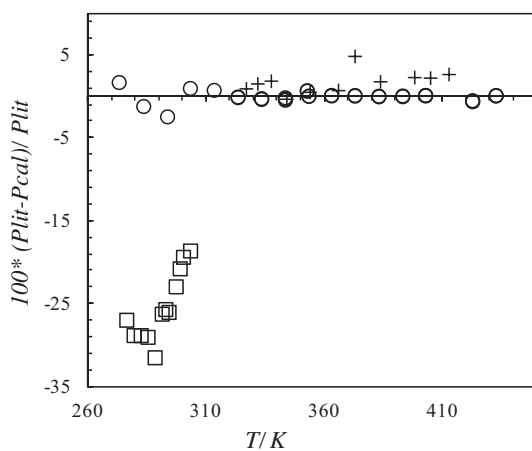
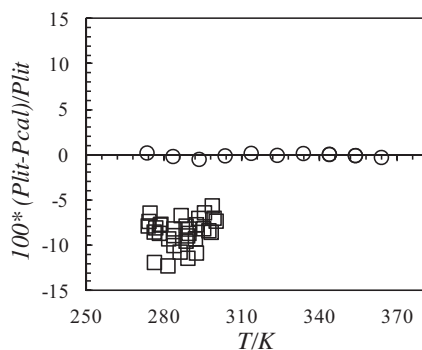
The diamines were purchased from Sigma-Aldrich. Table 1 reports the purities stated by the supplier and those obtained by Gas Chromatography. The water content in the amines (important in the case of pure amine study), was determined by Karl Fischer method and it was less than 30 ppm. The aqueous mixtures were prepared by weighing (uncertainty is ± 0.0004 g). Deionized water was used (18 M Ω · cm) when preparing aqueous solution.

2.2. VLE measurements

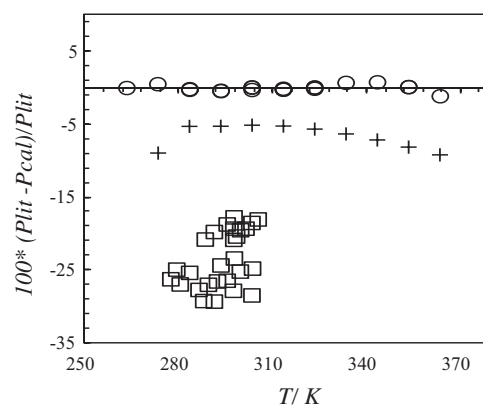
The vapor pressure measurements for the pure components and binary systems were carried out using a static apparatus [5,6]. The apparatus is equipped with a differential manometer from MKS, model 616 A. The pressure measurement consisted of applying the vapor pressure of the sample on the measurement side of the gauge. The reference side was submitted to a permanent-dynamic pumping. The residual pressure was 10^{-4} Pa and therefore can be neglected. Temperature measurements were carried out using a copper-constantan thermocouple calibrated against a 25 Ω platinum resistance standard thermometer ($T = \pm 0.001$ K, IPTS 90) and a Leeds & Northrup bridge ($\pm 10^{-4}$ Ω). The differential

TABLE 4Estimated enthalpies of vaporization of MAPA, DMAPA and DEAPA at $T = 298.15$ K ($\Delta_{\text{vap}}H_m(298.15)$) using Eq. (4).

Compound	Temperature range/K	T_m /K	$\Delta_{\text{vap}}H_m(T_m)$ kJ · mol ⁻¹	$\Delta_{\text{vap}}H_m(298.15)$ kJ · mol ⁻¹	$\Delta_{\Delta_{\text{vap}}H}$ kJ · mol ⁻¹	Ref.
MAPA	273 to 432.40	349.50	46.35	50.0		This work
	276.2 to 303.2		53.7	53.1 ± 0.4	3.1	[10]
	326.8 to 412.5		44.2	48.7 ± 0.3	-1.3	[11]
DMAPA	273.04 to 363.44	320.17	44.52	46.12		This work
	272.9 to 299.7		46.9	46.0 ± 0.2	-0.12	[10]
	304.1 to 365.4		44.3	46.7 ± 0.4	0.58	[12]
	303 to 366			46.5	0.38	[13]
	303 to 408			45.6	-0.52	[13]
	285 to 310		44.1	44.0 ± 0.2	-2.12	[14]
DEAPA	298.15		42.2 ± 0.1	-3.92	[15]	
	263.16 to 363.25	310.91	50.55	51.7		This work
	277.2 to 305.1		53	52.4 ± 0.5	0.7	[10]
	273.2 to 363.2		49	51.3 ± 0.6	-0.4	[16]
	329 to 443			53.2	1.5	[13]
303.2 to 343.2	49		51.0 ± 0.3	-0.7	[17]	

**FIGURE 1.** Relative deviation of the vapor pressures of MAPA: (o), this work; (□), ref. [10]; (+), ref. [11].**FIGURE 2.** Relative deviation of the vapor pressures of DMAPA: (o), this work; (□), ref. [10].

pressure gage was calibrated against a U-manometer filled with mercury or Apiezon oil depending on pressure range. The levels in both arms of the U-shaped manometer were read by a cathetometer (reference 70,298, from Bouty France) to the nearest 0.001 mm. The calibration was then checked by measuring the vapor and the sublimation pressures of water and naphthalene. The uncertainty of the measurements is estimated to be: $u(P/\text{Pa}) = 0.03 \cdot P$ for $P < 600$ Pa; $u(P/\text{Pa}) = 0.01 \cdot P$ for P in the range (600–1300 Pa), $u(P/\text{Pa}) = 0.003 \cdot P$ for P over 1300 Pa, and $u(T) = \pm 0.02$ K for the temperature range $243 \leq T/\text{K} \leq 473$. Mixtures

**FIGURE 3.** Relative deviation of the vapor pressures of DEAPA: (o), this work; (□), ref. [10]; (+), ref. [16].

were prepared by mass and thoroughly degassed by distillation. Once the VLE measurements were carried out, the liquid phase is recovered and the molar fraction of the components determined by gas chromatography. The estimated uncertainty of the molar fraction determination is $u(x_i) = 0.0005$.

3. Results and discussion

3.1. Pure compounds

The experimental vapor pressure data were fitted to the Antoine equation:

$$\lg_{10} P/\text{Pa} = A - \frac{B}{(C + T/\text{K})} \quad (1)$$

The objective function Q was the sum of the squared relative deviations in pressure:

$$Q = \sum \left(\frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 \quad (2)$$

The overall mean relative deviation in pressure is:

$$\frac{\delta P}{P} \% = \frac{100}{N} \sum \left(\frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right) \quad (3)$$

where N is the total number of experimental values.

The investigated temperature range, the coefficients A , B , and C of the Antoine equation and the overall mean relative deviation in

TABLE 5
 Values of the vapor pressure P , relative deviations $\delta P/P$ (%), activity coefficients γ_1 and γ_2 and excess molar Gibbs functions G^E for the binary system MAPA (1) + Water (2).

x_1	y_1^{cal}	P/Pa	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	602.8 [7]	0.00	0.002	1.000	0.0
0.1300	0.0014	432.4	1.39	0.051	0.812	-1288.0
0.2700	0.0357	232.1	-0.73	0.348	0.512	-1756.0
0.3898	0.1699	154.2	-1.02	0.763	0.352	-1687.6
0.4995	0.3503	132.8	2.16	1.024	0.280	-1420.3
0.6298	0.5150	119.6	0.33	1.095	0.259	-1005.1
0.7597	0.6283	109.9	-2.49	1.047	0.289	-598.3
0.8890	0.7740	104.3	1.41	1.006	0.348	-254.5
1.0000	1.0000	89.0	0.00	1.000	0.373	0.0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1219 [7]	0.00	0.004	1.000	0.0
0.1300	0.0021	898.7	1.76	0.069	0.831	-1195.4
0.2700	0.0404	508.8	-0.75	0.377	0.553	-1638.4
0.3898	0.1691	351.1	-0.99	0.755	0.397	-1587.4
0.4995	0.3369	302.4	1.79	0.982	0.323	-1352.5
0.6298	0.5012	270.3	0.28	1.052	0.298	-979.8
0.7597	0.6296	247.3	-1.84	1.023	0.319	-605.4
0.8890	0.7918	231.6	1.05	1.000	0.353	-271.2
1.0000	1.0000	204.0	0.00	1.000	0.344	0.0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2329 [7]	0.00	0.007	1.000	0.0
0.1300	0.0030	1760	2.00	0.092	0.849	-1104.2
0.2700	0.0452	1046	-0.74	0.409	0.592	-1519.8
0.3898	0.1690	746.8	-0.93	0.757	0.441	-1481.6
0.4995	0.3257	643.7	1.44	0.958	0.367	-1273.8
0.6298	0.4879	572.3	0.26	1.024	0.340	-938.4
0.7597	0.6267	521.2	-1.30	1.009	0.353	-594.6
0.8890	0.8002	481.7	0.70	0.997	0.370	-275.2
1.0000	1.0000	431.9	0.00	1.000	0.341	0.0
$T = 303.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	4235 [7]	0.00	0.013	1.000	0.0
0.1300	0.0041	3270	2.12	0.119	0.866	-1014.3
0.2700	0.0501	2033	-0.74	0.446	0.630	-1400.2
0.3898	0.1693	1496	-0.84	0.768	0.485	-1371.0
0.4995	0.3164	1292	1.14	0.947	0.412	-1185.8
0.6298	0.4754	1144	0.26	1.009	0.382	-882.9
0.7597	0.6207	1037	-0.89	1.001	0.391	-567.8
0.8890	0.8018	946.4	0.41	0.996	0.398	-267.6
1.0000	1.0000	853.9	0.00	1.000	0.358	0.0
$T = 313.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	7370 [7]	0.00	0.021	1.000	0.0
0.1300	0.0055	5800	2.15	0.152	0.881	-925.5
0.2700	0.0551	3758	-0.73	0.487	0.666	-1280.0
0.3898	0.1700	2841	-0.73	0.786	0.529	-1256.3
0.4995	0.3085	2458	0.88	0.947	0.458	-1089.8
0.6298	0.4636	2173	0.26	1.003	0.427	-815.4
0.7597	0.6123	1959	-0.60	0.998	0.433	-527.7
0.8890	0.7984	1767	0.20	0.995	0.436	-250.4
1.0000	1.0000	1591	0.00	1.000	0.393	0.0
$T = 323.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	12328 [7]	0.00	0.034	1.000	0.0
0.1300	0.0072	9866	2.11	0.191	0.895	-837.8
0.2700	0.0601	6643	-0.72	0.531	0.700	-1159.3
0.3898	0.1710	5147	-0.61	0.809	0.572	-1138.1
0.4995	0.3018	4466	0.66	0.953	0.503	-987.2
0.6298	0.4523	3941	0.27	1.003	0.473	-738.2
0.7597	0.6019	3535	-0.41	0.999	0.479	-476.9
0.8890	0.7911	3154	0.07	0.996	0.484	-225.6
1.0000	1.0000	2814	0.00	1.000	0.444	0.0
$T = 333.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	19905 [7]	0.00	0.053	1.000	0.0
0.1300	0.0092	16171	1.99	0.238	0.908	-751.2
0.2700	0.0651	11282	-0.71	0.579	0.733	-1038.2
0.3898	0.1721	8940	-0.48	0.837	0.614	-1017.0
0.4995	0.2957	7779	0.46	0.966	0.549	-879.2
0.6298	0.4411	6863	0.28	1.009	0.521	-653.1
0.7597	0.5899	6123	-0.29	1.003	0.530	-417.7
0.8890	0.7807	5404	0.01	0.998	0.540	-195.1
1.0000	1.0000	4755	0.00	1.000	0.510	0.0

TABLE 5 (continued)

x_1	y_1^{cal}	P/Pa	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/J \cdot \text{mol}^{-1}$
$T = 343.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	31,133 [7]	0.00	0.080	1.000	0.0
0.1300	0.0115	25,633	1.82	0.292	0.919	-665.8
0.2700	0.0701	18,486	-0.69	0.631	0.764	-916.9
0.3898	0.1732	14,951	-0.34	0.868	0.655	-893.6
0.4995	0.2901	13,050	0.30	0.982	0.595	-766.8
0.6298	0.4299	11,518	0.31	1.017	0.571	-562.0
0.7597	0.5765	10,222	-0.23	1.007	0.584	-352.4
0.8890	0.7681	8929	-0.01	0.999	0.605	-160.5
1.0000	1.0000	7716	0.00	1.000	0.590	0.0
$T = 353.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	47,313 [7]	0.00	0.116	1.000	0.0
0.1300	0.0141	39,425	1.61	0.354	0.930	-581.5
0.2700	0.0751	29,325	-0.66	0.686	0.793	-795.7
0.3898	0.1744	24,165	-0.21	0.902	0.696	-768.4
0.4995	0.2848	21,162	0.15	1.000	0.642	-651.1
0.6298	0.4187	18,695	0.33	1.026	0.623	-466.3
0.7597	0.5622	16,505	-0.22	1.013	0.643	-282.7
0.8890	0.7537	14,278	-0.00	1.001	0.678	-123.2
1.0000	1.0000	12,079	0.00	1.000	0.685	0.0
$T = 363.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	70,050 [7]	0.00	0.164	1.000	0.0
0.1300	0.0171	59,006	1.35	0.424	0.940	-498.3
0.2700	0.0800	45,177	-0.63	0.745	0.821	-674.5
0.3898	0.1753	37,873	-0.08	0.938	0.735	-641.8
0.4995	0.2795	33,280	0.03	1.020	0.689	-532.7
0.6298	0.4073	29,440	0.36	1.037	0.677	-367.4
0.7597	0.5470	25,858	-0.25	1.019	0.706	-210.1
0.8890	0.7380	22,162	0.03	1.003	0.759	-84.4
1.0000	1.0000	18,313	0.00	1.000	0.792	0.0

Note: $u(P/\text{Pa}) = 0.03 \cdot P$ for $P < 600 \text{ Pa}$; $u(P/\text{Pa}) = 0.01 \cdot P$ for P in the range (600 to 1300 Pa), $u(P/\text{Pa}) = 0.003 \cdot P$ for P over 1300 Pa, $u(T) = \pm 0.02 \text{ K}$, and $u(x_i) = \pm 0.0005$.

pressure for the pure amines are reported in table 2. Water data were taken from literature [7]. Experimental results of MAPA, DMAPA and DEAPA are given in table 3.

From the fits of the vapor pressures using the Clausius–Clapeyron equation, the enthalpy of vaporization $\Delta_{\text{vap}}H_m(T_m)$ of the diamines at the mean temperature of the experiments, T_m , was determined. Vaporization enthalpies at the temperature 298.15 K were derived from those calculated at the mean temperature T_m of the experiments, using Chickos and Acree equation [8]:

$$\Delta_{\text{vap}}H_m(298.15 \text{ K})/J \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_{\text{vap}}H_m(T_m/K) + [10.58 + 0.26 C_{pl}(298.15 \text{ K})] \cdot (T_m/K - 298.15) \quad (4)$$

The heat capacities of C_{pl} were calculated using the group additivity method developed by Chickos and Acree [9]. The calculated values of the standard enthalpies of vaporization at $T = 298.15 \text{ K}$ are reported in table 4.

Several authors studied 3-aminopropylmethylamine, MAPA. As shown in figure 1, our experimental vapor pressures were compared to those obtained by Verevkin et al. [10], determined in a narrow temperature range (from 276 to 303 K) using the transpiration method, and with those obtained from ebulliometric method [11] (studied range is from 326.8 to 412.5). The mean relative deviation with the present work is respectively 20% and 1.8%. On the other hand, the enthalpy of vaporization deduced from the experimental results is in a good agreement with both authors [10,11], table 4.

The vapor pressures data of 3-aminopropylmethylamine, DMAPA, are in acceptable agreement with those reported by Verevkin et al. [10] who used the transpiration method. The mean relative deviation is about 8%. (Cf. figure 2).

The enthalpy of vaporization at $T = 298.15 \text{ K}$ of DMAPA deduced from our results is in a very good agreement (relative deviation less

than 1%) with those reported by several authors [10,12,13]. However, a mean relative deviation of 2.1% and 3.9% are observed between the present work and the ones reported by Lebedeva et al. [14] and Papina et al. [15] respectively (see figure 3).

For N,N-diethyl-1,3-propanediamine, DEAPA, our results agree fairly (mean relative deviation of 19%) with the data reported by Verevkin et al. [10] who used the transpiration method. Better agreement is found with Khimeche et al. [16] values, relative deviation of 6%.

For the enthalpy of vaporization at $T = 298.15 \text{ K}$ (table 4), the value deduced from our results is in a very good agreement with the data reported by different authors [10,13,16,17]. The relative deviations vary from 0.4% to 1.5%.

3.2. Binary systems

For the three binary mixtures, the vapor pressures were measured at temperatures between 273.15 (or 283.15) K and 363.15 K and the results fitted to the Antoine equation. Molar excess Gibbs functions G^E were estimated from the Redlich–Kister equation using the Barker's method [18]:

$$G^E = x_1(1 - x_1) \sum_{j=1}^m RTG_j(2x_1 - 1)^{j-1} \quad (5)$$

where x_1 is the molar fraction of the diamine, and $m = 3$ represent the number of Redlich–Kister parameters. The coefficients G_j were determined by regression through minimization of the sum of residuals between experimental and calculated pressures.

Activity coefficients, γ_i , is rigorously calculated using the following equation:

$$y_i P \Phi_i \exp \int_p^{P_i^s} \frac{V_i^L}{RT} dP = \Phi_i^s \gamma_i x_i P_i^s \quad (6)$$

where y_i and x_i are, respectively, the molar fraction in the vapor and in the liquid phase of component i , P is the total pressure, P_i^s is the

TABLE 6
 Values of the vapor pressure P , relative deviations $\delta P/P$ (%), activity coefficients γ_1 and γ_2 and excess molar Gibbs functions G^E for the binary system DMAPA (1) + Water (2).

x_1	y_1^{cal}	P/Pa	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	G^E (J/mol)
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1219 [7]	0.00	0.017	1.000	0.0
0.1299	0.0089	904.1	-2.07	0.165	0.863	-853.2
0.2698	0.0969	630.1	0.36	0.587	0.637	-1112.3
0.4996	0.4151	493.0	1.46	1.050	0.466	-840.8
0.6292	0.5396	462.4	-0.77	1.040	0.475	-592.0
0.7598	0.6556	436.7	-1.68	0.997	0.523	-372.7
0.8897	0.8258	417.2	1.72	0.990	0.532	-185.0
1.0000	1.0000	384.4	0.00	1.000	0.425	0.0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2329 [7]	0.00	0.030	1.000	0.0
0.1299	0.0119	1772	-1.73	0.219	0.880	-752.7
0.2698	0.1038	1286	0.15	0.657	0.677	-970.3
0.4996	0.3976	1026	1.47	1.067	0.523	-711.4
0.6292	0.5164	955.5	-0.56	1.047	0.539	-488.7
0.7598	0.6329	890.9	-1.70	1.002	0.596	-300.5
0.8897	0.8084	835.5	1.51	0.992	0.615	-147.9
1.0000	1.0000	753.6	0.00	1.000	0.513	0.0
$T = 303.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	4235 [7]	0.00	0.050	1.000	0.0
0.1299	0.0153	3303	-1.41	0.285	0.895	-654.2
0.2698	0.1098	2485	-0.05	0.726	0.716	-831.8
0.4996	0.3804	2013	1.47	1.082	0.581	-586.5
0.6292	0.4943	1865	-0.37	1.053	0.604	-389.7
0.7598	0.6111	1718	-1.67	1.006	0.670	-231.3
0.8897	0.7911	1583	1.32	0.994	0.701	-112.3
1.0000	1.0000	1397	0.00	1.000	0.607	0.0
$T = 313.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	7370 [7]	0.00	0.083	1.000	0.0
0.1299	0.0193	5883	-1.12	0.361	0.910	-557.4
0.2698	0.1149	4572	-0.23	0.795	0.755	-696.6
0.4996	0.3637	3752	1.42	1.094	0.640	-466.0
0.6292	0.4731	3458	-0.21	1.058	0.670	-294.5
0.7598	0.5904	3153	-1.61	1.010	0.744	-165.1
0.8897	0.7741	2855	1.16	0.996	0.788	-78.2
1.0000	1.0000	2464	0.00	1.000	0.708	0.0
$T = 323.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	12,328 [7]	0.00	0.131	1.000	0.0
0.1299	0.0238	10,064	-0.87	0.450	0.925	-462.3
0.2698	0.1192	8054	-0.37	0.863	0.792	-564.4
0.4996	0.3476	6682	1.35	1.103	0.699	-349.4
0.6292	0.4531	6130	-0.09	1.062	0.737	-202.9
0.7598	0.5707	5534	-1.52	1.014	0.819	-101.5
0.8897	0.7576	4929	1.02	0.998	0.876	-45.4
1.0000	1.0000	4162	0.00	1.000	0.814	0.0
$T = 333.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	19,905 [7]	0.00	0.202	1.000	0.0
0.1299	0.0286	16,603	-0.66	0.551	0.938	-368.8
0.2698	0.1228	13,644	-0.47	0.929	0.829	-435.0
0.4996	0.3323	11,423	1.25	1.111	0.759	-236.4
0.6292	0.4341	10,436	0.02	1.065	0.804	-114.6
0.7598	0.5522	9335	-1.41	1.017	0.893	-40.4
0.8897	0.7417	8186	0.89	0.999	0.964	-13.7
1.0000	1.0000	6763	0.00	1.000	0.925	0.0
$T = 343.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	31,133 [7]	0.00	0.301	1.000	0.0
0.1299	0.0339	26,507	-0.50	0.664	0.951	-276.7
0.2698	0.1256	22,314	-0.52	0.993	0.865	-308.2
0.4996	0.3177	18,824	1.11	1.117	0.819	-126.6
0.6292	0.4164	17,132	0.09	1.067	0.871	-29.2
0.7598	0.5348	15,196	-1.27	1.020	0.966	18.6
0.8897	0.7265	13,128	0.77	1.001	1.051	16.8
1.0000	1.0000	10,614	0.00	1.000	1.039	0.0
$T = 353.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	47,313 [7]	0.00	0.436	1.000	0.0
0.1299	0.0394	41,083	-0.36	0.790	0.963	-185.9
0.2698	0.1279	35,353	-0.53	1.056	0.900	-183.8
0.4996	0.3039	30,011	0.95	1.122	0.879	-19.7
0.6292	0.3997	27,219	0.15	1.069	0.938	53.7
0.7598	0.5186	23,957	-1.12	1.022	1.038	75.8
0.8897	0.7120	20,402	0.65	1.002	1.137	46.5
1.0000	1.0000	16,151	0.00	1.000	1.156	0.0

TABLE 6 (continued)

x_1	y_1^{cal}	P/Pa	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	G^E (J/mol)
$T = 363.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	70,050 [7]	0.00	0.618	1.000	0.0
0.1299	0.0452	61,985	-0.27	0.927	0.975	-96.5
0.2698	0.1297	54,423	-0.49	1.117	0.934	-61.6
0.4996	0.2908	46,438	0.78	1.126	0.939	84.6
0.6292	0.3841	41,987	0.19	1.071	1.004	134.3
0.7598	0.5034	36,686	-0.95	1.025	1.109	131.4
0.8897	0.6982	30,819	0.54	1.003	1.223	75.5
1.0000	1.0000	23,897	0.00	1.000	1.276	0.0

Note: $u(P/\text{Pa}) = 0.03 \cdot P$ for $P < 600 \text{ Pa}$; $u(P/\text{Pa}) = 0.01 \cdot P$ for P in the range (600–1300 Pa), $u(P/\text{Pa}) = 0.003 \cdot P$ for P over 1300 Pa, $u(T) = \pm 0.02 \text{ K}$, and $u(x_i) = \pm 0.0005$.

TABLE 7

Values of the vapor pressure P , relative deviations $\delta P/P$ (%), activity coefficients γ_1 and γ_2 and excess molar Gibbs functions G^E for the binary system DEAPA (1) + Water (2).

x_1	y_1^{cal}	P/Pa	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	G^E (J/mol)
$T = 273.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	602.8 [7]	0.00	0.096	1.000	0.0
0.1300	0.0032	490.7	1.46	0.352	0.919	-474.7
0.2701	0.0197	342.5	-0.65	0.744	0.768	-618.6
0.3896	0.0499	255.7	-1.65	0.987	0.671	-564.0
0.4989	0.0873	211.8	1.89	1.077	0.628	-445.4
0.6300	0.1388	165.1	0.47	1.072	0.635	-282.8
0.7600	0.2080	125.6	-1.21	1.030	0.696	-145.9
0.8897	0.3665	82.7	0.48	1.004	0.784	-52.6
1.0000	1.0000	33.8	0.00	1.000	0.828	0.0
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1219 [7]	0.00	0.179	1.000	0.0
0.1300	0.0048	1019	1.89	0.478	0.939	-355.7
0.2701	0.0233	744.5	-0.32	0.838	0.821	-452.5
0.3896	0.0529	574.1	-1.61	1.032	0.743	-397.9
0.4989	0.0881	481.8	1.25	1.094	0.711	-297.1
0.6300	0.1375	382.0	0.62	1.079	0.727	-166.0
0.7600	0.2055	291.5	-0.91	1.035	0.800	-64.4
0.8897	0.3592	192.1	0.31	1.006	0.914	-10.5
1.0000	1.0000	76.8	0.00	1.000	1.006	0.0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	2329 [7]	0.00	0.311	1.000	0.0
0.1300	0.0068	1995	2.27	0.626	0.956	-244.2
0.2701	0.0270	1518	-0.02	0.930	0.870	-296.7
0.3896	0.0556	1204	-1.59	1.072	0.813	-242.5
0.4989	0.0888	1022	0.72	1.108	0.793	-158.6
0.6300	0.1364	821.8	0.68	1.084	0.819	-57.3
0.7600	0.2035	629.2	-0.60	1.039	0.903	10.9
0.8897	0.3536	414.3	0.15	1.008	1.042	28.1
1.0000	1.0000	163.1	0.00	1.000	1.186	0.0
$T = 303.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	4235 [7]	0.00	0.507	1.000	0.0
0.1300	0.0093	3708	2.58	0.794	0.972	-138.9
0.2701	0.0307	2926	0.28	1.019	0.915	-149.8
0.3896	0.0582	2377	-1.58	1.108	0.880	-96.1
0.4989	0.0894	2040	0.29	1.120	0.874	-28.4
0.6300	0.1354	1659	0.68	1.087	0.910	44.4
0.7600	0.2019	1274	-0.29	1.042	1.005	81.0
0.8897	0.3494	837.5	0.00	1.009	1.168	63.8
1.0000	1.0000	325.7	0.00	1.000	1.367	0.0
$T = 313.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	7370 [7]	0.00	0.783	1.000	0.0
0.1300	0.0123	6583	2.83	0.981	0.986	-39.2
0.2701	0.0344	5364	0.55	1.105	0.958	-10.7
0.3896	0.0605	4450	-1.58	1.140	0.945	42.5
0.4989	0.0899	3858	-0.07	1.129	0.953	94.6
0.6300	0.1345	3165	0.62	1.089	1.000	140.2
0.7600	0.2006	2439	0.02	1.044	1.104	146.7
0.8897	0.3463	1599	-0.14	1.010	1.291	97.0
1.0000	1.0000	616.4	0.00	1.000	1.544	0.0
$T = 323.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	12328 [7]	0.00	1.154	1.000	0.0
0.1300	0.0157	11213	3.01	1.185	0.998	55.6

(continued on next page)

TABLE 7 (continued)

x_1	y_1^{cal}	P/Pa	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	G^E (J/mol)
0.2701	0.0382	9408	0.82	1.188	0.998	121.6
0.3896	0.0626	7947	-1.58	1.169	1.007	174.2
0.4989	0.0903	6954	-0.36	1.137	1.029	211.4
0.6300	0.1337	5745	0.52	1.091	1.088	230.8
0.7600	0.1996	4442	0.32	1.045	1.201	208.5
0.8897	0.3441	2903	-0.27	1.011	1.409	128.1
1.0000	1.0000	1112	0.00	1.000	1.716	0.0
$T = 333.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	19,905 [7]	0.00	1.636	1.000	0.0
0.1300	0.0196	18,410	3.12	1.404	1.010	146.3
0.2701	0.0418	15,858	1.06	1.267	1.036	248.1
0.3896	0.0645	13,609	-1.59	1.195	1.066	300.0
0.4989	0.0906	12,011	-0.60	1.144	1.104	322.7
0.6300	0.1330	9979	0.39	1.092	1.173	316.9
0.7600	0.1989	7742	0.61	1.046	1.295	267.0
0.8897	0.3426	5040	-0.39	1.012	1.522	157.3
1.0000	1.0000	1922	0.00	1.000	1.881	0.0
$T = 343.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	31,133 [7]	0.00	2.238	1.000	0.0
0.1300	0.0239	29,238	3.17	1.636	1.021	233.1
0.2701	0.0454	25,793	1.30	1.343	1.071	369.3
0.3896	0.0663	22,447	-1.59	1.218	1.123	420.6
0.4989	0.0909	19,967	-0.79	1.149	1.176	429.4
0.6300	0.1324	16,663	0.24	1.092	1.256	399.3
0.7600	0.1983	12,969	0.89	1.047	1.385	322.6
0.8897	0.3417	8407	-0.50	1.012	1.630	185.0
1.0000	1.0000	3199	0.00	1.000	2.038	0.0
$T = 353.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	47,313 [7]	0.00	2.971	1.000	0.0
0.1300	0.0286	45,066	3.17	1.878	1.030	316.6
0.2701	0.0489	40,626	1.52	1.415	1.103	486.0
0.3896	0.0679	35,793	-1.59	1.240	1.176	536.7
0.4989	0.0912	32,073	-0.93	1.154	1.245	532.0
0.6300	0.1318	26,857	0.07	1.092	1.337	478.3
0.7600	0.1980	20,969	1.15	1.047	1.473	375.8
0.8897	0.3414	13,533	-0.61	1.013	1.733	211.2
1.0000	1.0000	5143	0.00	1.000	2.186	0.0
$T = 363.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	70,050	0.00	3.840	1.000	0.0
0.1300	0.0337	67,601	3.11	2.128	1.039	397.1
0.2701	0.0524	62,159	1.74	1.484	1.134	598.5
0.3896	0.0694	55,362	-1.59	1.259	1.227	648.7
0.4989	0.0914	49,946	-1.04	1.158	1.311	631.0
0.6300	0.1313	41,930	-0.12	1.092	1.414	554.4
0.7600	0.1978	32,841	1.40	1.047	1.557	426.9
0.8897	0.3415	21,097	-0.70	1.013	1.830	236.3
1.0000	1.0000	8017	0.00	1.000	2.326	0.0

Note: $u(P/\text{Pa}) = 0.03 \cdot P$ for $P < 600 \text{ Pa}$; $u(P/\text{Pa}) = 0.01 \cdot P$ for P in the range (600–1300 Pa), $u(P/\text{Pa}) = 0.003 \cdot P$ for P over 1300 Pa, $u(T) = \pm 0.02 \text{ K}$, and $u(x_i) = \pm 0.0005$.

saturated vapor pressure of pure component i (determined in this work), ϕ_i is the fugacity coefficient of component i in the vapor phase, and ϕ_i^s is the fugacity coefficient of the pure component i at saturation. The exponential term $\exp \int_p^{p_i^s} \frac{V_i^L}{RT} dP$ is the Poynting factor. At low pressures (below 2 bars, which is our case), vapor phases usually approximate ideal gases, for which $\phi_i = \phi_i^s = 1$ and the Poynting factor may be neglected. Therefore, for low pressure, VLE data reduces to Eq. (7):

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^s}{P} \quad (7)$$

For the three investigated systems, tables 5–7 list the vapor pressures, the corresponding compositions of the liquid and vapor phases, the activity coefficients γ_1 and γ_2 , and the values of the excess molar Gibbs functions G^E calculated by Barker's method, using the Redlich–Kister equation.

The G_j coefficients and standard deviations $\sigma(G_j)$ for MAPA, DMAPA and DEAPA are reported in table 8.

For (MAPA + water), our (P, x) data have been compared to those reported by Kim et al. [11] who used the ebulliometric method at

$T = (313, 333, \text{ or } 353) \text{ K}$, and for $0.00 < x_1 < 0.46$. As shown in figure 4, they agree fairly.

No literature data for comparison were found for (DMAPA + water) and (DEAPA + water) systems.

For each binary system, the molar excess Gibbs functions G^E at different temperatures, calculated from our vapor pressure data, are plotted against the mole fraction x_1 of amine, figures 5–7.

The (MAPA + water) system exhibits negative deviations in G^E for all investigated temperatures and over the whole composition range (from $G^E = -1770 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ at $x_1 \approx 0.30$ and $T = 273.15 \text{ K}$ to $G^E = -678 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ at $x_1 \approx 0.30$ and $T = 363.15 \text{ K}$). The equimolar G^E of (MAPA + water) increases with increasing temperature from $-1420.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ at $T = 273.15 \text{ K}$ to $-532.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ at $T = 363.15 \text{ K}$.

The (DMAPA + water) binary mixtures system exhibits negative deviations in G^E for $T < 343.15 \text{ K}$ ($G^E = -1110 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ at $x_1 \approx 0.27$ and $T = 273.15 \text{ K}$ to $G^E = -460 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ at $x_1 \approx 0.27$ and $T = 333.15 \text{ K}$), and a sinusoidal shape for G^E for the higher temperatures ($(-336 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($T = 343.15 \text{ K}$, $x_1 \approx 0.20$) $< G_{\text{min}}^E < -95 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($T = 363.15 \text{ K}$, $x_1 \approx 0.13$)) and $(24 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

TABLE 8
Coefficients G_i and standard deviations σ for least-squares representations by Eq. (5).

T/K	G_1	$\sigma(G_1)$	G_2	$\sigma(G_2)$	G_3	$\sigma(G_3)$
<i>MAPA (1) + Water (2)</i>						
273.15	-2.50	0.044	2.60	0.082	-1.08	0.161
283.15	-2.30	0.038	2.23	0.072	-0.998	0.139
293.15	-2.09	0.033	1.92	0.064	-0.907	0.123
303.15	-1.88	0.030	1.67	0.058	-0.813	0.112
313.15	-1.67	0.027	1.46	0.054	-0.717	0.102
323.15	-1.47	0.025	1.28	0.049	-0.624	0.094
333.15	-1.27	0.022	1.13	0.045	-0.536	0.085
343.15	-1.07	0.020	1.00	0.040	-0.454	0.076
353.15	-0.886	0.017	0.888	0.034	-0.380	0.066
363.15	-0.705	0.015	0.787	0.029	-0.314	0.056
<i>DMAPA (1) + Water (2)</i>						
283.15	-1.42	0.051	1.62	0.114	-1.05	0.191
293.15	-1.17	0.044	1.43	0.100	-0.930	0.169
303.15	-0.930	0.038	1.24	0.088	-0.813	0.149
313.15	-0.715	0.033	1.07	0.077	-0.703	0.132
323.15	-0.519	0.029	0.912	0.068	-0.598	0.117
333.15	-0.341	0.025	0.761	0.059	-0.499	0.103
343.15	-0.177	0.022	0.620	0.051	-0.405	0.086
353.15	-0.026	0.018	0.487	0.043	-0.316	0.076
363.15	0.112	0.015	0.363	0.035	-0.231	0.063
<i>DEAPA (1) + Water (2)</i>						
273.15	-0.782	0.020	1.08	0.037	-0.487	0.069
283.15	-0.503	0.018	0.863	0.034	-0.355	0.064
293.15	-0.259	0.018	0.670	0.034	-0.240	0.064
303.15	-0.044	0.019	0.496	0.035	-0.139	0.067
313.15	0.146	0.020	0.340	0.037	-0.051	0.071
323.15	0.315	0.021	0.198	0.040	0.027	0.076
333.15	0.466	0.022	0.070	0.042	0.096	0.081
343.15	0.602	0.024	-0.047	0.045	0.157	0.086
353.15	0.724	0.025	-0.153	0.047	0.211	0.090
363.15	0.835	0.026	-0.251	0.048	0.259	0.094

The italic values are the standard deviation $\sigma(G_i)$ values.

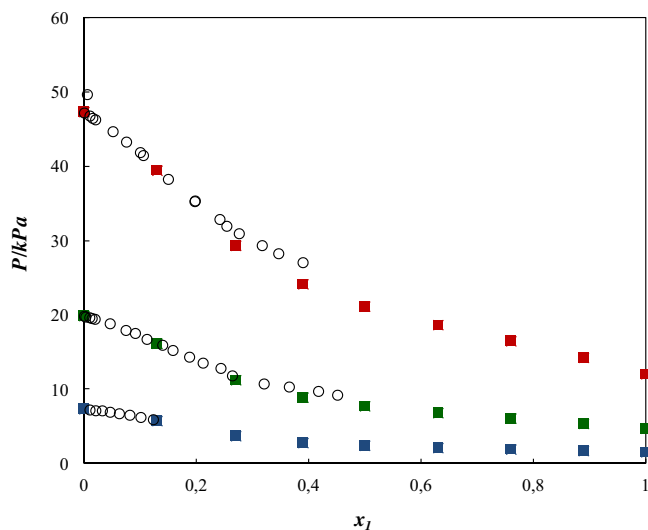


FIGURE 4. Vapor pressure against temperature of the system MAPA (1) + water (2) at different temperatures: This work (■) $T = 313.15$ K; (■), $T = 333.15$ K; (■), $T = 353.15$ K; (o), reference [11].

($T = 343.15$ K, $x_1 \approx 0.80$) $< G_{\max}^E < 140$ J · mol⁻¹ ($T = 363.15$ K, $x_1 \approx 0.70$). The equimolar G^E of (DMAPA + water) increases with increasing temperature from -845.1 J · mol⁻¹ at $T = 283.15$ K to 89.2 J · mol⁻¹ at $T = 363.15$ K.

The aqueous (DEAPA + water) binary solution G^E exhibits negative deviations ($G^E = -616$ J · mol⁻¹ at $x_1 \approx 0.30$ and $T = 273.15$ K to $G^E = -447$ J · mol⁻¹ at $x_1 \approx 0.30$ and $T = 283.15$ K), sinusoidal shape (-298 J · mol⁻¹ ($T = 293.15$ K, $x_1 \approx 0.27$) $< G_{\min}^E < -39$ J · mol⁻¹

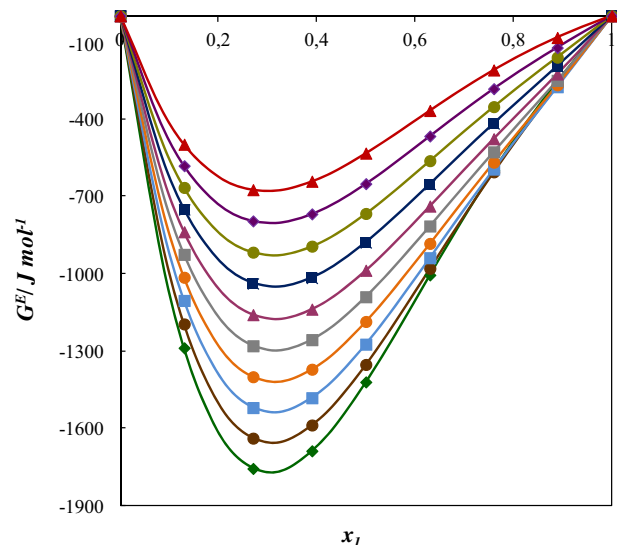


FIGURE 5. G^E against x_1 for MAPA (1) + water (2) system: (◆) $T = 273.15$ K; (●), $T = 283.15$ K; (■), $T = 293.15$ K; (▲), $T = 303.15$ K; (▼), $T = 313.15$ K; (◆), $T = 323.15$ K; (■), $T = 333.15$ K; (●), $T = 343.15$ K; (◆), $T = 353.15$ K; (▲), $T = 363.15$ K; —, calculated values using Eq. (5).

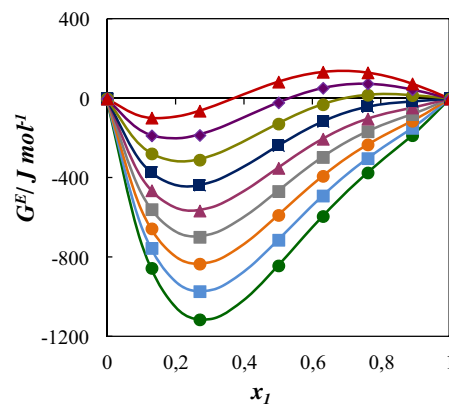


FIGURE 6. G^E against x_1 for DMAPA (1) + water (2) system: (●), $T = 283.15$ K; (■), $T = 293.15$ K; (▲), $T = 303.15$ K; (▼), $T = 313.15$ K; (◆), $T = 323.15$ K; (■), $T = 333.15$ K; (●), $T = 343.15$ K; (◆), $T = 353.15$ K; (▲), $T = 363.15$ K; —, calculated values using Eq. (5).

($T = 313.15$ K, $x_1 \approx 0.13$) and (30 J · mol⁻¹ ($T = 293.15$ K, $x_1 \approx 0.87$) $< G_{\max}^E < 150$ J · mol⁻¹ ($T = 313.15$ K, $x_1 \approx 0.70$)) and positive deviations ($G^E = 231$ J · mol⁻¹ at $x_1 \approx 0.63$ and $T = 323.15$ K to $G^E = 649$ J · mol⁻¹ at $x_1 \approx 0.40$, and $T = 363.15$ K). The equimolar G^E of (DEAPA + water) increases with increasing temperature from -439.6 J · mol⁻¹ at $T = 273.15$ K to 611.2 J · mol⁻¹ at $T = 363.15$ K.

A comparison of the G^E values for the three binary systems shows that the system MAPA-water presents a strong interaction between water and amine due to the primary and a secondary amine functions. The interactions are weaker for the systems DMAPA-water and DEAPA-water due to the presence of a tertiary amine. G^E of DEAPA-water have higher values than the other two systems. It is due to the hindrance of the nitrogen substituents which is not favorable for the establishment of hydrogen bonds between water and the amine.

Additionally, the NRTL [19] and UNIQUAC [20] equations were also applied to correlate the experimental VLE data and to estimate the liquid phase activity coefficients. NRTL expressions for activity coefficients are given by the following equations:

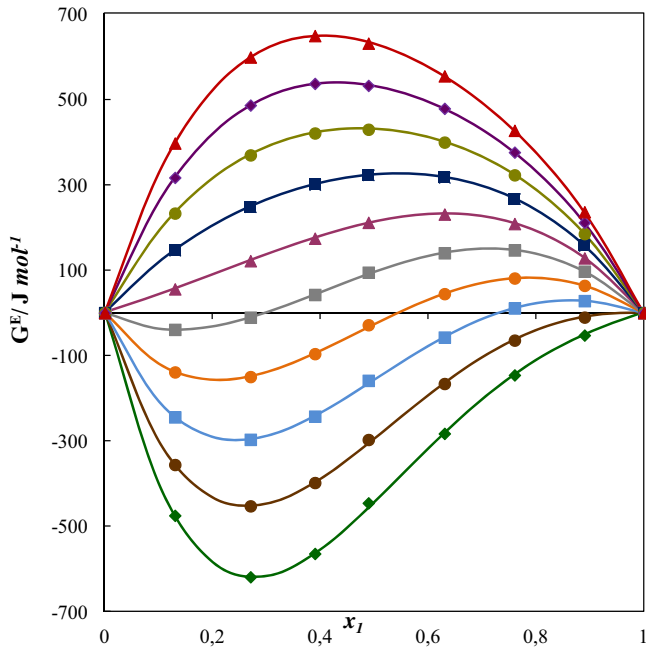


FIGURE 7. G^E against x_1 for DEAPA (1) + water (2) system: \blacklozenge , $T = 273.15$ K; \bullet , $T = 283.15$ K; \blacksquare , $T = 293.15$ K; \circ , $T = 303.15$ K; \blacksquare , $T = 313.15$ K; \blacktriangle , $T = 323.15$ K; \blacksquare , $T = 333.15$ K; \bullet , $T = 343.15$ K; \blacklozenge , $T = 353.15$ K; \blacktriangle , $T = 363.15$ K; —, calculated values using Eq. (5).

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^n G_{ki} x_k} - \frac{\sum_j^n x_j G_{ij}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \left(\frac{\sum_j^n x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \right) \quad (8)$$

where

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ij}^0}{RT} \quad (9)$$

$$g_{ij} - g_{ij}^0 = C_{ij}^T + C_{ij}^T (T - 273.15) \quad (10)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \alpha_{ij}^T (T - 273.15) \quad (11)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (12)$$

Activity coefficient using UNIQUAC is expressed as follows:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{comb} + \ln \gamma_{res} \quad (13)$$

where:

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j^n x_j l_j \quad (14)$$

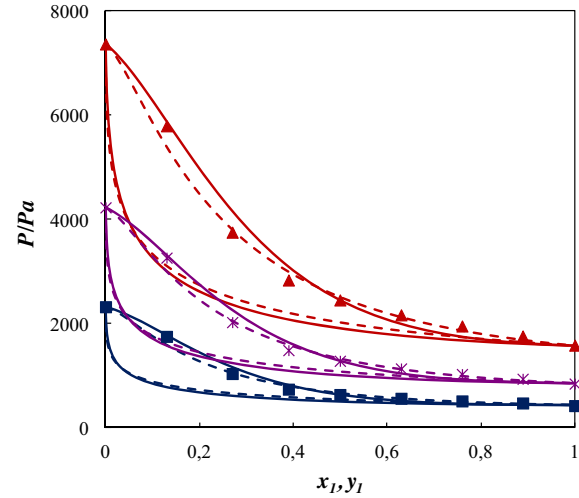


FIGURE 8. MAPA (1) + water (2) system. Comparison between experimental and calculated $P - x(y)$ using NRTL (---) and UNIQUAC (—) models (parameters in table 9) at different temperatures: \blacksquare , 293.15 K; $*$, 303.15 K; \blacktriangle , 313.15 K.

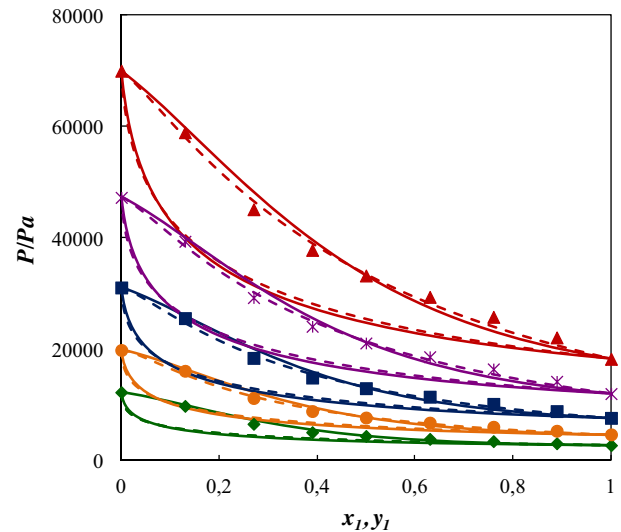


FIGURE 9. MAPA (1) + water (2) system. Comparison between experimental and calculated $P - x(y)$ using NRTL (---) and UNIQUAC (—) models (parameters in table 9) at different temperatures: \blacklozenge , 323.15 K; \bullet , 333.15 K; \blacksquare , 343.15 K; $*$, 353.15 K; \blacktriangle , 363.15 K.

TABLE 9
NRTL and UNIQUAC parameters estimated via the experimental VLE data generated in this work.

System	Model	a_{12} [$J \cdot mol^{-1}$]	a_{21} [$J \cdot mol^{-1}$]	b_{12} [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]	b_{21} [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]	α	rmsd [kPa]
MAPA + water	NRTL ^a	-7123.8	4588.4	21.45	0.070	0.3	0.7604
	UNIQUAC ^b	-4845.4	-2700.0	7.50	11.40		
DMAPA + water	NRTL ^a	-5798.3	4054.3	44.82	-20.45	0.3	0.8961
	UNIQUAC ^b	-4978.2	-2826.8	12.14	12.05		
DEAPA + water	NRTL ^a	-3577.0	2561.8	54.24	-13.38	0.3	0.8194
	UNIQUAC ^b	-1037.1	-3714.3	16.42	6.548		

$$rmsd = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(P_{exp} - P_{cal})^2}{n}}$$

$$^a a_{ij} = C_{ij}^0; b_{ij} = C_{ij}^T.$$

$$^b a_{ij} = (u_{ij} - u_{ii})^0; b_{ij} = (u_{ij} - u_{ii})^T.$$

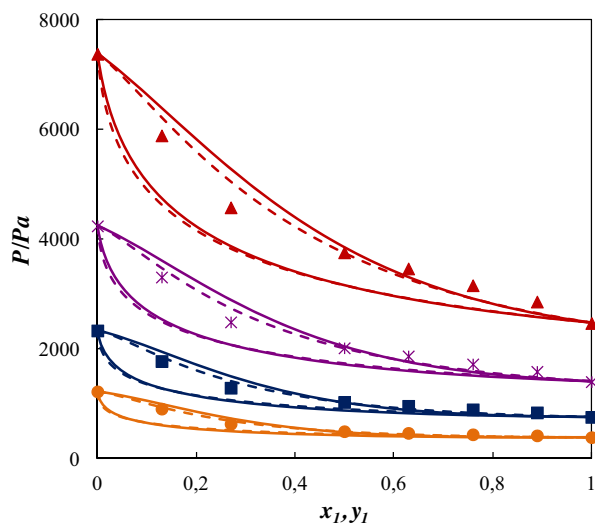


FIGURE 10. DMAPA (1) + water (2) system. Comparison between experimental and calculated $P - x(y)$ using NRTL (—) and UNIQUAC (---) models (parameters in table 9) at different temperatures: ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; *, 303.15 K; ▲, 313.15 K.

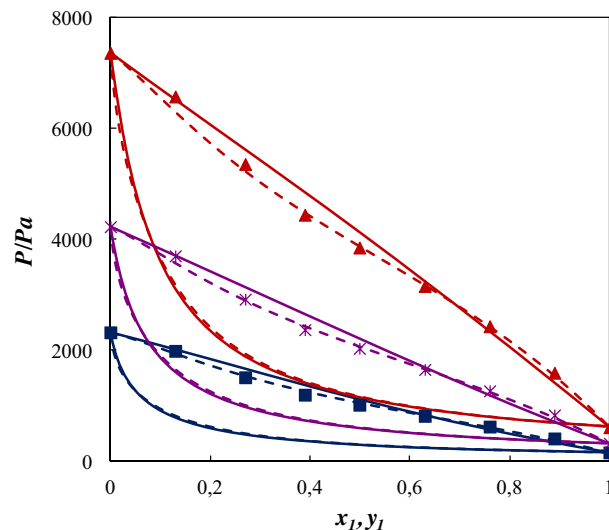


FIGURE 12. DEAPA (1) + water (2) system. Comparison between experimental and calculated $P - x(y)$ using NRTL (—) and UNIQUAC (---) models (parameters in table 9) at different temperatures: ■, 293.15 K; *, 303.15 K; ▲, 313.15 K.

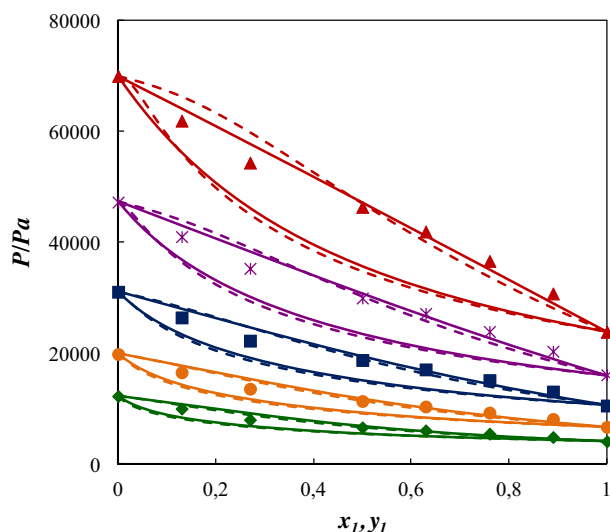


FIGURE 11. DMAPA (1) + water (2) system. Comparison between experimental and calculated $P - x(y)$ using NRTL (—) and UNIQUAC (---) models (parameters in table 9) at different temperatures: ◆, 323.15 K; ●, 333.15 K; ■, 343.15 K; *, 353.15 K; ▲, 363.15 K.

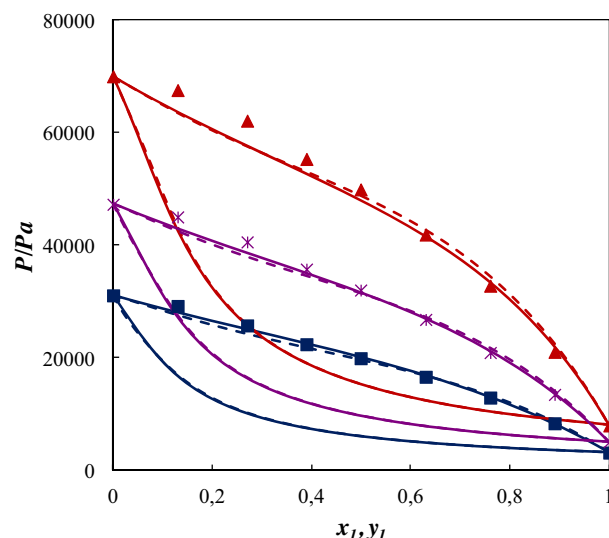


FIGURE 13. DEAPA (1) + water (2) system. Comparison between experimental and calculated $P - x(y)$ using NRTL (—) and UNIQUAC (---) models (parameters in table 9) at different temperatures: ■, 343.15 K; *, 353.15 K; ▲, 363.15 K.

$$\ln \gamma_i^{res} = q_i' - q_i' \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i' \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k' \tau_{kj}} \quad (15)$$

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (16)$$

where r_i and q_i are molecular volume and surface area, called van der Waals volume and area, which are estimated using the group contribution values of Bondi. The coordination number Z is equal to 10. The interaction parameters are calculated by the following equations:

$$\tau_{ij} = \exp \left(-\frac{U_{ij} - U_{jj}}{RT} \right) \quad (17)$$

$$\Delta u_{ij} = u_{ij} - u_{ii} = (u_{ij} - u_{ii})^0 + (u_{ij} - u_{ii})^T \cdot T \quad (18)$$

The nonrandom parameter (α) in the NRTL equation has been fixed 0.3 for all cases. The fitting parameters (a_{ij} and b_{ij}) are given in table 9. The vapor pressures versus the molar fractions of the liquid and the vapor phase obtained from the experimental work and from NRTL and UNIQUAC models at different temperatures for the three investigated binary system are plotted in figures 8–13. They show that the two models fit satisfactorily the experimental data of the three systems except at higher temperatures where a higher deviation is observed for DMAPA and DEAPA aqueous solutions.

4. Conclusion

In the present study, vapor pressures of pure components, 3-aminopropylmethylamine (MAPA), 3-aminopropyldimethylamine (DMAPA) and N,N-diethyl 1,3-propanediamine (DEAPA), and their aqueous solutions were measured using a static apparatus from T

{273 (or 283) to 363} K. No azeotropic behavior was observed. The aqueous solutions containing DMAPA and DEAPA have not been previously reported in the literature. The NRTL and UNIQUAC models were capable of correlating the data for the three mixtures.

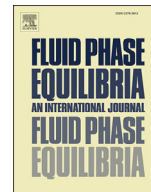
Acknowledgment

Z. B gratefully acknowledges a grant from the Algerian Ministry of High Education and Scientific Research (MESRS, Algeria). This work has been done in the framework of the international project PHC TASSILI (Ref. 09 MDU 761).

References

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC 2007.
- [2] A.B. Bindwal, P.D. Vaidya, E.Y. Kenig, *Chem. Eng. J.* 169 (2011) 144–150.
- [3] A. Hartono, E.F. da Silva, H. Grasdalen, H.F. Svendsen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 249–254.
- [4] S. Mam'mun, H.F. Svendsen, K.A. Hoff, O. Juliussen, *Energy Convers. Manage.* 48 (2007) 251–258.
- [5] Z. Bouzina, A. Negadi, F. Dergal, I. Mokbel, J. Jose, L. Negadi, *J. Mol. Liq.* 201 (2015) 83–89.
- [6] A. Belabbaci, I. Mokbel, A. Ait-Kaci, J. Jose, L. Negadi, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2013) 17–21.
- [7] L. Haar, J.S. Gallagher, G.S. Kell, NBS/NRC Steam Tables, Hemisphere Publishing Corp, New York, 1984.
- [8] J.S. Chickos, W.E. Acree Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31 (2002) 537–542.
- [9] J.S. Chickos, W.E. Acree Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 32 (2003) 519–878.
- [10] S.P. Verevkin, Y. Chernyak, *J. Chem. Thermodyn.* 47 (2012) 328–334.
- [11] I. Kim, F.H. Svendsen, E. Borresen, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 2521–2531.
- [12] T.F. Vasiléva, V.M. Petrov, *Termodin. Organ. Soedin.* 6 (1977) 74–76.
- [13] I. Wadso, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 2061–2064.
- [14] N.D. Lebedeva, N.M. Gutner, Y.A. Katin, N.M. Kozlova, N.N. Kiseleva, E.F. Machinya, S.L. Dobychin, *Zhur. Prikl. Khim. (Leningrad)* 57 (1984) 2297–2301.
- [15] T.S. Papina, S.M. Pimenova, V.Y. Zakharov, V.P. Kolesov, *Zh. Khim. Termodin. Termokhim.* 1 (1992) 207–211.
- [16] K. Khimeche, A. Dahmani, I. Mokbel, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 829–833.
- [17] K. Khimeche, A. Dahmani, J. Jose, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 777–781.
- [18] J.A. Barker, *Aust. J. Chem.* 6 (1953) 207–210.
- [19] H. Renon, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 14 (1968) 135–144.
- [20] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 21 (1975) 116–128.

JCT 15-111



Liquid–vapor equilibria of pure and aqueous solutions of diethylenetriamine or dipropylenetriamine



Zahida Bouzina ^a, Fatiha Dergal ^b, Ilham Mokbel ^{b, c, *}, Amina Negadi ^a, Joseph Saab ^d, Jacques Jose ^b, Latifa Negadi ^a

^a LATA2M, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, University of Tlemcen, Post Office Box 119, Tlemcen, 13000, Algeria

^b Laboratoire Multimatiériaux et Interfaces, UMR 5615, Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon1, 69622, Villeurbanne, France

^c Université de Saint Etienne, Jean Monnet, F-42023, Saint Etienne, France

^d Group ThEA Thermodynamic Phases Equilibrium and Advanced Analysis, Faculty of Sciences, Holy Spirit University of Kaslik, Jounieh, Lebanon

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 July 2015

Received in revised form

8 January 2016

Accepted 13 January 2016

Available online 15 January 2016

Keywords:

Vapor–liquid equilibria

Diethylenetriamine

Dipropylenetriamine

Enthalpy of vaporization

NRTL

UNIQUAC

Aqueous solutions of amine

ABSTRACT

Vapor pressures of pure and aqueous diethylenetriamine (DETA) and dipropylenetriamine (DPTA) were measured by means of a static apparatus at temperatures between (283 and 363) K. The data were correlated with the Antoine equation and fitted to Redlich–Kister equation using Barker's method. Additionally, the NRTL, UNIQUAC models were used to correlate total pressures.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

CO₂ capture using amine solutions, particularly aqueous monoethanolamine (MEA), is regarded as the most mature technology for post-combustion CO₂. The process is well-developed because it has been already used, since several decades, to remove CO₂ from natural gas. However it remains an expensive technology because of several reasons: high energy requirements in the regeneration step of MEA, degradation and corrosion properties of the amine, loss through emissions due to its volatility at the absorption and regeneration stage [1]. According to Rao and Rubin [2], the solvent makeup accounts to 10% of the total operating cost of the CO₂ capture technology when MEA is used. One solution to these requirements is to find a better solvent with high cyclic capacity, fast absorption rate, low enthalpy of absorption. Polyamines have more than one amine functionality and hence they can potentially have a

high absorption rate and low volatility. They could be good candidate for CO₂ scrubbing from flue gas. Accurate liquid–vapor equilibrium of any new chemical solvent for carbon dioxide absorption is necessary in the design, optimization of the process.

With this aim we determined the vapor pressures of two triamines: diethylenetriamine (DETA), dipropylenetriamine (DPTA), and their aqueous mixtures. Experimental results were fitted by the Antoine equations and compared with the available literature data. A survey of the literature shows that there are no vapor pressures available for pure DPTA and for the aqueous solutions. The later were correlated using the NRTL and UNIQUAC models.

2. Experimental section

2.1. Materials

Diethylenetriamine and dipropylenetriamine were purchased from Sigma–Aldrich. Table 1 reports the purities stated by the supplier and those obtained by Gas Chromatography. The water content in the amines (important in the case of pure amine study), was determined by Karl Fischer method and it was less than

* Corresponding author. Laboratoire Multimatiériaux et Interfaces, UMR 5615, Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon1, 69622, Villeurbanne, France.
E-mail address: mokbel@univ-lyon1.fr (I. Mokbel).

Table 1
Purities (mass fraction) and CAS# of chemicals.

Compound	CAS#	Structure	Supplier purity	GC purity
Diethylenetriamine (DETA)	111-40-0		0.99	>0.99
Dipropylenetriamine (DPTA)	56-18-8		0.98	>0.99

30 ppm. The aqueous mixtures were prepared using deionized water (18 MΩ cm).

2.2. VLE measurements

The vapor pressure measurements for the pure components and binary systems were carried out using a static apparatus [3,4]. The apparatus is equipped with a differential manometer from MKS, type 670, model 616 A. Temperature measurements were carried out using a copper-constantan thermocouple calibrated against a 25 Ω platinum resistance standard thermometer (± 0.001 K, IPTS 90) and a Leeds & Northrup bridge ($\pm 10^{-4}\Omega$). The uncertainty of the measurements are as follows: $U(P/\text{Pa}) = 0.1\text{Pa} + 0.03*P$ for $P < 600$ Pa; $U(P/\text{Pa}) = 0.01*P$ for P in the range (600–1300 Pa), $U(P/\text{Pa}) = 0.003*P$ for P over 1300 Pa and $U(T) = 0.02$ K. Mixtures were prepared by mass and thoroughly degassed by distillation. Once the VLE measurements were carried out, the liquid phase is recovered and the molar fraction of the components determined by gas chromatography. The estimated uncertainty of the molar fraction determination is $U(x_1) = 0.0005$.

3. Results and discussion

3.1. Pure compounds

Experimental results of DETA and DPTA are given in Table 2. Vapor pressures of water were taken from literature [5]. Experimental P/T were fitted to the Antoine equation and the coefficients reported in Table 3:

$$\log_{10}P/\text{Pa} = A - \frac{B}{(C + T/\text{K})} \quad (1)$$

The objective function Q was the sum of the squared relative deviations in pressure:

$$Q = \sum \left(\frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 \quad (2)$$

The enthalpy of vaporization $\Delta_{\text{vap}}H_m(T_m)$ of the two triamines at the mean temperature of the experiments, T_m , was deduced from the fits of the experimental vapor pressures. In a second step, we used Chickos and Acree correlation [6] to determine $\Delta_{\text{vap}}H_m$ at the temperature 298.15 K, Table 4.

Several authors studied diethylenetriamine [7–10]. The vapor pressures data obtained in the present study are in agreement with values reported by Steele et al. [10] who used ebulliometric method. The mean relative deviation vary from 1.9% at $T = 370.5$ K–5.98% at $T = 445.531$ K. In addition, the enthalpy of vaporization deduced from the present study at 298.15 K is in a very good agreement with Steele et al. [10] value determined using a calorimeter (relative deviation of 1.5%). To the best of our knowledge, there are no values reported in the literature for the vapor pressures and enthalpy of vaporization of DPTA.

Table 2
Experimental vapor pressures of pure DETA and DPTA.

T/K	P_{exp}/Pa
DETA	
283.07	4.340
293.11	10.98
303.16	26.48
313.21	58.38
323.24	122.2
333.30	241.9
343.33	453.5
352.13	767.1
353.40	820.6
362.40	1357
372.39	2283
382.44	3676
392.48	5720
402.41	8703
412.38	12,788
422.28	18,433
432.28	26,483
442.17	36,029
DPTA	
293.09	2.725
303.14	6.161
313.11	13.55
323.16	28.13
333.18	57.33
343.23	111.1
353.29	210.6
363.37	382.0
372.35	621.6
382.45	1051
382.45	1050
382.45	1037
382.48	1052
392.53	1767
402.46	2839
412.49	4254
412.49	4276
422.32	6445
432.25	9444
432.25	9513
432.25	9498
432.25	9558
442.05	13,599

$U(P/\text{Pa}) = 0.1\text{Pa} + 0.03*P$ for $P < 600$ Pa;
 $U(P/\text{Pa}) = 0.01*P$ for P in the range (600–1300 Pa).
 $U(P/\text{Pa}) = 0.003*P$ for P over 1300 Pa and
 $U(T) = 0.02$ K.

Table 3
Coefficients A, B, and C and overall mean relative deviation in pressure of the Antoine equation (Eq. (1)).

Compound	Temperature/K	A	B	C	100($\delta P/P$)
DETA	283.07 to 442.17	9.820	1952	-70.66	0.90
DPTA	293.09 to 442.05	11.015	2911	-18.39	1.28

$100\delta P/P = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 100 \left(\frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right)$, where N is the total number of experimental values.

Table 4
Estimated enthalpies of vaporization of DETA and DPTA at 298.15 K ($\Delta_{\text{vap}}H_m(298.15)$) from vapor pressures data.

Compound	Temperature range/K	Tm/K	$\Delta_{\text{vap}}H_m(T_m)$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta_{\text{vap}}H_m(298.15)$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta\Delta_{\text{vap}}H$ kJ.mol ⁻¹	Ref.
DETA	283.07–442.17	362.80	58.98	64.38	–	This work
	–	–	–	63.44 ± 0.65	0.94	[10]
DPTA	293.09–442.05	379.70	62.00	70.16	–	This work

$$\Delta\Delta_{\text{vap}}H = \Delta_{\text{vap}}H_m^{\text{lit}}(298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{vap}}H_m^{\text{cal}}(298.15 \text{ K}).$$

Table 5

Vapor pressures, P, molar fraction of the liquid, x_i , and calculated vapor phase fraction, y_i , of the binary system DETA (1) + Water (2).

x_i	y_i	P/kPa
T = 283.15 K		
0.0000	0.0000	1.219
0.1300	0.0000	0.788
0.2699	0.0008	0.305
0.3893	0.0075	0.154
0.4993	0.0223	0.098
0.6292	0.0406	0.070
0.8888	0.1376	0.027
1.0000	1.0000	0.004
T = 293.15 K		
0.0000	0.0000	2.329
0.1300	0.0000	1.541
0.2699	0.0011	0.641
0.3893	0.0088	0.342
0.4993	0.0249	0.221
0.6292	0.0460	0.155
0.8888	0.1653	0.059
1.0000	1.0000	0.011
T = 303.15 K		
0.0000	0.0000	4.235
0.1300	0.0000	2.861
0.2699	0.0015	1.272
0.3893	0.0102	0.710
0.4993	0.0275	0.468
0.6292	0.0514	0.325
0.8888	0.1916	0.121
1.0000	1.0000	0.027
T = 313.15 K		
0.0000	0.0000	7.370
0.1300	0.0001	5.076
0.2699	0.0019	2.401
0.3893	0.0116	1.393
0.4993	0.0301	0.935
0.6292	0.0566	0.647
0.8888	0.2158	0.238
1.0000	1.0000	0.059
T = 323.15 K		
0.0000	0.0000	12.33
0.1300	0.0001	8.644
0.2699	0.0024	4.333
0.3893	0.0131	2.597
0.4993	0.0327	1.774
0.6292	0.0616	1.227
0.8888	0.2372	0.452
1.0000	1.0000	0.123
T = 333.15 K		
0.0000	0.0000	19.91
0.1300	0.0001	14.19
0.2699	0.0030	7.509
0.3893	0.0147	4.628
0.4993	0.0354	3.212
0.6292	0.0665	2.233
0.8888	0.2556	0.828
1.0000	1.0000	0.242
T = 343.15 K		
0.0000	0.0000	31.13
0.1300	0.0002	22.54
0.2699	0.0037	12.55
0.3893	0.0164	7.920
0.4993	0.0381	5.583
0.6292	0.0713	3.909

Table 5 (continued)

x_i	y_i	P/kPa
0.8888	0.2709	1.467
1.0000	1.0000	0.453
T = 353.15 K		
0.0000	0.0000	47.31
0.1300	0.0003	34.76
0.2699	0.0045	20.30
0.3893	0.0182	13.07
0.4993	0.0409	9.350
0.6292	0.0760	6.610
0.8888	0.2830	2.523
1.0000	1.0000	0.812
T = 363.15 K		
0.0000	0.0000	70.05
0.1300	0.0004	52.16
0.2699	0.0053	31.87
0.3893	0.0201	20.87
0.4993	0.0437	15.14
0.6292	0.0806	10.83
0.8888	0.2922	4.221
1.0000	1.0000	1.399

$U(P/\text{Pa}) = 0.1\text{Pa} + 0.03^*P$ for $P < 600$ Pa; $U(P/\text{Pa}) = 0.01^*P$ for P in the range (600–1300 Pa); $U(P/\text{Pa}) = 0.003^*P$ for P over 1300 Pa; $U(T) = 0.02$ K, $U(x_i) = 0.0005$ and $U(y_i) = 0.001$.

3.2. Binary systems

Vapor pressures of the three binary mixtures were measured at temperatures ranging from 283.15 K to 363.15 K, Tables 5 and 6. Molar excess Gibbs functions G^E were estimated from the Redlich–Kister equation using the Barker's method [11]:

$$G^E = x_1(1 - x_1) \sum_{j=1}^m RTG_j(2x_1 - 1)^{j-1} \quad (3)$$

where x_1 is the molar fraction of the triamine. The coefficients G_j were determined by regression through minimization of the sum of residuals between experimental and calculated pressures.

Composition of the vapor phase, y_i , is rigorously calculated using the following equation:

$$y_i P \phi_i \exp \int_P^{P_i^s} \frac{V_i^L}{RT} dP = \phi_i^s \gamma_i x_i P_i^s \quad (4)$$

Where y_i and x_i are respectively the molar fraction in the vapor and in the liquid phase of component i , P is the total pressure, P_i^s is the saturated vapor pressure of pure component i (determined in this work), ϕ_i is the fugacity coefficient of component i in the vapor phase and ϕ_i^s is the fugacity coefficient of the pure component i at

saturation. The exponential term $\exp \int_P^{P_i^s} \frac{V_i^L}{RT} dP$ is the Poynting factor. At low pressures (below 2 bars, which is our case), vapor phases

Table 6

Vapor pressures, P , molar fraction of the liquid, x_i , and calculated vapor phase fraction, y_i , of the binary system DPTA (1) + Water (2).

x_i	y_i	P/kPa
T = 283.15 K		
0.0000	0.0000	1.219
0.1299	0.0000	0.731
0.2695	0.0003	0.317
0.3900	0.0016	0.181
0.4998	0.0038	0.123
0.6287	0.0076	0.085
0.7565	0.0154	0.052
0.8891	0.0390	0.024
1.0000	1.0000	0.001
T = 293.15 K		
0.0000	0.0000	2.329
0.1299	0.0000	1.451
0.2695	0.0004	0.670
0.3900	0.0019	0.398
0.4998	0.0043	0.273
0.6287	0.0085	0.190
0.7565	0.0172	0.116
0.8891	0.0445	0.053
1.0000	1.0000	0.003
T = 303.15 K		
0.0000	0.0000	4.235
0.1299	0.0000	2.729
0.2695	0.0005	1.334
0.3900	0.0022	0.818
0.4998	0.0049	0.568
0.6287	0.0096	0.396
0.7565	0.0192	0.243
0.8891	0.0503	0.111
1.0000	1.0000	0.006
T = 313.15 K		
0.0000	0.0000	7.370
0.1299	0.0000	4.892
0.2695	0.0006	2.523
0.3900	0.0026	1.591
0.4998	0.0056	1.119
0.6287	0.0107	0.785
0.7565	0.0213	0.485
0.8891	0.0562	0.219
1.0000	1.0000	0.014
T = 323.15 K		
0.0000	0.0000	12.33
0.1299	0.0000	8.405
0.2695	0.0008	4.452
0.3900	0.0030	2.946
0.4998	0.0063	2.097
0.6287	0.0120	1.482
0.7565	0.0236	0.920
0.8891	0.0623	0.416
1.0000	1.0000	0.029
T = 333.15 K		
0.0000	0.0000	19.91
0.1299	0.0001	13.90
0.2695	0.0009	7.876
0.3900	0.0035	5.217
0.4998	0.0071	3.761
0.6287	0.0134	2.681
0.7565	0.0261	1.672
0.8891	0.0686	0.760
1.0000	1.0000	0.058
T = 343.15 K		
0.0000	0.0000	31.13
0.1299	0.0001	22.22
0.2695	0.0012	13.12
0.3900	0.0040	8.880
0.4998	0.0080	6.485
0.6287	0.0148	4.666
0.7565	0.0287	2.924
0.8891	0.0750	1.338
1.0000	1.0000	0.113
T = 353.15 K		
0.0000	0.0000	47.31

Table 6 (continued)

x_i	y_i	P/kPa
0.1299	0.0001	34.44
0.2695	0.0015	21.14
0.3900	0.0046	14.58
0.4998	0.0089	10.79
0.6287	0.0164	7.843
0.7565	0.0315	4.936
0.8891	0.0814	2.281
1.0000	1.0000	0.209
T = 363.15 K		
0.0000	0.0000	70.05
0.1299	0.0002	51.92
0.2695	0.0018	33.04
0.3900	0.0053	23.19
0.4998	0.0100	17.38
0.6287	0.0182	12.77
0.7565	0.0344	8.071
0.8891	0.0880	3.775
1.0000	1.0000	0.373

$U(P/Pa) = 0.1Pa + 0.03^*P$ for $P < 600$ Pa; $U(P/Pa) = 0.01^*P$ for P in the range (600–1300 Pa); $U(P/Pa) = 0.003^*P$ for P over 1300 Pa; $U(T) = 0.02$ K, $U(x_i) = 0.0005$ and $U(y_i) = 0.001$.

usually approximate ideal gases, for which $\phi_i = \phi_i^S = 1$ and the Poynting factor may be neglected. Therefore, VLE data reduces to Eq. (5):

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^S}{P} \quad (5)$$

The uncertainty of the molar fraction of the gas phase, y_i , was estimated to be $U(y_i) = 0.001$.

The G_j coefficients and standard deviations $\sigma(G_j)$ for DETA and DPTA are reported in Table 7. The two aqueous solutions do not show azeotropic behavior. No comparison with literature data was possible for the investigated temperature-pressure-composition (T-P-x) range. Both systems (DETA + water) and (DPTA + water) exhibit negative deviations in G^E over the whole composition range.

On another hand, the excess enthalpies derived from the vapor pressures measurements of the DETA or DPTA aqueous solutions were compared to those measured by Zhang et al. [12] at 303.15 K using a C80 calorimeter. As shown in Fig. 1, the H^E calculated values of DETA are in a good agreement with Zhang et al. for compositions rich in water, $\sigma(H^E) \approx 3\%$, but a larger relative deviation is observed when the molar fraction of water is below $x = 0.5$, $\sigma(H^E) > 20\%$. The same behavior is observed for aqueous DPTA: the relative deviations vary from 3%, for compositions rich in water, to 14% when the solutions are rich in amine, Fig. 2. Knowing that the calculation of a derived quantity (H^E) amplifies the experimental errors, we believe that the agreement between the values measured by calorimetry (Zhang et al. [12]) and those calculated through the vapor pressures (present study) remains very satisfying.

NRTL [13] and UNIQUAC [14] equations were used to correlate the experimental VLE data of the binary systems. The activity coefficients in the NRTL model are expressed as follows:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^n G_{ki} x_k} + \sum_j^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_j^n x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \right) \quad (6)$$

Where

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ij}}{RT} \quad (7)$$

Table 7
Coefficients G_j and standard deviations σ for least-squares representations by Eq. (5).

T/K	G_1	$\sigma(G_1)$	G_2	$\sigma(G_2)$	G_3	$\sigma(G_3)$	G_4	$\sigma(G_4)$
DETA(1) + water (2)								
283.15	-3.719	0.037	3.739	0.054	-2.235	0.124		
293.15	-3.452	0.035	3.358	0.051	-2.015	0.116		
303.15	-3.199	0.033	3.020	0.048	-1.817	0.108		
313.15	-2.958	0.031	2.721	0.044	-1.637	0.099		
323.15	-2.727	0.027	2.454	0.039	-1.472	0.087		
333.15	-2.505	0.023	2.217	0.032	-1.319	0.072		
343.15	-2.290	0.017	2.006	0.025	-1.176	0.054		
353.15	-2.083	0.011	1.819	0.016	-1.041	0.036		
363.15	-1.882	0.007	1.653	0.011	-0.915	0.023		
DPTA(1) + water (2)								
283.15	-3.371	0.011	3.002	0.020	-2.354	0.035	1.310	0.070
293.15	-3.085	0.010	2.700	0.019	-2.119	0.033	1.139	0.067
303.15	-2.817	0.010	2.431	0.019	-1.909	0.032	0.994	0.064
313.15	-2.565	0.010	2.188	0.018	-1.721	0.031	0.870	0.062
323.15	-2.327	0.009	1.970	0.017	-1.552	0.030	0.765	0.060
333.15	-2.102	0.009	1.771	0.017	-1.398	0.030	0.674	0.060
343.15	-1.890	0.010	1.591	0.018	-1.259	0.031	0.597	0.062
353.15	-1.688	0.011	1.426	0.020	-1.131	0.034	0.531	0.068
363.15	-1.497	0.012	1.275	0.023	-1.014	0.039	0.475	0.078

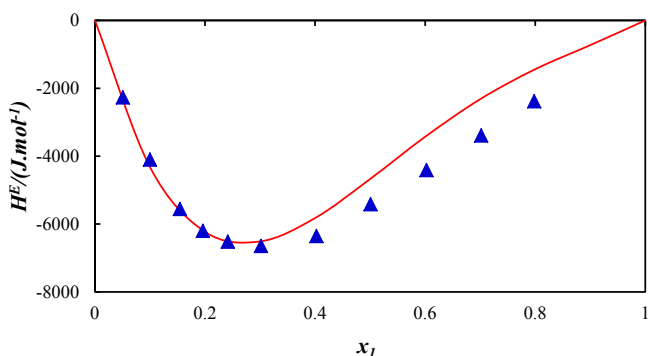


Fig. 1. H^E against x_1 for DETA (1) + water (2) system at $T = 303.15$ K: \blacktriangle , Ref. [12]; $-$, this work (calculated values from vapor pressure measurements).

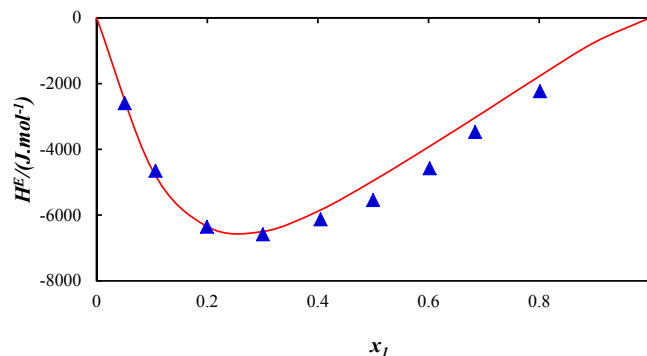


Fig. 2. H^E against x_1 for DPTA (1) + water (2) system at $T = 303.15$ K: \blacktriangle , Ref. [12]; $-$, this work (calculated values from vapor pressure measurements).

$$g_{ij} - g_{ij}^0 = C_{ij}^T + C_{ij}^T(T - 273.15) \quad (8)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \alpha_{ij}^T(T - 273.15) \quad (9)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (10)$$

In the UNIQUAC model, the activity coefficients are calculated as follows:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i,comb} + \ln \gamma_{i,res} \quad (11)$$

Where:

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j^n x_j l_j \quad (12)$$

$$\ln \gamma_i^{res} = q_i' - q_i' \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i' \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k' \tau_{kj}} \quad (13)$$

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (14)$$

Where r_i and q_i are molecular volume and surface area, called van der Waals volume and area, which are estimated using the group contribution values of Bondi [15], Table 8. The coordination number Z is equal to 10. The interaction parameters are as follows:

$$\tau_{ij} = \exp \left(-\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT} \right) \quad (15)$$

Table 8
Structural parameters r and q for UNIQUAC model.

Compounds	DETA	DPTA	Water
r_i	5.32	7.22	0.92
q_i	5.17	6.59	1.4

Table 9
NRTL and UNIQUAC parameters estimated via the experimental VLE data generated in this work.

System	Model	a_{12} [J.mol ⁻¹]	a_{21} [J.mol ⁻¹]	b_{12} [J.mol ⁻¹ K ⁻¹]	b_{21} [J.mol ⁻¹ K ⁻¹]	α	$\Delta P/P$ [%]
DETA + water	NRTL ^a	-9370.1	5400.1	14.50	4.470	0.3	6.0
	UNIQUAC ^b	-5714.6	-3368.7	5.348	11.88		7.5
DPTA + water	NRTL ^a	-7489.6	-932.25	35.22	-12792.9	0.3	14
	UNIQUAC ^b	-5535.0	-3341.0	7.354	14.96		5.8

$$\text{mrd} = \frac{\Delta P}{P} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}}{P_{\text{exp}}}$$

$${}^a a_{ij} = C_{ij}^0, {}^b b_{ij} = C_{ij}^T$$

$${}^b a_{ij} = (u_{ij} - u_{jj})^0; {}^b b_{ij} = (u_{ij} - u_{jj})^T.$$

$$\Delta u_{ij} = u_{ij} - u_{jj} = (u_{ij} - u_{jj})^0 + (u_{ij} - u_{jj})^T \cdot T = a_{ij} + b_{ij} \times T \quad (16)$$

The nonrandom parameter (alpha) in the NRTL equation was fixed 0.3 for all cases. Parameters were obtained by optimizing the following objective function:

$$OF(P) = \min \sum_{i=1}^N \left(\frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 \quad (17)$$

The fitted parameters (a_{ij} and b_{ij}) and the relative mean standard deviation are given in Table 9.

4. Conclusion

We reported experimental vapor–liquid equilibrium data for two binary mixtures of (DETA + water) and (DPTA + water) using a static device. No literature data in the open literature were found to be compared with the vapor pressures of DPTA or the two binary mixtures. However the calorimetric measurements from the literature are in good agreement with the derived quantity (enthalpy of vaporization and excess enthalpy) using our vapor pressure data.

The experimental data of the two mixtures were correlated with UNIQUAC and NRTL models. The UNIQUAC model fits quite well the experimental data (mean relative deviation of the aqueous solutions range between 7.5 and 6%) where the NRTL model shows slight deviations (rmd 6–14%).

Acknowledgments

Z. Bouzina gratefully acknowledges grant from the Algerian Ministry of High Education and Scientific Research (MESRS, Algeria).

This work has been done in the framework of the international project PHC TASSILI (Ref. [15] MDU 938).

References

- [1] B. Dutcher, M. Fan, A.G. Russell, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 2137–2148.
- [2] A.B. Rao, E.S. Rubin, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 4467–4475.
- [3] A. Belabbaci, I. Mokbel, J. Jose, L. Negadi, J. Chem. Thermodyn. 43 (2011) 17–21.
- [4] Z. Bouzina, A. Negadi, I. Mokbel, J. Jose, L. Negadi, J. Chem. Thermodyn. 84 (2015) 81–86 (2013) 44–51.
- [5] L. Haar, J.S. Gallagher, G.S. Kell, NBS/NRC Steam Tables, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1984.
- [6] J.S. Chickos, W.E. Acree Jr., J. Phys. Chem. Ref. 32 (2003) 519–878.
- [7] T.E. Daubert, G. Hutchison, AIChE Symposium Series 279, AIChE, New York, 1990, pp. 93–114.
- [8] M. Sivokova, A. Matejicek, F. Juracka, Chem. Prumysl 17 (1967) 213–214.
- [9] A.L. Wilson, Ind. Eng. Chem. 27 (1935) 867–871.
- [10] W.V. Steele, R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, A. Nguyen, N.K. Smith, J. Chem. Eng. Data 42 (1997) 1037–1052.
- [11] J.A. Barker, Aust. J. Chem. 6 (1953) 207–210.
- [12] R. Zhang, et al. à donner les autres auteurs, J. Chem. Thermodyn. 89 (2015) 16–21.
- [13] H. Renon, J.M. Prausnitz, AIChE J. 14 (1968) 135–144.
- [14] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, AIChE J. 21 (1975) 116–128.
- [15] A. Bondi, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases, Wiley and Sons, 1968.

Résumé

Le travail présenté constitue une contribution à un programme de recherche sur les équilibres liquide-vapeur relatifs aux mélanges binaires contenant les amines. Pour la détermination expérimentale des ELV des corps purs et des onze binaires, nous avons utilisé un appareil statique à différentes températures. Les pressions de vapeur expérimentales des corps purs et des mélanges ont été ajustées par la méthode des moindres carrés itérative à l'aide de l'équation d'Antoine. La méthode de Barker a été utilisée pour déterminer les propriétés d'excès et les coefficients d'activité des constituants. Les données expérimentales obtenues ont été corrélées en utilisant le modèle NRTL, UNIQUAC et UNIFAC (Do).

Mots clés: Equilibres liquide-vapeur, amines, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, Propriétés d'excès.

Abstract

This work is a contribution to research program on the vapor-liquid equilibria of a to binary mixtures containing amines. For the experimental determination of ELV of pure substances and eleven binary, we used a static device at different temperatures. The experimental vapor pressures of pure substances and mixtures have been adjusted by the iterative least squares method using the Antoine equation. The Barker method was used to determine the properties and the excess of the activity coefficients of the constituents. The experimental data were correlated using the NRTL model, UNIQUAC and UNIFAC (Do).

Keywords: liquid vapor equilibria, amines, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, excess Properties.

ملخص

هذا العمل هو مساهمة في برنامج بحوث حول التوازنات بخار-سائل المتعلقة بالمخالط الثنائية التي تحتوي على الأمينات. للتحديد التجريبي للمواد النقية، ELV وأحد عشر ثنائي، استخدمنا جهاز ثابت عند درجات حرارة مختلفة. تم تعديل ضغط بخار المواد النقية والمخالط باستخدام طريقة المربعات الصغرى متكررة باستخدام معادلة أنطوان تم استخدام أسلوب باركر لتحديد التجاوزات وخصائص معامل فاعلية المكونات. ارتبطت البيانات التجريبية التي تم الحصول عليها باستخدام نموذج NRTL، UNIQUAC و UNIFAC (دو).

الكلمات المفتاحية: التوازنات بخار-سائل، الأمينات، NRTL، UNIQUAC، UNIFAC والممتلكات الزائدة.