



Mesures et modélisation des solubilités mutuelles dans les systèmes aqueux hydrocarbures-alcanolamines

Salim Mokraoui

► To cite this version:

Salim Mokraoui. Mesures et modélisation des solubilités mutuelles dans les systèmes aqueux hydrocarbures-alcanolamines. Chemical Sciences. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. English. NNT : . pastel-00002487

HAL Id: pastel-00002487

<https://pastel.hal.science/pastel-00002487>

Submitted on 5 Jun 2007

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

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



MINES PARIS

Collège doctoral

N°attribué par la bibliothèque

|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité "Génie des Procédés"

présentée et soutenue publiquement par
Salim MOKRAOUI

le 21 Décembre 2006

Mesures et Modélisation des Solubilités Mutuelles dans les Systèmes Aqueux Hydrocarbures - Alcanolamines
--

Directeur de thèse : Dominique RICHON

Jury :

M. Jacques JOSE.....	Président
M. Jean-Luc DARIDON	Rapporteur
M. Roland SOLIMANDO.....	Rapporteur
M. Christophe COQUELET.....	Examineur
M. Pascal MOUGIN.....	Examineur
M. Damien ROQUET.....	Examineur
M. Dominique RICHON.....	Examineur

à mes très chers Parents

à mes grand-mères

à ma famille

à mes amis.

Les Remerciements

Sans se vanter d'avoir remercié notre Dieu unique qui a permis aux piètres personnes que nous sommes d'accomplir ce modeste travail, je le remercie par l'expression de mes sentiments les plus profonds et les plus intenses.

Que tous les membre du jury puissent trouver ici l'expression de ma gratitude et ma reconnaissance, à commencer par Messieurs Jean-Luc Daridon et Roland Solimando, pour avoir accepté d'évaluer ce travail, et Messieurs Jacques Jose, Pascal Mougin et Damien Roquet d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie très vivement le professeur Dominique Richon qui m'a accueilli au sein du laboratoire TEP, pour ces encouragements et pour son amour du travail bien fait.

C'est avec un plaisir particulier que je remercie Christophe Coquelet qui a suivi de près mon travail et avec qui j'ai pu partager mes réflexions sur le sujet. Je le remercie aussi pour son aide et sa disponibilité.

Je tiens à remercier Alain Valtz pour ses conseils, sa disponibilité et sa gentillesse, ainsi que Pascal Théveneau pour ses conseils techniques, sans oublier également David Marques et Hervé Legendre pour leurs aides techniques.

Je garderai un très bon souvenir des différents membres du laboratoire : Jeannine, Albert, Dominique, Wael, Jean-Marc, Déborah, Xavier, Moussa, Amir et ceux qui nous ont quitté Armelle, Fabien, Cathy, Antonin, Carmen ainsi que tous ceux qui étaient de passage dans notre laboratoire.

Je remercie très chaleureusement toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE.....	- 1 -
Nomenclature	- 5 -
Introduction.....	- 9 -
 CHAPITRE I : ETAT DE L'ART ET REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	 - 11 -
I-1 Introduction.....	- 11 -
I-2 Traitement des hydrocarbures par absorption chimique.....	- 13 -
I-2.1 Place du procédé d'absorption dans l'industrie du pétrole	- 13 -
I-2.2 Principe du procédé d'absorption par les alcanolamines	- 15 -
I-2.3 Les données de conception	- 17 -
I-2.4 Traitements des hydrocarbures liquides (GPL)	- 17 -
I-2.5 Les problèmes engendrés par l'utilisation des alcanolamines dans les procédés d'absorption.....	- 18 -
I-3 Caractéristiques et propriétés des hydrocarbures	- 19 -
I-4 Caractéristiques et propriétés des alcanolamines.....	- 22 -
I-5 Réaction avec les gaz acides.....	- 24 -
I-6 Solubilité mutuelle des hydrocarbures et de l'eau.....	- 25 -
I-6.1 Equilibres des systèmes eau – hydrocarbures.....	- 25 -
I-6.2 Solubilité des hydrocarbures dans l'eau	- 28 -
I-6.3 Solubilité de l'eau dans les hydrocarbures.....	- 32 -
I-7 Solubilités mutuelles des hydrocarbures et des solutions aqueuses d'amines.....	- 33 -
I-7.1 Equilibre des systèmes hydrocarbures/solutions aqueuses d'amines.....	- 33 -
I-7.2 Solubilité des hydrocarbures dans les solutions aqueuses d'amines.....	- 34 -
I-7.2.1 Effet du type d'amine.....	- 36 -
I-7.2.2 Effet du nombre d'atomes de carbone sur la solubilité	- 36 -
I-7.2.3 Effet de la température	- 37 -
I-7.2.4 Effet de la concentration de l'amine dans l'eau	- 37 -
I-7.3 Solubilité de l'eau et des amines dans les hydrocarbures.	- 39 -

**CHAPITRE II : MODELES THERMODYNAMIQUES POUR LE CALCUL DES
EQUILIBRES ENTRE PHASES..... - 41 -**

II-1 Introduction - 41 -

II-2 Critère d'équilibre..... - 41 -

II-3 Les équations d'état cubiques..... - 42 -

II-3.1 Equations de van der Waals, de Redlich Kwong et Soave et de Peng et Robinson..... - 42 -

II-3.2 Autres développements d'équations d'état cubiques..... - 45 -

II-3.3 Dépendance en température des paramètres attractifs..... - 47 -

II-3.4 Extension aux mélanges - 49 -

II-4 Calcul des fugacités - 50 -

II-4.1 Corps pur - 51 -

II-4.2 Mélanges - 52 -

II-5 Les modèles de coefficients d'activité..... - 53 -

II-5.1 Modèles de Van Laar et de Margules - 53 -

II-5.2 Modèle de Wilson - 54 -

II-5.3 Le modèle NRTL - 55 -

II-5.4 Le modèle UNIQUAC..... - 55 -

II-6 Les différentes approches pour le calcul des équilibres entre phases - 56 -

II-6.1 L'approche symétrique - 56 -

II-6.2 L'approche dissymétrique - 56 -

CHAPITRE III : METHODES DE CALCUL DES EQUILIBRES ENTRE PHASES .. 59

III-1 Mise en équation..... 60

III-2 Calcul des équilibres liquide – vapeur..... 61

III-2.1 Calcul du point de bulle 61

III-2.2 Calcul du point de rosée..... 64

III-2.3 Calcul du flash « liquide –vapeur »..... 64

III-3 Méthode du flash multiphasique pour les équilibres L-L-V..... 67

**CHAPITRE IV : GENERALITES SUR LES METHODES EXPERIMENTALES POUR
LA MESURE DES EQUILIBRES ENTRE PHASES - 71 -**

IV-1 Introduction - 71 -

Sommaire

IV-2 La méthode synthétique	- 71 -
IV-2.1 Mesure de pression totale	- 72 -
IV-2.2 Mesure directe des points de bulles ou de rosée	- 72 -
IV-3 La méthode analytique	- 73 -
IV-3.1 Méthodes dynamiques	- 73 -
IV-3.2 Méthodes statiques.....	- 75 -
IV-4 Technique d'analyse par chromatographie en phase gazeuse	- 76 -
IV-4.1 Principe de la CPG.....	- 76 -
IV-4.2 Le Four	- 77 -
IV-4.3 L'alimentation en gaz vecteur.....	- 77 -
IV-4.4 Le système d'injection	- 77 -
IV-4.5 Les détecteurs	- 78 -
IV-4.5.1 Le Catharomètre (TCD).....	- 78 -
IV-4.5.2 Le détecteur à ionisation de flamme	- 79 -
IV-4.6 La colonne de séparation	- 79 -
IV-5 Conclusion	- 80 -
 CHAPITRE V : ETUDE EXPERIMENTALE DES SYSTEMES EAU – AMINES – HYDROCARBURES.	 - 81 -
V-1 Systèmes étudiés et domaines de températures et de pressions	- 81 -
V-2 Présentation de l'appareillages pour la mesure des équilibres « liquide – vapeur » et « liquide – liquide – vapeur »	- 82 -
V-2.1 Le système d'échantillonnage ROLSI™	- 82 -
V-2.2 Le dispositif expérimental	- 84 -
V-2.3 Appareil avec un échantillonneur mobile.....	- 86 -
V-3 Etude des phases aqueuses d'amines	- 87 -
V-3.1 Mesures des différentes variables	- 87 -
V-3.1.1 Mesure de la température	- 87 -
V-3.1.2 Mesure de la pression	- 88 -
V-3.1.3 Mesure de la composition.....	- 89 -
V-3.2 La partie analytique.....	- 90 -
V-3.2.1 Conditions analytiques	- 90 -
V-3.2.2 Etalonnage du TCD avec l'eau.....	- 92 -
V-3.2.3 Etalonnage du FID avec les hydrocarbures	- 94 -
V-3.3 Détermination des incertitudes de mesures	- 96 -

Sommaire

V-3.4 Procédure expérimentale	- 97 -
V-4 Etude des phases organiques.....	- 97 -
V-4.1 Littérature.....	- 98 -
V-4.2 La partie expérimentale.....	- 98 -
 CHAPITRE VI : RESULTATS ET INTERPRETATIONS	 - 101 -
VI-1 Propriétés des corps purs.....	- 101 -
VI-2 Résultats expérimentaux.....	- 101 -
VI-2.1 Pureté des produits chimiques utilisés	- 102 -
VI-2.2 Le système eau – propane	- 102 -
VI-2.3 Solubilité des hydrocarbures dans les solutions aqueuses d'amines.....	- 103 -
VI-3 Modélisation des systèmes eau – hydrocarbures	- 107 -
VI-3.1 Détermination de la constante de Henry	- 108 -
VI-3.2 Modèle utilisant l'approche ϕ - ϕ pour les systèmes eau – hydrocarbure	- 113 -
VI-4 Modélisation des systèmes eau – amines – hydrocarbures	- 117 -
VI-4.1 Constantes de Henry dans les solutions aqueuses d'amines	- 117 -
VI-4.2 Calcul de solubilité et estimation des teneurs en eau et amines des systèmes eau – MDEA – hydrocarbures	- 119 -
Conclusion	125
Références bibliographiques	127
Annexe I: Règles de mélanges dérivées de l'énergie et de l'enthalpie libres	137
Annexe II: Récapitulatif des résultats expérimentaux.....	139

Nomenclature

Abbreviations

<i>CPG</i>	Chromatographie en phase gazeuse
<i>DIPPR</i> [®]	Design Institute for Physical Properties
<i>DGA</i>	Diglycolamine
<i>DEA</i>	Diéthanolamine
<i>DIPA</i>	Diisopropanolamine
<i>ELV</i>	Equilibre liquide – vapeur
<i>ELLV</i>	Equilibre liquide – liquide – vapeur
<i>ER</i>	Erreur relative
<i>FID</i>	Flame ionization detector
<i>Fobj</i>	Fonction objectif
<i>G</i>	Gaz
<i>GPA</i>	Gas Processor association
<i>GPL</i>	Gaz pétroliers liquéfiés
<i>HC</i>	Hydrocarbure
<i>L</i>	Liquide
<i>MEA</i>	Monoéthanolamine
<i>MERA</i>	Moyenne des Erreurs relatives absolues
<i>MDEA</i>	Méthyl-diéthanolamine
<i>NRTL</i>	Non random two liquids
<i>EoS</i>	Equation of state
<i>PCT</i>	Point critique triphasique
<i>ppm</i>	Partie par million
<i>ROLSI</i>	Rapid online sampler injector
<i>TCD</i>	Thermal conductivity detector
<i>TEA</i>	Triéthanolamine
<i>UNIFAC</i>	Universal Functional activity coefficient model
<i>UNIQUAC</i>	Universal quasi chemical model

Lettres latines

a	Paramètre de l'équation d'état (Paramètre d'énergie d'attraction) [Pa.m ⁶ .mol ⁻²]
b	Paramètre de l'équation d'état (Paramètre de co-volume m ³ .mol ⁻¹)
c	Paramètre de l'équation d'état généralisée
c_i^j	Fraction molaire du constituant i dans la phase j
d	Paramètre de l'équation d'état généralisée
F	Energie libre d'Helmholtz [J]
f	Fugacité [Pa]
G	Enthalpie libre de Gibbs [J]
g	Enthalpie libre de Gibbs molaire [J. mol ⁻¹]
$H_{i,j}$	Constante de Henry du soluté i dans le solvant j [Pa]
h	Enthalpie molaire [J.mol ⁻¹]
$\bar{h}_i$	Enthalpie molaire partielle [J.mol ⁻¹]
k	Paramètre d'interaction binaire pour la règle de mélange classique
K_i^v	Coefficient d'équilibre du composant i en mélange liquide – vapeur
K_i^j	Coefficient d'équilibre du composant i relative à la phase j
l	Paramètre d'interaction binaire pour le terme de co-volume b
m	Paramètre dans la fonction Alpha
M	Molarité [mol.L ⁻¹]
N	Nombre de moles [mol]
N_c	Nombre de composés
N_{exp}	Nombre de points expérimentaux
P	Pression [Pa]
R	Constante Universelle des Gaz parfait [J/(mol K)]
S	Entropie [J.K ⁻¹]
S_{ia}	Coefficient du Salting-in (solubilisation) du soluté i dans la solution aqueuse d'amine par rapport à l'eau
T	Temperature [K]
V	Volume [m ³]

Nomenclature

v	Volume molaire [m^3/mol]
$\bar{v}_i$	Volume molaire partiel [m^3/mol]
x	Fraction molaire en phase liquide
$\underline{x}$	Vecteur des fractions molaires en phase liquide
y	Fraction molaire en phase vapeur
$\underline{y}$	Vecteur des fractions molaires en phase vapeur
Z	Facteur de Compressibilité
z	Composition (molaire) globale d'un mélange
$\underline{z}$	Vecteur des compositions (molaire) globales d'un mélange

Lettres grecques:

α_{ij}	Paramètre du modèle NRTL
β	Fraction molaire de la phase vapeur dans un équilibre « liquide –vapeur »
θ_j	Fraction molaire de la phase j dans un équilibre multiphasique
τ_{ij}	Paramètre d'interaction binaire pour le modèle NRTL [J/mol]
λ_{ij}	Paramètre d'interaction binaire pour le modèle de Wilson [J/mol]
ω	Facteur acentrique
γ_i	Coefficient d'activité
γ_i^*	Coefficient d'activité définit en convention asymétrique
$\alpha(T_r, \omega)$	Fonction alpha
ϕ	Coefficient de fugacité
σ	Ecart type
μ_i^j	Potentiel chimique de l'espèce i dans la phase j
π	Nombre de phases

Exposants

Ex	propriété d'excès
----	-------------------

Nomenclature

+	Gaz parfait
*	Corps pur
°	Etat de référence
<i>Id</i>	Mélange idéal
<i>Rep</i>	Répulsif
<i>att</i>	Attractif
L	état liquide
G	état gazeux
V	état vapeur
Sat	état de saturation
∞	dilution infinie

Indices

C	propriété à l'état critique
cal	propriété calculée
exp	propriété déterminée expérimentalement
i,j	espèces
<i>hc</i>	Relatif aux hydrocarbures
r	propriété réduite
3 ϕ	Relatif à l'état triphasique

Introduction

L'accroissement continu de la demande énergétique mondiale a incité les chercheurs à explorer d'autres ressources énergétiques que les énergies conventionnelles. Parmi les grandes alternatives énergétiques ayant le moins d'impacts nocifs vis-à-vis de l'environnement, nous citons l'utilisation du Gaz de Pétrole Liquéfié (GPL). Les GPL issus des gisements pétroliers, après distillation et séparation du pétrole brut, ou des gisements de gaz naturel contiennent naturellement une quantité non négligeable de dioxyde de carbone, de sulfure d'hydrogène ainsi que d'autres composés soufrés. Ces diverses impuretés sont très nuisibles à l'environnement, en particulier, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène qui sont généralement les constituants en plus grandes quantités dans les hydrocarbures.

De ce fait, le traitement des hydrocarbures est une étape indispensable dans l'industrie pétrolière. Les procédés correspondants ont pour rôle d'éliminer ces contaminants inévitables. L'élimination de ces impuretés est nécessaire pour des raisons de sécurité, de corrosion, de spécifications sur les produits gazeux et/ou liquides, de réduction de coûts de compression lors de la liquéfaction, de prévention contre l'empoisonnement des catalyseurs en aval des installations et également pour répondre aux exigences gouvernementales (Protocole de Kyoto). L'élimination du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone se fait souvent par des procédés d'absorption utilisant des solvants chimiques. Les solvants les plus utilisés sont les "alcanolamines" tel que la monoéthanolamine (MEA: $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$), la diéthanolamine (DEA: $\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$), la méthyldiéthanolamine (MDEA: $\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$), la triéthanolamine (TEA: $\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)}_3$) etc...

L'extraction des gaz acides par ces solvants engendre quelques problèmes. Nous citons par exemple la corrosion, la dégradation des amines, les pertes d'hydrocarbures dans les amines, et inversement, les pertes d'amines dans les phases hydrocarbures. Ces deux derniers facteurs ont fait l'objet de plusieurs études car ils jouent un rôle important dans l'optimisation du fonctionnement des procédés d'extraction. Dans ce contexte industriel, la prise en compte de la thermodynamique est une étape incontournable pour remédier à ces problèmes. La connaissance des quantités absorbées (solubilités) par les différentes substances nous ramène

Introduction

à l'étude détaillée du comportement de ces systèmes, ce travail est à la fois coûteux et fastidieux du point de vue expérimental et modélisation.

Expérimentalement, la technique chromatographique est largement employée pour la détermination des solubilités des gaz dans les liquides. La solubilité des hydrocarbures dans les solutions aqueuses d'amine est assez délicate à étudier à cause de la difficulté d'analyse des amines via la plupart des colonnes chromatographiques. Celle des amines dans les hydrocarbures est encore plus complexe puisqu'il s'agit d'analyser des traces d'amines de l'ordre de quelques ppm; les problèmes d'adsorption sur les parois des colonnes et des divers circuits de transfert deviennent prédominants.

Au niveau modélisation, le problème du calcul des équilibres entre phases n'est pas moins délicat que son homologue expérimental, puisque la conception de modèles fiables et précis repose en grande partie sur la qualité des données expérimentales. Par ailleurs, il s'agit de traiter des systèmes composés de constituants très dissimilaires en tailles et structures, ce qui complique encore la tâche des modélisateurs.

Nous avons entrepris de mesurer des solubilités également dans un contexte industriel; il s'agit de réaliser des mesures de solubilités mutuelles entre hydrocarbures et solutions aqueuses d'amine dans des conditions bien définies et dans le cadre d'un contrat de mesures avec le GPA (**G**as **P**rocessors **A**ssociation). Les mesures prévues en phases aqueuses ont été toutes réalisées tandis que les expérimentations en phase organique ont porté essentiellement sur l'amélioration de la séparation et la résolution des problèmes d'adsorption dans les circuits et dans les colonnes remplies et semi- capillaires.

L'étude théorique sera par ailleurs conduite dans le but de pouvoir lisser plus correctement nos valeurs expérimentales et de réduire le nombre de points expérimentaux à mesurer.

Chapitre I : Etat de l'art et revue bibliographique

I-1 Introduction

Les gaz naturels et hydrocarbures pétroliers contiennent souvent des impuretés tels que le sulfure d'hydrogène (H_2S), le dioxyde de carbone (CO_2), le sulfure de carbone (COS), l'ammoniac (NH_3), les mercaptans, l'eau (H_2O) etc... L'extraction de ces impuretés est nécessaire pour des raisons de sécurité (pollution de l'environnement), de corrosion (efficacité des unités de traitement), de spécifications et exigences sur les produits gazeux et/ou liquides, de réduction de coûts de compression lors de la liquéfaction, de prévention contre l'empoisonnement des catalyseurs en aval des installations et également pour répondre aux exigences gouvernementales (Protocole de Kyoto). Ces impuretés naturellement présentes dans les sources d'énergie fossiles (pétrole et gaz naturel) ont des teneurs qui varient d'un gisement à l'autre. Cependant, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène se présentent souvent en plus grandes quantités et sont donc les principaux éléments à éliminer. Le sulfure d'hydrogène est un gaz hautement toxique et corrosif. Le dioxyde de carbone n'est ni toxique ni réellement corrosif mais contribue fortement à l'effet de serre. En pratique, les industries pétrolières et gazières possèdent des spécifications bien définies sur les produits finaux, imposées par l'ensemble des critères ci-dessus. Un exemple typique de spécifications en amont d'un procédé de liquéfaction est présenté au tableau I.1 (source [1]).

Impureté	spécification
Sulfure d'hydrogène	< 3.5 ppmv
Dioxyde de carbone	< 50 ppmv
Total des composés soufrés (H_2S + sulfure de carbone + composés soufrés organiques)	< 20 mg/m^3
Dioxyde de soufre	< 250 mg/m^3
Eau	< 0.5 ppmv
Mercure	< 0.01 $\mu\text{g/m}^3$

Tableau I.1 Spécifications types des unités de production de gaz naturel liquéfié

Aujourd'hui, plusieurs procédés industriels existent pour la purification des gaz naturels ainsi que des gaz pétroliers liquéfiés [2, 3]. L'absorption chimique, l'absorption physique et la perméation à travers une membrane sont les techniques les plus courantes pour l'extraction du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène. Chacun de ces procédés présente des avantages et des inconvénients vis-à-vis de certains types d'applications. De ce fait, un certain nombre de facteurs peuvent être considérés comme critères pour la sélection du procédé approprié, nous citons:

- Le type et la concentration des impuretés dans les effluents d'hydrocarbures
- Le degré d'extraction nécessaire pour atteindre les spécifications finales
- La composition en hydrocarbures
- Le coût de l'opération
- La sélectivité pour l'extraction d'une impureté donnée
- Les conditions dans lesquelles se trouvent les hydrocarbures à l'entrée.

Lorsque la pression partielle des gaz acides est basse (typiquement, inférieure à 0.7 MPa), les procédés d'absorption physique et les procédés de perméation ne sont pas économiques car leurs capacités sont fortement liées à la pression partielle. Dans ce cas l'absorption chimique est favorisée.

Dans ce chapitre, nous décrirons l'état de l'art des procédés d'absorption chimique relatifs au traitement des gaz pétroliers liquéfiés (GPL) et des gaz naturels. Une large panoplie d'études, comprenant l'optimisation et le dimensionnement des procédés ainsi que le comportement des systèmes mis en jeu, tel que la cinétique des réactions chimiques et la solubilité des différents constituants dans les solvants absorbeurs, a marqué le monde de la pétrochimie durant plus d'un demi siècle. Ce chapitre fournit également une revue bibliographique sur la purification des hydrocarbures par absorption chimique et s'intéresse particulièrement à la solubilité mutuelle des hydrocarbures (particulièrement ceux constituant les GPL) et des solutions aqueuses d'alcanolamines.

I-2 Traitement des hydrocarbures par absorption chimique

I-2.1 Place du procédé d'absorption dans l'industrie du pétrole

Les procédés de traitement des hydrocarbures interviennent dans le cadre des procédés de raffinage du pétrole brut et des procédés de traitement du gaz naturel [2, 3]. La figure I-1 présente un schéma de raffinerie où l'on peut distinguer les unités de traitement des gaz parmi l'ensemble des autres procédés de raffinage. En industrie pétrolière, le Naphta issu de la distillation atmosphérique du brut subira une première phase d'hydrodésulfuration où les produits soufrés seront transformés en hydrogène sulfuré par hydrogénation catalytique. Une fraction de ce Naphta constituée d'hydrocarbures légers (C1 à C4 plus une quantité faible de C5 et des hydrocarbures plus lourds) est envoyée dans les unités de traitements des gaz (Gas Plant) pour subir des opérations de purifications ou d'adoucissements (gas sweetening plants). Dans ces unités, les gaz pétroliers peuvent être divisés en deux parties: une partie sous forme gazeuse qui contient beaucoup de méthane et d'éthane, et une partie sous forme liquide, composée principalement de propane et de butane (Gaz de pétrole liquéfiés). Ces deux parties subissent, séparément, des opérations de purifications similaires. En industrie du gaz naturel, les composés gazeux sont d'abord purifiés puis séparés en trois parties (extraction) : les gaz naturels (méthane majoritaire + éthane), les gaz pétroliers liquéfiés (principalement propane + n-butane, avec l'un des deux pouvant être majoritaire) et les hydrocarbures plus lourds (C5 et plus). La figure I-2 est un exemple illustrant la place des procédés de purification dans l'industrie de traitement du gaz naturel.

Parmi les procédés de purification, le procédé de traitement par absorption chimique est largement utilisé dans l'industrie du pétrole et du gaz. Les alcanolamines (décrits au § I-4) sont souvent utilisées comme solvants extracteurs des gaz acides. Ces solvants ne sont pas utilisés seuls, ils sont dilués dans de l'eau dans des concentrations suffisantes pour obtenir la basicité nécessaire à la réaction avec les gaz acides.

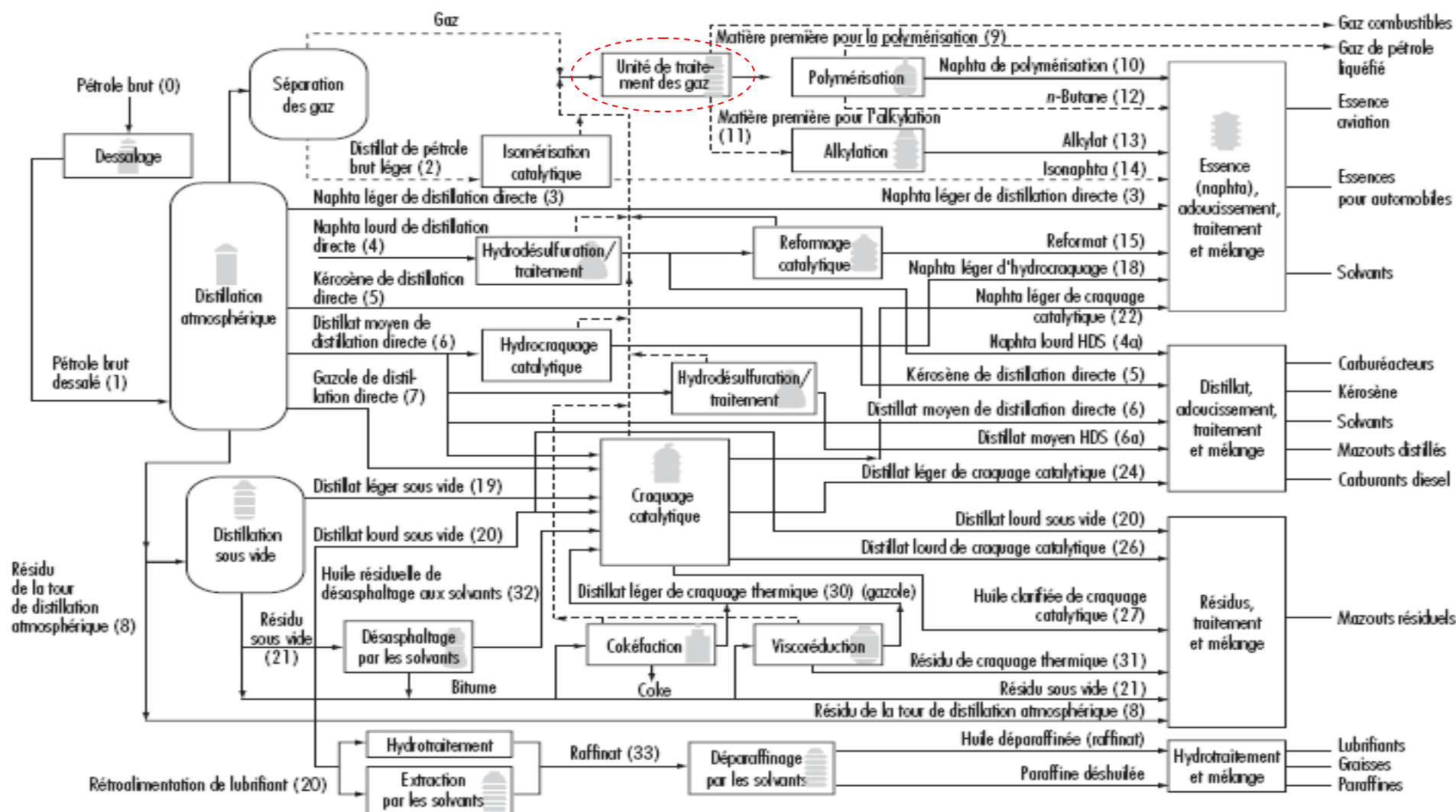


Figure I-1. Schéma des procédés de raffinage [4].

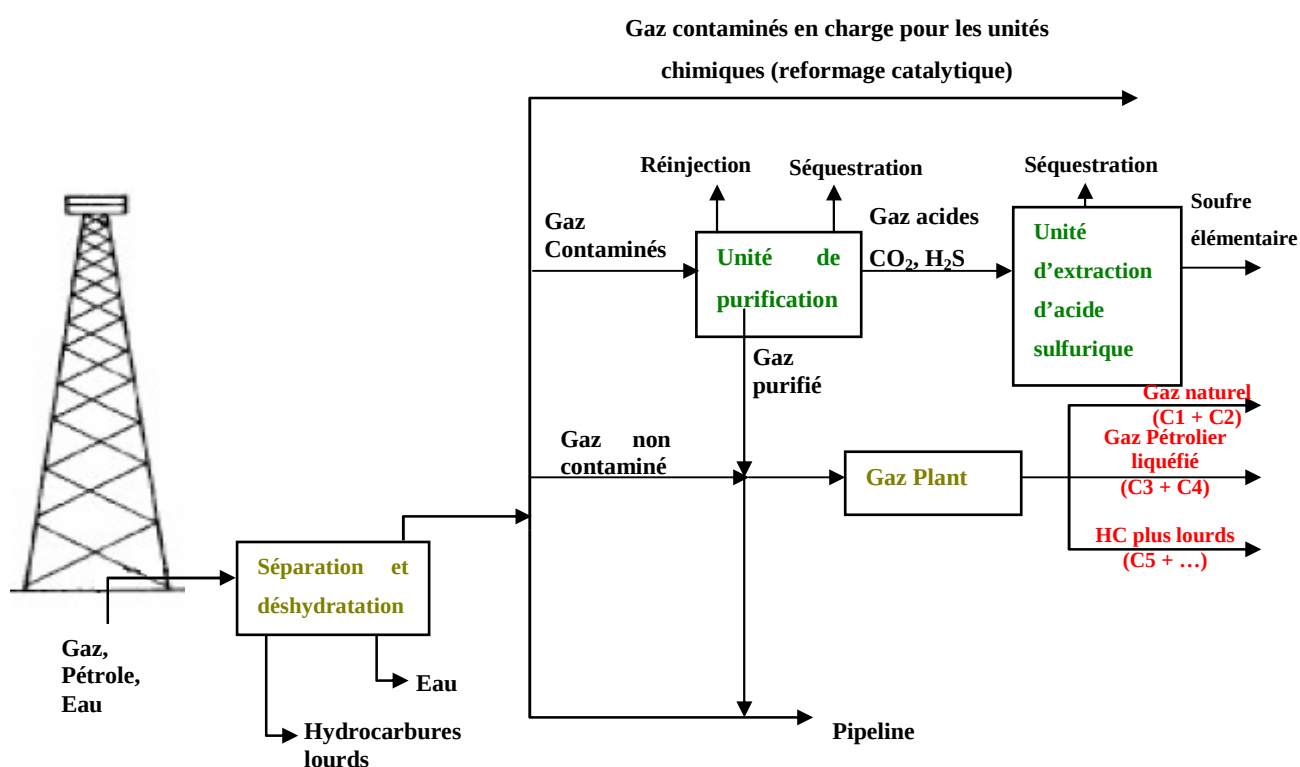


Figure I-2. Schéma général des procédés industriels de traitement du gaz naturel [5].

I-2.2 Principe du procédé d'absorption par les alcanolamines

Le principe de base pour l'ensemble des alcanolamines est montré schématiquement par la figure I-3 [3]. Le gaz à purifier passe à travers l'absorbeur en contre courant du flux de la solution d'amines purificatrice. La solution riche en gaz acides, sortant du bas de l'absorbeur est réchauffée dans un échangeur de chaleur par la solution pauvre en gaz acides, sortant du bas du stripeur, elle est ensuite conduite au stripeur vers le point haut de ce dernier.

Dans les unités de traitements des gaz à haute pression, il est souvent courant de détendre la solution riche dans un ballon (dit flash drum), maintenu à une pression intermédiaire, afin d'extraire les hydrocarbures dissous et entraînés par la solution au niveau de l'absorbeur avant de l'envoyer au stripeur. Lorsque les hydrocarbures lourds se condensent dans l'absorbeur, ou lors du traitement des GPL le réservoir flash peut aussi être utilisé pour extraire les hydrocarbures liquides dissous dans les amines. Ces derniers peuvent être utilisés localement comme combustible.

Au niveau du stripeur, les gaz acides sont séparés des amines (inversion de la réaction d'absorption) à basse pression, en apportant la quantité de chaleur nécessaire à la colonne du stripeur; cette opération est assurée par le rebouilleur. La solution pauvre sortant du stripeur subit un refroidissement à l'eau ou à l'air avant de pénétrer dans le haut de l'absorbeur et de compléter le cycle. Les gaz acides extraits de la solution d'alcanolamine, dans la colonne du stripeur, sont refroidis afin de condenser la majeure partie de la vapeur d'eau. Cette eau condensée est continuellement retransmise au système pour empêcher la sur concentration progressive de la solution d'amine. L'eau est généralement conduite en haut de la colonne du stripeur au dessus de la solution riche, et elle sert donc à absorber les vapeurs d'amines qui sont entraînées par les gaz acides et ainsi limiter les pertes de vaporisation.

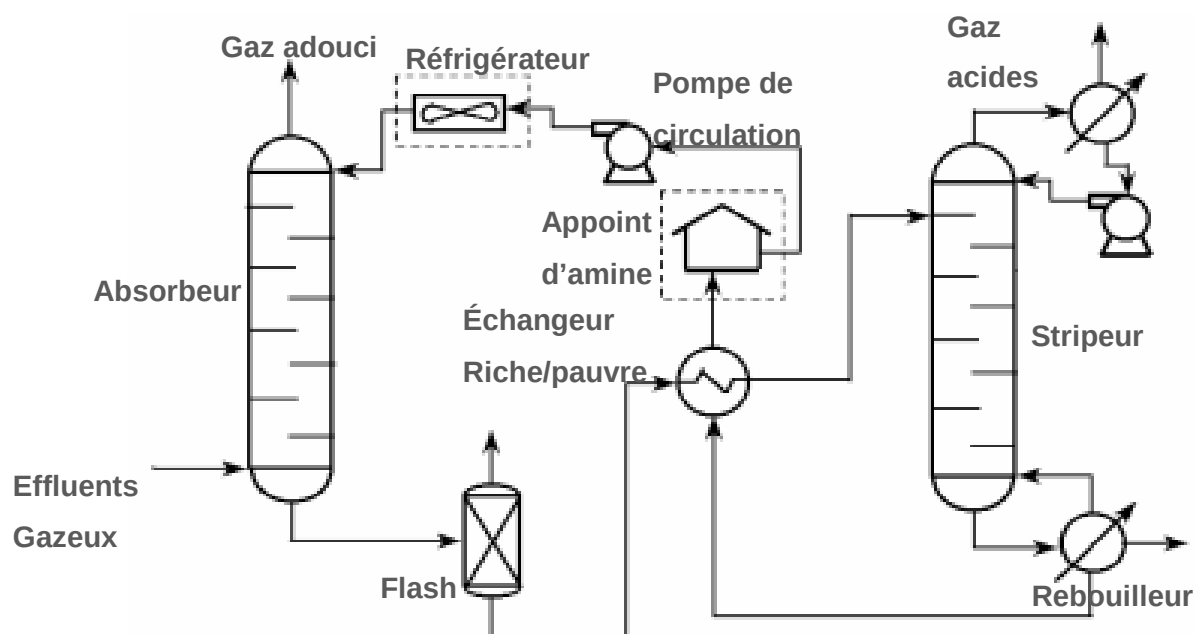


Figure I-3. Schéma de base d'un procédé d'absorption

Les effluents de gaz acides émis lors de la régénération des amines sont traités dans des unités auxiliaires. Le dioxyde de carbone est normalement envoyé pour séquestration. Le sulfure d'hydrogène est généralement transformé en éléments sulfuriques par des unités de conversion (procédé Claus).

Le schéma de la figure I-3 est conventionnel, plusieurs modifications ont été proposées pour réduire la consommation d'énergie et le coût des équipements ainsi que pour améliorer l'efficacité des unités d'absorption [3].

I-2.3 Les données de conception

La conception d'un procédé d'absorption aux amines requiert la connaissance d'un certain nombre de données permettant, pour un débit de mélange donné à purifier, la détermination des conditions de fonctionnement du procédé, telles que : le débit de la solution absorbante, le diamètre et la hauteur des colonnes de l'absorbeur et du stripeur ainsi que leurs types, et aussi les caractéristiques de l'ensemble des équipements (échangeurs de chaleur, pompes, etc...). Ces données concernent :

- Les relations d'équilibre entre les gaz acides et les solutions amines ;
- Les propriétés physiques des amine: viscosité, gravité spécifique, etc... ;
- Les pressions de vapeur des solutions d'amines ;
- Les chaleurs de réaction, chaleur d'absorption ;
- Les données de solubilités mutuelles entre les hydrocarbures et les solutions d'amines.

I-2.4 Traitements des hydrocarbures liquides (GPL)

Comme cela a été mentionné précédemment, ces procédés sont également utilisés pour le traitement des hydrocarbures liquides (GPL). Le principe de fonctionnement est le même que pour le traitement des gaz. Cependant, pour les unités de traitement des hydrocarbures gazeux, la phase aqueuse est généralement dispersée dans la phase gazeuse lors du transfert de masse à cause des gros volumes engendrés par les gaz. Les unités de traitement des hydrocarbures liquides peuvent fonctionner de manière inverse, c'est-à-dire, la phase aqueuse est la phase continue et la phase dispersée sera la phase hydrocarbonée [3].

L'un des principaux problèmes rencontrés lors du traitement des GPL est la capacité significative de ces derniers à entraîner une quantité importante d'amines à la sortie de l'absorbeur. Bien que des techniques diverses soient utilisées en tête de l'extracteur pour empêcher ce phénomène, des systèmes auxiliaires sont rajoutés en aval des colonnes d'extraction visant à récupérer les amines entraînées par les hydrocarbures. En général, des

systèmes de décantation avec un circuit de lavage à l'eau sont utilisés. La figure I-4 représente un schéma typique d'un système de traitement des GPL avec un décanteur gravimétrique.

Au niveau du décanteur gravimétrique s'établit un équilibre entre les solutions aqueuses d'amines et les hydrocarbures liquides. Les données de solubilités mutuelles entre ces deux phases sont très importantes pour une conception rigoureuse du système de récupération d'amine.

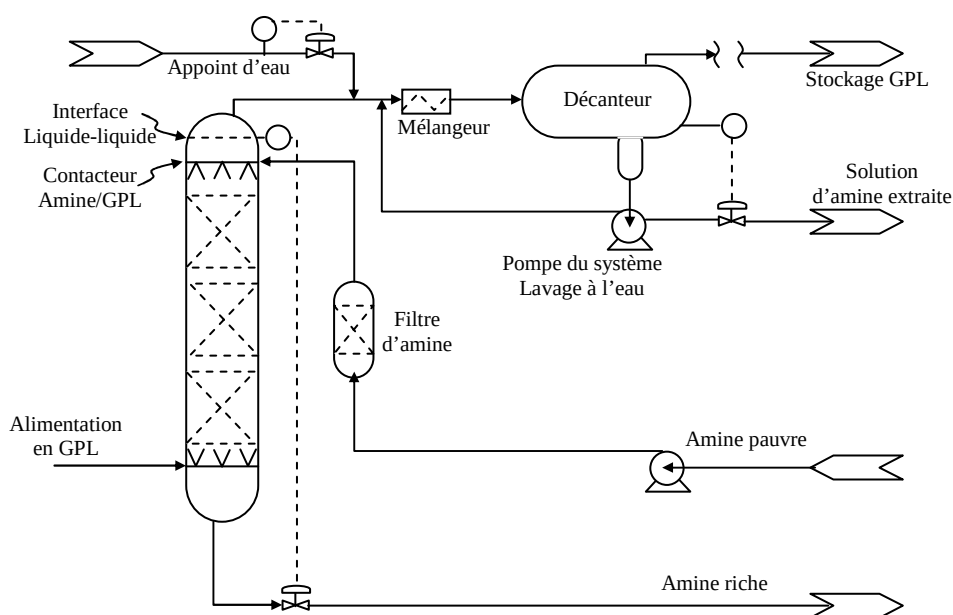


Figure I-4. Schéma d'une unité de traitement de GPL

I-2.5 Les problèmes engendrés par l'utilisation des alcanolamines dans les procédés d'absorption

Plusieurs inconvénients surgissent à cause de l'utilisation des amines pour l'extraction des gaz acides. Les principaux problèmes, ayant des effets économiques importantes, sont les suivants [3,6]:

- La dégradation chimique

Le contact des amines avec les gaz acides conduit à une série de réactions, parfois irréversible, formant ainsi des produits secondaires difficiles à éliminer [3].

- La corrosion

Différents facteurs peuvent contribuer à la corrosion dans les unités de traitement aux amines. Parmi eux: la concentration des amines en phase aqueuse, le taux de charge en gaz acides, les températures élevées, la formation de produits corrosif après dégradation de l'amine et le moussage des amines par contact avec les hydrocarbures sous certaines conditions de pression et de température.

- La perte d'amine

Diverses sources potentielles peuvent causer la perte des amines dans les unités de traitement des hydrocarbures: la dégradation forte des amines, les fuites, l'entraînement au niveau de la colonne d'absorption, la solubilisation dans les hydrocarbures.

I-3 Caractéristiques et propriétés des hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des composés contenant uniquement des atomes de carbone et d'hydrogène. On distingue deux classes d'hydrocarbures: les hydrocarbures **aliphatiques** et les hydrocarbures **aromatiques**. Dans les aliphatiques, on retrouve les alcanes (hydrocarbures paraffiniques et ramifiés), les cycloalcanes, les alcènes et les alcynes. Nous nous intéressons aux alcanes et plus particulièrement aux alcanes légers car ce sont les constituants principaux des gaz naturels et des gaz de pétrole liquéfiés.

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés, c'est à dire, tous les atomes de carbone sont liés avec quatre autres atomes avec des liaisons simples. Leur formule chimique générale est C_nH_{2n+2} [7]. Ils sont formés par des groupements d'alkyles (méthyle: CH_3 ou méthylène: CH_2) et diffèrent entre eux par le nombre de groupes alkyles qu'ils contiennent (exemple figure I-5). Ils ne réagissent pas avec les acides, les bases, les oxydants ou les réducteurs forts. Les alcanes légèrement lourds (pentane, heptane, ...) sont utilisés comme solvants d'extraction ou solvants réactionnels apolaires.

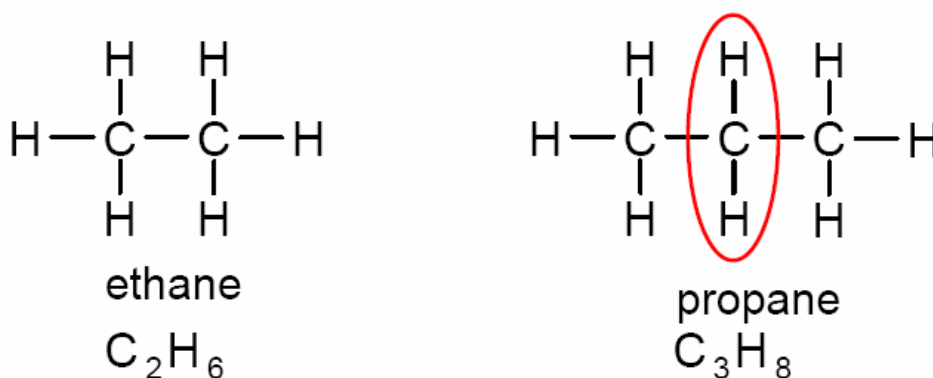


Figure I-5. Formules semi développées des molécules d'éthane et de propane

Les alcanes sont des molécules non polaires, les seules forces d'attraction entre molécules sont les forces de dispersion de London. Ce sont également des molécules linéaires, néanmoins, leurs isomères (molécules qui ont la même formule chimique mais qui diffèrent par leurs ramifications, ils existent à partir de $n > 3$) tendent à perdre leurs structures linéaires. Le tableau I-2 résume quelques propriétés physiques des principaux alcanes.

Alcane	Formule chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Température d'ébullition (K)	Température de fusion (K)	Facteur acentrique	Etat (293 K, 1 atm)
Méthane	CH ₄	16.043	111.66	90.694	0.0115478	Gaz
Ethane	C ₂ H ₆	30.0696	184.55	90.352	0.099493	Gaz
Propane	C ₃ H ₈	44.0965	231.11	85.47	0.152291	Gaz
n-butane	C ₄ H ₁₀	58.123	272.65	134.86	0.200164	Gaz
n-Pentane	C ₅ H ₁₂	72.1503	309.22	143.42	0.251506	Liquide
n-Hexane	C ₆ H ₁₄	86.1772	341.88	177.83	0.301261	Liquide
Heptane	C ₇ H ₁₆	100.204	371.58	182.57	0.349469	Liquide
Octane	C ₈ H ₁₈	114.231	398.83	216.38	0.399552	Liquide
Nonane	C ₉ H ₂₀	128.258	423.97	219.66	0.44346	Liquide
Décane	C ₁₀ H ₂₂	142.285	447.305	243.51	0.492328	Liquide

Tableau I.2 Quelques propriétés physiques des alcanes C1 à C10 (Compilation DIPPR [8]).

La figure I-6 donne l'allure de l'évolution de la température d'ébullition des alcanes en fonction de leur nombre d'atomes de carbone.

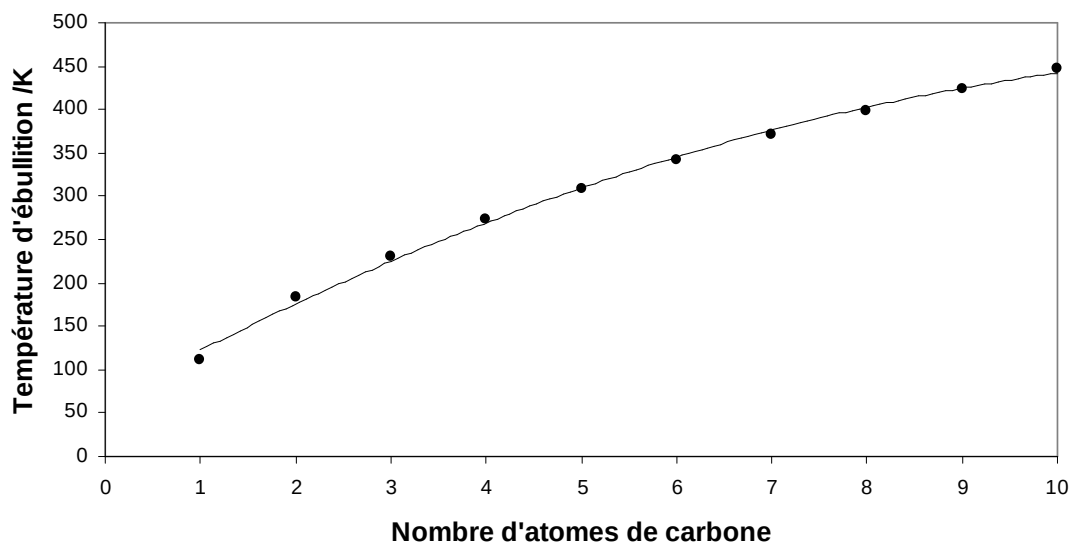


Figure I-6. Evolution de la température d'ébullition des alcanes (C1 – C10).

Une des propriétés physiques jouant un rôle important dans la détermination des propriétés thermodynamiques des alcanes purs et des mélanges comportant des alcanes est la tension de vapeur. La figure I-7 indique la variation de la pression de vapeur des six premiers alcanes (+ isobutane) en fonction de la température.

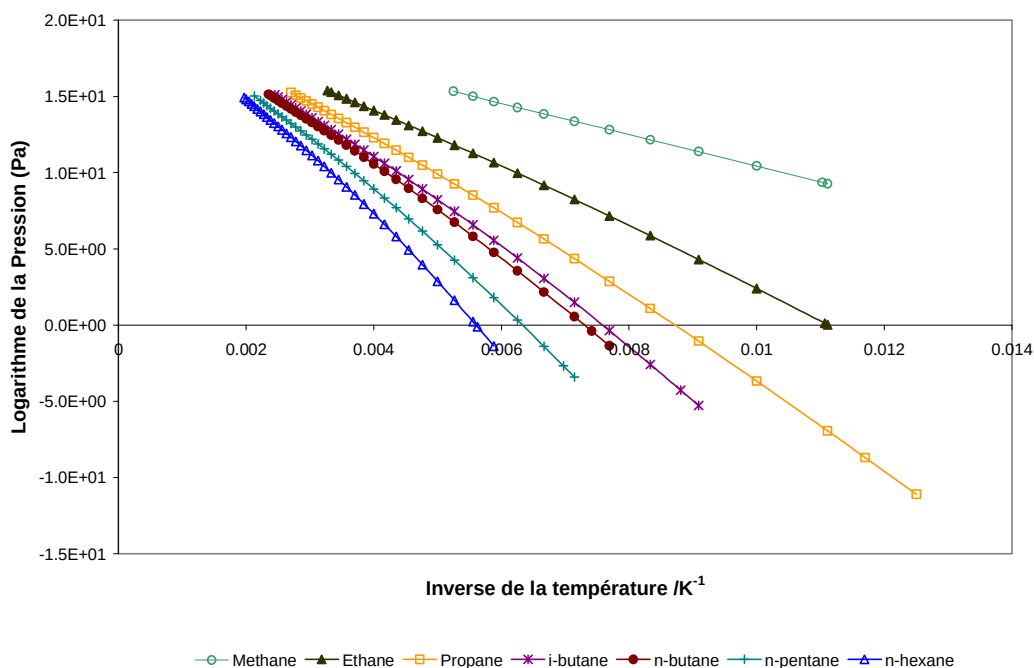


Figure I-7. Pressions de vapeur des alcanes [8, 9]

Ces courbes sont déterminées en utilisant la corrélation de Frost-Kalkwarf [9], les coefficients de la corrélation sont extraits de la compilation DIPPR [8].

I-4 Caractéristiques et propriétés des alcanolamines

Les alcanolamines sont des dérivés de l'ammoniac dans lequel les atomes d'hydrogène sont remplacés par un groupe Alcool (ex. méthanol, éthanol). Elles contiennent donc trois groupes fonctionnels : les groupes amines [H-N], les groupes hydroxyles [-OH], et les groupes aliphatiques [-CH_m]. Les alcanolamines les plus communément utilisées dans les applications industrielles de raffinage de gaz naturel sont (figure I-8) [6, 10]:

- Monoéthanolamine (MEA) et Diglycolamine (DGA) : amines primaires;
- Diéthanolamine (DEA) et Diisopropanolamine (DIPA) : amines secondaires ;
- Triéthanolamine (TEA) et Méthyldiéthanolamine (MDEA) : amines tertiaires

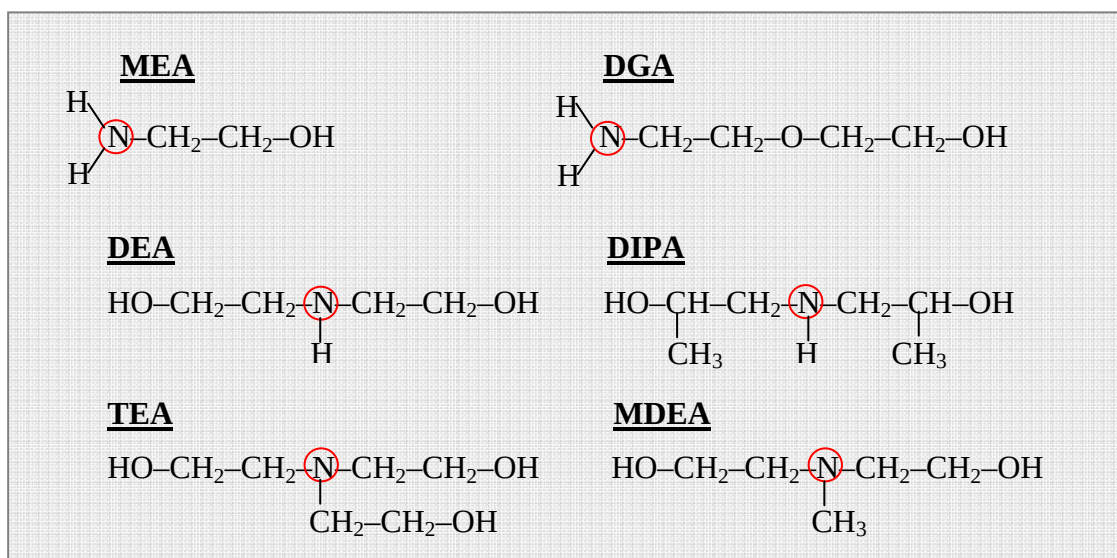


Figure I-8. Structure moléculaire des différents alcanolamines

Les différentes propriétés de ces solvants sont illustrées dans le tableau I-3.

Propriété*	MEA	DEA	TEA	MDEA	DIPA	DGA
• Masse molaire, g/mol.	61.0837	105.137	149.19	119.164	133.191	105.137
• Température d'ébullition en K, à 760 mmHg	443.15	541.54	608.54	518	521.9	496.24
• Température critique, K	678.2	736.6	772.1	675	672	735
• Pression critique, MPa	7.124	4.27	2.743	3.88	3.6	5.9
• Solubilité dans l'eau en % massique à 20°C**	MT	96.4	MT	MT	87	MT

MT : miscibilité totale.
 *: Données issues de la référence [8].
 **: Données issues de la référence [3].

Tableau I.3 Quelques propriétés physiques des solvants alcanolamines

La pression de vapeur des alcanolamines, à une température donnée, est une propriété essentielle pour l'optimisation des unités de traitements par absorption. Nous présentons dans la figure I-9 les variations en fonctions de la température de la pression de vapeur, calculée à l'aide de la corrélation de Frost-Kalkwarf [9] et de la base de donnée DIPPR [8].

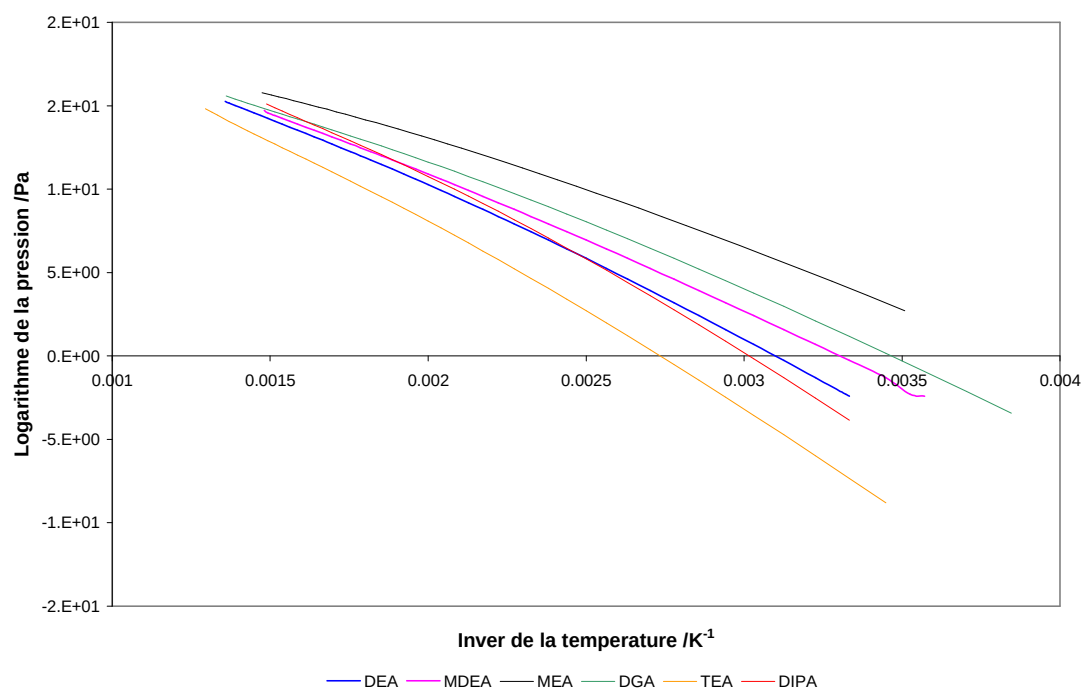


Figure I-9. Courbes des pressions de vapeurs des différentes amines [8, 9]

La structure moléculaire de ces alcanolamines peut aider à comprendre leur comportement vis-à-vis des différents solutés (hydrocarbures, gaz acides) [6,11]. Les groupements amines apportent l'alcalinité nécessaire dans l'eau pour causer l'absorption des gaz acides. Les groupes hydroxyles font accroître la solubilité de l'eau dans les hydrocarbures et contribuent à réduire leur pression de vapeur à cause de l'existence des liaisons hydrogènes. Inversement, les groupes aliphatiques tendent à accroître la solubilité des hydrocarbures et à diminuer celle de l'eau. L'analyse des groupes fonctionnels de chaque alcanolamine se présente comme suit (Tableau I.4):

	Nombre de groupes		
	Amines	Hydroxyles	Aliphatiques
MEA	1	1	2
DGA	1	1	4
DEA	1	2	4
DIPA	1	2	6
TEA	1	3	6
MDEA	1	2	5

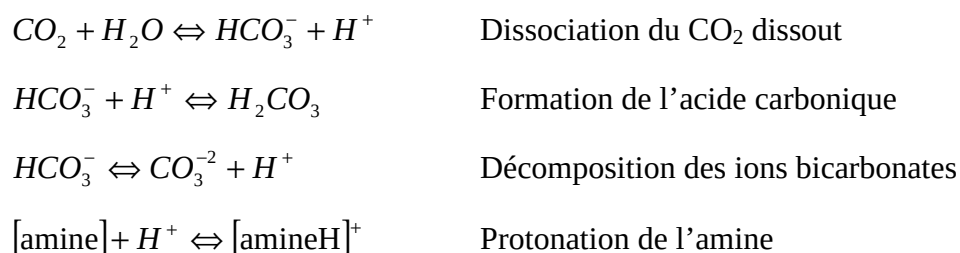
Tableau I.4 Nombre de groupes fonctionnels dans les principales alcanolamines

I-5 Réaction avec les gaz acides

Les gaz acides comme H_2S et CO_2 se dissocient dans un milieu aqueux pour former un acide faible. Les amines, étant des bases organiques faibles, se combinent chimiquement avec les gaz acides pour former des complexes acido-basiques. Les amines primaires sont les plus réactives avec les gaz acides car elles sont les bases les plus fortes. Elles réagissent directement avec le sulfure d'hydrogène (H_2S), le dioxyde de carbone (CO_2) et le sulfure carbonyle (COS). Les amines secondaires réagissent aussi directement avec l' H_2S et le CO_2 et autres composés soufrés (e.g. COS). Les amines tertiaires réagissent directement avec l' H_2S et indirectement avec le CO_2 [3, 6, 10].

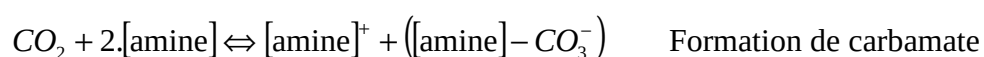
Le processus réactionnel du CO₂ est le suivant:

1- Pour un taux de charge (mole CO₂/mole amine) > 0.5, ou pour une amine tertiaire, réagissant peu avec le CO₂, nous avons les réaction suivantes (en présence d'eau):

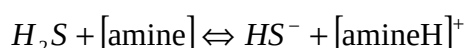


La formation de carbamate, dans ce cas, est dominée par les réactions ci-dessus.

2- Pour un faible taux de charge (<0.5), le CO₂ réagit directement avec l'amine primaire et secondaire:



Le sulfure d'hydrogène réagit directement avec l'amine à base d'une mole de chaque espèce:



I-6 Solubilité mutuelle des hydrocarbures et de l'eau

La présence de l'eau avec les hydrocarbures lors des opérations de production et de forage est habituelle. La connaissance du comportement thermodynamique de ces systèmes est très importante pour plusieurs raisons : éviter la formation des hydrates lors du transport ou durant les différentes opérations (production off-shore, extraction cryogénique, ...etc.), extraire les hydrocarbures dissous dans l'eau. D'autre part, il est important d'avoir des données précises de solubilité afin de permettre un développement rigoureux des modèles prédictifs.

I-6.1 Equilibres des systèmes eau – hydrocarbures

De nombreuses études expérimentales permettent de comprendre le comportement thermodynamique des systèmes eau – hydrocarbures. Plyasunov et Shock [12] ont réalisé une

étude, basée sur plusieurs études expérimentales, dans laquelle ils montrent que la plupart des systèmes eau – hydrocarbures sont caractérisés par un diagramme d'équilibre entre phases de type III selon la classification de van Konynenbourg et Scott [13]. La figure I-10 représente une projection T-P de l'enveloppe de phases des systèmes eau – alcanes. Ce diagramme est topologiquement correct pour les systèmes eau – alcanes dans lesquels la température critique de l'hydrocarbure pur est inférieure à la température critique de l'eau et lorsque la température est supérieure à la température de formation des hydrates.

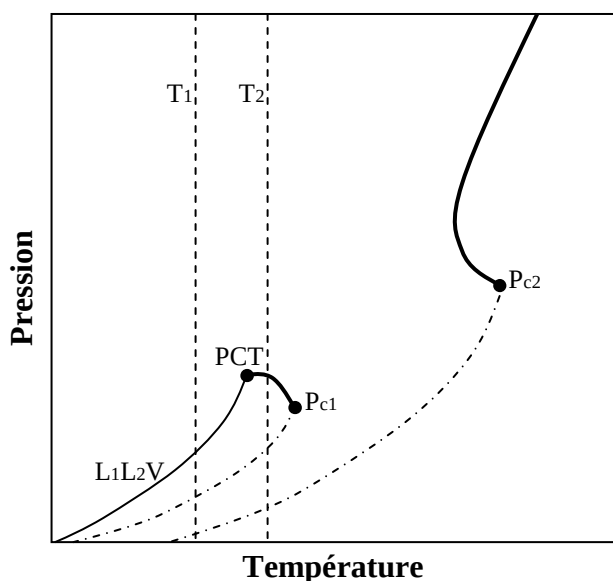


Figure I-10. Représentation des diagrammes P-T de systèmes alcanes – eau.

Les courbes en pointillés représentent les courbes des tensions de vapeur des composés purs; les indices 1 et 2 sont attribués à l'hydrocarbure et l'eau, respectivement. La courbe continue en trait fin représente la courbe d'équilibre triphasique monovariante, c'est-à-dire, la courbe de coexistence de la phase 'aqueuse' L_2 , la phase 'hydrocarbure' L_1 et la phase vapeur V . Cette courbe se termine au point critique triphasique PCT (état où il y a présence des phases $L_2 + (L_1=V)$). En pratique, la pression d'équilibre triphasique ($P_{3\phi}$) dépasse légèrement la somme des pressions de vapeurs des deux composés purs. La température du PCT est généralement inférieure à la température critique de l'hydrocarbure. Enfin, les courbes continues en traits épais représentent les courbes des lieux des points critiques (liquide – vapeur) du mélange eau – hydrocarbure.

Pour des températures inférieures à la température du PCT (par exemple T_1 en figure I-10), le diagramme pression – composition est schématisé par la figure I-11a. Pour des pressions inférieures à la pression d'équilibre triphasique ($P_{3\phi}$), les équilibres suivants sont

possibles: V, L_1 , L_2 , L_1+V et L_2+V selon la pression et la composition globale du système. L'équilibre triphasique L_1L_2V existe seulement à la pression $P_{3\phi}$. La solubilité de l'eau dans la phase hydrocarbure liquide L_1 décroît avec la pression, tandis que celle de la phase L_1 dans l'eau est pratiquement insensible à la pression. Lorsque la température augmente, les compositions des phases L_1 et V, sous la pression $P_{3\phi}$, deviennent de plus en plus proches et elles deviennent identiques lorsque la température atteint la température du point critique triphasique. A cette température le diagramme de phases pression – composition est schématisé par la figure I-11b. A partir de cette température, il n'est plus possible d'avoir un équilibre triphasique. Par exemple, à une température T_2 (voir figure I-10), inférieure à la température critique de l'hydrocarbure, nous obtenons le diagramme P-X schématisé par la figure I-11c.

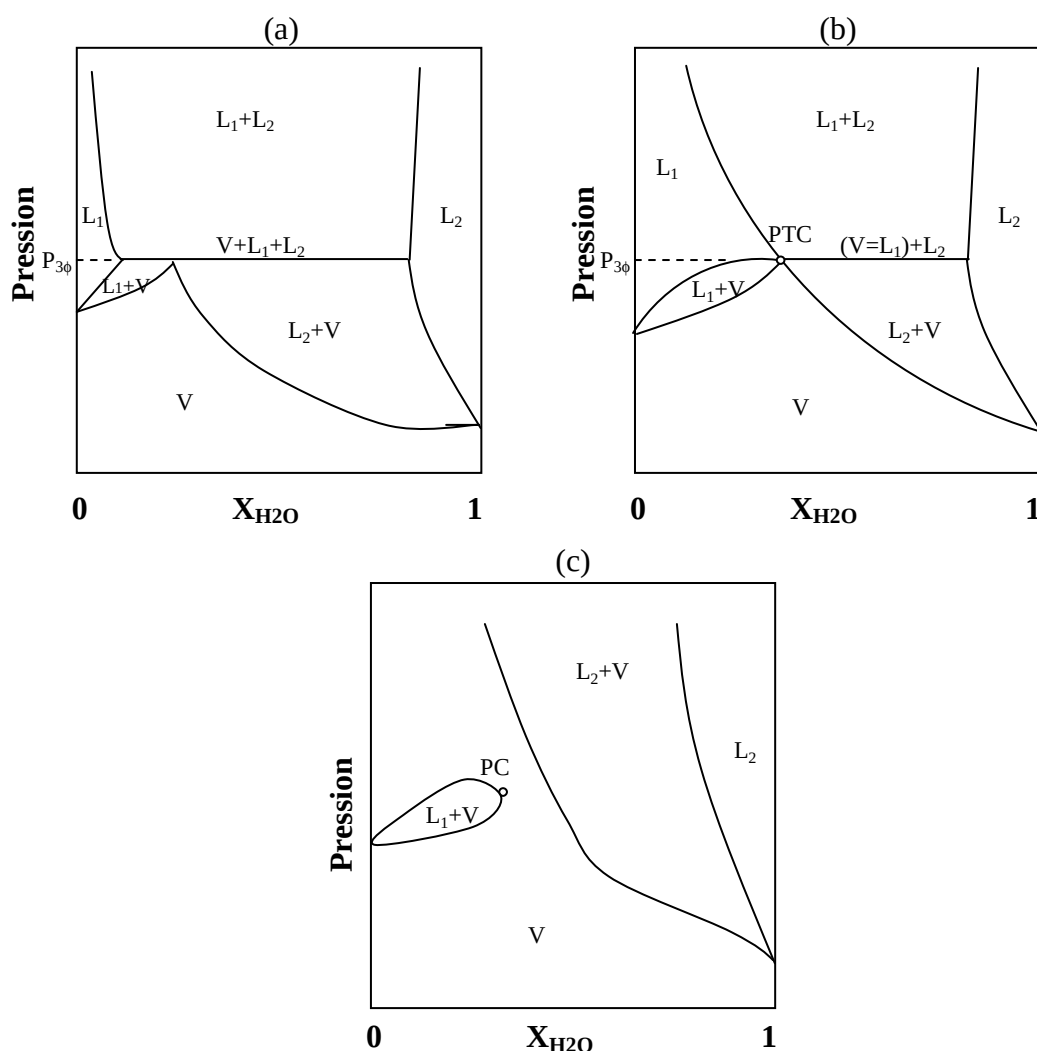


Figure I-11. Diagrammes d'équilibre isothermes des systèmes alcanes – eau correspondant à (figure I-10):

Température T_1 : (a), Température du PCT : (b), Température T_2 : (c)

I-6.2 Solubilité des hydrocarbures dans l'eau

La solubilité des hydrocarbures purs (principalement gazeux) dans l'eau a été largement étudiée. Les tableaux I-5 et I-6 récapitulent les différents travaux effectués pour la série nC1 – nC6.

Pour les gaz, le domaine de pression s'élève jusqu'à 70 MPa; seulement quelques données dépassent les 100 MPa. Le domaine de température est généralement situé entre la température ambiante et la température critique du gaz considéré.

La solubilité des hydrocarbures dans l'eau croît généralement avec la pression, cette dépendance devient peu significative lorsqu'il s'agit des hydrocarbures liquides (fig. I-12), à l'exception du méthane et de l'éthane.

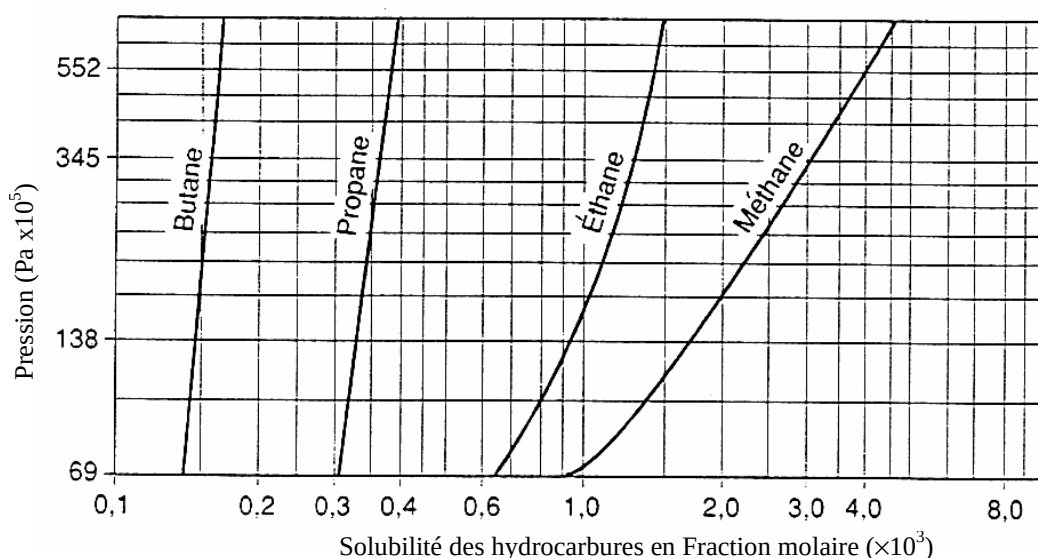


Figure I-12. Effet de la pression et du nombre d'atome de carbone sur la solubilité des hydrocarbures dans l'eau (extrait de Brooks et al. [14]).

La variation de la solubilité avec la température révèle l'existence d'un minimum. Ce minimum est généralement situé entre la température ambiante et la température 373 K. L'existence d'un minimum de solubilité peut être interprété par l'intermédiaire de l'enthalpie de dissolution des mélanges eau – n-alcanes [15]. En supposant que le solvant (eau) n'est pas volatil et que la solubilité de l'alcane est faible de sorte que le coefficient d'activité γ_i^* de l'alcane est constant, la relation thermodynamique exprimant la variation de la solubilité en fonction de la température s'écrit [15]:

$$\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial (1/T)} \right)_P = -\frac{\Delta \bar{h}_i}{R} \quad (\text{I-1})$$

L'enthalpie de dissolution $\Delta \bar{h}_i$ est la différence entre l'enthalpie molaire partielle de l'hydrocarbure i dans la solution et l'enthalpie de l'hydrocarbure pur.

Référence	T /K	P /MPa
Frohlich et al. (1931) [16]	298.15	3 – 12
Michels et al. (1936) [17]	298.15 – 423.15	4.063 – 46.913
Culberson et al. (1950) [18]	298.15	3.620 – 66.741
Culberson et Mc Ketta (1951) [19]	298.15 – 444.26	2.227 – 68.91
Davis et McKetta (1960) [20]	310.93 – 394.26	0.352 – 3.840
Duffy et al. (1961) [21]	298.15 – 303.15	0.317 – 5.171
O'Sullivan et Smith (1970) [22]	324.65 – 398.15	10.132 – 61.606
Sultanov et al. (1971) [23]	423.15 – 633.15	4.903 – 107.873
Amirijafari et Campbell (1972) [24]	310.93 – 344.26	4.136 – 34.464
Sanchez et De Meer (1978) [25]	423.15 – 573.15	10 – 250
Price (1979) [26]	427.15 – 627.15	3.543 – 197.205
Stoessel et Byrne (1982) [27]	298.15	2.412 – 5.170
Cramer (1984) [28]	277.15 – 573.15	3 – 13.2
Yarym-Agaev et al. (1985) [29]	313.15 – 338.15	2.5 – 12.5
Yokoyama et al. (1988) [30]	298.15 – 323.15	3 – 8
Toplak (1989) [31]		
Abdulgatov et al. (1993) [32]	523.15 – 653.15	2 – 64
Wang et al. (1995) [33]	283.15 – 298.15	1.15 – 5.182
Reichl (1996) [34]	283.1 6 – 343.16	0.178 – 0.259
Lekvam et Bishnoi (1997) [35]	274.19 – 285.68	0.567 – 9.082
Song et al. (1997) [36]	273.15 – 288.15	3.45
Yang et al. (2001) [37]	298.1 – 298.2	2.33 – 12.68
Servio et Englezos (2002) [38]	278.65 – 284.35	3.5 – 6.5
Kim et al. (2003) [39]	298.15	2.3 – 16.6
Wang et al. (2003) [40]	283.2 – 303.2	2 – 40.03
Chapoy et al. (2004) [41]	275.11 – 313.11	0.973 – 17.998

Tableau I.5 Références expérimentales des données de solubilité du méthane dans l'eau

Chapitre I: Etat de l'art et revue bibliographique

Référence	T /K	P /MPa
Ethane		
Culberson et Mc Ketta (1950) [42]	310.93 – 444.26	0.407 – 68.499
Culberson et al. (1950) [43]	310.93 – 444.26	0.407 – 8.377
Anthony et Mc Ketta (1967) [44]	344.3 – 377.65	3.48 – 28.170
Danneil et al. (1967) [45]	473.15 – 673.15 259.1–	20 – 370
Sparks et Sloan (1983) [46]	270.45	3.477
Reichl (1996) [34]	283.17 – 343.16	0.063 – 0.267
Kim et al. (2003) [39]	298.15	1.4 – 3.9
Wang et al. (2003) [40]	283.2 – 303.2	0.5 – 4
Mohammadi et al. (2004) [47]	274.3 – 343.2	0.37 – 4.13
Propane		
Kobayashi et Katz (1953) [48]	285.37 – 422.04	0.496 – 19.216
Azarnoosh et McKetta (1958) [49]	288.71 – 410.93	0.101 – 3.528
Wehe et McKetta (1961) [50]	344.26	0.514 – 1.247
Klausutis (1968) [51]	310.93 – 327.59	0.537 – 1.936
Sanchez et Coll (1978) [52]	473.15 – 663.15	20 – 330
Sparks et Sloan (1983) [46]	246.66 – 276.43	0.772
Chapoy et al. (2004) [53]	277.6 – 368.2	0.36 – 3.9
n- Butane		
Reamer et al. (1944) [54]	310.93 – 425.15	0.36 – 4.4
Brooks et al. (1951) [14]	310.93 – 377.59	7.274 – 69.396
Reamer et al. (1952) [55]	310.93 – 510.93	0.007 – 68.948
Le Breton et McKetta (1964) [56]	310.93 – 410.93	0.136 – 3.383
Carroll et al. (1997) [57]	298.15 – 423.15	0.1 – 4.13
i- Butane		
Reed et McKetta (1959) [58]	310.93 – 377.59	0.22 – 2.17
n- Pentane		
Gillespie et Wilson (1982) [59]	310.93 – 588.71	0.827 – 20.684
Jou et Mather (2000) [60]	273.2 – 453.2	0.024 – 3.63
n- Hexane		
Kudchadker et McKetta (1961) [61]	310.93 – 410.94	0.17 – 3.62
Burd et Braun (1968) [62]	354.8 – 477.59	0.21 – 3.24

Tableau I.6 Références expérimentales des données de solubilité de l'éthane, propane, butane, i-butane, pentane et hexane dans l'eau.

L'enthalpie de dissolution $\Delta \bar{h}_i$ s'exprime donc ainsi:

$$\Delta \bar{h}_i = \bar{h}_i^L - h_i^G = (h_i^L - h_i^G) + (\bar{h}_i^L - h_i^L) \quad (I-2)$$

La première partie du terme de droite de l'équation I-2 est l'enthalpie de condensation du composé i , elle est donc négative car l'enthalpie du liquide est généralement inférieure à celui du gaz à la même température. La deuxième partie correspond à l'enthalpie de mélange molaire partielle, il est positif en absence de solvation entre soluté et solvant.

Donc l'enthalpie de dissolution est la combinaison de deux effets, l'un négatif (enthalpie de condensation) et l'autre généralement positif (enthalpie de solvation). Si la somme s'annule, cela implique que la solubilité passe par un extremum. Tsounopoulos [63] a montré, d'après une étude antérieure, que l'enthalpie de solution des hydrocarbures (n-alcanes, C6 et C9, alkylbenzènes et cyclohexane) dans l'eau croît linéairement avec la température en passant par une valeur nulle pour une certaine température, correspondant donc au minimum de solubilité. D'autre par, Dec et Gill [64] ont réalisés des mesures d'enthalpie de dissolution par calorimétrie d'une série d'hydrocarbures, comprenant, le méthane, l'éthane, le propane, le n-butane et l'iso-butane aux températures de 288.15 K et 308.15 K; leurs résultats sont montrés dans la figure I-13. Sachant que l'incertitude expérimentale maximale estimée par les auteurs est de $\pm 1 \%$, ces courbes montrent que l'enthalpie de dissolution croît avec la température.

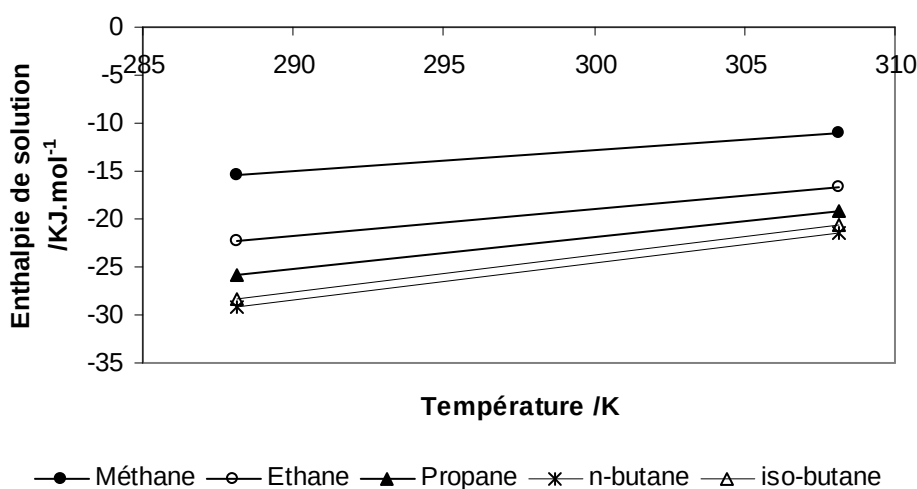


Figure I-13. Enthalpie de dissolution des hydrocarbures dans l'eau [64]

Plusieurs corrélations ont été proposées pour exprimer la solubilité des hydrocarbures dans l'eau. Tsonopoulos, [63, 65], a étudié les solubilités mutuelles entre alcanes et eau. Il a constaté une décroissance remarquable de la solubilité des alcanes dans l'eau avec le nombre d'atomes de carbone, à 298 K. Il a proposé des corrélations pour exprimer la solubilité en phase aqueuse en fonction du nombre d'atomes de carbone, à la température de 298 K, et en fonction de la température. La forme qu'il a donnée à ces corrélations se présente comme suit:

$$\ln(x_{hc}) = -3.9069 - 1.51894 \cdot N_c \quad (\text{I-3})$$

Où, $5 < N_c < 9$; est le nombre d'atomes de carbone

$$\ln(x_{hc}) = A + B/T + C \ln(T) \quad (\text{I-4})$$

Où A , B et C représentent des constantes dépendant uniquement de l'hydrocarbure.

I-6.3 Solubilité de l'eau dans les hydrocarbures

La solubilité de l'eau dans les hydrocarbures purs a également été amplement étudiée, en particulier dans les hydrocarbures en phase gazeuse.

Généralement, il a été observé que la solubilité de l'eau, sous des conditions de pression et de température identiques, est plus élevée que celle des hydrocarbures dans l'eau [66]. Cependant, selon que la phase hydrocarbonée est liquide ou vapeur, la solubilité de l'eau est très différente. En présence des deux phases hydrocarbonées, la solubilité de l'eau s'avère plus importante en phase vapeur qu'en phase organique liquide; l'étude du système n-pentane – eau par Gillespie et Wilson (1982) [59] montre ce comportement.

La solubilité de l'eau dans les hydrocarbures gaz tend à diminuer avec la pression et avec la température. Dans les hydrocarbures liquides, la teneur en eau est principalement affectée par le caractère aromatique/paraffinique de l'hydrocarbure [66]. Comme mentionné par Tsounopoulos [65], une légère dépendance au nombre d'atomes de carbone existe; la solubilité de l'eau croît légèrement avec ce dernier.

Chapoy et al. [67], ont développé, au sein de notre laboratoire, une corrélation semi-empirique permettant le calcul de la teneur en eau des gaz purs ou de mélanges de gaz, en

présence ou non de gaz acides (tel que le CO₂ et l'H₂S) et de sels. Cette corrélation représente un modèle utilisant d'autres corrélations pour le calcul des coefficients de fugacité et des volumes molaire de l'eau ainsi que des facteurs correctifs tenant compte de la présence des gaz acides ou de sels.

Tsonopoulos [65] fournit deux corrélations pour le calcul de la solubilité de l'eau dans les phases liquides des hydrocarbures C5 à C9 à pression atmosphérique et à 298.15 K :

$$\ln(x_w) = \frac{-79.667 - 6.6547 N_c}{9.547 + N_c} \quad \text{à } T=298.15 \text{ K} \quad (\text{I-5})$$

$$\ln(x_w) = A + B / T \quad (\text{I-6})$$

I-7 Solubilités mutuelles des hydrocarbures et des solutions aqueuses d'amines

I-7.1 Equilibre des systèmes hydrocarbures/solutions aqueuses d'amines

Une description qualitative du comportement thermodynamique des systèmes hydrocarbure – eau – amines peut être inspirée à partir des équilibres eau – hydrocarbures. En supposant que l'équilibre hydrocarbure – amine est du Type II selon la classification de van Konynenburg et Scott [13], nous pouvons tracer qualitativement le diagramme d'équilibre du ternaire à température et pression fixe. Pour une température inférieure à la température critique de l'hydrocarbure, et pour une pression située entre les deux pressions triphasiques des deux systèmes hydrocarbure – eau et hydrocarbure – amine, le diagramme de phase du mélange ternaire se présente comme dans la figure I-14. Nous pouvons avoir cinq cas d'équilibre: hydrocarbure liquide (L₁) ; Phase aqueuse (L₂₃) ; hydrocarbure liquide + vapeur (L₁ + V) ; phase aqueuse + Vapeur (L₂₃ + V) et les trois phase en même temps (L₁ + L₂₃ + V), représenté par trait continu gras.

Comme le mélange eau – amine est totalement miscible, nous pouvons considérer le mélange ternaire comme un mélange hydrocarbure – solvant ce comportant comme un mélange binaire eau – hydrocarbure.

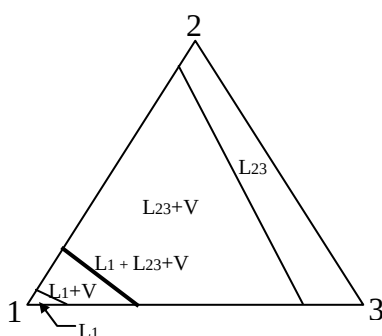


Figure I-14. Diagramme ternaire du mélange hydrocarbure (1) – eau (2) – amine (3)

I-7.2 Solubilité des hydrocarbures dans les solutions aqueuses d'amines

L'étude de la solubilité des hydrocarbures dans les solutions aqueuses d'amines a été abordée par différents auteurs. Le tableau I-7 cite les travaux existant dans la littérature sur la solubilité des différents hydrocarbures dans différentes solutions aqueuses d'amines. Nous constatons qu'il y a plus de données de solubilité pour les alcanes légers (C1-nC4), très peu de données pour le système n-pentane/amines et pas de données pour les alcanes les plus lourds.

Critchfield et al. [68], ont examiné les différentes données existantes dans la littérature et les ont comparées par rapport à leurs mesures. Carroll et al. [69] ont montré que la solubilité de chacun de ces hydrocarbures dans les amines est généralement plus élevée que dans l'eau pure. D'autre part, sa dépendance en température est semblable à celle observée dans l'eau pure; Elle est telle que la solubilité diminue avec la température pour atteindre un minimum de solubilité puis augmente de nouveau. Ci-après, nous examinerons brièvement les facteurs influençant la solubilité des hydrocarbures dans les amines.

Soluté	Amine	Concentration en amine De la solution aqueuse	Référence
méthane	MEA	15 et 40 % massique	Lawson et Garst (1976) [70]
méthane	MEA	3.0 M	Carroll et al. (1998) [71]
méthane	DEA	5, 25, et 40 % massique	Lawson et Garst (1976) [70]
méthane	DEA	3.0 M	Carroll et al. (1998) [71]
méthane	DGA	50 % massique	Dingman (1986) [72]
méthane	DGA	3.0 et 6.0 M	Jou et al. (1998) [73]
méthane	TEA	3.0 M	Carroll et al. (1998) [71]
méthane	MDEA	3.0 M	Jou et al. (1998) [74]
éthane	MEA	15 et 40 % massique	Lawson et Garst (1976) [70]
éthane	DEA	5 et 25 % massique	Lawson et Garst (1976) [70]
éthane	MDEA	3.0 et 6.0 M	Jou et al. (1998) [73]
éthane	TEA	2.0, 3.0, et 5.0 M	Jou et al. (1996) [75]
éthane	MDEA	3.0 M	Jou et al. (1998) [74]
éthane	MEA, DEA	3.0 M	Jou et Mather (2006) [76]
propane	MDEA	3.0 M	Carroll et al. (1992) [77]
propane	MEA	0.71 jusqu'à 16.5 M	Jou et al. (2002) [78]
propane	DEA	1.55 jusqu'à 6.55 M	Jou et al. (2002) [78]
propane	DIPA	2.55 jusqu'à 4.5 M	Jou et al. (2002) [78]
propane	MDEA	3 jusqu'à 4.5 M	Jou et al. (2002) [78]
propane	DGA	1.55 jusqu'à 4.5 M	Jou et al. (2002) [78]
<i>n</i> -butane	MDEA	3.0 M	Jou et al. (1996) [79]
<i>n</i> -butane	MDEA	3 & 4.5 M	Critchfield et al. (2001) [68]
<i>n</i> -butane	MEA	3 jusqu'à 8.5 M	Critchfield et al. (2001) [68]
<i>n</i> -butane	DEA	3 & 4.5 M	Critchfield et al. (2001) [68]
<i>n</i> -butane	DIPA	3 & 4.5 M	Critchfield et al. (2001) [68]
<i>n</i> -butane	DGA	3 & 4.5 M	Critchfield et al. (2001) [68]
<i>n</i> -pentane	MDEA	3 & 4.5 M	Critchfield et al. (2001) [68]
<i>n</i> -pentane	MEA	3 & 4.5 M	Critchfield et al. (2001) [68]
<i>n</i> -pentane	DEA	3 & 4.5 M	Critchfield et al. (2001) [68]
<i>n</i> -pentane	DIPA	3 & 4.5 M	Critchfield et al. (2001) [68]
<i>n</i> -pentane	DGA	3 & 4.5 M	Critchfield et al. (2001) [68]

Tableau I.7 Revue bibliographique des données de solubilité d'hydrocarbures dans des solutions aqueuses d'alcanolamines

I-7.2.1 Effet du type d'amine

Comme mentionné auparavant (cf. § I-4), les groupes hydroxyles des amines tendent à diminuer la solubilité des hydrocarbures, tandis que les groupes aliphatiques tendent à la faire croître. Ces deux types de groupes ont donc un effet opposé. A partir du tableau I-4, où l'on observe le nombre de groupes des différentes amines, il n'est pas possible de tirer une tendance générale sur la solubilité. Critchfield et al. [68] ont annoncé des pouvoirs solvants croissant selon la taille et le type d'amine (schéma I-1).

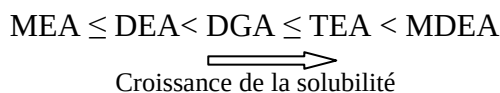


Schéma I-1: Variation du pouvoir solvant avec la nature de l'amine.

Ce schéma ne permet pas une correspondance directe avec l'échelle de basicité des alcanolamines (schéma I-2).

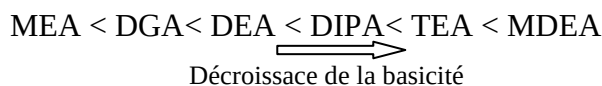


Schéma I-2: Echelle de basicité des principaux alcanolamines.

I-7.2.2 Effet du nombre d'atomes de carbone sur la solubilité

Selon Critchfield et al. [68], la solubilité des alcanes légers dans les solutions aqueuses d'amine, à l'exception du méthane, est presque indépendante de la taille de l'hydrocarbure alors qu'elle diminue dans l'eau pure. La figure I-15 illustre ce comportement. Dans cette figure, les variations de la constante de Henry des quatre premiers alcanes dans une solution aqueuse de MDEA (7.5 % mol. MDEA) en fonction de la température sont tracées. Les constantes de Henry sont déterminées après ajustement des paramètres de l'équation de solubilité de *Krichevsky-Kasarnovsky* [80] sur les différentes données expérimentales de la littérature. L'incertitude associée est estimée à $\pm 5\%$.

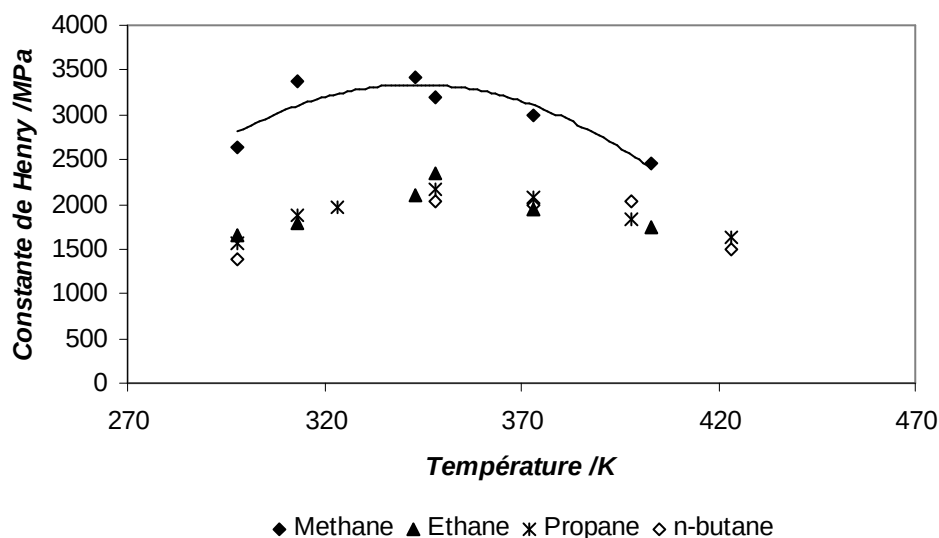


Figure I-15. Constante de Henry des quatre premiers alcanes dans une solution eau – MDEA (7.5 % mol.)

Comme la constante de Henry est une mesure de solubilité à T et P données, la solubilité est inversement proportionnelle à la constante de Henry $P_i = x_i H_i$, il est évident, d'après la figure I-15, que la solubilité du méthane se distingue clairement de celle des autres alcanes.

I-7.2.3 Effet de la température

Carroll et al. [69] et Critchfield et al. [68] ont signalé que la solubilité des hydrocarbures gazeux dans les amines pures diminue en fonction de la température puis croît à partir d'une certaine température (température de minimum de solubilité). Le comportement est donc semblable à celui des hydrocarbures avec l'eau pure. De plus, Critchfield et al. [68] ont montré que la solubilité des hydrocarbures liquides (liquides à température ambiante et pression atmosphérique) dans les amines pures augmente toujours avec la température.

I-7.2.4 Effet de la concentration de l'amine dans l'eau

Carroll et al [69] ont démontré que l'ajout d'amine dans l'eau fait augmenter la solubilité des hydrocarbures. Cette affirmation est illustrée par la figure I-16, représentant une comparaison entre les constantes de Henry des différents hydrocarbures dans l'eau et dans une solution aqueuse d'amine à 298.15 K. La constante de Henry est clairement plus élevée dans l'eau pure que dans la solution aqueuse d'amine, signifiant que la solubilité dans les amines est plus élevée.

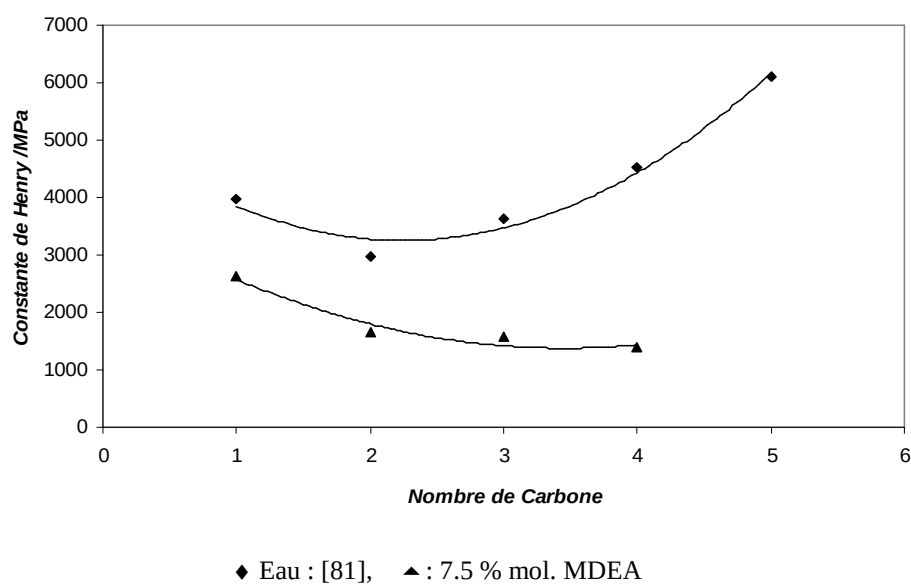


Figure I-16. Comparaison entre les constantes de Henry des alcanes dans l'eau pure et dans une solution aqueuse de MDEA à 298.15 K en fonction du nombre d'atome de carbone du n-alcane.

A partir de l'examen des données de la littérature, nous pouvons constater ce qui suit:

- Il y a plus de données de solubilité pour le méthane et l'éthane que pour les autres hydrocarbures.
- La solubilité dans les solutions aqueuses d'amines est plus élevée que dans l'eau pure.
- Les données existantes dans la littérature ne couvrent pas une gamme suffisante de concentrations en amine.
- La courbe présentant l'évolution de la solubilité (constante de Henry) en fonction de la température passe par un minimum dans le cas des hydrocarbures légers.
- La température du minimum de solubilité est plus basse en présence des amines. La figure I-17 nous montre, à travers l'évolution de la constante de Henry en fonction de la température, que la température du minimum de solubilité du méthane dans une solution aqueuse de MDEA (autour de 340 K) est plus basse que celle du méthane dans l'eau pure (autour de 370 K). La constante de Henry du méthane dans la solution aqueuse de MDEA est déterminée par l'équation de *Krichevsky-Kasarnovsky* [82].

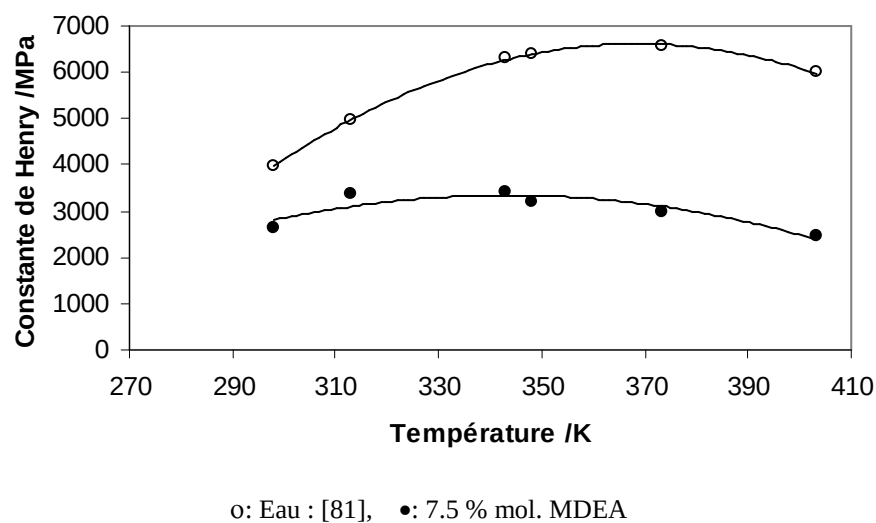


Figure I-17. Evolution de la constante de Henry du méthane dans l'eau et dans une solution aqueuse de MDEA en fonction de la température

I-7.3 Solubilité de l'eau et des amines dans les hydrocarbures.

L'importance d'étudier ce type de données est suscitée par les industriels à cause des problèmes de pertes de solvants dans les procédés de traitements des hydrocarbures. Cependant, la plupart des données existantes ne sont pas publiques, de ce fait, la solubilité des amines et de l'eau dans les hydrocarbures n'a pratiquement pas été abordée dans la littérature. Les seules données publiées sont celles de Carroll et al. [77] concernant le système eau – méthyldiéthanolamine – propane. Dans leurs travaux, nous pouvons noter que la teneur en méthyldiéthanolamine dans les phases liquide et vapeur du propane est beaucoup plus faible que la teneur en eau. Stewart et Lanning [83] ont établi des courbes de solubilité d'amines (MEA, DEA et MDEA) dans les phases liquides du propane et du butane en fonction de la concentration de l'amine dans l'eau, à 298 K. Les courbes sont construites à partir d'un modèle prédictif pour le calcul des équilibres « liquide – liquide ». Pour une solution aqueuse à 30% massique, la teneur en MEA et MDEA dans le propane est estimée à environ 37 ppm molaire.

D'autre part, du point de vue expérimental, le manque de données de solubilité d'amines dans les hydrocarbures est principalement lié à leurs très faibles concentrations, ce qui nécessite des techniques d'analyses adéquates. De plus, en chromatographie, l'analyse des amines pas les colonnes remplies pose de sérieux problème d'adsorption. Ce point sera abordé plus loin, dans la partie traitant l'étude expérimentale des systèmes eau – amines – hydrocarbures.

Chapitre II : Modèles thermodynamiques pour le calcul des équilibres entre phases

II-1 Introduction

Dans les applications industrielles des gaz naturels et produits pétroliers, on est souvent face à un problème d'équilibres entre phases de corps purs et de systèmes multi-constituants. La modélisation de tels systèmes est un travail indispensable car elle nous permet d'avoir une représentation continue des données à l'équilibre et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeux. De plus, la modélisation nous permet de réduire le nombre de données expérimentales nécessaires à la conception des procédés industriels. Cependant, pour arriver à obtenir un modèle satisfaisant, il faut faire appels à des outils de thermodynamique, rigoureux et robustes. Le plus souvent, il faut tenir compte de la non-idéalité des systèmes en question, selon les conditions et la complexité de ces systèmes. Dans ce cas, l'utilisation d'équations d'état est presque inévitable. Dans ce qui suit nous verrons les modèles et les méthodes utilisés pour décrire les équilibres entre phases et en particulier les équilibre liquide – vapeur et liquide – liquide – vapeur, deux types d'équilibres très répandus dans ces systèmes.

II-2 Critère d'équilibre

Les conditions d'équilibre d'un système fermé ou ouvert découlent des équations fondamentales de la thermodynamique et plus particulièrement celle de l'énergie de Gibbs, G [84,85]. Pour un système fermé, l'énergie de Gibbs totale, à température et pression constantes, est minimale.

$$dG = -SdT + VdP = 0 \quad (\text{II-1})$$

Pour un système ouvert (plusieurs phase homogènes existent), l'équation fondamentale de Gibbs pour une phase α donnée à N constituant s'écrit:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_{i=1}^{N_c} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (\text{II-2})$$

L'équilibre du système ouvert implique que l'énergie de Gibbs totale, correspondant à la somme des énergies de Gibbs de chacune des phases existantes (système fermé), est également minimale, donc, l'équation (II-1) devient:

$$dG = \sum_{\alpha=1}^{\pi} dG^{\alpha} = 0 \quad (\text{II-3})$$

Cette équation conduit à l'égalité des potentiels chimiques du constituant i dans toutes les phases (à température et pression constantes):

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^{\pi} \quad (\text{II-4})$$

En utilisant la définition de la fugacité d'un composé i en mélange, $\mu_i(T, P, \underline{z}) = \mu_i^o(T, P^o) + RT \ln(\frac{f_i}{P^o})$, le système d'équation II-4 est équivalent à:

$$f_i^1 = f_i^2 = \dots = f_i^{\pi} \quad (\text{II-5})$$

Les systèmes d'équations II-4 ou II-5 sont le point de départ de tous les calculs d'équilibres entre phases.

II-3 Les équations d'état cubiques

II-3.1 Equations de van der Waals, de Redlich Kwong et Soave et de Peng et Robinson

La première équation d'état pour les fluides réels fut proposée par van der Waals en 1873 [86], son expression est:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (\text{II-6})$$

Elle contient un terme de répulsion contenant le paramètre de covolume b , qui prend en compte le volume propre des molécules et un terme d'attraction contenant le paramètre a qui correspond au potentiel de van der Waals.

Les valeurs de ces paramètres peuvent être déterminées soit par application des contraintes critiques, soit par ajustement sur des données expérimentales.

Au point critique, ces paramètres sont exprimés comme suit:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_C^2}{P_C} ; \quad b = \frac{1}{8} \frac{R T_C}{P_C} ; \quad Z_C = \frac{P_C v_C}{R T_C} = 0.375$$

L'équation de vdW est d'une précision insuffisante notamment à cause de la surestimation du facteur de compressibilité critique par rapport à la valeur trouvée expérimentalement (valeur moyenne de 0.263, voir figure II-1), ce qui a conduit à de nombreuses modifications du terme attractif, donnant lieu à des équations améliorées et, actuellement, couramment appliquées.

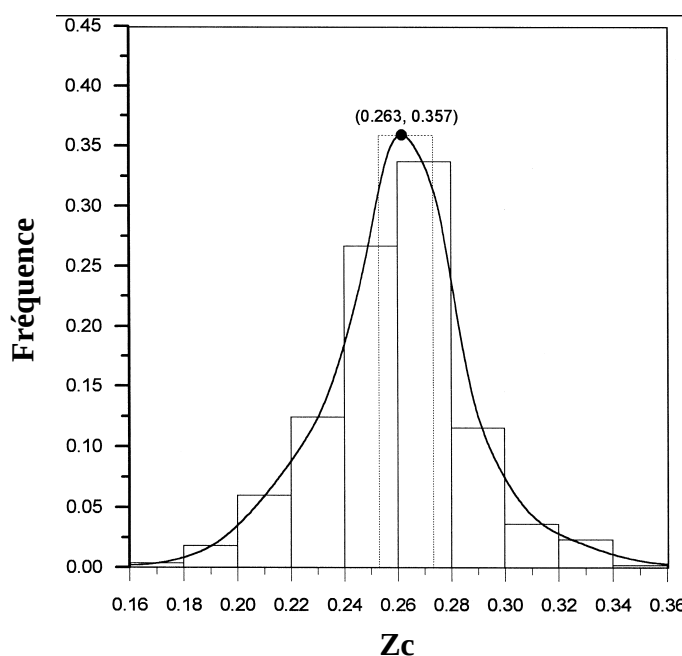


Figure II-1 Distribution du facteur de compressibilité critique expérimental de plus de 555 substances, Ji et al [87]

En 1949, Redlich et Kwong [88] ont proposé une première modification de vdW. En 1972, Soave [89] a modifié l'expression du terme attractif en faisant intervenir une fonction dépendant de la température et du facteur acentrique (défini et introduit par Pitzer [90] : équation II-7) et en forçant l'équation d'état à reproduire les données de pression de vapeur des différents corps purs à la température réduite $Tr = 0.7$, température de référence pour laquelle la pression de saturation réduite des gaz rares est approximativement identique (0.1).

$$\omega = -\log(P_r^{sat}(T_r = 0,7)) - 1 \quad (II-7)$$

L'équation de Soave, Redlich et Kwong (SRK) peut donc prévoir les pressions de vapeur autour de $T_r = 0.7$ avec une très bonne précision. Elle s'applique pour des composés non polaires (ou légèrement polaires) et possède la forme suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (II-8)$$

Avec; $a(T) = a_c \alpha(T_r, \omega)$

où le terme $\alpha(T_r, \omega)$, appelé fonction alpha, a la forme ci-dessous :

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + m(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (II-9)$$

Avec $m = 0.480 + 1.574\omega - 0.175\omega^2$

Les paramètres de répulsion et d'attraction s'obtiennent généralement par application des contraintes critiques ou par ajustement sur des données expérimentales.

$$a_c = 0,42748 \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} ; b_c = 0,086640 \frac{RT_c}{P_c} ; Z_c = \frac{1}{3}$$

Peng et Robinson [91], 1976, ont proposé une autre amélioration dans le terme attractif pour mieux représenter les propriétés volumétriques à saturation des hydrocarbures, mais reste encore imprécise autour du point critique à cause de la surestimation du facteur de compressibilité critique Z_c par rapport aux valeurs observées expérimentalement. Cette équation (PR) est très largement utilisée pour les hydrocarbures et les fluides pétroliers et donne généralement des résultats satisfaisants [92]. Elle est également souvent employée lorsqu'il s'agit de composés polaires. Son expression est:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (II-10)$$

Avec; $a(T) = a_c \alpha(T_r, \omega)$ et

$$a_c = 0,457240 \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} ; b_c = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} ; Z_c = 0,3074$$

La fonction alpha proposée par Peng et Robinson est identique à celle de Soave (éq. II-9), le paramètre m , fonction du facteur acentrique, s'exprime par:

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

II-3.2 Autres développements d'équations d'état cubiques

Depuis les équations SRK et PR, plusieurs équations cubiques ont été développées [84,93,94]. Il s'agit principalement de contributions de leurs prédécesseurs (SRK, PR), axées sur trois pistes: modification de $\alpha(T_r, \omega)$, modification de la dépendance en volume du terme attractif et utilisation d'un troisième paramètre (équations à trois paramètres). La forme généralisée de équations proposées peut se mettre sous la forme de la somme d'une pression répulsive et d'une pression attractive:

$$P = P^{rep} + P^{att}$$

Auteurs	Terme Attractif, P^{att}
Fuller (1976) [95]	$-\frac{a(T)}{RT(v+cb)}$
Heyen (1980) [96]	$-\frac{a(T)v}{RT[v^2 + (b(T)+c)v - b(T)c]}$
Schmidt et Wenzel (1980) [97]	$-\frac{a(T)v}{RT(v^2 + ubv + wb^2)}$
Harmens et Knapp (1980) [98]	$-\frac{a(T)v}{RT(v^2 + cbv - (c-1)b^2)}$
Kubic (1982) [99]	$-\frac{a(T)v}{RT(v+c)^2}$
Patel et Teja (PT) (1982) [100]	$-\frac{a(T)v}{RT[v(v+b) + c(v-b)]}$
Adachi <i>et al.</i> (1983) [101]	$-\frac{a(T)v}{RT[(v-b^2)(v+b^3)]}$
Trebble et Bishnoi (TB) (1987) [102]	$-\frac{a(T)v}{RT[v^2 + (b+c)v - (bc + d^2)]}$

Tableau II-1 Expressions du terme attractif de quelques équations d'état.

Le Tableau II-1 montre des exemples d'équations cubiques où le terme attractif (P^{att}) a été modifié et où le terme répulsif est conservé sous la forme donnée par van der waals ($RT/(v-b)$).

Chacune de ces équations est capable d'améliorer les représentations et prédictions des pressions de vapeur ainsi que des masses volumiques, cependant, le gain qu'elles permettent d'obtenir dans la prédiction des propriétés volumétriques autour du point critique, par rapport aux équations SRK et PR, est peu marquée car toutes les équations cubiques surestiment le facteur de compressibilité critique [103, 92]. De ce fait, les équations SRK et PR sont souvent privilégiées car elles présentent des avantages appréciables en ce qui concerne la simplicité (seule les paramètres critiques T_c , P_c , et ω sont requis pour accomplir des calculs). Nous adopterons l'équation PR dans nos calculs.

Zielke et Lempe [104] ont proposé une forme généralisée (équ. II-11) des équations d'état cubiques à deux et trois paramètres. Cette forme nous procure une manière plus commode pour le calcul des équilibres, et ce, en rendant plus maniable l'implémentation des différentes équations dans les programmes de calculs, une formule généralisée du coefficient de fugacité est donc possible (§ II-4).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+c)(v+d)} \quad (\text{II-11})$$

Plusieurs des équations vues précédemment peuvent être ramenées à la forme (II-11) en déterminant les paramètres c et d appropriés. Le tableau II.2 donne les expressions de ces deux paramètres pour certaines équations d'état.

Equation d'état	Paramètre c	Paramètre d
Equations à deux paramètres		
Van der Waals [85]	0	0
Soave-Redlich-Kwong [88]	0	b
Peng-Robinson [90]	$b(1 - \sqrt{2})$	$b(1 + \sqrt{2})$
Equations à trois paramètres		
Harmens-Knapp[97]		
$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + (1-c^*)bv - c^*b^2}$	$\frac{1-c^*}{2}b + \sqrt{\left(\frac{1-c^*}{2}b\right)^2 - c^*b^2}$	$\frac{1-c^*}{2}b - \sqrt{\left(\frac{1-c^*}{2}b\right)^2 - c^*b^2}$
Patel-Teja [99]		
$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + (b+c^*)v - c^*b}$	$\frac{b+c^*}{2} + \sqrt{c^*b + \left(\frac{b+c^*}{2}\right)^2}$	$\frac{b+c^*}{2} - \sqrt{c^*b + \left(\frac{b+c^*}{2}\right)^2}$

Tableau II-2 Expression des paramètres c et d pour certaines équations d'état correspondant à l'équation II-11

II-3.3 Dépendance en température des paramètres attractifs

La fonction alpha $\alpha(T_r, \omega)$ a été introduite afin d'améliorer la représentation des pressions de vapeurs des corps purs. Trois conditions nécessaires doivent être respectées par chaque fonction alpha : elle doit tendre vers zéro pour les hautes températures (l'agitation thermique domine les interactions attractives), elle doit être égale à 1 pour $Tr=1$ (point critique), et elle doit aussi tendre vers l'infini lorsque la température diminue (les molécules immobiles s'attirent plus fortement). L'allure que doit avoir chaque fonction alpha est représentée en figure II-2.

Quelques unes des équations utilisées pour cette fonction sont sélectionnées dans le tableau II-3, [92,93]. L'une de ces équations a été développée au sein de notre laboratoire, Coquelet et al. [105].

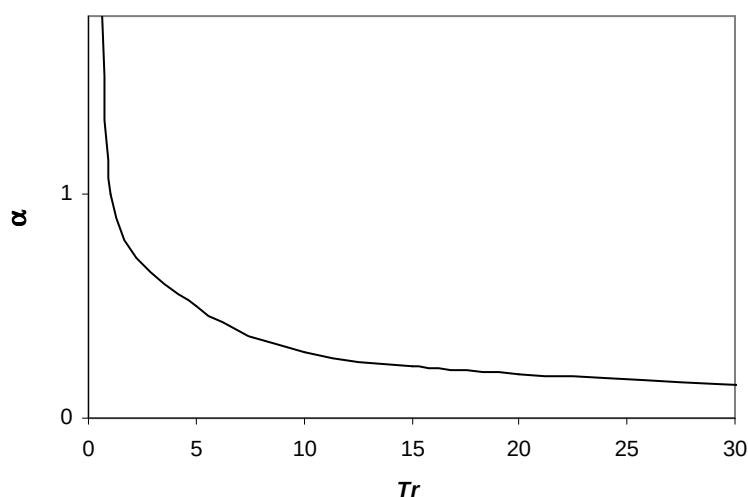


Figure II-2 Alpha en fonction de la température réduite

Expression de $\alpha(T)$	Auteur
$(\sqrt{T})^{-1}$	Redlich, Kwong (1949). [87]
$[1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$ $m = 0.480 + 1.574\omega - 0.175\omega^2$	Soave (1972). [88]
$[1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$ $m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$	Peng, Robinson (1976). [90]
$[1 + m_1(1 - \sqrt{T_r}) + m_2(T_r^{-1} - 1)]^2$ ($T_r \leq 1$) $[1 + m_1 \ln(T_r) + m_2 \ln(T_r)^2]^2$ ($T_r > 1$)	Harmens, Knapp (1980). [97]
$\exp[m(1 - T_r^n)]$	Heyen (1980). [95]
$[1 + m(1 - \sqrt{T_r}) - P(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2$	Mathias (1983). [106]
$[1 + m_1(1 - \sqrt{T_r}) + m_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + m_3(1 - \sqrt{T_r})^3]^2$	Mathias, Copeman (1983). [107]
$1 + m(1 - T_r) + n(T_r^{-1} - 1)$	Soave (1984) [108]
$[1 + m_1(1 - \sqrt{T_r}) + m_2(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2$	Stryjek, Verra (1986) [109]
$\exp[m_1(1 - T_r) + m_2(1 - \sqrt{T_r})^2]$	Melhelm et al. (1989) [110]
$\exp[m_1(1 - T_r)] [1 + m_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + m_3(1 - \sqrt{T_r})^3]^2$	Coquelet et al. (2004) [104]

Tableau II-3 Modèles de dépendance en température du terme attractif d'une équation d'état cubique.

II-3.4 Extension aux mélanges

Les équations d'état pour les corps purs peuvent être appliquées à des mélanges en considérant l'influence mutuelle des différents composés sur les paramètres des équations d'état et ce en utilisant des 'règles de mélanges'. La première forme de règles de mélanges est celle de van der Waals désignée par "*La Règle de Mélange Classique*"; elle donne les expressions suivantes pour les paramètres de répulsion et d'attraction de mélange:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} ; \quad (\text{II-12})$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (\text{II-13})$$

Où, a_{ij} et b_{ij} représentent les paramètres d'interaction correspondant à deux espèces différentes ($i \neq j$). Ces paramètres sont exprimés en fonction des paramètres d'attraction et de covolume des corps purs i et j (désignés par a_i et b_i), équations II-14 et II-15. Ces équations, ainsi que les équations II-12 et II-13, découlent de l'équation d'état du Viriel et de la théorie de la mécanique statistique [15, 84], où l'on exprime l'énergie potentielle intermoléculaire entre deux molécules différentes en fonction des paramètres d'interaction (d'énergie et de distance), proportionnelle aux paramètres a et b .

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{II-14})$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - l_{ij}) \quad (\text{II-15})$$

k_{ij} et l_{ij} sont appelés **Paramètres d'interaction binaire** ajustables aux données expérimentales (données d'équilibre ELV pour k_{ij} et de densité pour l_{ij}). Le paramètre k_{ij} tient compte des différentes interactions entre composés. Le paramètre l_{ij} est généralement posé égal à zéro.

Ce type de règles de mélanges a été utilisé avec succès avec des mélanges d'hydrogène et de certains gaz inorganiques (CO_2 , N_2 , ...etc.) [84]. Cependant, elles restent sévèrement limitées au cas de mélanges relativement peu non idéaux.

Plusieurs autres règles de mélanges ont été proposées ultérieurement [84,92], nous citons par exemple celle de Panagiotopoulos et Reid [111] qui ont introduit un second

coefficient d'interaction dans l'expression de a_{ij} afin de tenir compte de la dissymétrie entre les molécules (différence de polarité et de tailles). Cette règle de mélange sera ultérieurement utilisée dans nos calculs.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji})x_i] \quad (\text{II-16})$$

D'autres règles de mélanges de types Energie de Gibbs d'excès – équations d'état (G^{ex} -EOS) ont été développées afin de mieux tenir compte des non idéalités [84, 92]. Ces règles reposent sur le lien existant entre les équations d'état et l'enthalpie libre d'excès. Il s'agit d'exprimer l'enthalpie libre d'excès du mélange en fonction des coefficients de fugacité des corps purs du mélange et du coefficient de fugacité du mélange, puis de calculer cet enthalpie libre d'excès à une pression de référence donnée (infinie ou nulle), en choisissant une équation d'état pour les coefficients de fugacité. Cette démarche nous conduit entre autre aux modèles proposés par Huron et Vidal, 1979 [112], et leur extension MHV1 [113] et MHV2 [114] ainsi qu'à ceux proposés par Wong et Sandler, 1992 [115].

La formulation des règles de mélanges de type enthalpie libre d'excès – équation d'état est donnée en Annexe 1.

II-4 Calcul des fugacités

Pour caractériser le comportement d'un système donné par rapport à un état de référence, Lewis introduisit le concept de fugacité. La fugacité exprime la tendance à l'échappement d'un constituant i vers la phase vapeur.

Pour un corps pur, la fugacité (f) joue le rôle que jouait la pression pour un gaz parfait par rapport aux variations isothermes de l'enthalpie libre.

La définition mathématique de la fugacité est:

$$f(T, P) = P \exp\left(\frac{g(T, P) - g^+(T, P)}{RT}\right) = P\phi \quad (\text{II-17})$$

Où; $g^+(T, P)$ est l'énergie de Gibbs molaire du gaz parfait.

Pour un mélange, la fugacité d'un constituant i (f_i) est définie par:

$$f_i(T, P, \underline{x}) = x_i P \exp\left\{\frac{\bar{g}_i(T, P, \underline{x}) - \bar{g}_i^{id}(T, P, \underline{x})}{RT}\right\} = x_i P \phi_i \quad (\text{II-18})$$

Où, $\bar{g}_i$ et $\bar{g}_i^{id}$ sont les énergies de Gibbs molaires partielles (potentiels chimiques) des corps i , respectivement en mélange réel et idéal.

II-4.1 Corps pur

On utilise les relations suivantes, obtenue à partir de la relation $dg = RTd \ln f = v dP$:

$$RT \ln \phi = \int_0^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (\text{Pour une équation explicite en variables } T, P) \quad (\text{II-19})$$

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left(\frac{RT}{v} - P \right) dv - \ln Z + Z - 1 \quad (\text{Pour une équation explicite en variables } T, v) \quad (\text{II-20})$$

Où $\phi = \frac{f}{P}$ est le *coefficient de fugacité*, et $Z = \frac{Pv}{RT}$, est le *facteur de compressibilité*

Ces relations permettent le calcul des fugacités que se soit pour la phase vapeur ou liquide, à condition de connaître les relations $v(T, P)$ ou $P(T, v)$, c'est-à-dire les équations d'état volumétriques du corps pur explicite en volume ou en pression.

Si pour la phase liquide on ne considère pas une équation d'état, la fugacité sera calculée par:

$$f^L(T, P) = P^{sat}(T) \cdot \phi(T, P^{sat}(T)) \cdot \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{P^{sat}}^P v dP \right] \quad (\text{II-21})$$

Le terme en exponentiel est appelé *Correction de Poynting*, à pression modérée (< 1 MPa) il est voisin de l'unité.

L'application de l'équation d'état généralisée (éq. II-11) à l'équation II-20, conduit à l'expression de ϕ :

$$\ln(\phi) = \ln \left(\frac{Z}{Z-B} \right) + \frac{A}{C-D} \ln \left(\frac{Z+D}{Z+C} \right) - \ln(Z) + (Z-1) \quad (\text{II-22})$$

Où;

$$A = a \frac{P}{(RT)^2}; \quad B = b \frac{P}{RT}; \quad C = c \frac{P}{RT}; \quad D = d \frac{P}{RT} \quad (\text{II-23})$$

II-4.2 Mélanges

Pour les mélanges, une des équations suivantes, dérivant de la définition de l'enthalpie libre molaire partielle, est utilisée:

$$RT \ln \phi_i = \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (\text{Equation d'état explicite en } T \text{ et } P) \quad (\text{II-24})$$

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left(\frac{RT}{v} - n \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \right) dv - \ln Z \quad (\text{Equation d'état explicite en } T \text{ et } v) \quad (\text{II-25})$$

$$\text{Où } \phi_i = \frac{f}{x_i P}$$

L'évaluation de l'intégrale de l'équation II-25, avec l'utilisation de l'équation II-11, conduit à l'expression suivante:

$$\ln(\phi_i) = -\ln(Z - B) + (Z - 1) + \frac{Bi}{Z - B} - \frac{A + A_i}{C - D} \ln\left(\frac{Z + C}{Z + D}\right) + \frac{A}{(C - D)^2} \left[C_i \left\{ \ln\left(\frac{Z + C}{Z + D}\right) - \frac{C - D}{Z + C} \right\} + D_i \left\{ \frac{C - D}{Z + C} - \ln\left(\frac{Z + C}{Z + D}\right) \right\} \right] \quad (\text{II-26})$$

Avec

$$A_i = n \left(\frac{\partial a}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \frac{P}{(RT)^2}; \quad B_i = n \left(\frac{\partial b}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \frac{P}{RT}; \quad C_i = n \left(\frac{\partial c}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \frac{P}{RT};$$

$$D_i = n \left(\frac{\partial d}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \frac{P}{RT} \quad (\text{II-27})$$

Les équations II-27 correspondent aux dérivées partielles des paramètres a , b , c , d par rapport aux nombres de moles. Ces dérivées sont calculées à partir des expressions des règles de mélanges adoptées.

II-5 Les modèles de coefficients d'activité

Ces modèles sont élaborés afin de tenir compte des non idéalités des mélanges liquides par l'intermédiaire du coefficient d'activité γ_i . L'énergie de Gibbs molaire d'excès d'un mélange réel est définie par:

$$g(T, P, \underline{x}) = g^{id}(T, P, \underline{x}) + RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i(T, P, \underline{x}) \quad (\text{II-28})$$

Où la quantité

$$g^{ex}(T, P, \underline{x}) = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i(T, P, \underline{x}) \quad (\text{II-29})$$

correspond à l'énergie de Gibbs molaire d'excès du mélange.

Différents modèles proposent diverses représentations de l'énergie d'excès de Gibbs en fonction de la concentration à température constante pour des mélanges liquides non idéaux. Ces modèles ont tous besoin d'un certain nombre de données expérimentales permettant d'ajuster leur paramètres.

II-5.1 Modèles de Van Laar et de Margules

Les modèles de Van Laar et de Margules permettent de décrire les systèmes binaires ; une équation de la fonction d'excès molaire de Gibbs est proposée à l'aide de deux paramètres A_{12} et A_{21} fonctions de la température et obtenus à partir de données expérimentales.

	Expression de g^{ex}	Expression de $\ln \gamma_i$
Modèle de Van Laar	$RT \frac{A_{12}A_{21}x_1x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}$	$A_{ij} \left(\frac{A_{ji}x_j}{A_{ij}x_i + A_{ji}x_j} \right)^2$
Modèle de Margules (1 ^{er} ordre)	$RTx_1x_2(A_{12}x_1 + A_{21}x_2)$	$ A_{ij} + 2(A_{ji} - A_{ij})x_i x_j^2$

Tableau II-4 Modèles de Van Laar et de Margules

Ces modèles sont limités en général aux systèmes binaires et il vaut mieux utiliser le modèle de Van Laar.

Des modèles plus récents tels que ceux décrits ci-après (Wilson, NRTL, UNIQUAC) sont plus souvent employés, plus précis et surtout s'adaptent aux mélanges multicomposants en n'exigeant que des paramètres relatifs aux systèmes binaires.

II-5.2 Modèle de Wilson

Le modèle semi-théorique de Wilson [116], fondé sur le concept de composition locale, s'applique correctement aux mélanges s'écartant beaucoup de l'idéalité. Le modèle de Wilson n'exige que deux paramètres ajustables par système binaire; l'énergie de Gibbs molaire d'excès est donnée par :

$$\frac{g^{ex}}{RT} = -\sum_{i=1}^n x_i \ln \left[\sum_{j=1}^n \Lambda_{ij} x_j \right] \quad (\text{II-30})$$

Avec;

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j^l}{v_i^l} \exp \left[-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right] \quad (\text{II-31})$$

et $\Lambda_{ii} = 1, \quad \forall i$

$\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ est un terme d'énergie déterminé empiriquement, et, en première approximation, indépendant de la température.

L'expression du coefficient d'activité est donnée par:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right] - \sum_{k=1}^n \left[\frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj}} \right] \quad (\text{II-32})$$

II-5.3 Le modèle NRTL

Ce modèle repose sur l'expression de l'énergie interne du mélange en fonction du concept de compositions locales [117]. Le coefficient d'activité s'exprime par:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_j C_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_j G_{ji} x_j} + \sum_k \frac{G_{ik} x_k}{\sum_k G_{ki} x_k} \left(C_{ij} - \frac{\sum_k C_{ji} G_{ki} x_k}{\sum_k G_{ki} x_k} \right) \quad (\text{II-33})$$

Avec;

$$C_{ji} = \frac{\tau_{ij}}{RT} \quad G_{ij} = \text{Exp}(-\alpha_{ji} \frac{\tau_{ji}}{RT}) \quad \tau_{ii} = 0$$

II-5.4 Le modèle UNIQUAC

Ce modèle est basé sur le principe des compositions locales [118, 119], les interactions entre chaque constituant dépendent de deux paramètres : le paramètre de rayon r_i et le paramètre de surface q_i des molécules. L'expression du coefficient d'activité est décomposée en un terme combinatoire et un terme résiduel:

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i)^{\text{combinatoire}} + \ln(\gamma_i)^{\text{Résiduel}} \quad (\text{II-34})$$

$$\text{Où: } \ln(\gamma_i)^{\text{combinatoire}} = \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2} q_i \ln\left(\frac{\Theta_i}{\phi_i}\right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{II-35})$$

$$\text{avec; } \Theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} ; \quad \phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} ; \quad l_i = (r_i - q_i) \frac{z}{2} - (r_i - 1)$$

Et, $z=10$

r_i et q_i sont respectivement des paramètres de volume et de surface de l'espèce i

II-6 Les différentes approches pour le calcul des équilibres entre phases

Il existe principalement deux types d'approches pour modéliser les équilibres entre phases, l'**approche symétrique** dite ϕ - ϕ et l'**approche dissymétrique** dite γ - ϕ . L'une ou l'autre de ces deux approches peuvent être choisies selon, la nature des constituants présents, ainsi que les conditions de pression et de température. Pour les hautes pressions et au voisinage des points critiques, l'approche ϕ - ϕ donne de meilleurs résultats. Aux basses pressions et pour des solutions fortement non idéales, l'approche γ - ϕ est, généralement, mieux adaptée [83, 84].

II-6.1 L'approche symétrique

L'approche symétrique utilise une équation d'état pour chacune des phases du système. L'équilibre entre les phases liquide et vapeur se traduit par:

$$y_i \cdot \phi_i^V(T, P, y_i) \cdot P = x_i \cdot \phi_i^L(T, P, x_i) \cdot P \quad (\text{II-36})$$

Où il revient à calculer les coefficients de fugacité en phase vapeur et liquide à partir d'une équation d'état.

II-6.2 L'approche dissymétrique

Cette approche utilise une équation d'état pour la phase vapeur et un modèle de coefficient d'activité pour la phase liquide. L'équation de l'équilibre s'écrit donc:

$$\phi_i^V(T, P, y_i) y_i P = \gamma_i(T, P, x_i) x_i f_i^{*L}(T, P, x_i) \quad (\text{II-37})$$

où nous avons exprimé la fugacité dans la phase liquide par:

$$f_i^L(T, P, x_i) = \gamma_i(T, P, x_i) x_i f_i^{*L}(T, P, x_i) \quad (\text{II-38})$$

Avec f_i^{*L} est la fugacité du corps pur i , calculée dans les mêmes conditions que le mélange (T, P du mélange et à l'état liquide) par l'équation suivante:

$$f_i^{*L}(T, P) = P_i^{Sat} \phi_i^*(T, P_i^{Sat}) \exp\left(\frac{v_i^L(P - P_i^{Sat})}{RT}\right) \quad (\text{II-39})$$

v_i^L est le volume molaire du corps pur i à saturation, supposé indépendant de la pression. Cette hypothèse est raisonnable lorsque la température de la solution est bien inférieure à la température critique du solvant.

Cependant, dans le cas de mélanges dits non simples, où le corps pur i ne peut se trouver physiquement dans le même état liquide que le mélange (cas des mélanges gaz liquides à forte dilution), la fugacité du constituant i peut se calculer en utilisant la loi de Henry. Ainsi, pour les solutés du mélange on exprime les fugacités en *convention asymétrique* par:

$$f_i^L(P, T, x_i) = \gamma_i^\times x_i H_{i,j}(T) \exp \left[\int_{P_j^o}^P \left(\bar{v}_i^\infty / RT \right) dP \right] \quad (\text{II-40})$$

Où la constante de Henry $H_{i,j}$ est définie (à l'état de dilution infinie, $x_i \rightarrow 0$), par la relation:

$$H_{i,j}(T) = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^L(T, P_j^{\text{sat}})}{x_i} \quad (\text{II-41})$$

(j désignant le solvant en forte concentration).

$\gamma_i^\times$, est le coefficient d'activité du constituant i défini en convention asymétrique ($\gamma_i^\times \rightarrow 1$ lorsque $x_i \rightarrow 0$), il correspond au rapport entre le coefficient d'activité de i à concentration x_i (γ_i) par le coefficient d'activité de ce constituant à dilution infinie (γ_i^∞) [15, 83]. Le terme en exponentiel tient compte de l'effet de la pression.

Pour des concentrations faibles (<0.03), le coefficient d'activité γ_i^* est de l'ordre de 1. Dans ce cas, et en considérant que le volume molaire partiel à dilution infinie est indépendant de la pression (cette hypothèse est raisonnable si la température de la solution est bien inférieure à la température critique du solvant), l'équation II-40 se réduit à l'équation dite de *Krichevsky-Kasarnovsky* [80] :

$$\ln \left(\frac{f_i}{x_i} \right) = \ln(H_{i,j}) + \frac{\bar{v}_i^\infty}{RT} P_i \quad (\text{II-42})$$

Avec $P_i = P - P_j^o$, où, P_i est la pression partielle du soluté et P_j^o est la pression de vapeur du solvant.

Dans certains cas de mélanges à des températures et des pressions spécifiques, on est en présence d'un équilibre liquide – liquide – vapeur (présence de deux phases liquides, L_1 , L_2 et une phase vapeur). Nous pouvons également exprimer l'équilibre entre ces phases par:

* $\phi_i^V y_i P = f_i^{*L} x_i^{L1} \cdot \gamma_i^{L1} = f_i^{*L} x_i^{L2} \cdot \gamma_i^{L2}$ (Approche dissymétrique si un modèle de solution est utilisé pour le calcul des coefficients d'activité)

* $\phi_i^V y_i P = x_i^{L1} \cdot \phi_i^{L1} \cdot P = x_i^{L2} \cdot \phi_i^{L2} \cdot P$ (Approche symétrique)

Les méthodes de calcul des équilibres « liquide – vapeur » et « liquide – liquide – vapeur », à savoir, le calcul des points de bulle et de rosée et le calcul de distribution des constituants dans les phases en présence, seront développées dans le prochain chapitre.

Chapitre III : Méthodes de calcul des équilibres entre phases

Le calcul thermodynamique de l'équilibre entre phases implique la résolution simultanée du système d'équations (II-5). Pour un système à N composés et π phases, ces équations forment un set de $N_c(\pi-1)$ équations non linéaires en fonction des variables fixant les propriétés de chaque phase: La pression P , la température T , et la composition de chaque phase; c'est-à-dire, $(\pi(N_c-1) + 2)$ variables. Selon la règle des phases de Gibbs, $(2 - \pi + N_c)$ des variables doivent être fixés afin de pouvoir résoudre le système. Pour le cas d'un équilibre liquide – vapeur (ELV), N_c variables doivent être fixés, alors que pour un équilibre liquide – liquide – vapeur (ELLV), $N_c - 1$ variables suffisent.

Le bilan des équations d'équilibre thermodynamique représenté par le système d'équations II-5 n'est pas toujours suffisant pour résoudre un problème donné. Pour les problèmes consistant à déterminer la composition de chacune des phases (inconnues) pour une température, une pression et une composition globale données, il est nécessaire de considérer le bilan de matière sur chacun des constituants du système en équilibre, en plus du bilan thermodynamique, car le nombre de variables dans ce cas là est supérieur aux nombres d'équations. Ce type de calcul est appelé calcul de Flash isotherme. De plus, à cause de la complexité des modèles thermodynamiques utilisés, conduisant à des systèmes d'équations fortement non linéaires, la résolution des bilans de matière et d'équilibre peut donner des solutions multiples ne correspondant pas au minimum global de l'énergie libre de Gibbs. Dans ce cas, d'autres techniques, telle que, l'analyse de stabilité des phases et la minimisation globale directe de l'énergie libre de Gibbs, doivent être utilisées pour contourner ce problème et aboutir à la solution réelle. D'autres considérations d'ordre numériques doivent aussi être pris en compte, particulièrement, pour les calculs des équilibres au voisinage des points critiques où la convergence est généralement très lente et où la solution peut être triviale [120].

III-1 Mise en équation

Nous ne considérons ici que les équilibres entre phases utilisant une équation d'état pour toutes les phases. Considérons un système à N_c constituants et π phases. Le bilan thermodynamique est exprimé par l'égalité des fugacités de chaque constituant dans toutes les phases:

$$f_i^1 = f_i^2 = \dots = f_i^\pi \quad (\text{III-1})$$

En terme de coefficients de fugacité, l'équation III-1 devient

$$c_i^1 \phi_i^1 = c_i^2 \phi_i^2 = \dots = c_i^\pi \phi_i^\pi \quad (\text{III-2})$$

Le bilan de matière sur chacun des constituants s'exprime

$$z_i = \sum_{j=1}^{\pi} \theta_j c_i^j \quad (\text{III-3})$$

Le bilan de matière globale est le suivant:

$$\sum_{j=1}^{\pi} \theta_j = 1 \quad (\text{III-4})$$

Le coefficient d'équilibre de chaque constituant i relative à chaque phase j (K_i^j) est définie par:

$$K_i^j = \frac{c_i^r}{c_i^j} = \frac{\phi_i^j}{\phi_i^r} \quad (\text{III-5})$$

Où r désigne une phase de référence.

Cette constante exprime l'équilibre en terme de distribution des constituants entre deux phases. Nous verrons plus loin que l'introduction de cette constante dans les équations de bilans est utile en permettant de réduire le nombre d'équations à résoudre.

Comme cela a été mentionné auparavant, le calcul d'équilibre entre phases consiste à résoudre simultanément les équations d'équilibre thermodynamique associées aux équations de bilan de matière. Le calcul est donc itératif et selon la complexité du système, il nécessite

des techniques de calcul adéquat. Les principaux problèmes rencontrés sont la convergence lente du calcul et la divergence du problème vers une solution fausse ou vers une solution triviale [119]. Les raisons sont principalement l'initialisation des variables et la non idéalité du système (les systèmes se comportant comme des systèmes idéaux convergent rapidement et facilement même si l'initialisation est imprécise).

Deux classes de méthodes de calcul sont utilisées pour la résolution des problèmes d'équilibre entre phases: - la méthode de résolution de bilans et - la méthode de minimisation de l'énergie de Gibbs ou méthodes de seconde ordre [119, 121, 122]. La première méthode se divise en deux méthodes également: les méthodes de substitution directe et la méthode de Newton-Raphson. Elles sont décrites dans la partie concernant le calcul du point de bulle et de rosé et du flash liquide – vapeur ou multiphasique. La deuxième méthode est étudiée dans la partie traitant les équilibres multiphasiques.

III-2 Calcul des équilibres liquide – vapeur

Le calcul des équilibres liquide – vapeur fait principalement appel à l'une des méthodes suivantes [123, 124, 83]:

- Calcul du point de bulle
- Calcul du point de rosée
- Calcul du Flash « liquide – vapeur ».

III-2.1 Calcul du point de bulle

Le problème de calcul de point de bulle est très répandu pour l'étude des systèmes binaires ou multiconstituants se trouvant en état d'équilibre « liquide – vapeur ». Le calcul consiste à déterminer pour un mélange, ayant une composition de phase liquide spécifiée, la température (Température de bulle), ou la pression (Pression de bulle) d'apparition de la première bulle de vapeur et la composition correspondante de la phase vapeur en équilibre. La composition de la phase liquide est identique à celle du mélange considéré. La technique de calcul consiste à résoudre simultanément les équations d'équilibre thermodynamique. Dans le cas d'un équilibre « liquide – vapeur », ces équations deviennent:

$$K_i^V = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (\text{III-6})$$

L'algorithme de calcul de la pression de bulle par la méthode de substitution successive est donné par le schéma de la figure III-1.

La pression est initialisée en considérant la phase liquide comme idéale et le gaz parfait :

$$Py_i = x_i P_i^{sat} \quad (\text{III-7})$$

$$P_b = P = \sum x_i P_i^{sat} \quad (\text{III-8})$$

La constante d'équilibre est initialisée, par exemple, par la relation de Wilson [123, 83]:

$$\ln K_i^V = \ln \frac{P_{C,i}}{P} + 5,373(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{C,i}}{T} \right) \quad (\text{III-9})$$

Les fractions molaires sont normalisées à chaque fois qu'elles sont calculées. Dans ce cas:

$$y_i = \frac{K_i x_i}{\sum K_i x_i}$$

Le calcul de la température de bulle est approximativement le même que le calcul de la pression de bulle. La température initiale doit être déterminée par une méthode d'approximations successives jusqu'à satisfaction de l'équation III-8.

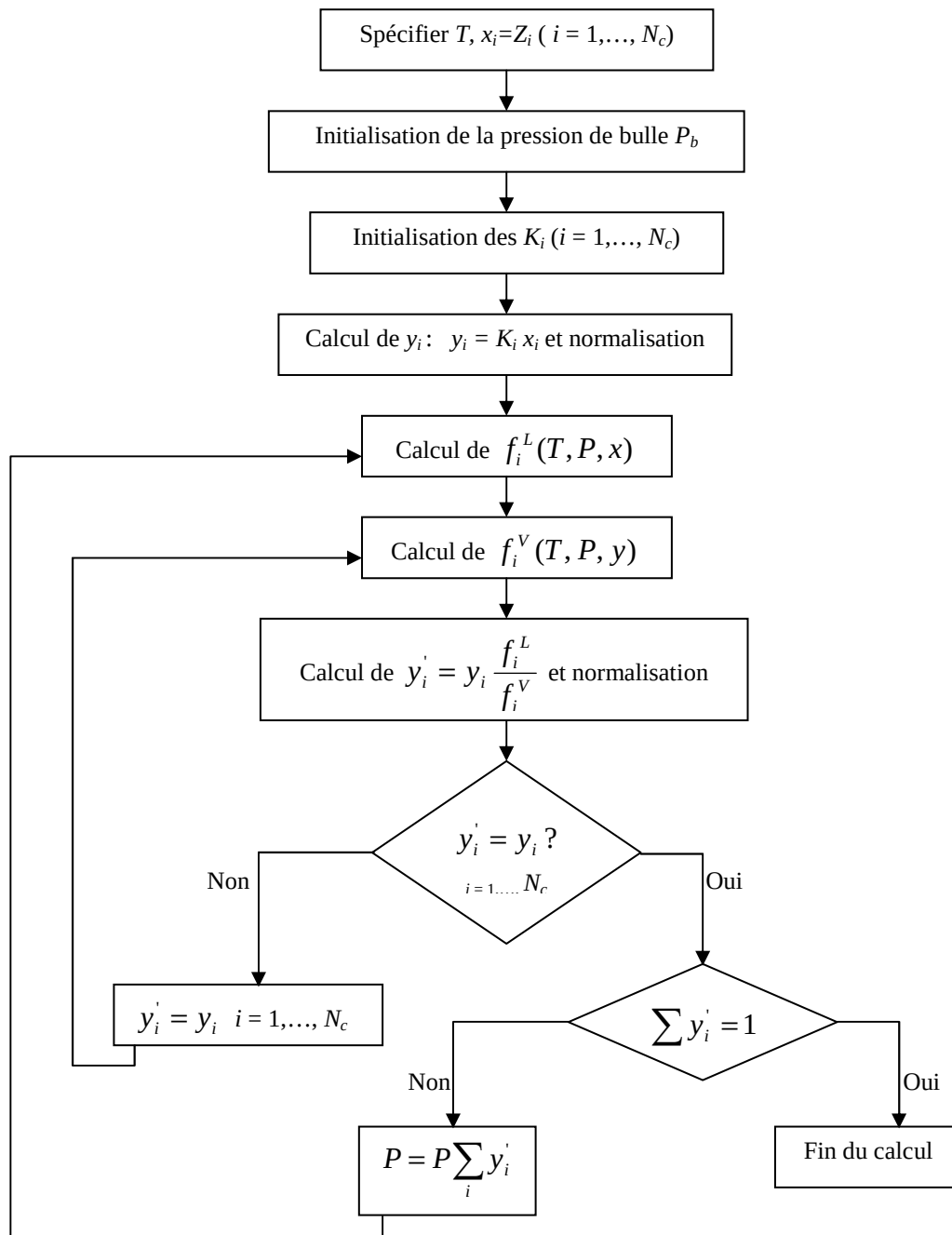


Figure III-1. Algorithme de calcul de pression de bulle pour un ELV

III-2.2 Calcul du point de rosée

Le calcul consiste à déterminer pour un mélange, ayant une composition de phase vapeur spécifiée, la température (Température de rosée), ou la pression (Pression de rosée) d'apparition de la première goutte de liquide et la composition correspondante de la phase liquide en équilibre. La technique de calcul est la même que celle du point de bulle (substitutions successives). La figure III-2 représente l'algorithme de calcul de pression de rosée.

L'initialisation est obtenue par l'équation d'équilibre en mélange idéal, elle s'exprime par:

$$P = \frac{1}{\sum_i \frac{y_i}{P_i^{sat}}} \quad (\text{III-10})$$

Un programme de calcul de la température de rosée peut être élaboré d'une façon similaire à celui de la figure III-2. La température d'initialisation de l'algorithme est obtenue également par approximations successives jusqu'à satisfaction de l'équation III-10.

III-2.3 Calcul du flash « liquide –vapeur »

Le flash est l'opération unitaire qui permet de réaliser un équilibre thermodynamique à température et pression données. La résolution de ce type de problème consiste à déterminer, à partir de la température, de la pression et de la composition globale du mélange, les compositions des phases liquide et vapeur coexistantes.

Le formalisme du problème du flash « liquide – vapeur » est le suivant [125]:

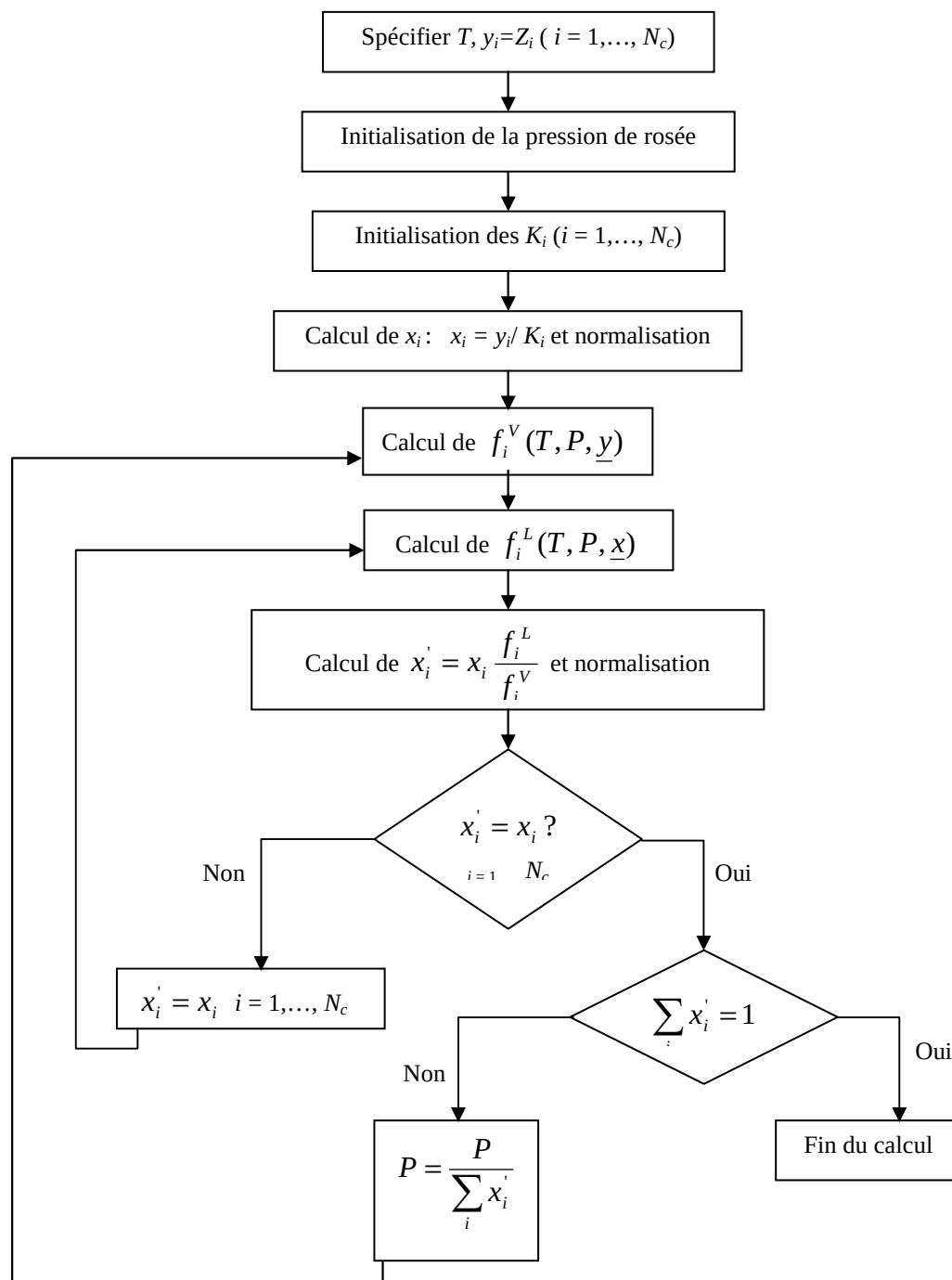


Figure III-2. Algorithme de calcul de pression de rosée pour un ELV

- les équations de bilans

$$\text{bilan de matière : } z_i = \beta y_i + (1 - \beta)x_i \quad (\text{III-11})$$

$$\text{équilibre thermodynamique : } y_i = K_i^V x_i \quad (\text{III-12})$$

- L'équation de fermeture

Elle découle de la combinaison des conditions de sommabilité des fractions molaires

$$\sum_i (y_i - x_i) = 0 \quad (\text{III-13})$$

En combinant III-11 et III-12 dans III-13, nous obtenons:

$$E(\beta) = \sum_{i=1}^{Nc} \frac{z_i (K_i^V - 1)}{1 + \beta (K_i^V - 1)} = 0 \quad (\text{III-14})$$

Le problème du flash « liquide – vapeur » se base sur la résolution de l'équation III-14.

Les fractions molaires sont exprimées en fonction de K_i^V et β de la manière suivante:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \beta (K_i^V - 1)} \quad (\text{III-15})$$

$$y_i = \frac{K_i^V z_i}{1 + \beta (K_i^V - 1)} \quad (\text{III-16})$$

La résolution de l'équation III-14 peut se faire avec la méthode de Newton ou toute autre méthode de résolution d'équations non linéaires. Les contraintes suivantes sont appliquées sur la variable β [124]:

$$\left(\sum_{i=1}^{Nc} K_i z_i \right) - 1 < 0, \text{ alors, on pose } \beta = 0; \quad x_i = z_i$$

$$1 - \left(\sum_{i=1}^{Nc} \frac{z_i}{K_i} \right) > 0, \text{ alors, on pose } \beta = 1; \quad y_i = z_i$$

L'algorithme de résolution du flash « liquide – vapeur » peut être construit comme le montre la figure III-3.

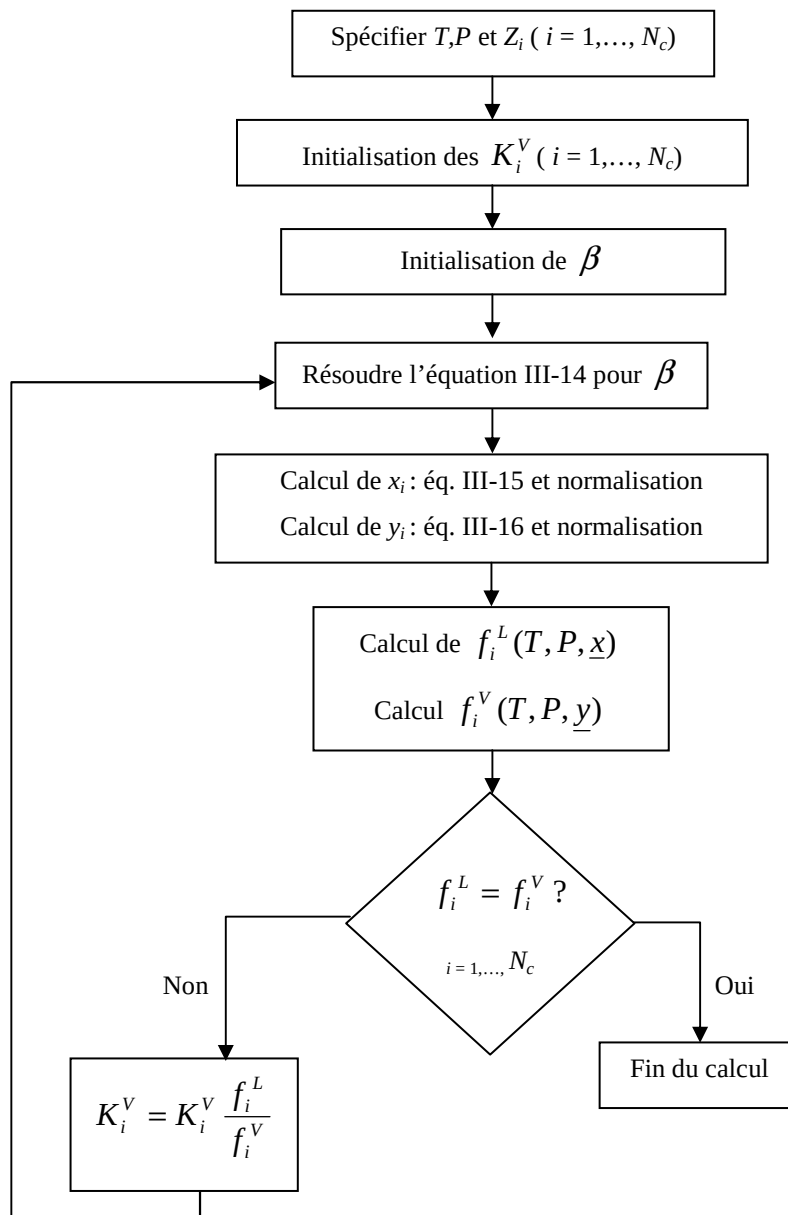


Figure III-3. Algorithme de calcul du flash isotherme pour l'équilibre « liquide – vapeur »

III-3 Méthode du flash multiphasique pour les équilibres L-L-V

Le formalisme du flash multiphasique est basé sur la méthode de Rachford-Rice dérivée des équations de bilans [126]. Considérant les équations de bilans III-2 à III-5. Si nous choisissons la phase 1 comme phase de référence, et appliquons les équations de fermeture suivantes :

$$\sum_{i=1}^{Nc} (c_i^1 - c_i^j) = 0 \quad \text{pour les phases } j = 2, \dots, \pi$$

Nous obtiendrons le système d'équations suivant, à résoudre pour les variables θ_j :

$$E(\theta_j) = \sum_{i=1}^{Nc} \frac{\left(\frac{1}{K_i^j} - 1 \right) z_i}{1 + \sum_{l=2}^{\pi} \left(\frac{1}{K_i^l} - 1 \right) \theta_l} = 0 \quad (\text{III-17})$$

Les fractions molaires sont données par:

$$c_i^j = \frac{\frac{z_i}{K_i^j}}{1 + \sum_{l=2}^{\pi} \left(\frac{1}{K_i^l} - 1 \right) \theta_l} ; \quad \text{pour } j = 2, \dots, \pi ; \quad (\text{III-18})$$

$$c_i^1 = \frac{z_i}{1 + \sum_{l=2}^{\pi} \left(\frac{1}{K_i^l} - 1 \right) \theta_l} \quad \text{pour la phase de référence 1.} \quad (\text{III-19})$$

La méthode du flash multiphasique consiste à résoudre le système d'équations III-17 pour les variables θ_j ($j = 2, \dots, \pi$).

Ce système est résolu par la méthode de Newton-Raphson. Au cours des itérations, la méthode de relaxation est appliquée aux variables θ_j permettant de satisfaire la contrainte suivante, résultant du bilan de matière globale:

$$1 + \sum_{l=2}^{\pi} \left(\frac{1}{K_i^l} - 1 \right) \theta_l > 0 \quad (\text{III-20})$$

Comme l'initialisation des constantes d'équilibres n'est pas toujours disponible, la méthode du plan tangent développée par Michelsen [119] est utilisée pour l'analyse de la stabilité des phases et pour avoir une meilleure initialisation de ces dernières.

Notre stratégie de résolution appliquée aux l'équilibres « liquide – liquide – vapeur » est décrite par l'algorithme montré en figure III-4.

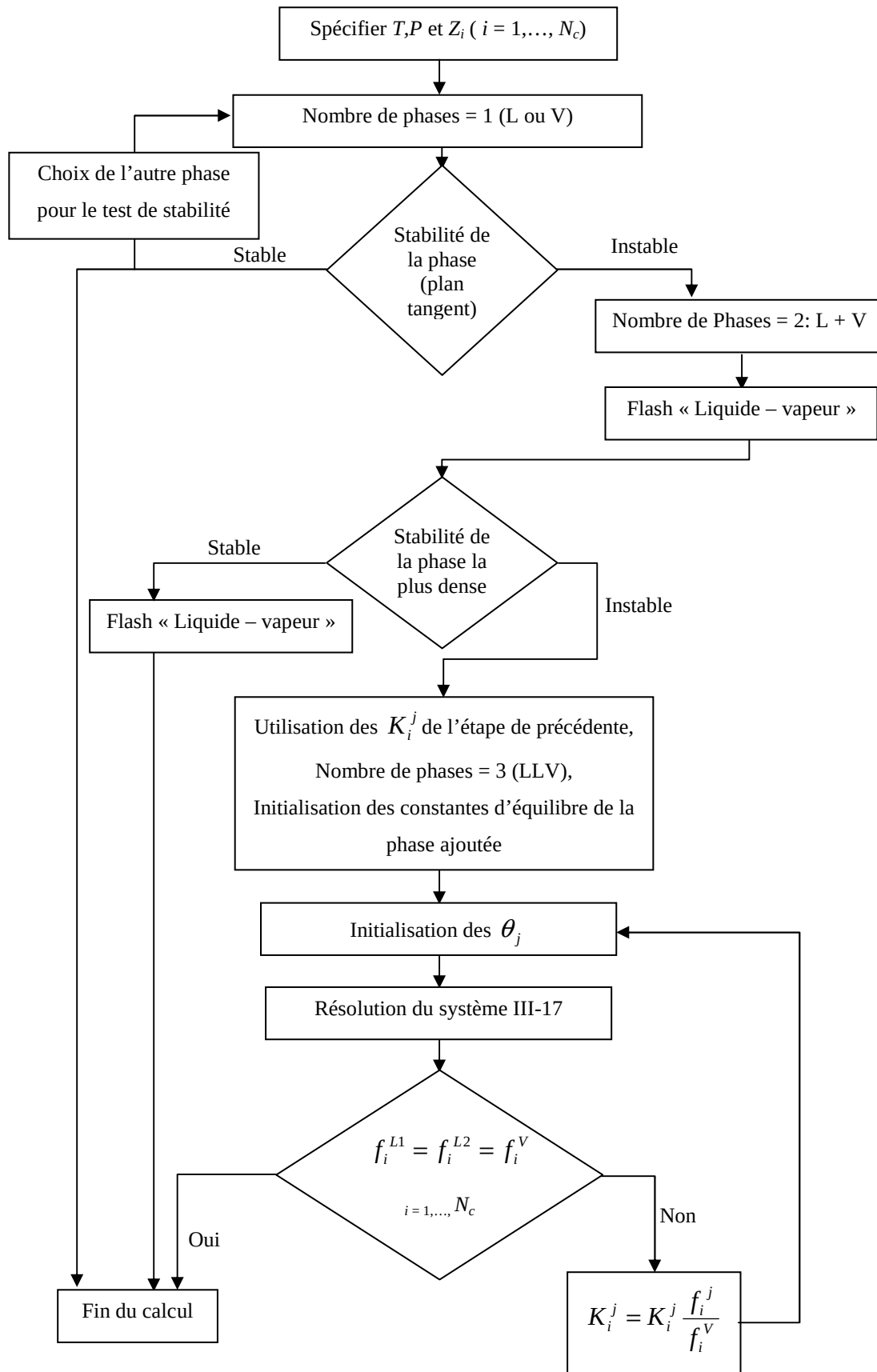


Figure III-4. Algorithme de calcul du flash « liquide – liquide – vapeur »

Chapitre IV : Généralités sur les Méthodes expérimentales pour la mesure des équilibres entre phases

IV-1 Introduction

La détermination complète d'un équilibre, implique la connaissance de la température, de la pression et de la composition de chacune des phases. Dans le cas d'un équilibre diphasique « liquide-vapeur » à basse pression ($P < 1 \text{ MPa}$), la mesure de trois de ces variables (P, T, x ou P, T, y) est généralement suffisante pour la détermination théorique de la quatrième variable. Cependant, dans le cas des hautes pressions ($P > 1 \text{ MPa}$), il est souhaitable de mesurer les quatre grandeurs afin d'avoir des résultats permettant une meilleure modélisation des données.

Il existe différentes méthodes expérimentales permettant l'obtention d'informations sur le comportement des phases des mélanges de fluides [122, 127]. Le choix d'une méthode dépend principalement des propriétés physiques du système à étudier ainsi que des conditions de température et de pression. Pour toutes ces méthodes, la tâche la plus difficile est la détermination de la composition des phases en présence. De nombreuses méthodes utilisent la technique de chromatographie pour l'analyse des phases en équilibre, mais il existe aussi d'autres techniques tels que : la spectrométrie de masse, les techniques de mesure de masse volumique et de l'indice de réfraction.

Dans ce qui suit nous passerons en revue les différentes méthodes de mesures avec quelques appareillages associés, puis nous ferons une description de la technique de mesure analytique par Chromatographie en Phase Gazeuse (**CPG**).

IV-2 La méthode synthétique

Le principe de cette méthode réside dans la préparation d'un mélange de composition donnée [126, 128]. Les composés purs sont introduits l'un après l'autre. Les conditions d'équilibre sont déterminées par un calcul reposant sur des bilans de conservation de la masse et du volume et donc sur la connaissance des conditions P, V, T et des quantités de matière

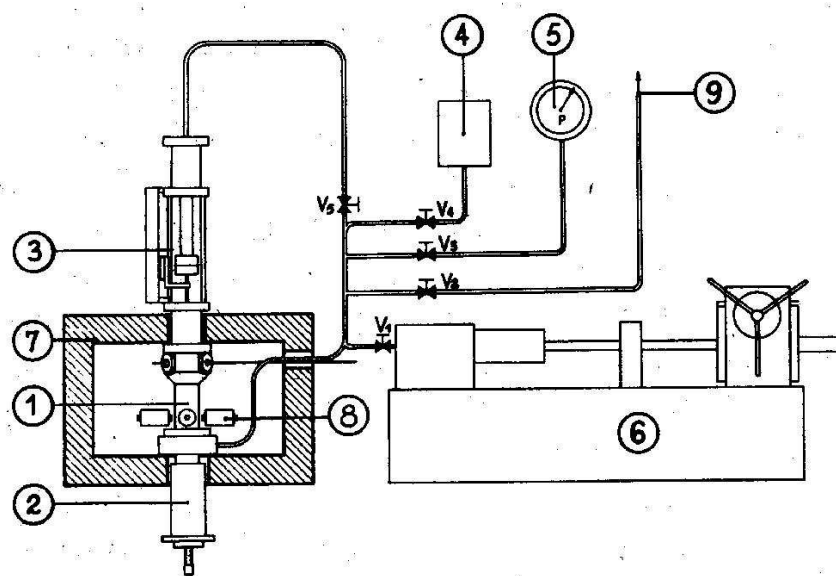
introduites. Cette méthode repose sur des hypothèses simplificatrices qui réduisent son domaine d'application aux faibles pressions. Le nombre de moles de chacun d'eux est déterminé soit par pesées, soit par la mesure volume – pression. La méthode d'introduction par pesée est plus précise mais nécessite que la cellule d'équilibre soit assez légère devant le poids du corps pur à introduire. Elle nécessite également de laborieuses manipulations car il faut dégazer toutes les connections à la cellule avant chaque chargement. Le chargement par la méthode de mesure pression – volume est plus simple mais nécessite la connaissance des propriétés *PVT* des corps purs.

IV-2.1 Mesure de pression totale

Ces méthodes permettent de déterminer les compositions des phases liquide et vapeur ainsi que les masses volumiques à saturation d'un mélange à composition globale connue uniquement à partir de mesures de pression et de température et à l'aide d'un modèle thermodynamique pour le traitement, capable de représenter correctement l'équilibre entre phases et le volume molaire de chacune des phases. Le principe est décrit par Legret et al. [129].

IV-2.2 Mesure directe des points de bulles ou de rosée

Le mélange de composition connue est contenu dans une cellule à volume fixe ou variable. A volume fixe, la température est modifiée afin de faire passer le mélange soit à son point de bulle soit à son point de rosée. A température fixe, on obtient le même effet en variant le volume (Cellule à volume variable). Cette dernière technique est décrite par Lesavre et al. [130] et Fontalba et al. [131], le schéma de principe est montré par la figure IV-1.



1: Cellule d'équilibre; 2: Système de mesure de la position du piston; 3: Système de mesure de la position de l'interface gaz-liquide; 4: Réserve de fluide de pressurisation; 5: Manomètre; 6: Pompe hydraulique à haute pression; 7: Bain de régulation de température; 8: Solénoïde; 9: Liaison rotative de pompe à vide; Vi: Vanne d'arrêt.

Figure IV-1. Méthode synthétique, schéma de principe de la technique à volume variable

IV-3 La méthode analytique

Les appareils qui en découlent font appel à des outils analytiques et éventuellement à des systèmes de prélèvements d'échantillons [122].

Les méthodes analytiques nous permettent:

- la mesure de la pression totale
- la détermination directe des compositions des phases en présence.

La détermination de la composition des phases en présence peut se faire par plusieurs techniques. L'une des techniques les plus utilisées est la chromatographie en phase gazeuse.

On distingue les méthodes « statique-analytique » et les méthodes « dynamique-analytique ».

IV-3.1 Méthodes dynamiques

Dans ces méthodes, le mélange à étudier est introduit en continu à pression constante dans une enceinte thermostatée où se produit un flash liquide – vapeur dont le niveau de l'interface est maintenu à hauteur constante par extraction contrôlée des deux phases. Les phases sont ensuite récupérées en vue de l'analyse. Un schéma d'un appareil à recirculation forcée des phases est présenté par la figure IV-2. Ce type de méthodes conduit à des

appareillages relativement simples [122]. Ces méthodes sont aussi appelées : méthodes en circuit ouvert.

Il existe aussi des méthodes dites à circuit fermé ou à recirculation de phases, ou encore les méthodes quasi-statiques, figure IV-3. Dans ce cas, des problèmes de condensation partielle sur le circuit de recirculation de la vapeur ou de vaporisation sur le circuit de recirculation de la phase liquide peuvent surgir à cause de la difficulté de régulation en température des lignes.

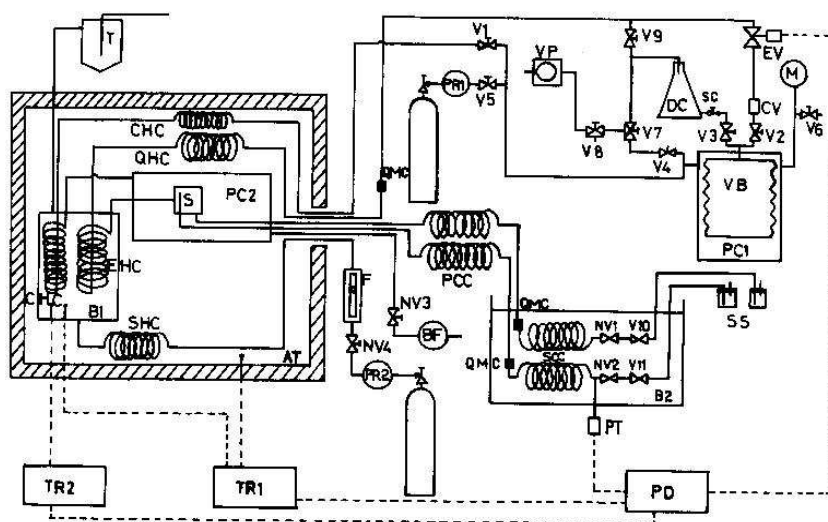


Figure IV-2. Schéma d'un appareillage avec circuit ouvert [132]

AT: Enceinte thermostatée ; B1: Lit fluidisé thermostaté ; B2: Bain d'eau; BF: Débitmètre à bulles de savon; CHC: Echangeur de chaleur en cuivre; CV: Vanne de contrôle; DC: Cellule de dégazage; EHC: Echangeur de chaleur (quartz); EV: Electrovanne; F: Débitmètre; M: Manomètre à tube de Bourdon; NVi: Vanne à pointeau; PCi: Cellule de pressurisation; PCC: Echangeur de refroidissement primaire; PD: Afficheur de pression électronique; PRi: Régulateurs de pression; PT: Capteur de pression; QHC: Echangeur de chaleur quartz; QMC: Echangeur de chaleur métal-quartz; S: Séparateur; SC: Vanne d'arrêt; SCC: Echangeur refroidisseur secondaire (acier inoxydable); SS: Système d'échantillonnage; T: Piège de poudre; TR: Régulateur de température; VB: Soufflets en Viton; Vi: Vannes d'arrêt; VP: Pompe à vide

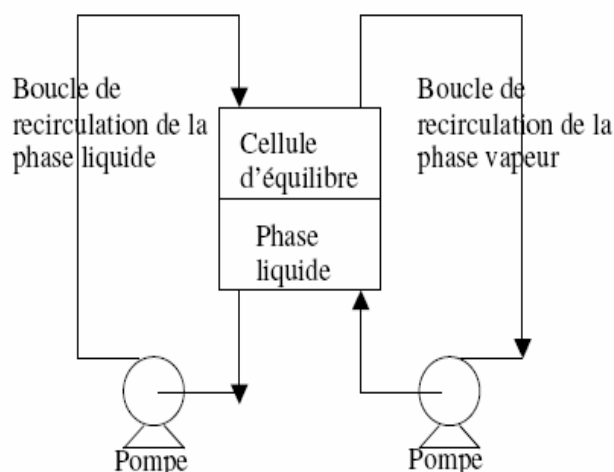


Figure IV-3. Schéma de principe d'un appareillage permettant une mesure ELV au moyen d'une méthode dynamique avec recirculation des phases.

IV-3.2 Méthodes statiques

L'équilibre entre phases est atteint par simple agitation mécanique (cellule fermée), ou bien en faisant circuler ces phases les unes dans les autres (méthode quasi-statique) [133,134]. L'échantillonnage des phases en présence permet d'analyser et de déterminer leurs compositions. La principale difficulté est de ne pas perturber l'équilibre thermodynamique lors de la prise d'échantillon. Compte tenu de l'importance de la technique d'échantillonnage, plusieurs systèmes de prélèvements ont été développés ces dernières années [122, 132]. Dans notre laboratoire, un système de prélèvement à commande pneumatique (ROLSI™), très efficace, a été mis en œuvre afin de répondre aux besoins expérimentaux [135]. Ce système sera décrit dans le chapitre suivant. Le schéma de principe de la méthode avec échantillonnage de deux phases est illustré par la figure IV-4.

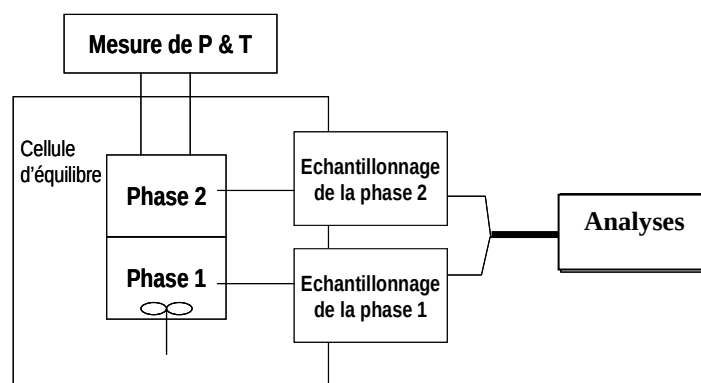


Figure IV-4. Schéma de principe d'un appareillage permettant une mesure ELV au moyen d'une méthode statique avec échantillonnage dans deux phases.

IV-4 Technique d'analyse par chromatographie en phase gazeuse

IV-4.1 Principe de la CPG

La chromatographie est une méthode d'analyse physico-chimique, et consiste à séparer les constituants d'un mélange, par entraînement au moyen d'une phase mobile, le long d'une phase stationnaire, grâce à la répartition sélective des solutés entre ces deux phases. En chromatographie en phase gazeuse (**CPG**), la phase mobile est un gaz appelé *gaz vecteur* ou *gaz porteur* ; la phase stationnaire est généralement solide. Le gaz vecteur doit être chimiquement inerte par rapport à la phase stationnaire [136].

Les différentes parties du chromatographe sont explicitées par la figure IV-5. Celui-ci traite spécialement de sa pièce maîtresse, la **colonne**, dans laquelle est enfermé le substrat qui va engendrer le processus de migration différentielle des éléments du mélange à analyser. Ces éléments, appelés **solutés**, parcourent la colonne grâce à la poussée d'un gaz inerte, intitulé **gaz porteur** ou **gaz vecteur**. C'est donc le cœur du chromatographe, puisque c'est ici que se feront, les séparations recherchées.

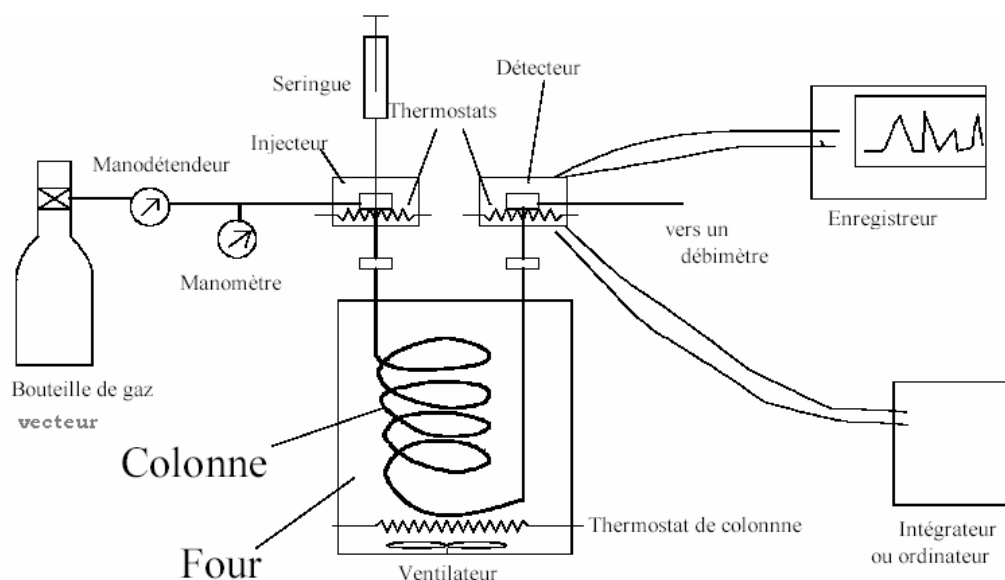


Figure IV-5. Schéma de principe d'un chromatographe

IV-4.2 Le Four

Le four des chromatographes (ou l'enceinte à température contrôlée des colonnes) est généralement à bain d'air, pourvu de résistances chauffantes et d'un système de ventilation et de brassage pour l'homogénéisation de la température.

IV-4.3 L'alimentation en gaz vecteur

Hydrogène, hélium, azote sont les gaz vecteurs les plus utilisés pour le transport des mélanges. Ils sont de toute façon prélevés dans une bouteille sous pression contenant du produit de pureté connue.

IV-4.4 Le système d'injection

Le système à chambre d'injection pour liquide ou solution est le plus utilisé. La figure IV-6 décrit son principe essentiel: le gaz vecteur, de préférence préchauffé, entre dans une chambre chauffée, obturée par une pastille d'élastomère, le **septum**, qui assure l'étanchéité. À l'aide d'une seringue hypodermique de petite capacité, on pique au travers de la membrane, de telle manière que l'extrémité de l'aiguille arrive au-dessous du niveau de l'arrivée du gaz porteur, puis on pousse le piston pour réaliser l'injection.

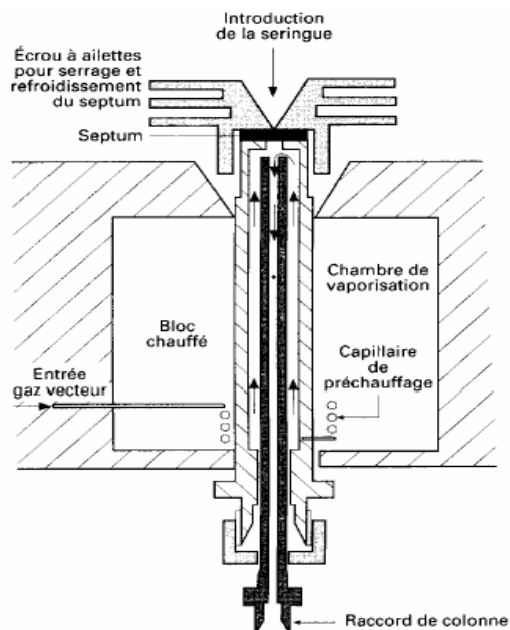


Figure IV-6. Schéma d'un injecteur de CPG.

IV-4.5 Les détecteurs

Les détecteurs ont pour rôle d'analyser les effluents sortant de la colonne en terme de signale électrique enregistrable et constituant un chromatogramme. Leur principe se base sur l'utilisation des propriétés physiques, ou quelques fois chimiques, des solutés. Les détecteurs dits **universels** peuvent donner des réponses pour tous les types de solutés qui les traversent: le catharomètre par exemple, ceux appelés **sélectifs** donnent des réponses que pour une ou plusieurs familles de produits bien déterminés. Nous verrons deux types de détecteurs très utilisés en analyse: le **détecteur à conductivité thermique** ou catharomètre (détecteur universel) et le **détecteur à ionisation de flamme** (détecteur semi-universel).

IV-4.5.1 Le Catharomètre (TCD)

Il est fondé sur une comparaison continue entre le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur pur et le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur chargé des molécules du soluté. Ces flux de chaleur font varier la valeur des résistances électriques, ou des thermistances, parcourues par un courant continu à l'intérieur du TCD. La réponse du catharomètre est proportionnelle à la concentration du soluté dans le gaz vecteur qui passe dans le détecteur. La figure IV-7 schématise un catharomètre de modèle simple avec des résistances montées en pont de Wheatstone, celui-ci permet de suivre l'évolution du courant en fonction de la variation ohmique consécutive aux variations de température autour des filaments. Un galvanomètre ou un potentiomètre enregistreurs suit le courant dans le pont.

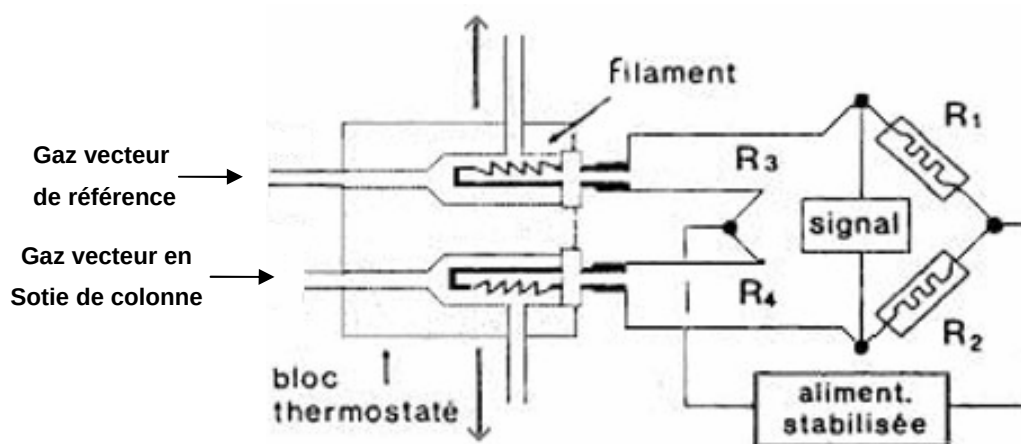


Figure IV-7. Détecteur à conductivité thermique utilisé en CPG

IV-4.5.2 Le détecteur à ionisation de flamme

C'est un détecteur beaucoup plus sensible que le catharomètre, mais moins universel, car il ne donne pas de réponse aux composés inorganiques, ni aux gaz permanents.

Son principe est de brûler, dans une flamme d'hydrogène, l'effluent apporté par le gaz vecteur. Il se forme des ions carbonés de charge positive qui sous l'effet d'un champ électrostatique, sont précipités sur une électrode où ils créent un courant d'ionisation que l'on amplifie grâce à un électromètre amplificateur. Un tel système est simplement représenté par la figure IV-8.

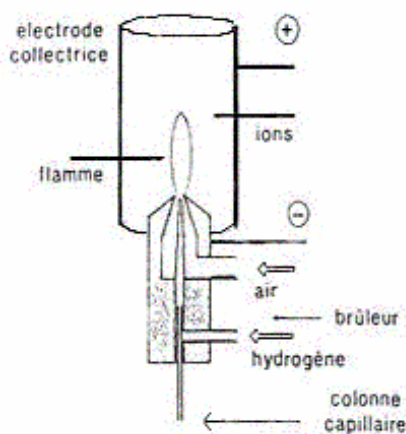


Figure IV-8. Détecteur à ionisation de flamme

IV-4.6 La colonne de séparation

La colonne chromatographique est le cœur du système, le lieu où se produit la migration différentielle des solutés, conduisant à leur séparation. Le substrat est un produit solide ou un produit liquide fixé sur un solide, introduit dans le tube intitulé colonne. On distingue les **colonnes à remplissage**, constituées d'une tubulure en verre, acier ou autre métal (les plus fréquentes sont en acier inoxydable), de dimensions courantes (diamètre intérieur : 2 à 6 mm ; longueur : 1 à 10 m). Elles sont remplies d'un lit continu et homogène de granulés, soit de produit **adsorbant**, soit de produit inactif appelé **support** imprégné d'un film mince d'un liquide lourd, à faible pression de vapeur, appelé phase stationnaire. Figure IV-9.a.

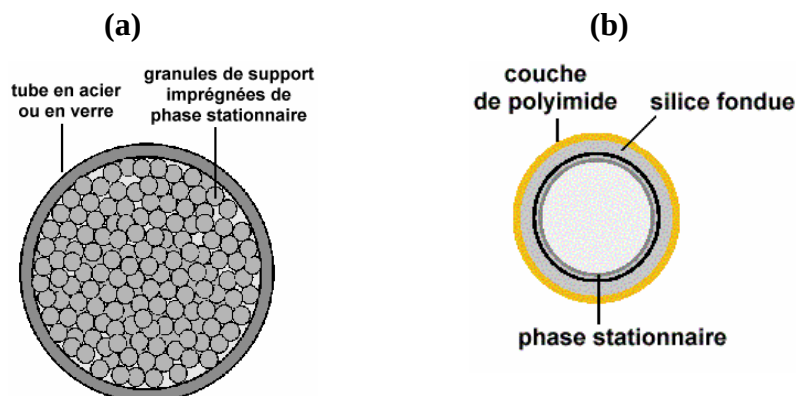


Figure IV-9. Colonne remplie (a) et colonne capillaire (b).

Par ailleurs, on utilise de plus en plus fréquemment des **colonnes capillaires** en métal, en verre ou, surtout, en silice fondue. Figure IV-9.b.

IV-5 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre un bref aperçu des méthodes expérimentales utilisées pour l'étude des équilibres entre phases. En pratique, l'application de ces méthodes pour la détermination exacte de l'équilibre entre phases est parfois très difficile et demande beaucoup de temps et d'investissement. La méthode statique analytique, avec la technique de chromatographie en phase gazeuse pour l'analyse, est adoptée pour étudier les systèmes eau – amines – hydrocarbures. Le prochain chapitre mettra en évidence cet aspect expérimental en développant les étapes conduisant aux mesures des solubilités.

Chapitre V : Etude expérimentale des systèmes eau – amines – hydrocarbures.

V-1 Systèmes étudiés et domaines de températures et de pressions

Les facteurs les plus importants, qui conditionnent le choix de la technique expérimentale et déterminent le degré de complexité des mesures, sont: la nature des produits constituant le système et les conditions de pressions et de température dans lesquels les mesures doivent être effectuées. Par exemple, les mesures au voisinage de la région critique d'un mélange, compliquent la détermination des propriétés à l'équilibre du fait des instabilités qui existent dans cette région. Les mesures de solubilité de gaz dans les liquides ou inversement ou bien de solubilité entre deux phases liquides peu miscibles entre elles sont également difficiles à réaliser vue les faibles taux de dissolution qui ont lieu.

Notre travail expérimental consiste en la réalisation d'un certain nombre de mesures de solubilité d'hydrocarbures dans les solutions aqueuses d'amine et des amines et de l'eau dans les hydrocarbures. Les mesures sont réalisées dans le cadre de projet industriel proposé par la Gas Processors Association (GPA). Elles visent à collecter des données d'équilibre pour l'optimisation de la conception des procédés de traitements des GPL avec les amines, ces données concernent particulièrement l'équilibre au niveau du décanteur du mélange hydrocarbure – amine qui se trouve en aval de l'absorbeur (figure I-4).

La matrice expérimentale des systèmes étudiés (tableau V-1) montre le domaine de température et de pression de l'étude. Ces conditions correspondent à des équilibres « liquide – liquide – vapeur », elles sont fixées par rapport à des besoins liés aux procédés en accord avec notre contractant industriel (GPA). Bien que ces conditions soient facilement accessibles (température et pression pas trop élevés ni trop basses), le problème de mesure des faibles concentrations est crucial, notamment celui de mesure des teneurs en eau et en amines des phases organiques. Tous ces points seront examinés dans les paragraphes qui suivent.

	Soluté	Solvant (amine + eau)	Concentration en amine (% massique)	Température (K)	Pression (MPa)	Nombre de pts
Partie 1	Ethane	DEA	35	283, 293, 298	3.03; 3.79 et 4.2	3
	Ethane	MDEA	25 et 50	283, 293, 298	3.03; 3.79 et 4.2	6
Partie 2	Propane	DEA	35	298, 313, 333	0.95; 1.37 et 2.12	3
	Propane	MDEA	25 et 50	298, 313, 333	0.95; 1.37 et 2.12	6
Partie 3	i-butane	DEA	35	298, 313, 333	0.35; 0.53 et 0.87	3
	i-butane	MDEA	25 et 50	298, 313, 333	0.35; 0.53 et 0.87	6
Partie 4	n-butane	DEA	35	298, 313, 333	0.24; 0.35 et 0.63	3
	n-butane	MDEA	25 et 50	298, 313, 333	0.24; 0.35 et 0.63	6
Partie 5	n-pentane	DEA	35	298, 313, 333	0.07; 0.12 et 0.21	3
	n-pentane	MDEA	25 et 50	298, 313, 333	0.07; 0.12 et 0.21	6
Partie 6	n-hexane	DEA	35	298, 313, 333	0.02; 0.04 et 0.08	3
	n-hexane	MDEA	25 et 50	298, 313, 333	0.02; 0.04 et 0.08	6
Partie 7	mix1*	DEA	35	298, 313, 333	2.11; 2.77 et 3.81	3
	mix1*	MDEA	25 et 50	298, 313, 333	2.11; 2.77 et 3.81	6
Partie 8	mix2 ⁺	DEA	35	298, 313, 333	0.62; 0.88 et 1.35	3
	mix2 ⁺	MDEA	25 et 50	298, 313, 333	0.62; 0.88 et 1.35	6

Tableau V-1 Matrice expérimentale pour les systèmes eau – amines – hydrocarbures

*Composition (mol%): 50 % ethane, 30% propane, 2% I-butane, 10% n-butane, 5% n-pentane et 3% n-hexane

+Composition (mol%): 2% ethane, 50% propane, 10% I-butane, 23% n-butane, 10% n-pentane et 5% n-hexane

V-2 Présentation de l'appareillages pour la mesure des équilibres « liquide – vapeur » et « liquide – liquide – vapeur »

V-2.1 Le système d'échantillonnage ROLSI™

L'échantillonneur injecteur à commande pneumatique ROLSI™ [134] (brevet Armines), voir Figures V-1, et V-2, est fixé sur le dessus du corps de la cellule d'équilibre. Il est constitué d'un capillaire de 0,1 mm de diamètre intérieur, débouchant d'un côté dans la cellule d'équilibre et de l'autre dans une chambre traversée par le gaz vecteur du circuit chromatographique. Il permet de prélever, à volonté et à la pression de travail, des échantillons de tailles ajustées entre 0,01 et quelques milligrammes et de les envoyer vers le chromatographe. L'extrémité débouchant dans l'échantillonneur est obturée par une pointe, solidaire d'un soufflet métallique, pressurisée par de l'air comprimé sous environ 4 bars.

Cette faible pression qui s'applique sur la surface du soufflet, bien supérieure à celle de la surface interne du capillaire, est largement suffisante pour maintenir la pointe en appui sur le capillaire. Un système de chauffage incorporable dans le corps même de l'échantillonneur permet une vaporisation instantanée des échantillons liquides ou permet d'éviter la condensation de l'échantillon vapeur. Ainsi, grâce à cet échantillonneur, nous pouvons être certains que l'équilibre thermodynamique ne sera pas perturbé dans la cellule d'équilibre, en effet la taille des échantillons est de l'ordre de 1 à 5 μL comparée au volume des cellules $>20 \text{ cm}^3$.

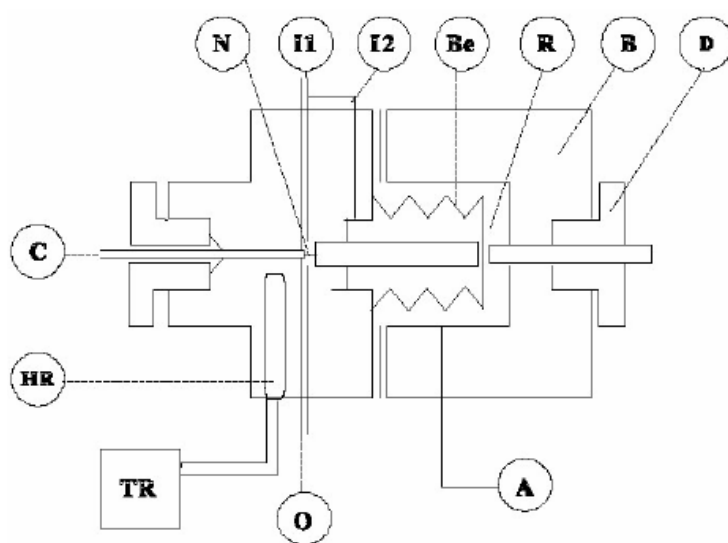


Figure V-1 . Schéma du ROLSI™

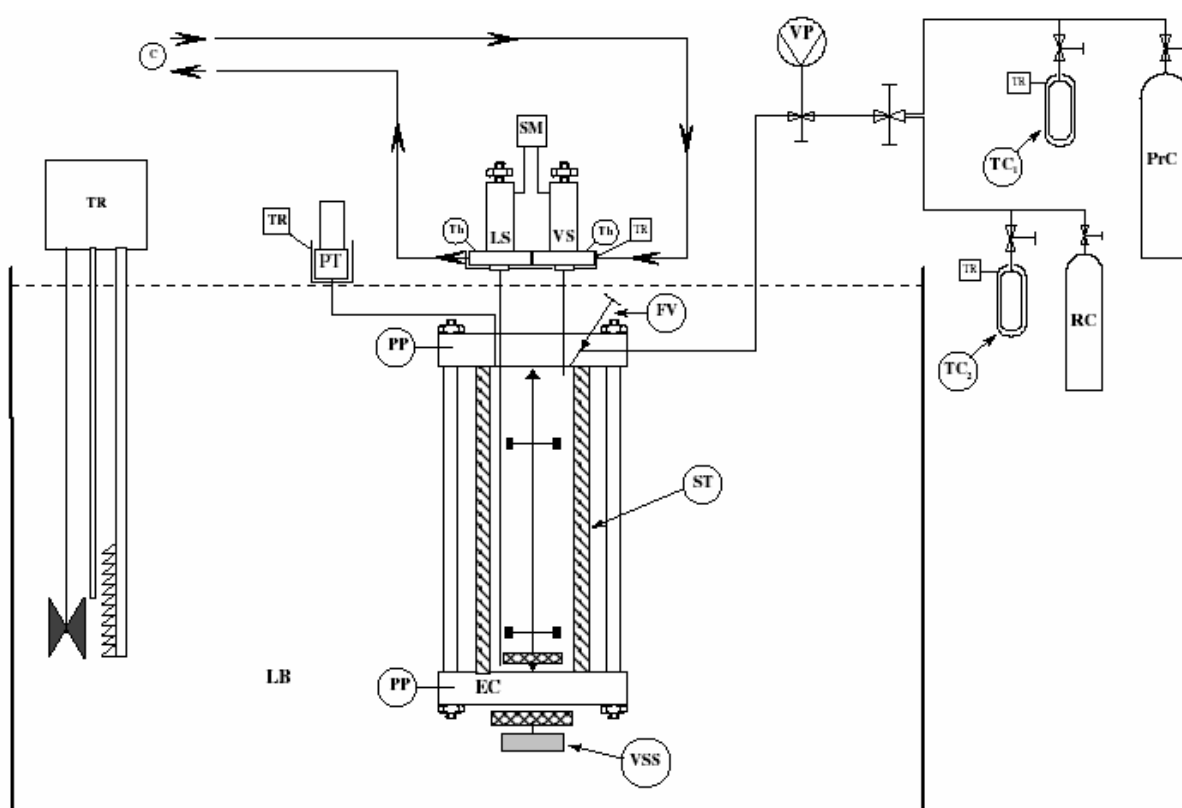
A: entrée d'air; B: corps; Be: Soufflet; C: capillaire; D: vis différentielle; HR: résistance Chauffante; I1 et I2: entrée gaz vecteur; N: micro pointeau; O: sortie gaz vecteur; R: chambre d'expansion; TR: régulateur de Température.



Figure V-2 Photo d'un ROLSI™ pneumatique

V-2.2 Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les mesures de solubilité en phase aqueuse est montré en figure V-3. Cet appareil se base sur la méthode statique – analytique et est similaire à celui décrit par Laugier et Richon [137]. Cet appareil sert également à mesurer la solubilité en phase vapeur ou en phase organique (en rallongeant la longueur du capillaire vapeur). Il est donc bien adapté à l'étude des équilibres « liquide – vapeur » ou « liquide – liquide – vapeur ».



C: Gaz vecteur ; **EC:** Cellule d'équilibre ; **FV:** Vanne d'alimentation ; **LB:** Bain liquide ; **PP:** Sonde de Platine ; **PrC:** Réserve de produit 1 ; **PT:** Capteur de pression ; **RC:** Réserve de produit 2 ; **SM:** Contrôle de l'échantillonneur ; **ST:** Cellule avec tube en Saphir ; **TC1** et **TC2** Presses thermiques ; **Th:** Thermocouple ; **TR:** Régulateur de température ; **VSS:** Agitation à vitesse variable ; **VP:** Pompe à vide.

Figure V-3 . Appareil de mesure avec deux échantillonneurs ROLSI™ fixes.

Deux échantillonneurs ROLSI™ sont utilisés sur cet appareil. La cellule d'équilibre doit avoir la forme adaptée à la réception des deux ROLSI™. La figure V-4 montre une photo d'une cellule à tube saphir avec deux ROLSI™ au dessus de la bride supérieure de la cellule.

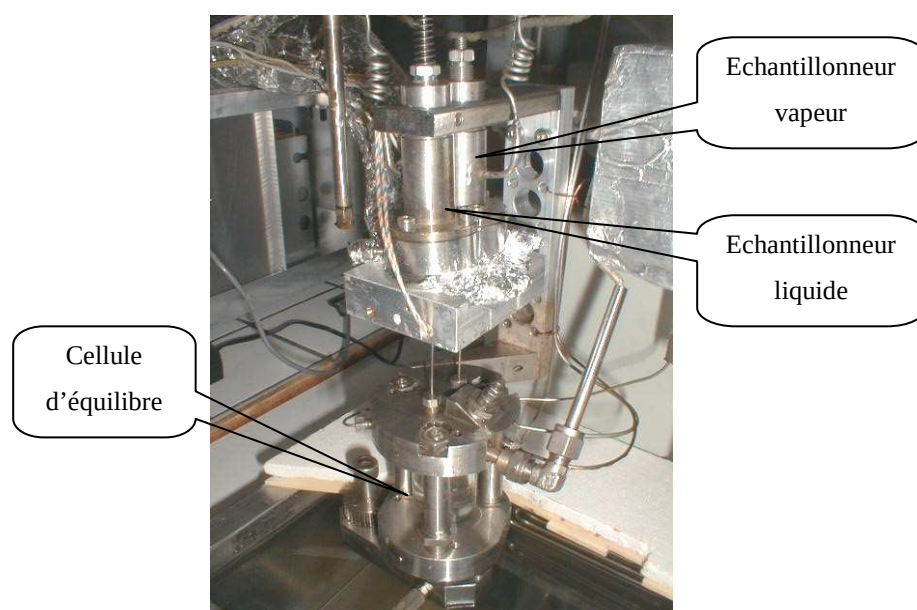


Figure V-4 . Cellule d'équilibre avec deux échantillonneurs ROLSI™ fixes

L'équilibre est atteint dans une cellule cylindrique composée d'un tube saphir maintenu entre deux brides en Hastelloy, elle est d'un volume d'environ 28 cm^3 (diamètre intérieur 25 mm) et elle peut opérer jusqu'à des pressions de 8 MPa et entre 223.15 et 473.15 K. La cellule est immergée dans un bain liquide type ULTRA-KRYOMAT LAUDA qui contrôle et maintient la température avec une précision de $\pm 0,01 \text{ K}$. Le chargement de la cellule se fait grâce à un système de chargement constitué d'un réservoir d'alimentation, d'une presse thermique pour le chargement de liquides (cf. procédure expérimentale, § V-3.4), de vannes et d'une pompe à vide pour mettre la cellule sous vide avant de la charger. Après établissement de l'équilibre, favorisé par une agitation interne par l'intermédiaire d'un moteur électrique faisant tourner un barreau magnétique placé à l'intérieur de la cellule, des échantillons sont prélevés afin de réaliser les analyses. Une photographie du dispositif est représentée en Figure V-5.

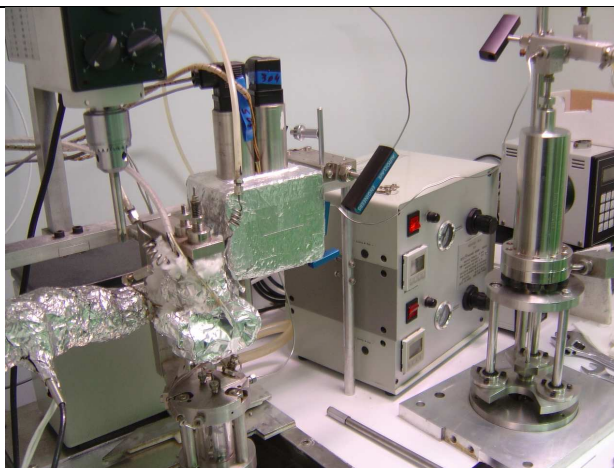
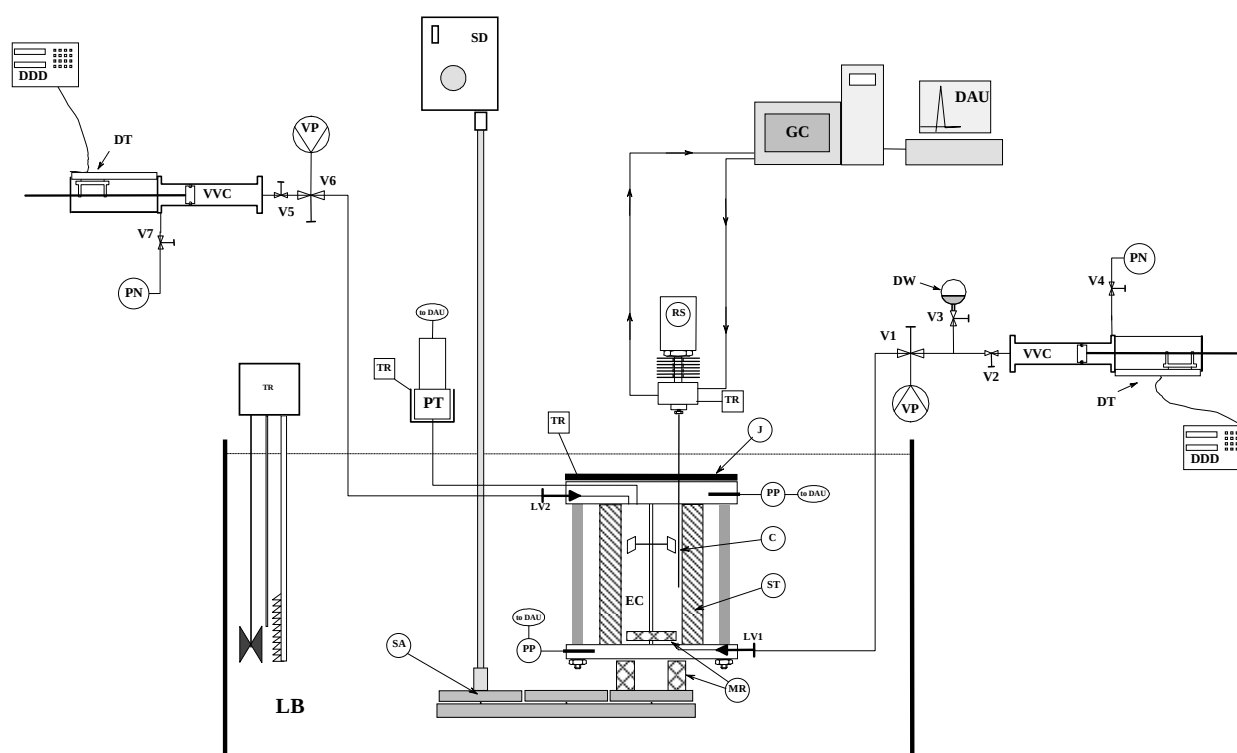


Figure V-5 Dispositif expérimental pour la mesure des solubilités

V-2.3 Appareil avec un échantillonneur mobile

Cet appareil comporte un échantillonneur avec un capillaire mobile (grâce à un moteur pas à pas) . Il suffit de le déplacer pour atteindre la phase (liquide ou vapeur) que l'on souhaite échantillonner (figure V-6).



C: Capillaire du ROLSI™ ; DAU: Unité d'acquisition de données; DDD: Afficheur de déplacement ; DT: Capteur de déplacement ; EC: Cellule d'équilibre ; FV: Vanne d'alimentation ; GC: Chromatographe; J: Organe chauffant; LB: Bain liquide ; LV_i: Vannes à pointeau ; MR: barreau magnétique; PP: Sonde de Platine ; PrC: Réserve de produit 1 ; PN: Azote pressurisé ; PT: Capteur de pression ; RC: Réserve de produit 2 ; RS: ROLSI™ ; SD: Organe d'agitation ; ST: Cellule avec tube en Saphir ; TC1 et TC2 Presses thermiques ; Th: Thermocouple ; TR: Régulateur de température ; V: Vannes ; VP: Pompe à vide ; VVC: Cellule à volume variable.

Figure V-6 Appareil avec échantillonneur ROLSI™ mobile

V-3 Etude des phases aqueuses d'amines

V-3.1 Mesures des différentes variables

V-3.1.1 Mesure de la température

Les mesures de température sont réalisées par des sondes à résistance de platine (Pt100) en deux endroits de la cellule, brides supérieure et inférieure, correspondant aux phases liquide et vapeur. Les sondes à résistance de platine repose sur le principe de la variation de la résistivité en fonction de la température, phénomène découvert par Sir H. DAVY.

Elles sont connectées à une unité d'acquisition de données (Agilent HP34970A), donnant des valeurs proches de la valeur vraie. Ces sondes sont régulièrement étalonnées par rapport à une sonde de platine étalon de très grande précision TINSLEY type 5187 SA suivant le protocole EIT 90. La sonde étalon est elle-même étalonnée par le laboratoire nationale d'essai (LNE, Paris) dans le contexte d'assurer la traçabilité de la chaîne de mesure.

Le résultat de l'étalonnage consiste à déterminer la relation entre la valeur indiquée par l'instrument à étalonner (T_m) et la valeur vraie de l'instrument étalon (T_{vraie}). En appliquant un modèle de régression de moindres carrés au couple de points (T_m / T_{vraie}), nous obtenant la relation adéquate. Nous avons choisi une représentation linéaire de la forme:

$$T(K) = A.T_m + B \quad (V-1)$$

Trois sondes ont été étalonnées donnant des coefficients A et B exprimés dans le tableau V-2.

	A	B /K
Sonde Pt100 (chanel 101)	0.9970	-2.143
Sonde Pt100 (chanel 102)	0.9981	0.471
Sonde Pt100 (chanel 108)	0.9986	-0.408

Tableau V-2 Valeurs des paramètres d'étalonnage (équ. V-1)

L'incertitude d'étalonnage peut être estimée comme étant la dispersion des écarts entre la température vraie et la température calculée par l'équation (V-1), elle est exprimée graphiquement, pour l'ensemble des sondes, par la figure V-7. L'incertitude est autour de ± 0.02 K pour la sonde 101, ± 0.06 K pour la sonde 102 et ± 0.1 K pour la sonde 108.

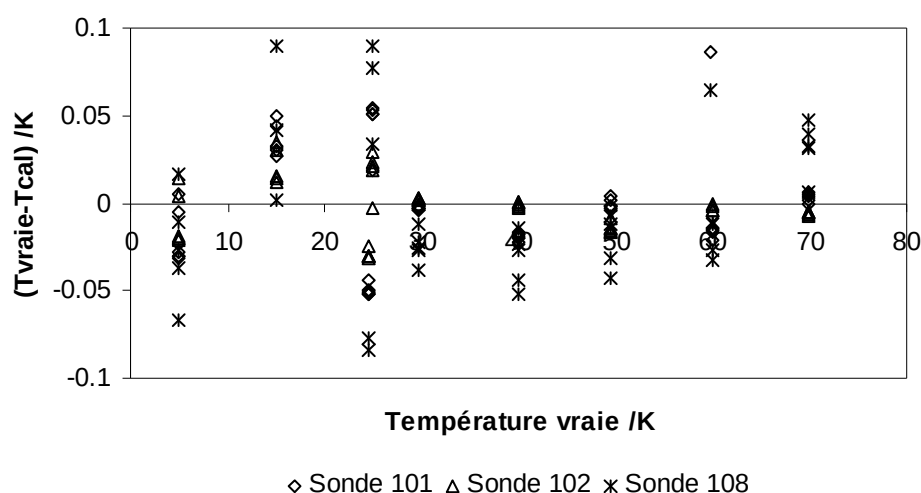


Figure V-7 . Courbes d'écarts correspondant aux trois sondes de température

V-3.1.2 Mesure de la pression

La pression est mesurée au moyen de deux capteurs de pression à jauges de contraintes DRUCKTM (Type TPX 611), un pour des pressions de 0 à 0.6 MPa et l'autre de 0 à 6 MPa. Ce sont des capteurs piezorésistifs. La pression agit directement sur une membrane de silicium obtenue par micro-usinage chimique. L'épaisseur de la membrane dépend de la gamme de pression que l'on souhaite mesurer [138]. Ces deux capteurs sont connectés à l'unité d'acquisition Agilent HP 34970A; ils sont maintenus à température constante, supérieure à la plus haute température des essais, dans une enceinte isolée, chauffée à l'aide d'une cartouche chauffante, celle-ci est couplée à un régulateur de type PID (Régulation Proportionnelle Intégrale Dérivée [132, 139]). L'étalonnage des deux capteurs est effectué par le biais d'une balance à poids mort pour les gammes de pressions allant de 0.3 MPa jusqu'à 6 MPa, et au moyen d'un dynamomètre numérique étalon pour les gammes de pressions entre 0 et 0.3 MPa. Des cycles de montées et descentes en pression sont réalisés afin de libérer toutes les contraintes mécaniques du système.

Les résultats des étalonnages sont exprimés par la figure V-8, où sont représentés les écarts entre la pression vraie et la pression calculée. Une relation polynomiale de second ordre est adoptée pour la pression calculée (eq. V-2).

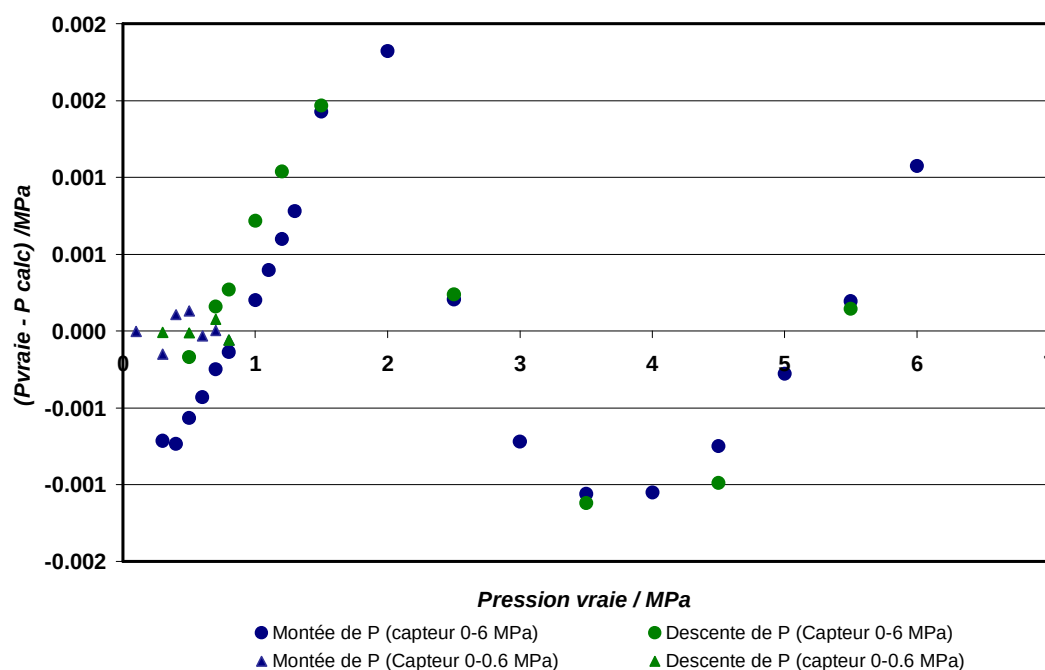


Figure V-8 . Courbes d'écarts correspondant aux deux capteurs

$$P(\text{MPa}) = AxP_{lue}^2 + BxP + C \quad (\text{V-2})$$

Les constantes A , B , C sont données dans le tableau V-3:

	A / MPa^{-1}	B	C / MPa
Capteur 0-6 MPa	0.0004	0.9940	0.0018
Capteur 0-0.6 MPa	0.0000	1.0001	-0.0131

Tableau V-3 Valeurs des paramètres d'étalonnage (éq. V-2)

D'après les courbes de la figure V-8, l'incertitude est estimée à environ ± 1 kPa pour le capteur 6 MPa et à ± 0.1 kPa pour celui de 0.6 MPa.

V-3.1.3 Mesure de la composition

La mesure de la composition des phases est effectuée par analyse chromatographique en phase gazeuse. Cette étape nécessite les étalonnages des détecteurs du chromatographe afin de connaître leurs réponses vis-à-vis de chacun des constituants à analyser. Il s'agit de déterminer la relation entre le nombre de moles et l'aire du pic du chromatogramme obtenu pour un composé donné. De plus, l'étalonnage doit se faire dans les mêmes conditions que l'expérience que l'on doit mener. Ainsi, la gamme d'étalonnage doit couvrir la gamme des

quantités de matière des différents constituants que l'on analyse. Cela devient de plus en plus compliqué lorsqu'il est nécessaire de mesurer des quantités de matière très faibles (par exemple de l'ordre de 1.10^{-8} mole).

L'étalonnage en nombres de moles doit donc se faire une fois que toutes les conditions analytiques sont déterminées. Ces dernières concernent la température du four de la colonne, les types de colonnes à utiliser, les températures de chauffe des détecteurs, l'intensité du courant des filaments des TCD, le facteur de sensibilité des détecteurs, le débit du gaz vecteur ainsi que le circuit d'analyse. Avant de présenter les résultats des différents étalonnages des détecteurs, il est donc nécessaire de fixer les conditions analytiques.

V-3.2 La partie analytique

V-3.2.1 Conditions analytiques

La partie analytique est réalisée à l'aide d'un chromatographe (VARIAN, model CP-3800) équipé de deux types de détecteurs, un dual TCD (détecteurs à conductibilité thermique) et un FID (détecteur à ionisation de flamme); ces derniers sont connectés à un système d'acquisition de données piloté par le logiciel BORWIN[®].

Le premier schéma analytique adopté pour les mesures était le suivant:

Deux colonnes de séparation ont été sélectionnées, une colonne A1 pour séparer les amines des composés légers, et une autre colonne A2 pour séparer l'eau et les hydrocarbures. Le circuit analytique, situé à l'intérieur du four du chromatographe, est schématisé par la figure V-9. L'eau sera détectée par le TCD1 et l'hydrocarbure par le FID qui est en série avec le TCD1. Une vanne de commutation à quatre voies est installée afin de rediriger l'amine vers la voie du TCD2, et ce, après le passage total des composés légers vers la voie du TCD1. Etant donné que les amines étudiées ont des températures d'ébullition autour de 533 K, nous avons utilisé une programmation de la température du four dans le but d'accélérer l'élution des amines à travers la colonne A2.

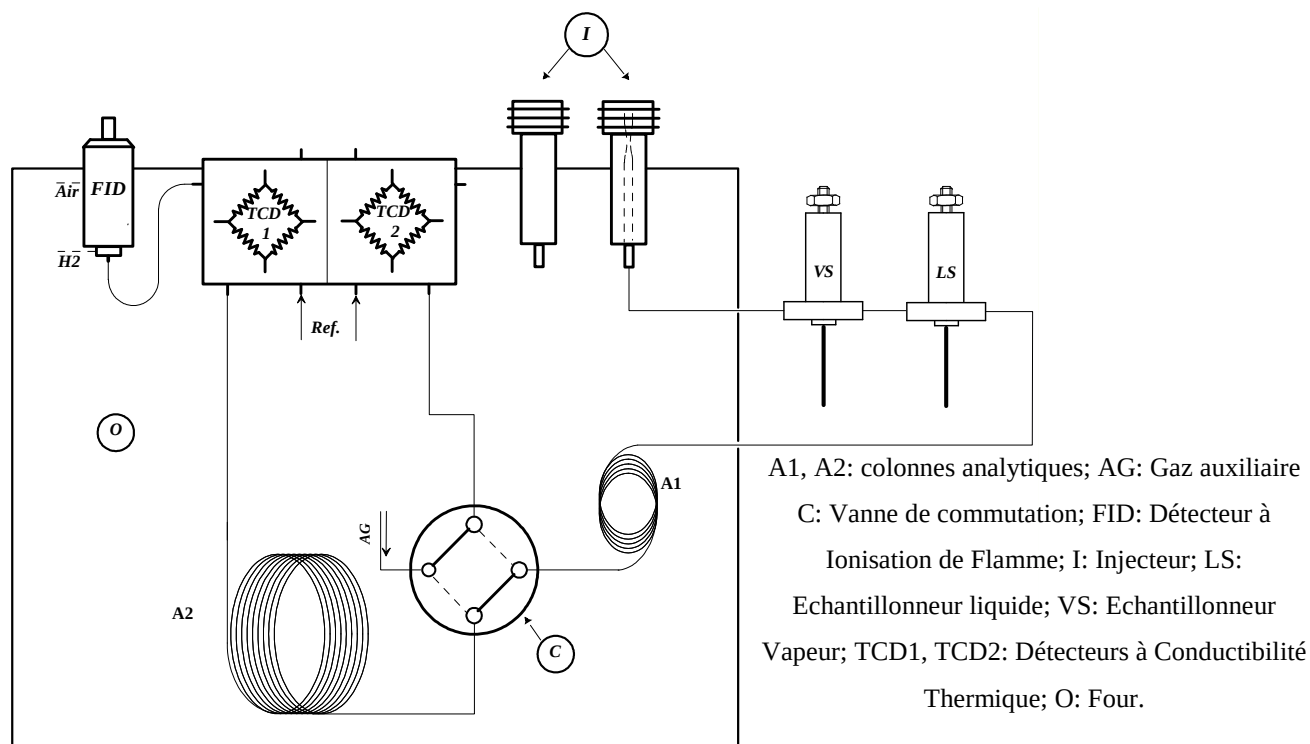


Figure V-9 . Circuit analytique de l'appareillage

Système	T four /K	Type de la Colonne A1	Type de la Colonne A2	Temps de retention Eau mn	Temps de retention Amine mn	Temps de retention HC mn
C2-25%MDEA	433 pendant 3 mn, 433 à 493 (60°/mn)	PORAPAK Q (6 cm X 3 mm)	HAYESEP C (2m X 3mm)	1.77	4.6	0.95
C2-50%MDEA	433 pendant 3 mn, 433 à 493 (60°/mn)	PORAPAK Q (6 cm X 3 mm)	HAYESEP C (2m X 3mm)	1.77	4.6	0.95
C2-35%DEA	433 pendant 3.5 mn, 433 à 493 (60°/mn)	PORAPAK Q (6 cm X 3 mm)	HAYESEP C (2m X 3mm)	1.63	4.49	0.95
C3-25%MDEA	413 pendant 3 mn, 413 à 493 (60°/mn)	PORAPAK Q (6 cm X 3 mm)	HAYESEP T (1.6m X 3mm)	2.18	4.65	1.15
C3-50%MDEA	393 pendant 3 mn, 393 à 493 (50°/mn)	PORAPAK Q (6 cm X 3 mm)	HAYESEP T (1.6m X 3mm)	1.7	4.56	0.89
C3-35%DEA	433 pendant 3 mn, 433 à 493 (60°/mn)	PORAPAK Q (6 cm X 3 mm)	HAYESEP C (2m X 3mm)	1.63	4.44	2.35

Tableau V-4 Conditions analytiques utilisées lors des manipulations

Par ailleurs, pour atteindre les meilleures performances du FID, les débits d'air et d'hydrogène doivent être optimisés. On trouve dans les tableaux V-4 et V-5 les différentes conditions adoptées pour les mesures concernant les deux premières parties (Tableau V-I).

Gaz	Hélium	Hydrogène	Air
Débit (ml/mn)	30	30	300
Détecteur	TCD 1	TCD 2	FID
Température de chauffe (K)	473	473	573
T filament (K)	543	543	

Tableau V-5 Conditions de fonctionnement des détecteurs

La suite de l'étude des phases aqueuses a été entreprise avec un schéma analytique différent de celui décrit précédemment. En effet, une simplification a été apportée en adoptant un circuit analytique avec une seule colonne connectée directement au TCD 1, puis en considérant que le rapport: nombre de moles d'amine sur celui de l'eau en phase aqueuse reste constant, ce qui est une approximation possible car les quantités d'eau et d'amine vaporisées sont trop faibles pour modifier la concentration de la phase aqueuse. Cette deuxième hypothèse nous évite la quantification d'amine. De plus, il est possible d'effectuer plusieurs échantillons avant que l'amine soit séparée sur cette colonne. Donc il suffit que la colonne choisie sépare convenablement l'eau et l'hydrocarbure. L'amine sera évacuée en appliquant une montée en température du four pour nettoyer la colonne. La colonne choisie est une colonne remplie (PORAPAK Q, Longueur: 2m, Ø externe:1/8", 80/100 mesh).

V-3.2.2 Etalonnage du TCD avec l'eau

Une fois les conditions de séparations déterminées, nous procédons à l'étalonnage des détecteurs. L'étalonnage consiste à injecter à la seringue une quantité connue de produit (nombre de moles N) puis de l'analyser en enregistrant la réponse du détecteur donnée sous la forme de surface de pic (S). On obtient donc une relation de type $N = f(S)$; c'est la courbe d'étalonnage. L'étalonnage se fait à température ambiante et pression atmosphérique dans la seringue. D'autre part, il est indispensable d'effectuer l'opération plusieurs fois, pour un même volume injecté, afin de réduire la part d'erreurs aléatoires. La figure V-10 montre un exemple de courbe d'étalonnage du TCD avec de l'eau.

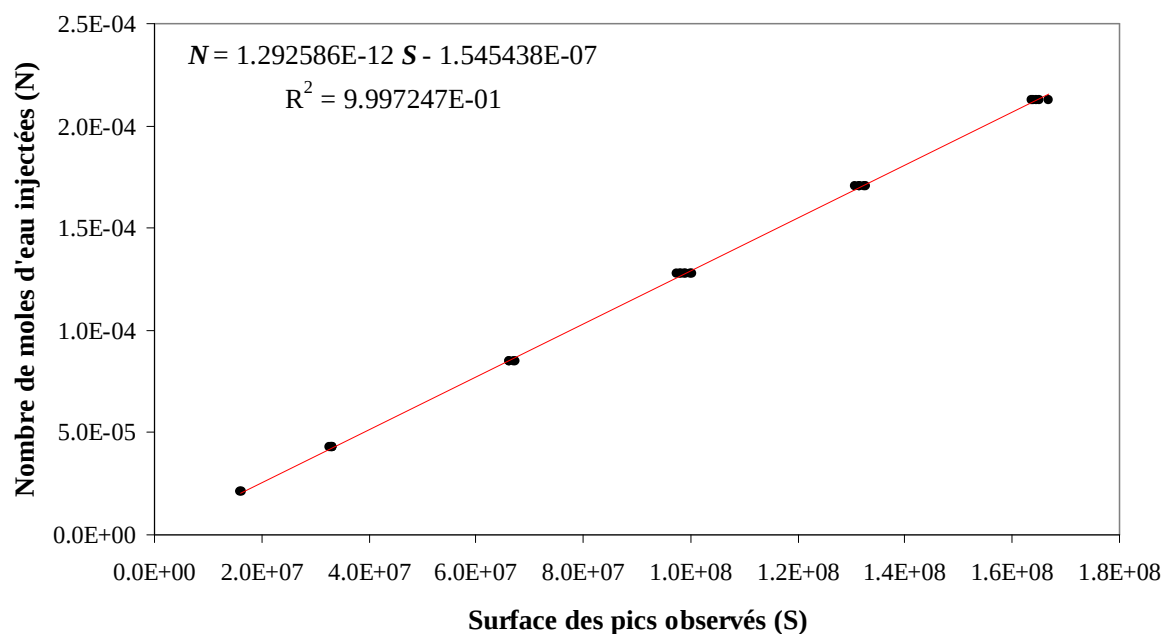


Figure V-10 . Courbe d'étalonnage du TCD avec de l'eau

L'ordonnée à l'origine correspond à un écart systématique obtenu par vaporisation du volume de liquide contenu dans l'aiguille de la seringue. Pour éviter cette erreur, il suffit de faire un décalage d'ordonnée pour avoir à $N = 0$, $S = 0$.

Pour déterminer le vrai nombre de moles injectées, on peut utiliser soit des données de masse volumique soit des corrélations telles que celle qu'on trouve dans la base de donnée DIPPR [8], donnée sous la forme:

$$d = \frac{A}{B^{(1+(1-\frac{T}{T_c})^C)}}$$

Où, A , B et C sont déterminés par ajustement sur des données expérimentales de masse volumique.

La courbe d'écart entre le nombre de moles d'eau et le nombre de moles calculé par la droite d'étalonnage est montrée en figure V-11.

Le calcul de l'incertitude engendrée par cette méthode comprend plusieurs sources d'erreurs. Nous avons tenu compte de l'incertitude liée aux erreurs aléatoires (écart-type de répétabilité) et des incertitudes liées aux erreurs systématiques dues au modèle de régression

de la courbe d'étalonnage. La partie V-3.3 (détermination des incertitudes) portera sur ce problème.

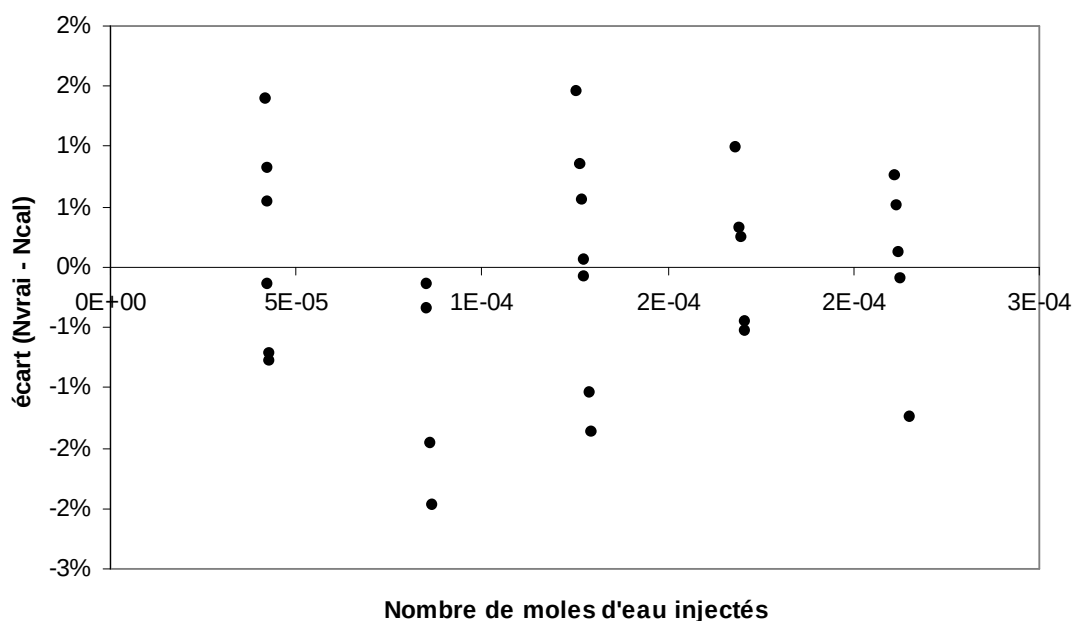


Figure V-11 . Incertitude relative estimée sur l'étalonnage du TCD au moyen de l'eau

Le résultat d'étalonnage en eau est le suivant :

$$N_{eau} = 1.293 \cdot 10^{-12} S$$

et l'incertitude relative moyenne élargie est

$$I = 2 \frac{\overline{\sigma}}{N_{eau}} = 1.8 \%$$

V-3.2.3 Etalonnage du FID avec les hydrocarbures

Le principe de la méthode est le même que précédemment. Cependant, comme la concentration des hydrocarbures dans la phase aqueuse est très faible, la méthode d'injection du produit sera différente car il n'est pas possible, avec une seringue d'injecter les quantités correspondantes au domaine réel des quantités mesurées. La technique consistera donc à diluer l'hydrocarbure dans de l'azote avec des proportions connues. Cela peut être réalisé par transfert de matière par différence de pression. Le composé minoritaire sera introduit le premier dans la cellule d'équilibre, auparavant, tirée sous vide. On rajoutait ensuite le

composé majoritaire (l'azote) et par différence de pression en déduit le nombre de moles introduit, ainsi que la fraction molaire de chaque composé. L'azote étant majoritaire, il sera analysé à la seringue pour avoir un étalonnage préliminaire du TCD. Finalement, connaissant la réponse du TCD en azote, l'étalonnage du FID est réalisé à partir d'analyse de plusieurs échantillons prélevés à partir de la cellule d'équilibre. Les figures V-12 et V-13 correspondent aux courbes d'étalonnage et de l'écart relatif entre le nombre de moles calculé et le nombre de moles réel, du FID avec du propane.

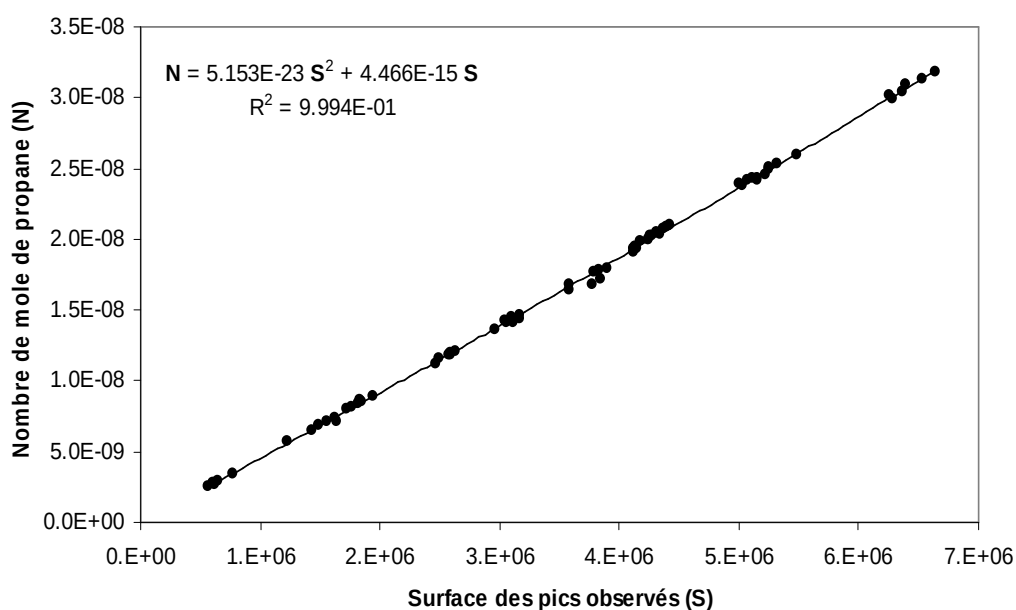


Figure V-12 . Courbe d'étalonnage du FID avec du Propane

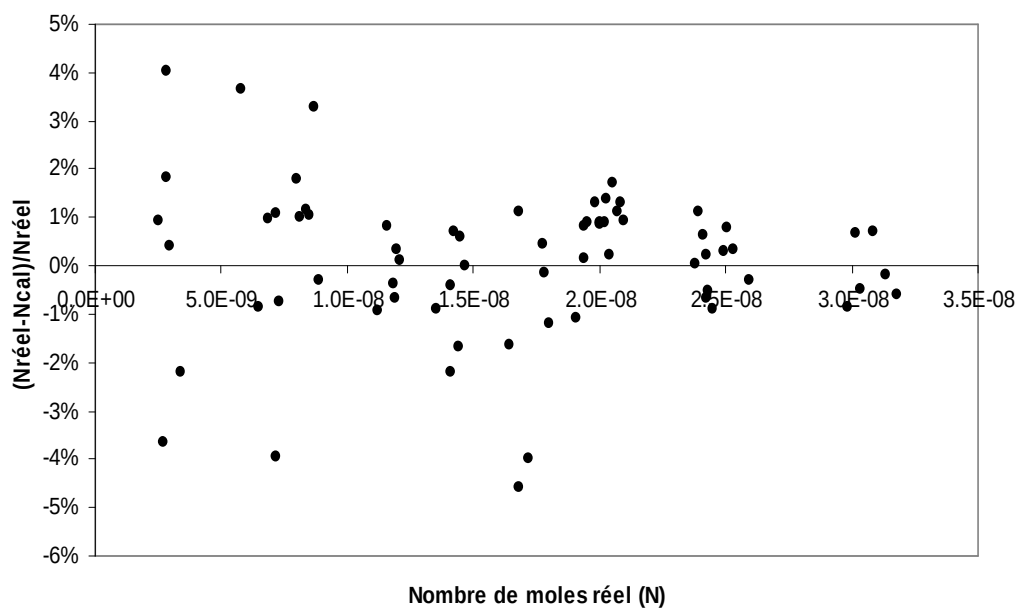


Figure V-13 . Incertitude relative estimée sur l'étalonnage du FID au moyen de propane

V-3.3 Détermination des incertitudes de mesures

Pour la mesure de la pression et de la température, l'incertitude de mesure correspond à l'incertitude d'étalonnage des capteurs. La méthode de détermination de l'incertitude d'étalonnage est la suivante:

L'écart type expérimental sera composé de deux parties: l'écart type de répétabilité (σ^a) + l'écart type du modèle de régression appliqué aux données d'étalonnage (σ^M).

L'écart type du modèle est calculé en estimant l'écart maximal (Ec) entre la valeur vraie fournie par le capteur et la valeur calculée par le modèle. Pour transformer cet écart en écart-type, on considère ensuite l'hypothèse d'une loi de probabilité rectangulaire, c'est-à-dire, qu'on admet que les écarts entre les valeurs vraies et calculées sont équiprobables dans l'intervalle $\pm Ec$.

La loi de probabilité rectangulaire donne ainsi l'écart type suivant:

$$\sigma^M = \frac{2}{\sqrt{3}} Ec$$

En composant les deux incertitudes, l'écart type expérimental sera:

$$\sigma = \sqrt{(\sigma^a)^2 + (\sigma^M)^2}$$

La même procédure est appliquée pour déterminer l'incertitude d'étalonnage sur le nombre de mole de chacun des constituant du système. Nous pouvons aussi tenir compte de l'incertitude due à la précision de la seringue (donnée par ΔV , en μL) en calculant l'erreur correspondante en nombre de moles.

Pour la mesure de la composition, exprimée pour un constituant i par:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^{N_c} n_j}$$

Connaissant l'écart type sur chacune des nombre de moles (σ_{ni}), l'écart type sur la fraction molaire (σ_{xi}) se déduit en appliquant la loi de propagation des incertitudes, ainsi:

$$\sigma_{xi} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N_c} \left(\sigma_{ni} \frac{\partial x_i}{\partial n_i} \right)^2}$$

L'incertitude finale sur chaque grandeur mesurée (I) est élargie par un facteur de deux fois l'écart type expérimental. Ainsi pour la fraction molaire, par exemple, nous écrivons:

$$I_{xi} = \pm 2\sigma_{xi}$$

V-3.4 Procédure expérimentale

La cellule d'équilibre ainsi que ses lignes de chargement sont mises sous vide jusqu'à moins de 0.1 Pa au moyen d'une pompe à vide primaire. Une quantité nécessaire de solution aqueuse d'amine (approximativement 7 cm³) est introduite à l'aide de la presse (TC2: Figure V-3). Ensuite on rajoute la quantité désirée d'hydrocarbure en contrôlant la pression. Une agitation adéquate est réalisée pour atteindre rapidement l'équilibre, la température étant fixée par l'intermédiaire du régulateur du bain de cellule. Pour chaque équilibre, une dizaine d'échantillons de la phase aqueuse est prélevée à l'aide de l'échantillonneur pneumatique ROLSITM et analysée par le chromatographe afin de s'assurer de la répétabilité des mesures. Comme le volume de l'échantillon prélevé est très petit (inférieur à 1 µl), comparé au volume de la phase liquide, il est possible de prélever plusieurs échantillons sans risque de perturber sensiblement l'équilibre entre phases.

V-4 Etude des phases organiques

Dans cette partie, nous parlerons des mesures de teneurs en eau et en amine des phases hydrocarbonées liquides (ELLV). Comme nous l'avons vu au chapitre I, l'étude des solubilités d'eau dans les phases vapeurs des hydrocarbures a été entreprise par plusieurs auteurs. Par ailleurs, il existe très peu d'études concernant la solubilité de l'eau dans les phases organique (liquide), c'est-à-dire, dans les conditions d'équilibre liquide – liquide – vapeur (ELLV).

D'autre part, à part les données de Carroll et al. [77], il n'existe pas de données publiées sur les teneurs en eau et amines en phase organique. Par conséquent, nous avons tenté d'apporter des nouvelles données dans ce domaine, car le besoin d'avoir ce genre de données est de plus en plus suscité par les industriels.

V-4.1 Littérature

Carroll et al. [77] ont étudié la solubilité mutuelle de la solution aqueuse de MDEA et de la phase propane liquide. La méthode utilisée est basée sur la technique analytique avec recirculation des phases. La phase propane liquide a été analysée par chromatographie. L'ordre de grandeur des teneurs en amine trouvé a été de 10^{-4} à 10^{-6} . Les auteurs ont modélisé la solubilité dans la phase organique en utilisant des paramètres d'équation d'état basés sur les données de solubilité en phase gazeuse. Ils ont trouvé un ordre de grandeur de 10^{-4} , par conséquent, ils ont conclu que leurs résultats étaient suspects.

Veldman a étudié la solubilité de différents amines dans les hydrocarbures [140]. La figure V-14 provenant de cette référence, et représente la solubilité en ppm massique des amines dans les hydrocarbures à 298.15 K en fonction de la concentration de la phase aqueuse.

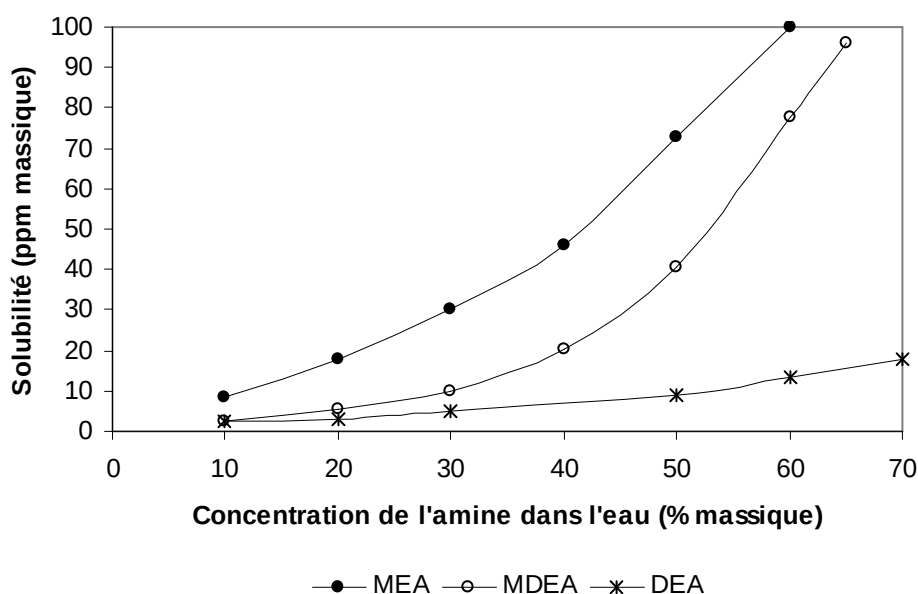
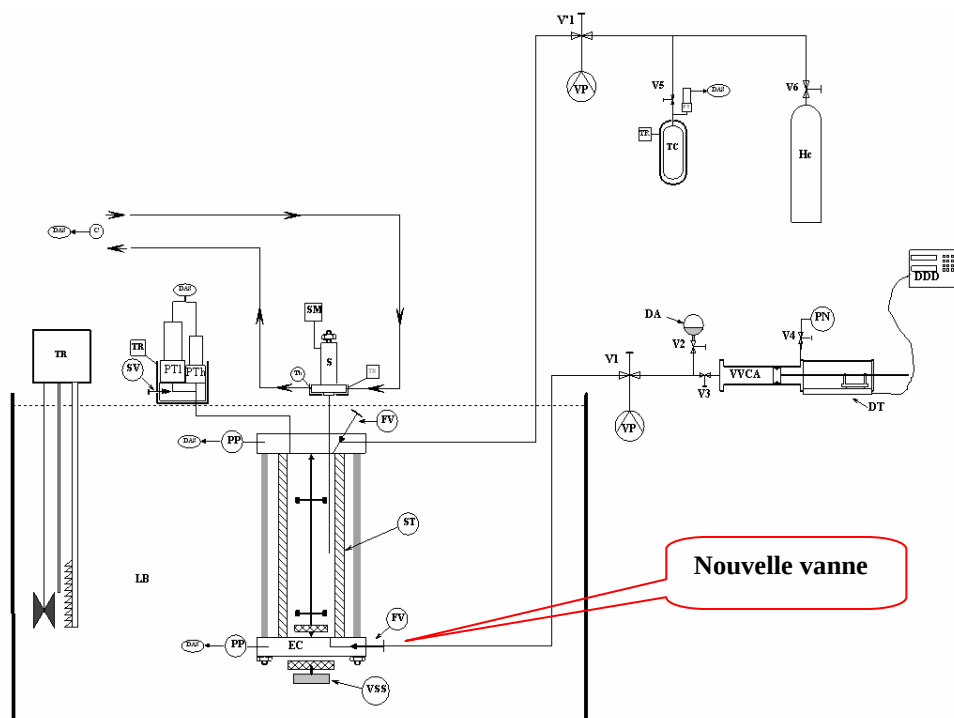


Figure V-14 . Solubilité de différentes amines dans les hydrocarbures à 298.15 K

V-4.2 La partie expérimentale

Le dispositif expérimental est similaire à celui de la figure V-3. Une modification a été apportée en rajoutant une vanne de chargement au bas de la cellule afin d'éviter de projeter de la solution d'amine sur les capillaires des ROLSITM (figure V-15).



C: Gaz vecteur ; **EC:** Cellule d'équilibre ; **FV:** Vanne d'alimentation ; **LB:** Bain liquide ; **PP:** Sonde de Platine ; **PrC:** Réserve de produit 1 ; **PT:** Capteur de pression ; **RC:** Réserve de produit 2 ; **SM:** Contrôle de l'échantillonneur ; **ST:** Cellule avec tube en Saphir ; **TC1 et TC2** Presses thermiques ; **Th:** Thermocouple ; **TR:** Régulateur de température ; **VSS:** Agitation à vitesse variable ; **VP:** Pompe à vide ; **VVCa:** Cellule à volume variables pour chargé en solution aqueuse.

Figure V-15 . Schéma de l'appareil utilisé pour les phases organiques

La partie analytique pour la mesure des solubilités des amines dans les phases hydrocarbonées n'a pas été achevée vu la complexité de cette dernière engendrée par les très faibles quantités d'amine à analyser. Le principal problème concerne l'adsorption des amines dans les sites actifs des colonnes et des différentes parties du circuit analytique [141]. L'étude s'est donc orientée vers la réalisation de la configuration analytique adéquate pour ce type de mesures. L'objectif été de minimiser l'adsorption des amines afin d'arriver à la détection des quantités présentes en phases organique. Deux méthodes doivent être étudiées afin de valider la technique adéquate pour ce type de mesure. L'une consiste à désactiver (élimination des groupement acides présents essentiellement sur la surface des tubes, voir procédé SILTEK : <http://www.restek.com/restek/images/external/59527-FRN.pdf>) le matériel constituant les éléments du circuit analytique, et l'autre consiste en l'utilisation d'un gaz vecteur dopé pour saturer les sites actifs du circuit analytique.

Chapitre VI : Résultats et interprétations

VI-1 Propriétés des corps purs

Pour le calcul des diverses propriétés thermodynamiques à l'équilibre, les propriétés critiques des corps purs, utilisées comme paramètres des équations d'état, sont nécessaires. Le tableau VI-1 résume les différentes propriétés, utilisées dans notre travail, de chaque corps purs.

Corps pur	Tc /K	Pc /Pa	ω	Zc	Référence
Méthane	190.564	4597865	0.0115478	0.286	DIPPR [8]
Ethane	305.32	4872000	0.099493	0.279	DIPPR [8]
Propane	369.83	4246952	0.152291	0.276	DIPPR [8]
Isobutane	408.8	3639594	0.176	0.282	DIPPR [8]
n-butane	425.15	3799688	0.193	0.274	DIPPR [8]
n-pentane	469.7	3369056	0.251	0.27	DIPPR [8]
n-hexane	507.3999	3014419	0.296	0.266	DIPPR [8]
Méthyl-diéthanolamine	675	3879998	1.1649	0.254	DIPPR [8]
Diéthanolamine	736.6	4269998	0.952882	0.243	DIPPR [8]
Eau	647.13	22049566	0.344861	0.229	DIPPR [8]

Tableau VI-1 Propriétés des différents corps purs

VI-2 Résultats expérimentaux

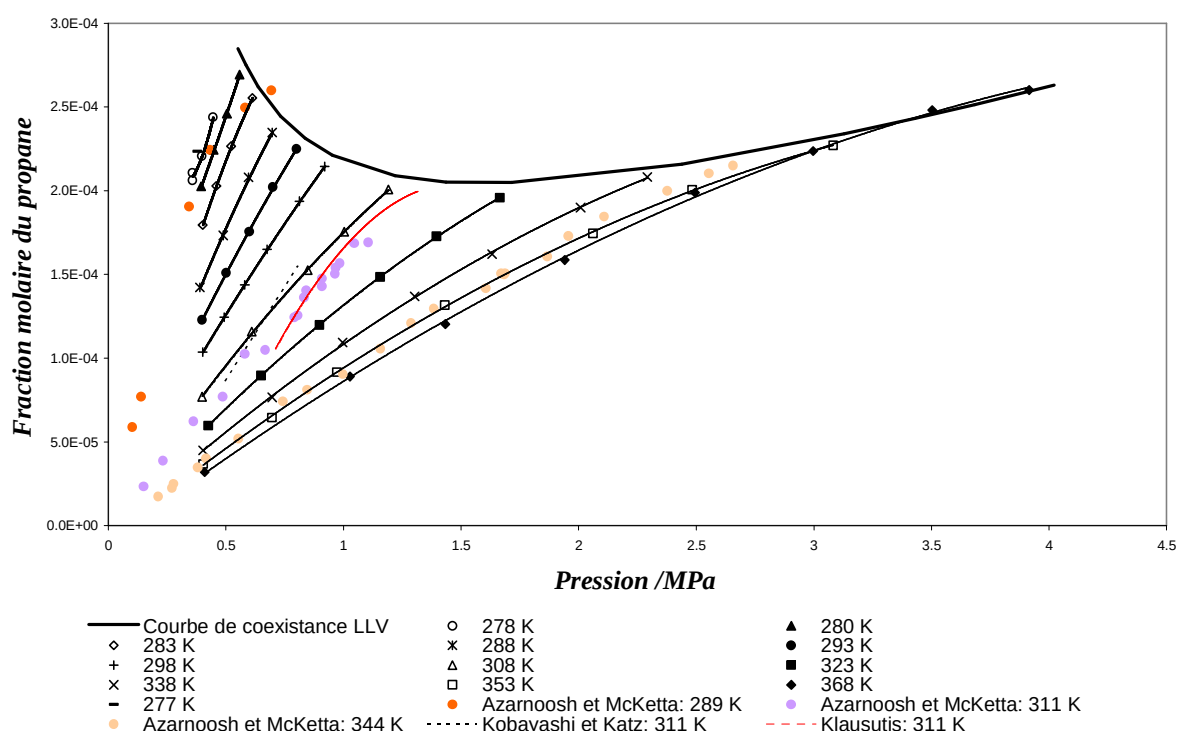
Les différents résultats de mesures réalisées seront exposés dans cette partie. Cela concerne la solubilité du propane dans l'eau à différentes températures et la solubilité en phases aqueuses de la série d'hydrocarbures C1 à C6 à différente température et pression. La méthode expérimentale utilisée a déjà été décrite au chapitre précédent, et les conditions analytiques ont également été explicitées. Une comparaison avec les données de la littérature est effectuée lorsque cela est possible.

VI-2.1 Pureté des produits chimiques utilisés

L'éthane et le propane sont fournis par *Messer Griesheim* avec une pureté garantie supérieure à 99.995 % Vol. Le n-butane et l'isobutane sont fournis par *Air liquide* avec des traces d'impuretés (H_2O , CO_2 , O_2 , N_2 , and C_nH_m) inférieures à 500 ppm molaires. Le pentane est livré par *Fluka* avec un grade de pureté supérieur à 99.5 %. L'hexane est fourni par *Merck* et a une pureté garantie supérieure à 99 %. Le gaz vecteur (Hélium) est fourni par *Air liquide* avec des traces d'eau inférieures à 3 ppm et des traces d'hydrocarbures inférieures à 0.5 ppm. La MDEA et la DEA sont fournies par *Aldrich* avec une pureté GC de 99 %. L'eau utilisée est de l'eau ultra pure déminéralisée préparée au laboratoire au moyen d'un équipement spécifique (Millipore, modèle: direct Q5).

VI-2.2 Le système eau – propane

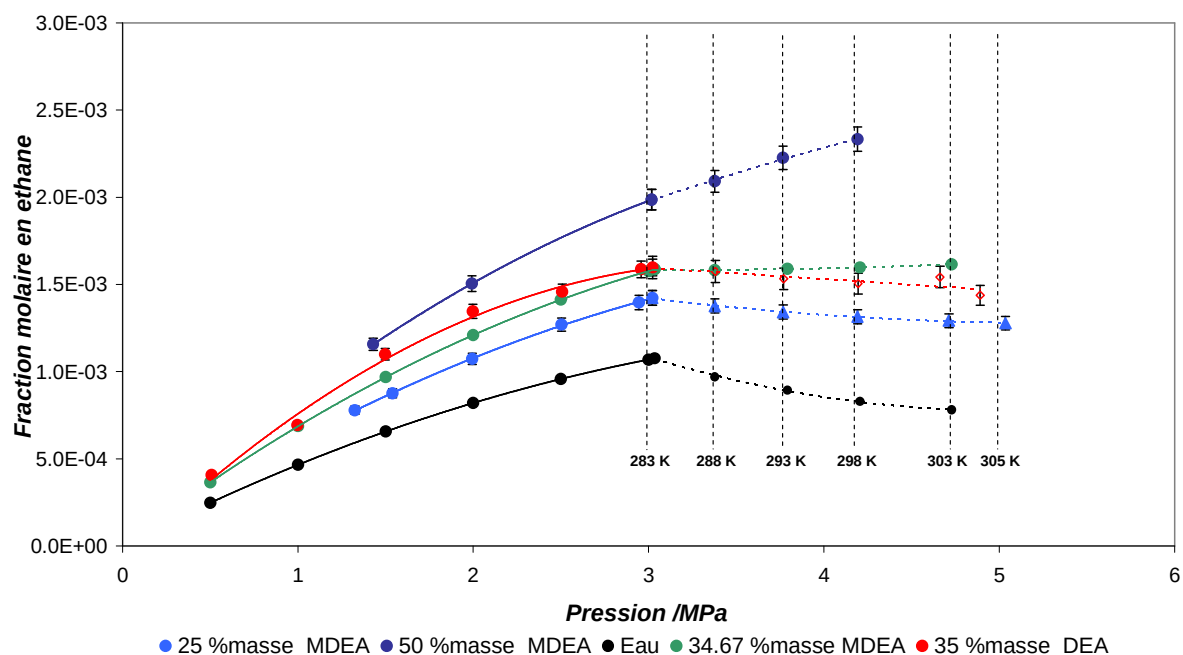
Le dispositif expérimental décrit dans le chapitre précédent (figure V-3) a été testé et validé par l'étude du système eau – propane. Ce système a été étudié à différentes températures; de 277.62 à 368.16 K. La figure VI-1 présente la solubilité du propane dans l'eau en fonction de la pression et de la température. Les résultats numériques sont indiqués en Annexe 2.



Les résultats obtenus suivent des tendances similaires à ceux de la littérature. Ces derniers se placent correctement par rapport à nos résultats. Cependant, les résultats de la littérature sont plus dispersés.

VI-2.3 Solubilité des hydrocarbures dans les solutions aqueuses d'amines

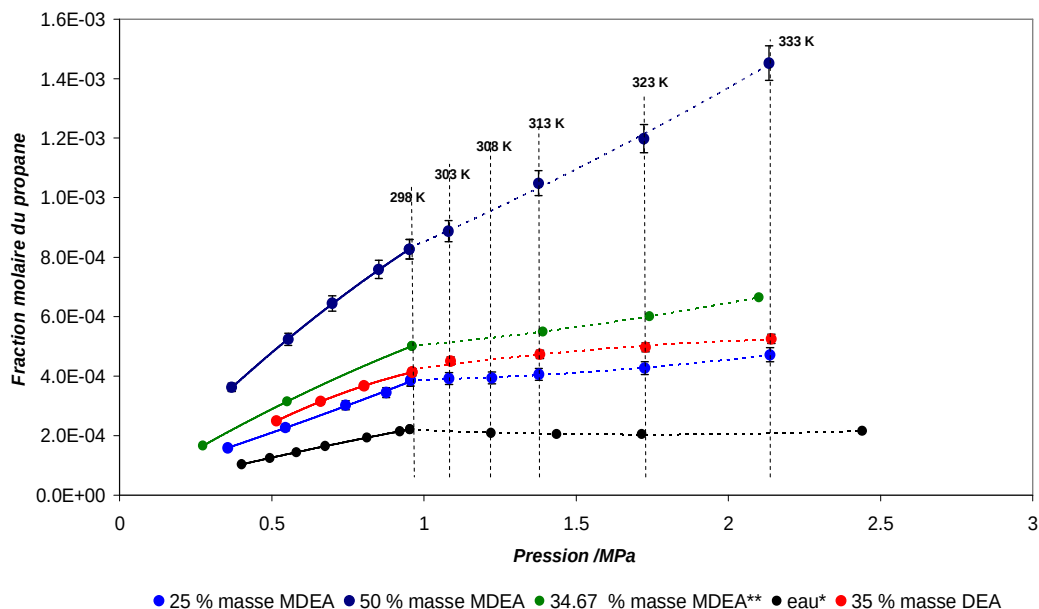
Les figures VI-2 et VI-3 représentent les résultats obtenues pour les deux systèmes éthane – eau – amines et propane – eau – amines, respectivement. Les résultats incluent les deux régions, l'équilibre « liquide – vapeur » et l'équilibre « liquide – liquide – vapeur ». Les résultats de la littérature correspondant à 35 % massique d'amine sont incorporés. Ces graphiques montrent bien l'effet de la concentration de l'amine dans l'eau sur l'accroissement de la solubilité. Nous constatons que la DEA (à 35 % massique $\sim$ 8.45 % molaire) dissout plus d'éthane que la MDEA (à 35 % massique $\sim$ 7.5 % molaire). La figure VI-4 représente les données de la littérature correspondant à la solubilité de l'éthane dans deux solutions aqueuses de MDEA et de DEA de mêmes concentrations (3 M). Cette figure montre que la solubilité de l'éthane dans une solution aqueuse de DEA est plus faible que dans la MDEA. Cependant, la différence de solubilité est plus importante à la température 348 K qu'à 298 K. Il est possible que pour les faibles températures la tendance s'inverse.



Traits continus: ELV à 283 K; Traits discontinus: ELLV ; *: Valeurs estimées; ** Donnée de Jou et al. [74]

Figure VI-2. Solubilité de l'éthane dans les solutions aqueuses d'amines

Dans le cas du propane, la solubilité dans la DEA (à 35 % massique) est inférieure à celle dans la MDEA (à 35 % massique).



Traits continus: ELV à 298 K; Traits discontinus: ELLV; *: Valeurs estimées; **: Données de Carroll et al. [77]

Figure VI-3. Solubilité du propane dans les solutions aqueuses d'amines

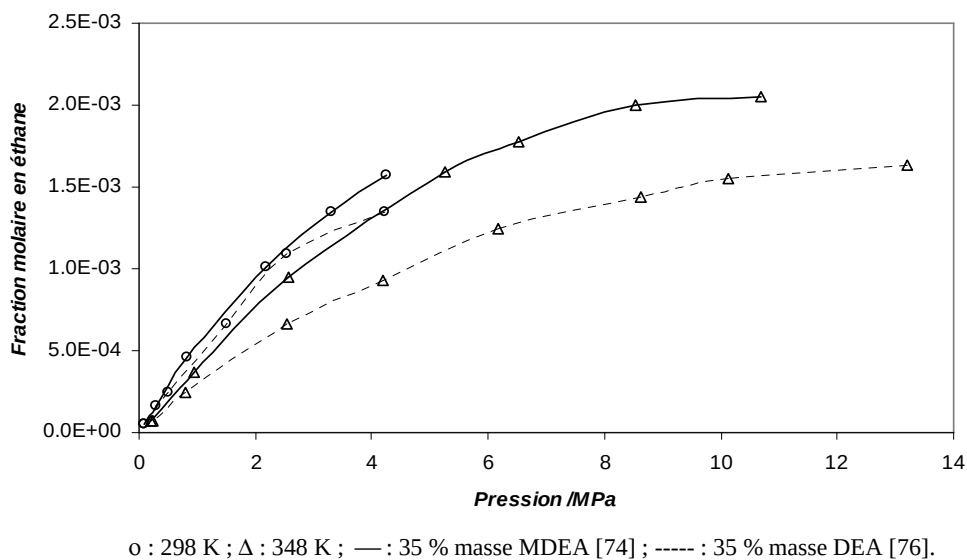


Figure VI-4. Solubilité de l'éthane dans les solutions aqueuses de MDEA (Jou et al. [74]) et de DEA (Jou et Mather [76]).

Les résultats numériques sont tabulés en Annexe 2.

Chapitre VI: Résultats et interprétations

Les figures VI-5 à VI-8 représentent les solubilités mesurées de la série iC4, nC4, nC5 et nC6 dans l'eau et dans les différentes solutions aqueuses d'amines dans les conditions d'équilibre « liquide – liquide – vapeur ». Les erreurs expérimentales maximales sont de ± 4.9 % pour le C2, ± 3.2 pour le C3, ± 4.4 % pour le nC4, ± 4.3 % pour le i-C4, ± 6.6 % pour le nC5 et ± 6.3 % pour le nC6. Les barres d'erreurs représentées sur ces figures correspondent à l'incertitude expérimentale élargie par un facteur 2. Tous les résultats relatifs à ces systèmes sont donnés en Annexe 2.

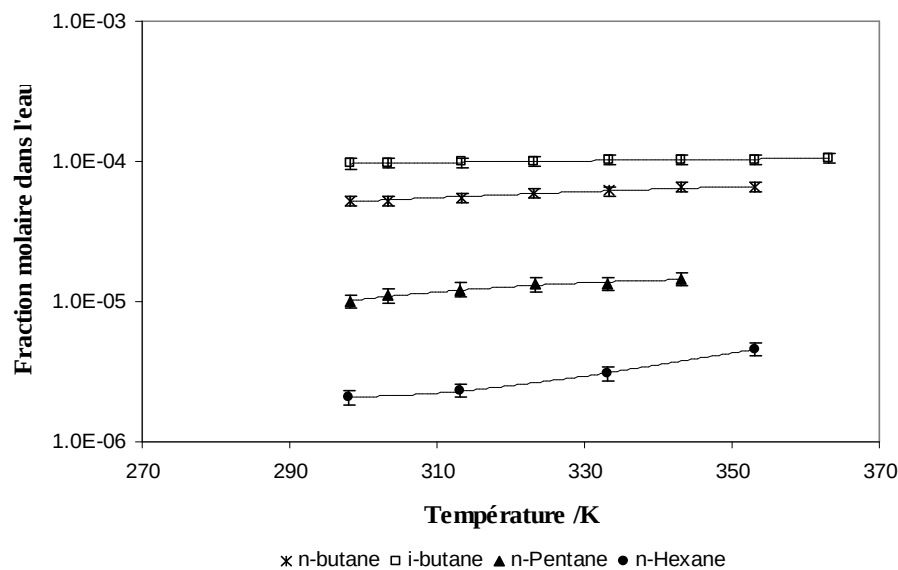


Figure VI-5. Solubilité du n-butane, i-butane, n-pentane et n-hexane dans l'eau

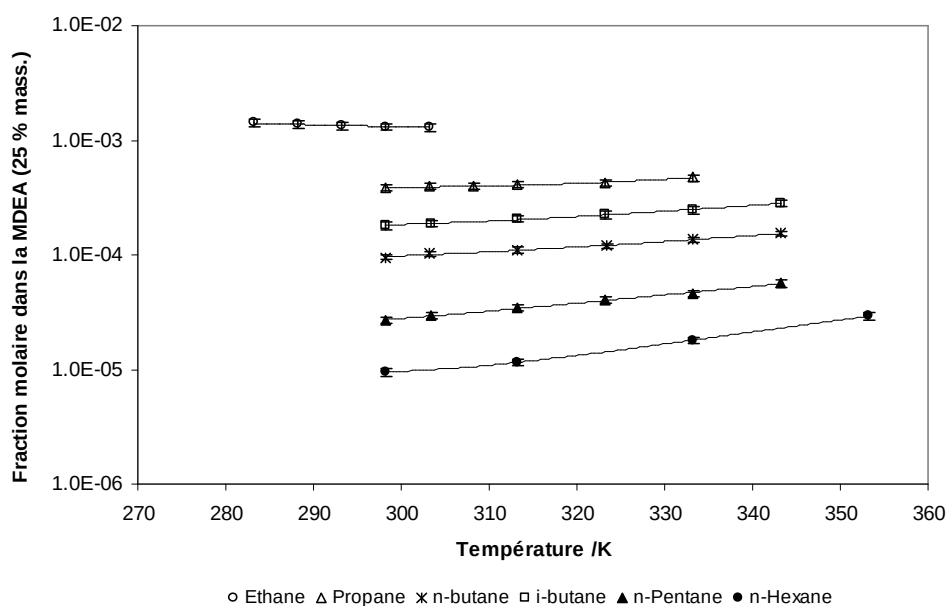


Figure VI-6. Solubilité de l'éthane, propane, n-butane, i-butane, n-pentane et n-hexane dans une solution aqueuse à 25 % massique de MDEA

Nous pouvons constater sur ces figures que la solubilité de l'hydrocarbure est d'autant plus faible que son nombre d'atome de carbone est élevé. L'isobutane est toujours plus soluble que son isomère, le n-butane, à cause de son caractère légèrement polaire lui offrant plus d'affinité avec l'eau.

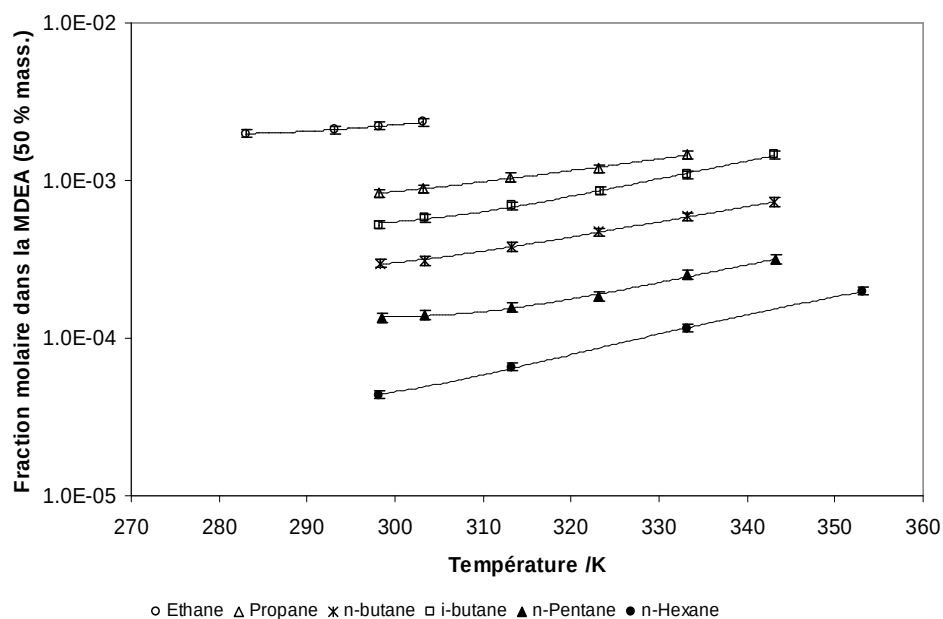


Figure VI-7. Solubilité de l'éthane, propane, n-butane, i-butane, n-pentane et n-hexane dans une solution aqueuse à 50 % massique de MDEA

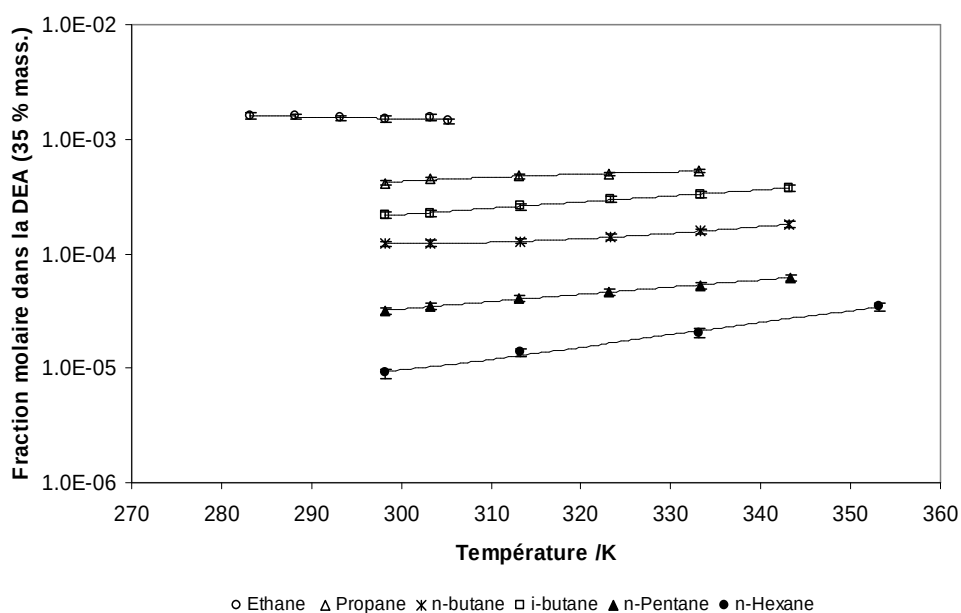


Figure VI-8. Solubilité de l'éthane, propane, n-butane, i-butane, n-pentane et n-hexane dans une solution aqueuse à 35 % massique de DEA

La figure VI-9 compare la solubilité du n-butane entre différents solvants, nous voyons bien l'influence de la concentration de l'amine. Par ailleurs, nos données semblent bien cohérentes avec celles de Jou et al. [79].

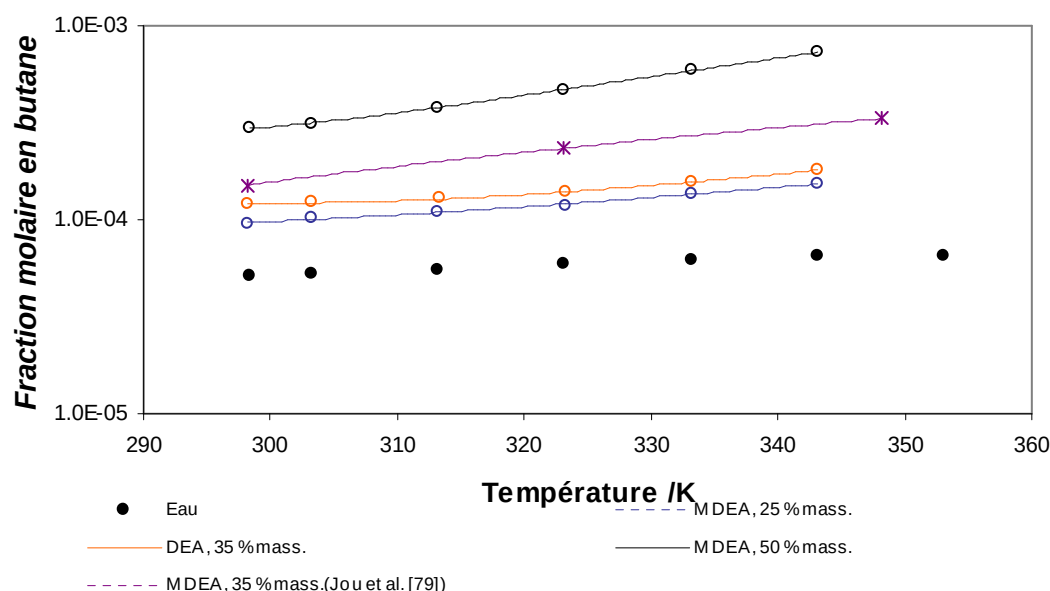


Figure VI-9. Solubilité du n-butane dans différentes solutions d'amines

VI-3 Modélisation des systèmes eau – hydrocarbures

La modélisation de ce genre de systèmes présente certaines difficultés dues à la structure polaire de l'eau, très différente de celle des hydrocarbures. De plus, la difficulté de prédiction est accentuée au voisinage des points critiques ou dans la région de coexistence des trois phases. La modélisation des systèmes eau – hydrocarbures par une équation d'état (approche ϕ - ϕ) est possible à condition de tenir compte de deux paramètres. Le premier concerne la forme de la fonction attractive ($\alpha(T)$), celle-ci doit représenter correctement les tensions de vapeur de l'eau dans toute la gamme de température. Le deuxième paramètre concerne la règle de mélange pour le paramètre d'attraction de l'équation d'état (a), il doit tenir compte des interactions entre molécules dissymétriques tel que eau – hydrocarbures. La règle quadratique n'est généralement pas appropriée. L'approche utilisant la constante de Henry est aussi possible, car cette approche s'applique aux systèmes présentant des phases

liquides fortement diluées, ce qui est le cas pour les hydrocarbures dans l'eau. Cependant, une expression précise de la constante de Henry est requise.

VI-3.1 Détermination de la constante de Henry

La constante de Henry dans l'eau (H_w) sera utilisée pour modéliser les systèmes eau – hydrocarbures, mais aussi pour servir de base au calcul de la constante de Henry dans les solutions aqueuses d'amine.

Le calcul de la constante de Henry s'effectue par régression des données de solubilités en utilisant une méthode d'ajustement appropriée. Nous avons appliqué cette méthode au système eau – propane ainsi qu'aux données de solubilité des systèmes nC4 – eau, iC4 – eau, nC5 – eau et nC6 – eau dans la région « liquide – liquide – vapeur », qui se limite à une ligne pour le cas des systèmes binaires.

L'équation d'équilibre utilisée pour le calcul de H_w dérive de l'équation II-37 où l'on a considéré que le coefficient d'activité asymétrique γ^∞ est égale à 1 pour tous les systèmes.

$$x_i H_{ij}(T) \exp \left[\frac{P}{P_j^o} \left(\bar{v}_i^\infty / RT \right) dP \right] = y_i \phi_i P \quad (\text{VI-1})$$

Le coefficient de Pointing est aussi négligé sauf pour le système eau – propane car, généralement, les pressions dépassent 1 MPa; dans ce cas la valeur du volume molaire partiel est calculée comme suit [142]:

$$\bar{v}_i^\infty(T) = \bar{v}_i^\infty(298\text{ K}) \cdot v_w(T) / v_w(298\text{ K}) \quad (\text{VI-2})$$

où $\bar{v}_i^\infty(298\text{ K})$ est prise égale à 0.0768 m³/kmol, valeur extraite de la littérature [48]

et v_w est déterminé par la corrélation de Saul et Wagner [143].

La fraction molaire en hydrocarbure de la phase vapeur est approchée par la relation suivante:

$$y_i = \frac{P - P_j^{\text{sat}}}{P} \quad (\text{VI-3})$$

Chapitre VI: Résultats et interprétations

Les coefficients de fugacité sont calculés en utilisant l'équation d'état de Peng – Robinson, la fonction alpha de Mathias – Copeman et la règle de mélange quadratique.

Dans l'équation VI-1, une corrélation, de la forme:

$$\ln H_w = A + BT + \frac{C}{T} + D \ln T \quad (\text{VI-4})$$

est imposée pour la constante de Henry.

La fonction objectif à minimiser est:

$$Fobj^{H_w} = \sum_i (H_{i,w}^{\text{exp}} - H_{i,w}^{\text{cal}})^2 \quad (\text{VI-5})$$

Pour évaluer la fiabilité du modèle à reproduire les valeurs expérimentales, nous avons calculé le MERA (Moyenne des erreurs relatives absolues) donné par:

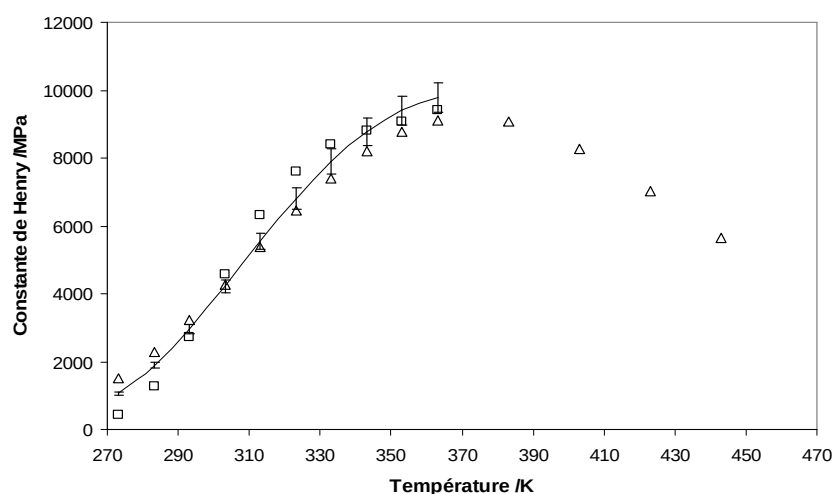
$$MERA = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum \left| \frac{x_{i,\text{exp}} - x_{i,\text{cal}}}{x_{i,\text{exp}}} \right| \quad (\text{VI-6})$$

Les résultats de calcul de H_w sont exprimés dans le tableau VI-2

Soluté	A	B	C	D	Unité	MERA (%)	Température
Propane	1267.22	0.25	-43020.02	-208.83	MPa	1.5	285-369 K
i-butane	-54.36	-0.02	-265.30	12.16	MPa	0.6	298-343 K
n-butane	2977.45	0.78	-85486.69	-511.74	MPa	0.5	298-343 K
n-Pentane	59.27	0.05	-261.01	-11.50	MPa	1.2	298-343 K
n-Hexane	-178.02	-0.11	-269.90	38.68	MPa	0.4	298-353 K

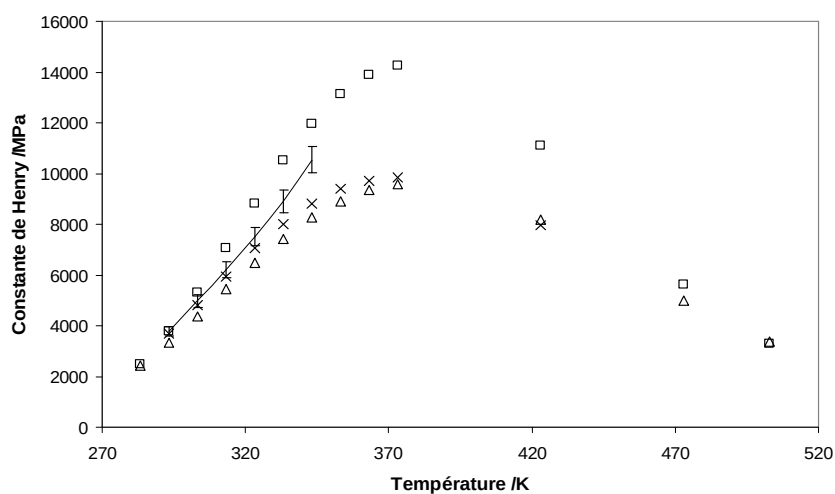
Tableau VI-2 Paramètres de l'équation (VI-4), et déviations relatives associées au calcul de H_w

La corrélation obtenue avec ces paramètres a été comparée aux corrélations données par la littérature. Les figures VI-10 à VI-14 montrent une comparaison entre les constantes de Henry obtenues par notre corrélation (courbe continue représentant les points discrets par une régression polynomiale du second ordre) et celles obtenues à partir de différentes sources. Les erreurs correspondantes à notre corrélation sont également reportées sur ces graphiques.



—: Notre corrélation; □: Yaws et al. [81]; △: de Hemptinne et al. [144]

Figure VI-10. Constante de Henry du Propane dans l'eau en fonction de la température



—: Notre corrélation; □: Yaws et al. [81]; △: de Hemptinne et al. [145]; *: Carroll et al. [57]

Figure VI-11. Constante de Henry du n-butane dans l'eau en fonction de la température

Nous constatons une grande différence entre les diverses corrélations. Les auteurs des diverses sources ont déterminé leurs corrélations à partir de plusieurs données expérimentales, la plus large base de données utilisée est celle de de Hemptinne et al. [143]. Ces derniers ont appliqué une formulation rigoureuse pour le calcul de la constante de Henry en tenant compte

de la composition de l'eau en phase vapeur ou organique, déterminée par un calcul de flash, pour le calcul des coefficients de fugacité.

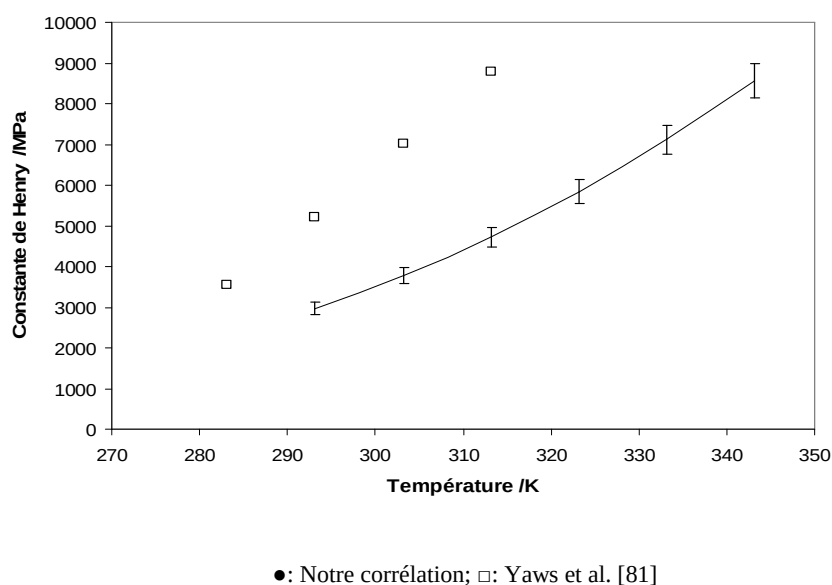


Figure VI-12. Constante de Henry de l'isobutane dans l'eau en fonction de la température

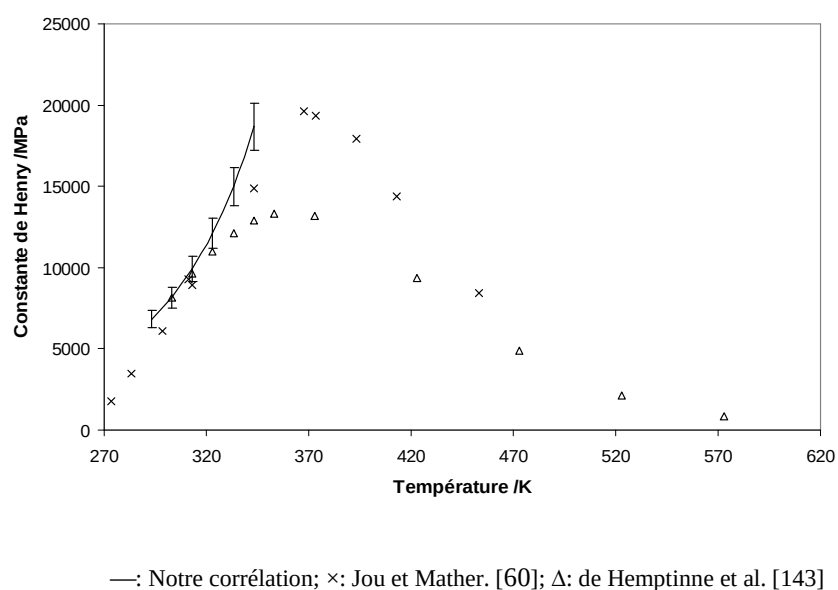


Figure VI-13. Constante de Henry du n-pentane dans l'eau en fonction de la température

Pour le n-butane, les corrélations de Hemptinne et al. [143] et de Carroll et al [57] montrent plus de similitude. Pour l'isobutane, plus de 50% de différence a été relevée entre notre corrélation et celle de Yaws et al. [81].

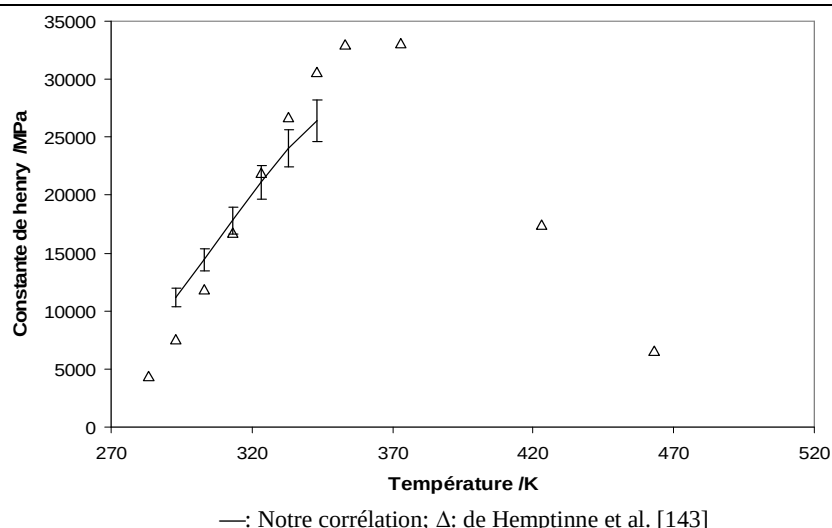


Figure VI-14. Constante de Henry du n-hexane dans l'eau en fonction de la température

Notons, cependant, que les auteurs ont signalés des déviations importantes de leurs calculs par rapport aux données expérimentales. De Hemptinne et al. [143] trouvent dans leurs travaux des valeurs des déviations autour de 30 %, pour le C4, C5 et C6. Carroll et al. ont estimés des déviations de l'ordre de 20 %. Les autres auteurs n'ont pas fourni de valeurs de leurs déviations. Ces déviations sont principalement dues à la dispersion des données de solubilité trouvées dans la littérature ; celle-ci est d'autant plus grande que l'hydrocarbure est lourd car la solubilité des plus hydrocarbures lourds est plus faible que celle des légers. Les constantes de Henry du méthane et de l'éthane (figures VI-15 et VI-16), par exemple, présentent moins de dispersions car la mesure de leur solubilité est plus précise.

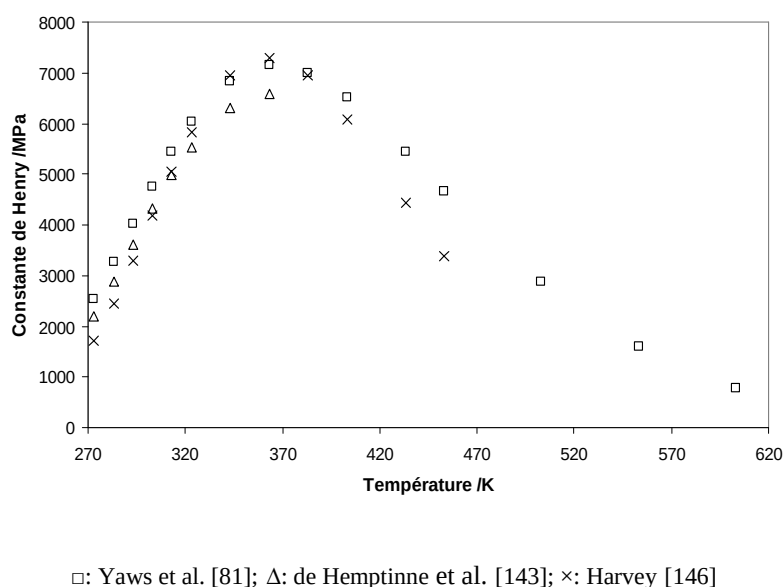
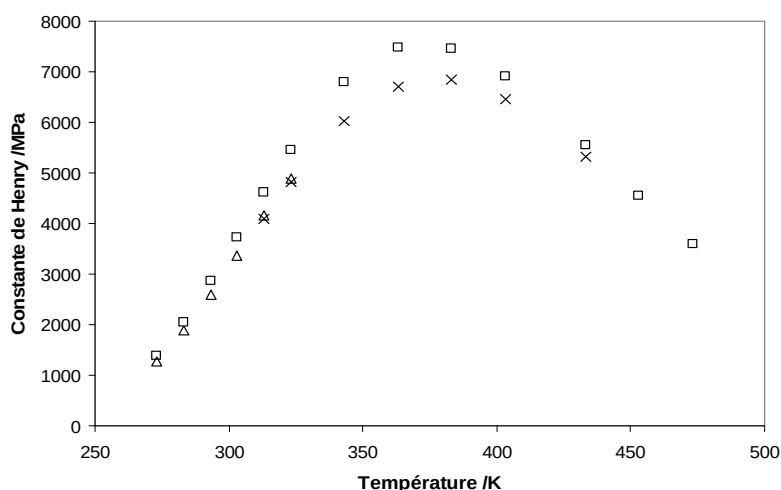


Figure VI-15. Constante de Henry du méthane dans l'eau en fonction de la température



□: Yaws et al. [81]; △: de Hemptinne et al. [143]; ×: Harvey [144]

Figure VI-16. Constante de Henry de l'éthane dans l'eau en fonction de la température

Avec des déviations relatives inférieure à 1.5 % (par rapport à nos données expérimentales), nous estimons que notre corrélation est très satisfaisante dans le domaine de température indiqué dans le tableau VI-2.

VI-3.2 Modèle utilisant l'approche ϕ - ϕ pour les systèmes eau – hydrocarbure

Une approche type ϕ - ϕ a été utilisée pour modéliser les équilibres « liquide – vapeur » des systèmes eau – éthane et eau – propane. Le modèle est basé sur l'équation de Peng – Robinson [90] pour les phases vapeur et aqueuse. La dépendance en température du paramètre attractif est modélisé en utilisant la fonction Alpha de Mathias Copeman [56]. Les interactions entre molécules du terme attractif sont prises en compte par l'intermédiaire de la règle de mélange de Panagiotopoulos [110] décrite auparavant. L'ajustement des paramètres d'interaction de cette règle de mélange est l'étape la plus difficile. Nous avons utilisé deux types de données expérimentales pour ajuster les paramètres k_{ij} ; des données TPx , et des données TPy . Cela permet une meilleure représentation des teneurs en eau en phase vapeur. Une expression polynomiale de second ordre a été retenue pour la dépendance en température des paramètres k_{ij} . Les résultats de calcul des paramètres sont résumés dans le tableau VI-3.

Système	Expression de k_{12}	Expression de k_{21}	Réf. Utilisées pour l'ajustement
Ethane (1) – eau (2)	$4.388 \cdot 10^{-6} T^2 - 9.721 \cdot 10^{-4} T - 0.2826$	$7.0989 \cdot 10^{-4} T^2 - 4.2988 \cdot 10^{-1} T + 65.594$	Nos mesures+ Mohammadi et al. [47]
Propane (1)– eau (2)	$-6.939 \cdot 10^{-6} T^2 + 6.316 \cdot 10^{-3} T - 1.469$	$-7.888 \cdot 10^{-5} T^2 - 0.057 T - 9.774$	Kobayashi et Katz [48] Chapoy et al. [53]

Tableau VI-3 Paramètres k_{ij} de la règle de mélange de Panagiotopoulos pour l'approche ϕ - ϕ .

Le calcul de l'équilibre avec cette approche a été réalisé à Température et pression données en utilisant un calcul de flash isotherme (cf. § III-1). Les résultats de mesures et de calculs obtenus sont exprimés dans les tableaux VI-4 et VI-5. La qualité du modèle est estimée par l'intermédiaire de l'erreur relative (ER).

Chapitre VI: Résultats et interprétations

T	P	X(1)	Y(2)	X(1)	Y(2)	ERx	ERy
K	MPa	exp*	exp	cal	cal	%	%
278.08	0.455	2.334E-04	2.050E-03	2.271E-04	1.816E-03	2.71	11.41
278.08	0.756	3.852E-04	1.270E-03	3.626E-04	1.054E-03	5.89	17.04
278.08	0.99	4.798E-04	8.980E-04	4.600E-04	7.799E-04	4.12	13.15
278.08	1.23	5.555E-04	6.730E-04	5.531E-04	6.064E-04	0.43	9.90
278.08	1.51	6.165E-04	4.760E-04	6.532E-04	4.724E-04	-5.94	0.76
278.08	1.58	6.272E-04	4.530E-04	6.771E-04	4.461E-04	-7.96	1.52
283.11	0.323	1.560E-04	4.210E-03	1.509E-04	3.727E-03	3.31	11.48
283.11	0.388	1.859E-04	3.510E-03	1.800E-04	3.091E-03	3.20	11.94
283.11	0.415	1.982E-04	3.280E-03	1.918E-04	2.885E-03	3.20	12.05
283.11	0.621	2.892E-04	2.120E-03	2.800E-04	1.903E-03	3.17	10.25
283.11	0.774	3.538E-04	1.710E-03	3.428E-04	1.512E-03	3.11	11.61
283.11	0.962	4.296E-04	1.340E-03	4.162E-04	1.200E-03	3.13	10.46
283.11	1.05	4.638E-04	1.170E-03	4.490E-04	1.092E-03	3.18	6.69
283.11	1.45	6.085E-04	8.160E-04	5.889E-04	7.644E-04	3.21	6.32
283.11	1.82	7.267E-04	5.750E-04	7.042E-04	5.869E-04	3.09	-2.07
283.11	2.11	8.089E-04	5.010E-04	7.860E-04	4.893E-04	2.82	2.34
283.11	2.35	8.699E-04	4.360E-04	8.469E-04	4.249E-04	2.64	2.55
283.11	2.78	9.635E-04	3.520E-04	9.419E-04	3.324E-04	2.25	5.56
283.11	2.99	1.002E-03	3.040E-04	9.825E-04	2.937E-04	1.93	3.37
288.11	0.898	3.673E-04	2.320E-03	3.628E-04	1.858E-03	1.23	19.91
288.11	1.39	5.398E-04	1.410E-03	5.302E-04	1.182E-03	1.77	16.19
288.11	1.91	6.968E-04	9.340E-04	6.835E-04	8.396E-04	1.91	10.11
288.11	2.49	8.413E-04	6.440E-04	8.275E-04	6.197E-04	1.65	3.78
288.11	2.85	9.148E-04	5.410E-04	9.024E-04	5.228E-04	1.35	3.36
288.11	3.19	9.727E-04	4.610E-04	9.634E-04	4.457E-04	0.95	3.33
288.11	3.36	9.975E-04	4.270E-04	9.899E-04	4.093E-04	0.76	4.16
293.11	0.401	1.549E-04	6.790E-03	1.582E-04	5.829E-03	-2.09	14.15
293.11	0.527	2.005E-04	5.200E-03	2.055E-04	4.447E-03	-2.51	14.49
293.11	0.774	2.865E-04	3.480E-03	2.941E-04	3.030E-03	-2.65	12.94
293.11	1.22	4.310E-04	2.060E-03	4.414E-04	1.921E-03	-2.42	6.75
293.11	1.5	5.146E-04	1.670E-03	5.258E-04	1.559E-03	-2.18	6.67
293.11	2.56	7.812E-04	8.950E-04	7.919E-04	8.965E-04	-1.37	-0.17
293.11	3.24	9.107E-04	6.600E-04	9.192E-04	6.837E-04	-0.93	-3.59
293.11	3.32	9.238E-04	6.260E-04	9.318E-04	6.624E-04	-0.87	-5.82
293.11	3.48	9.487E-04	5.950E-04	9.558E-04	6.223E-04	-0.76	-4.59
293.11	3.75	9.865E-04	5.250E-04	9.917E-04	5.551E-04	-0.53	-5.74
298.11	1.08	3.612E-04	3.860E-03	3.691E-04	2.986E-03	-2.19	22.65
298.11	1.43	4.606E-04	2.850E-03	4.709E-04	2.266E-03	-2.24	20.49
298.11	2.19	6.491E-04	1.780E-03	6.633E-04	1.488E-03	-2.20	16.40
298.11	2.73	7.603E-04	1.370E-03	7.774E-04	1.191E-03	-2.25	13.06
298.11	3.53	8.903E-04	9.820E-04	9.123E-04	9.043E-04	-2.47	7.91
298.11	3.99	9.463E-04	7.940E-04	9.710E-04	7.727E-04	-2.61	2.68
298.11	4.01	9.484E-04	7.680E-04	9.733E-04	7.665E-04	-2.62	0.20
298.11	4.12	9.596E-04	7.490E-04	9.848E-04	7.337E-04	-2.62	2.05
303.11	0.649	2.188E-04	8.540E-03	2.151E-04	6.633E-03	1.66	22.33
303.11	0.966	3.096E-04	5.740E-03	3.107E-04	4.489E-03	-0.35	21.79
303.11	1.76	5.116E-04	3.070E-03	5.225E-04	2.498E-03	-2.11	18.63
303.11	2.48	6.632E-04	1.980E-03	6.823E-04	1.784E-03	-2.87	9.91
303.11	3.37	8.091E-04	1.410E-03	8.394E-04	1.310E-03	-3.75	7.08
303.11	4.38	9.190E-04	9.900E-04	9.640E-04	9.602E-04	-4.90	3.01
303.11	4.48	9.266E-04	9.430E-04	9.732E-04	9.231E-04	-5.03	2.11
303.11	4.63	9.370E-04	9.110E-04	9.848E-04	8.568E-04	-5.10	5.95

Tableau VI-4 Comparaison entre valeurs expérimentales (Mohammadi et al. [47]) et calculées du système éthane (1) – eau (2).

*: Données expérimentales déduites par interpolation entre des points de pression différentes

T K	P MPa	y(2) exp	y(2) cal	ER y %
310.93	0.703	9.540E-03	9.611E-03	-0.74
310.93	0.972	6.960E-03	7.010E-03	-0.72
338.71	1.006	2.649E-02	2.552E-02	3.67
338.71	1.496	1.702E-02	1.694E-02	0.50
338.71	1.992	1.200E-02	1.249E-02	-4.10
360.93	1.31	4.967E-02	4.922E-02	0.91
360.93	2.13	2.910E-02	2.947E-02	-1.26
360.93	3.205	1.722E-02	1.798E-02	-4.39

Tableau VI-5 Comparaison entre teneurs en eau en phase vapeur expérimentales (Kobayashi et Katz. [48]) et calculées du système propane (1) – eau (2).

Le modèle donne une bonne représentation de la concentration en phase aqueuse, et une représentation moyenne de la teneur en eau en phase vapeur. Cependant, nous constatons qu'il est nécessaire d'ajuster des données expérimentales complètes T, P, x, y afin d'arriver à estimer correctement les teneurs en eau, comme c'est le cas du système éthane - eau. Le système propane – eau dont nous avons mesuré la solubilité en phase aqueuse est représenté graphiquement en figure VI-17.

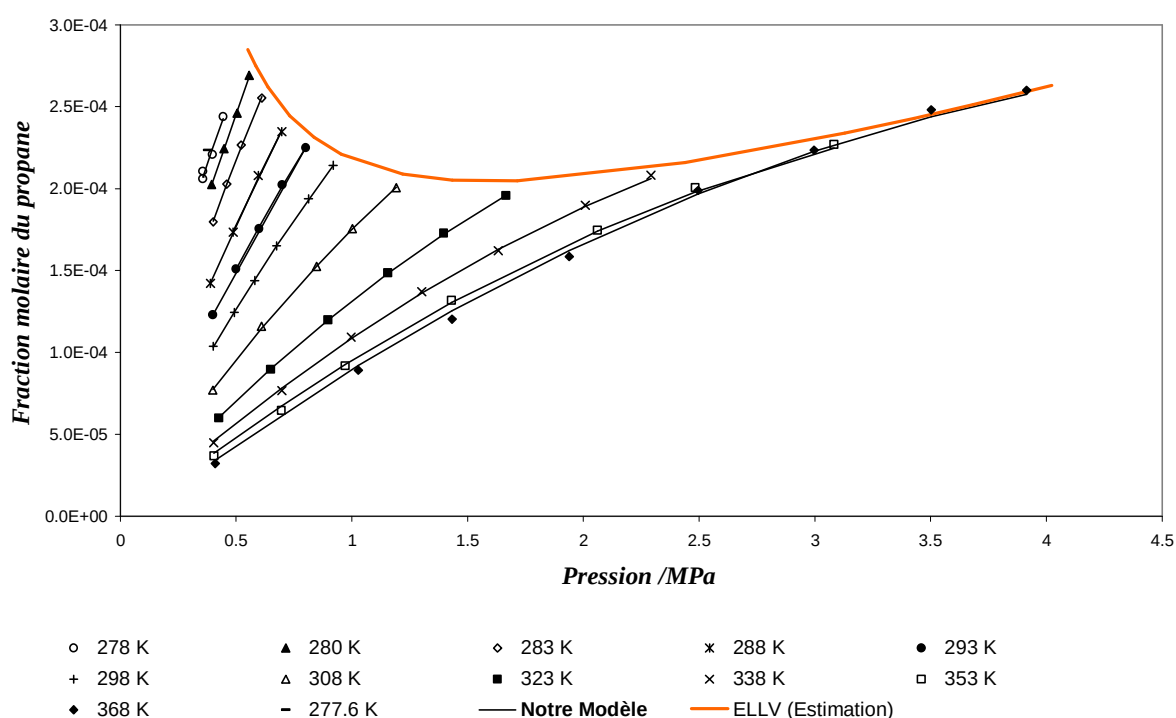


Figure VI-17. Solubilité du propane dans l'eau, comparaison entre nos données expérimentales et les données de notre modèle.

VI-4 Modélisation des systèmes eau – amines – hydrocarbures

Ces systèmes sont modélisés par une approche de type loi de *Henry*. La constante de *Henry* a été déterminée à partir de nos mesures expérimentales par la même méthode décrite auparavant (cf. § VI-3). Des corrélations mettant en évidence l'effet solubilisant 'Salting-in' sont déduites et des calcul de solubilité sont comparés aux données de la littérature.

VI-4.1 Constantes de Henry dans les solutions aqueuses d'amines

Dans le cas des systèmes eau – amines – hydrocarbures, la constante de Henry est exprimée au moyen du coefficient du 'Salting – in', approche utilisée pour définir la solubilité dans des solvants électrolytes [147], définie comme suit:

$$S_{ia} = \frac{H_{iw}}{H_{ia}} \quad (\text{VI-7})$$

Où, i désigne l'hydrocarbure et a la solution aqueuse d'amine

Pour chaque système, H_{ia} est calculée de la même manière que H_w en utilisant l'équation VI-1 (Le coefficient de pointing est pris égale à 1) et la fonction objectif VI-5. Une corrélation ayant la forme suivante:

$$\ln(S_{ia}) = (a_i T^2 + b_i T + c_i) x_a \quad (\text{VI-8})$$

est ensuite développée, ce qui permet d'exprimer la constante de *Henry* de l'hydrocarbure dans la solution aqueuse d'amine sous la forme:

$$\ln(H_{ia}) = \ln(H_{iw}) - (a_i T^2 + b_i T + c_i) x_a \quad (\text{VI-9})$$

L'équation VI-9 tient compte de la concentration molaire en amine via x_a et de la température via la forme polynomiale du second membre du terme de droite de cette même équation. La figure VI-18, qui montre les variations de $\ln(S_{ia})$ du butane en fonction de la

Chapitre VI: Résultats et interprétations

température pour différents solvants, nous apprend que la nature de l'amine a une influence assez significative sur les résultats donnés par la corrélation VI-9. C'est pour cette raison que la corrélation VI-9 est valable essentiellement pour les solutions aqueuses de MDEA. L'application de cette corrélation aux solutions aqueuses de DEA introduit environ 10 % d'erreur relative en plus. Les paramètres a_i , b_i , c_i sont données dans le tableau VI-6.

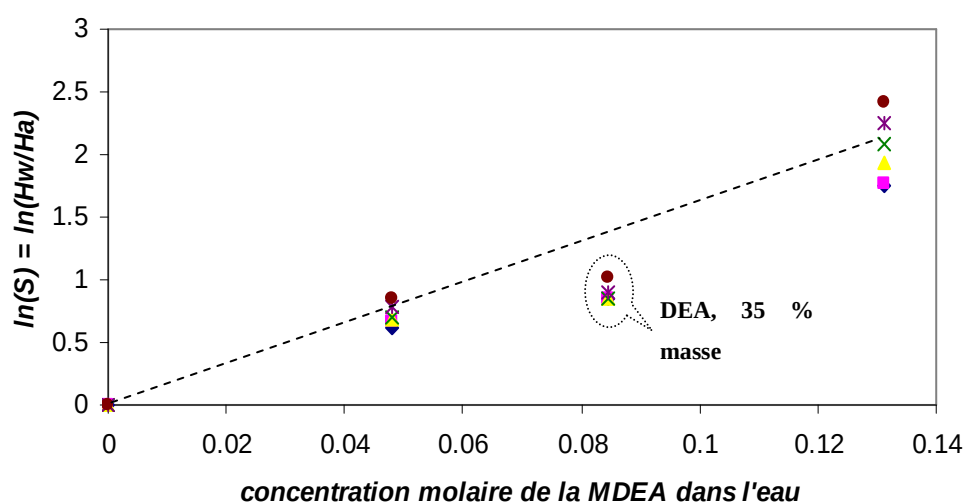


Figure VI-18. Coefficient de Salting-in du n-butane dans différentes solutions aqueuses en fonction de la concentration de l'amine en phase aqueuse et de la température

Soluté	a_i	b_i	c_i	Unité de H_{ia}	MERA ¹ (%)	Température
Ethane	-1.10E-02	6.59	-983.34	MPa	3.0	285-369 K
Propane	-4.40E-04	0.42	-76.60	MPa	3.8	285-369 K
i-butane	1.18E-03	-0.60	87.08	MPa	4.5	298-343 K
n-butane	6.50E-04	-0.31	46.21	MPa	2.8	298-343 K
n-Pentane	3.56E-03	-2.22	364.54	MPa	13.2	298-343 K
n-Hexane	-1.23E-03	0.90	-135.17	MPa	21.5	298-353 K

Tableau VI-6 Paramètres de l'équation VI-9 pour le calcul de la constante de Henry dans les solutions aqueuses de MDEA

¹ : équation VI-6.

VI-4.2 Calcul de solubilité et estimation des teneurs en eau et amines des systèmes eau – MDEA – hydrocarbures

Nous avons appliqué un modèle basé sur la loi de Henry en phase aqueuse et une équation d'état en phase vapeur à l'aide de l'équation VI-1 pour l'espèce hydrocarbure. Dans cette équation le volume molaire partiel dans la solution aqueuse est approché par le volume molaire partiel dans l'eau pure multiplié par la fraction molaire de l'eau en phase aqueuse. Les équations d'équilibre pour les espèces eau et amines s'écrivent comme suit:

$$x_w P_w^{sat} \phi_w^{sat} \exp\left[v_w (P - P_s^{sat})/RT\right] = y_w \phi_w^V P \quad (\text{VI-10})$$

$$x_a P_a^{sat} \phi_a^{sat} \exp\left[v_a (P - P_s^{sat})/RT\right] = y_a \phi_a^V P \quad (\text{VI-11})$$

Où;

Les indices w , a , s se réfèrent à l'eau, l'amine et le solvant (eau+amine), respectivement.

La pression de saturation du solvant P_s^{sat} est approchée par:

$$P_s^{sat} = x_w P_w^{sat} + x_a P_a^{sat} \quad (\text{VI-12})$$

Les coefficients d'activité de l'eau et de la MDEA dans les équations VI-10 et VI-11 sont considérés égaux à l'unité.

Les coefficients de fugacité des corps purs à saturation et en mélange gazeux sont calculés avec l'équation d'état de Peng – Robinson et la règle de mélange quadratique pour le paramètre a et linéaire pour le paramètre b . Les paramètres d'interaction binaire ont été fixés. Pour le couple eau – amine, une valeur de nulle a été adoptée à cause du manque de données d'équilibre. Entre les hydrocarbures et la MDEA, une valeur nulle est également retenue car aucune information sur ces systèmes n'est disponible. Les valeurs des paramètres d'interaction binaire, k_{ij} , entre eau et hydrocarbures adoptées apparaissent dans le tableau VI-7.

	k_{ij}	Référence
Méthane	0.5	[146]
Ethane	0.5	[146]
propane	0.52	[146]
n-butane	0.54	[146]
i-butane	0.5	[147]
n-pentane	0.5	[147]
n-hexane	0.496	[147]

Tableau VI-7 Valeurs des paramètres d'interaction binaire, k_{ij} , pour l'équation de Peng-Robinson entre l'eau et différents hydrocarbures

Les tableaux VI-8 et VI-9 donnent les résultats de calcul de solubilités comparés aux résultats expérimentaux de nos mesures de l'éthane et du propane dans la solution de 25 % massique en MDEA, respectivement à, 283.15 et 298.15 K. La fiabilité des calculs est exprimée (pour l'ensemble) au moyen des écarts relatives (ER) entre les valeurs des compositions expérimentales et calculées.

T K	P MPa	x _{exp}	x _{cal}	ER x %
283.15	1.3249	7.80E-04	7.12E-04	8.7
283.15	1.5390	8.77E-04	8.05E-04	8.2
283.15	1.9943	1.07E-03	9.84E-04	8.5
283.15	2.5034	1.27E-03	1.15E-03	9.4
283.15	2.9450	1.40E-03	1.27E-03	9.0

Tableau VI-8 Solubilité de l'éthane dans une solution aqueuse à 25 % MDEA, comparaison de nos mesures avec les valeurs calculées à partir de notre modèle.

T K	P MPa	x _{exp}	x _{cal}	ER x %
298.15	0.3553	1.63E-04	1.66E-04	-2.0
298.15	0.5449	2.28E-04	2.46E-04	-7.9
298.15	0.7423	2.96E-04	3.22E-04	-8.8
298.15	0.8754	3.40E-04	3.69E-04	-8.7

Tableau VI-9 Solubilité du propane dans une solution aqueuse à 25 % en masse de MDEA, comparaison de nos mesures avec les valeurs calculées à partir de notre modèle.

Chapitre VI: Résultats et interprétations

Nous constatons, d'après les tableaux VI-8 à VI-9, un bon accord entre les résultats expérimentaux et calculés. D'autres comparaisons (tableaux VI-10 à VI-12) sont faites avec les résultats de la littérature.

T K	P MPa	x_{exp}	x_{calc}	ER x %
298.15	4.24	1.57E-03	1.80E-03	14.6
298.15	3.3	1.35E-03	1.59E-03	17.5
298.15	2.19	1.01E-03	1.17E-03	15.7
298.15	0.821	4.64E-04	5.24E-04	12.9
298.15	0.281	1.68E-04	1.88E-04	12.2
298.15	0.096	5.35E-05	6.43E-05	20.3

Tableau VI-10 Solubilité de l'éthane dans une solution aqueuse à 35 % en masse MDEA, comparaison entre les résultats expérimentaux de Jou et al. [74] et ceux de notre modèle.

T K	P MPa	x_{exp} $\times 10^3$	x_{calc} $\times 10^3$	ER %
298.15	0.202	1.24E-04	1.35E-04	9.2
298.15	0.166	1.03E-04	1.12E-04	9.0
298.15	0.111	7.20E-05	7.57E-05	5.2
323.15	0.247	1.17E-04	1.18E-04	0.8
323.15	0.118	5.37E-05	5.53E-05	3.0
348.15	0.292	1.19E-04	1.14E-04	4.5
348.15	0.143	4.90E-05	4.94E-05	0.9

Tableau VI-11 Solubilité du butane dans une solution aqueuse à 35 % en masse de MDEA, comparaison entre les résultats expérimentaux de Jou et al. [79] et ceux de notre modèle.

T K	P MPa	x_{exp}	x_{calc}	ER %
298.15	0.104	6.22E-05	6.40E-05	2.9
298.15	0.171	1.01E-04	1.05E-04	3.9
298.15	0.273	1.66E-04	1.65E-04	0.4
298.15	0.55	3.15E-04	3.17E-04	0.5
313.15	0.112	5.46E-05	5.47E-05	0.3
313.15	0.269	1.35E-04	1.33E-04	1.8
313.15	0.811	3.65E-04	3.69E-04	1.0
323.15	0.101	4.41E-05	4.28E-05	3.0
323.15	0.274	1.28E-04	1.22E-04	5.0
323.15	0.55	2.51E-04	2.38E-04	5.1
323.15	0.91	3.79E-04	3.74E-04	1.3

Tableau VI-12 Solubilité du propane dans une solution aqueuse à 35 % en masse de MDEA, comparaison entre les résultats expérimentaux de Carroll et al. [77] et ceux de notre modèle.

Chapitre VI: Résultats et interprétations

La comparaison avec les résultats de la littérature montre que le modèle est satisfaisant pour le calcul des solubilités en phases aqueuses.

Le modèle présenté au dessus permet aussi de prédire les teneurs en eau et en MDEA dans les phases vapeurs. Les figures VI-19 à VI-22 montrent l'évolution des teneurs en eau et en MDEA en fonction de la pression et de la température des deux systèmes aqueux : éthane – 25 % massique MDEA et propane – 25 % massique MDEA.

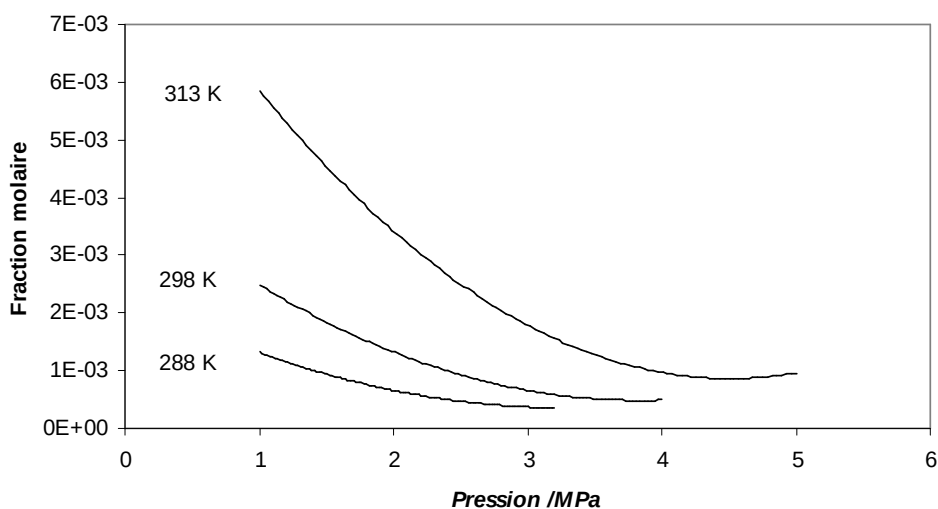


Figure VI-19. Teneur en eau de la phase vapeur du système éthane/25% mass. MDEA

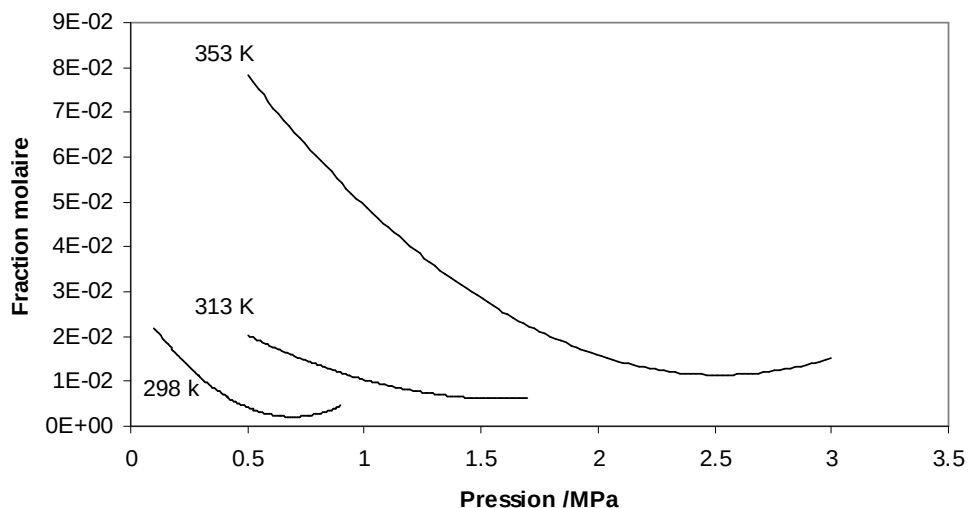


Figure VI-20. Teneur en eau de la phase vapeur du système propane/25% mass. MDEA

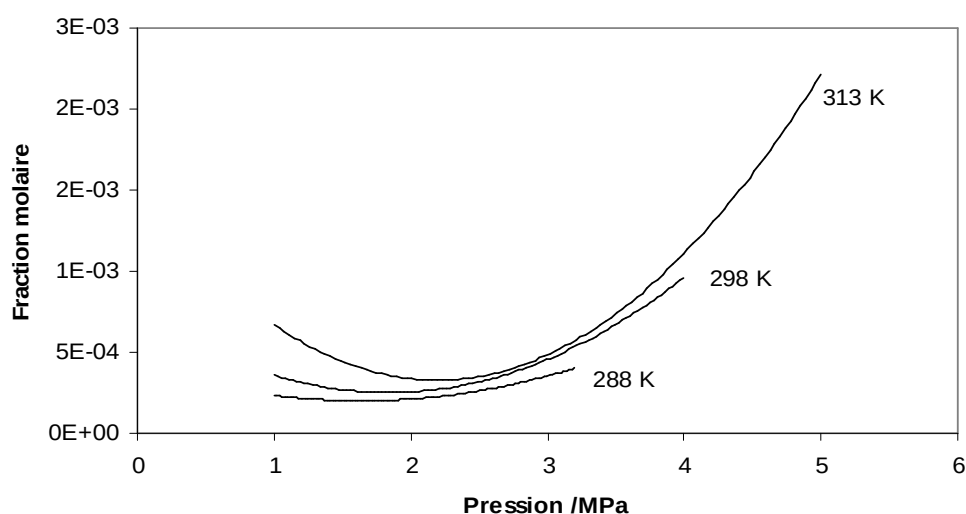


Figure VI-21. Teneur en MDEA de la phase vapeur du système éthane/25% mass. MDEA

Nous remarquons immédiatement que la teneur en eau diminue avec la pression comme c'était le cas avec les systèmes eau – hydrocarbures, mais il apparaît ici qu'il existe un minimum de solubilité. Nous constatons aussi que la teneur en eau augmente avec la température.

Par ailleurs, nous remarquons que l'évolution de la teneur en MDEA est semblable à celle de l'eau avec un minimum de solubilité intervenant plus tôt en pression. Notons aussi que celle – ci est plus faible que la teneur en eau.

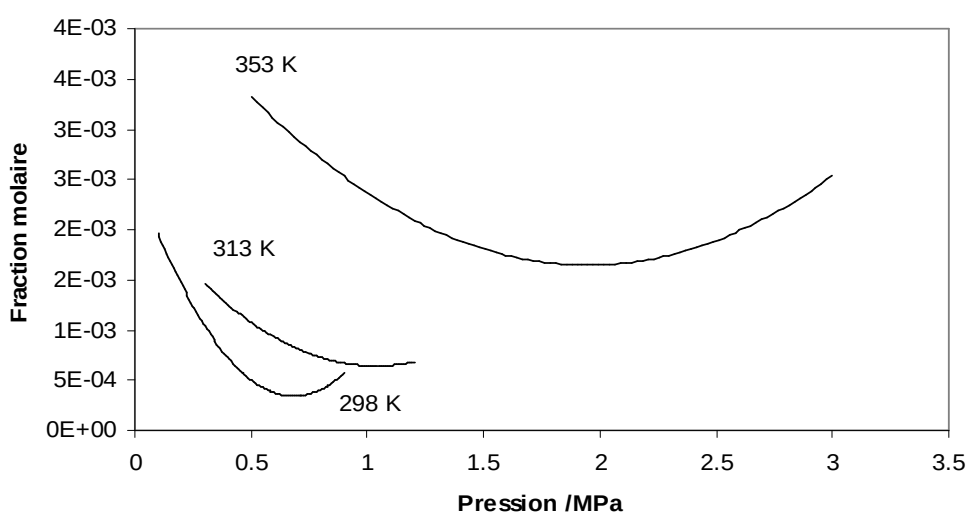


Figure VI-22. Teneur en MDEA de la phase vapeur du système propane/25% mass. MDEA

Nous avons tracé en figure VI-23, l'évolution de la teneur en eau de la phase vapeur d'éthane en fonction de la concentration en MDEA dans l'eau à la température de 298 K.

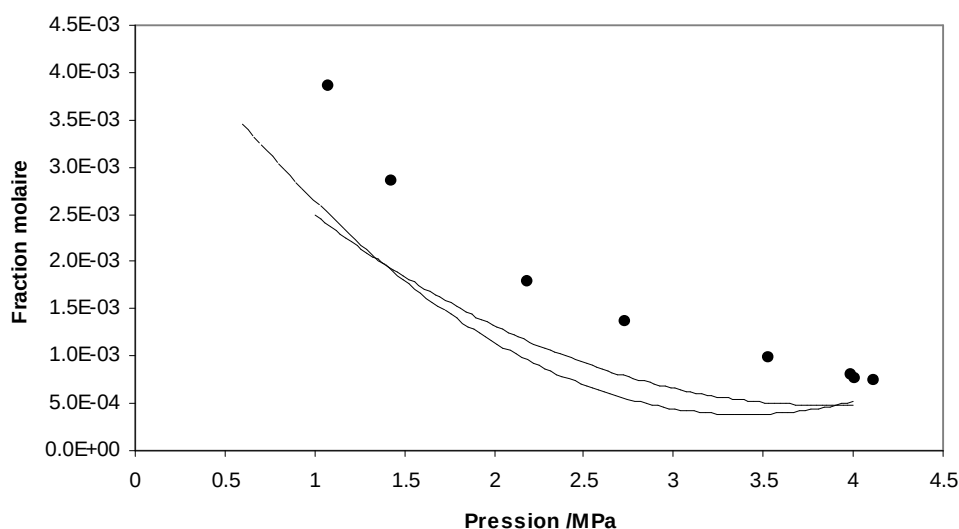


Figure VI-23. Teneur en eau de la phase vapeur d'éthane du système éthane-solution aqueuse de MDEA à 298 K pour différentes concentrations d'amine

• Eau pure: données expérimentales [53], — : 25 % MDEA (prédiction), - - - : 50 % MDEA (prédiction)

Il semble qu'il existe un minimum de solubilité (teneur en eau) en fonction de la pression. Ce minimum de solubilité, ainsi que sa pression correspondante est d'autant plus bas que la solution aqueuse est chargée en MDEA. Néanmoins, nous ne pouvons affirmer la qualité de la prédiction. Il serait nécessaire de comparer à des valeurs expérimentales dans les mêmes conditions.

Conclusion

L'étude des systèmes eau/amines/hydrocarbures a été abordée dans l'objectif de répondre à des besoins industriels spécifiques d'une part, et d'autre part, pour appréhender le comportement de ce type de systèmes afin de mieux caractériser leur comportement thermodynamique.

La génération de données expérimentales d'équilibres est très importante au niveau industriel car elles permettent d'optimiser le fonctionnement des procédés impliqués. Par ailleurs, les modèles thermodynamiques de représentation des équilibres entre phases doivent être aussi précis que possible pour avoir une bonne qualité d'interpolation, et ce dans le cadre de l'application aux procédés car la mesure directe des ELV est souvent délicate et toujours jugée comme trop onéreuse.

Techniquement, les mesures de solubilités mutuelles des solutions aqueuses d'amines et des phases hydrocarbonées ne sont pas simples à réaliser et demandent beaucoup de d'investissement en temps et en argent. En particulier, vu les quantités faibles d'amine dissoute dans les phases hydrocarbonées, la mesure des teneurs en amine des phases d'hydrocarbures, constitue un sérieux challenge à relever dans ce domaine. Le principal problème est l'adsorption de traces d'amines (basiques) sur les parois solides environnantes des systèmes de prélèvement et circuits de transfert.

Pour aboutir à un résultat significatif, nous avons effectué différents tests afin de résoudre la problématique de la mesure des concentrations d'amines dans les phases organiques. En final, des solutions techniques ont été testées et leur application pourra être poursuivie et approfondie dans le futur. D'autre part, des valeurs de solubilité d'hydrocarbures dans les phases aqueuses, ont été mesurées.

Les résultats expérimentaux obtenus permettront aux industriels de les utiliser pour la simulation des procédés de capture des gaz acides par les solutions aqueuses d'amines mais également d'optimiser leur fonctionnement et d'évaluer les pertes d'hydrocarbures occasionnées.

Au niveau modélisation, un modèle basé sur la loi de Henry a été élaboré pour le calcul de la solubilité des hydrocarbures dans les solutions aqueuses d'amine et la prédiction des teneurs en eau et amines dans les conditions d'équilibre « liquide – vapeur ». L'application de l'approche $\phi - \phi$ avec utilisation de l'équation de d'état de Peng – Robinson a été réalisée et les résultats obtenus représentent entre 5 et 10 % d'écart par rapport aux valeurs expérimentales. Par ailleurs, la méthode de calcul de flash triphasique, permettant le calcul des équilibres « liquide – liquide – vapeur », a été développée. La méthode se base sur, soit la technique du plan tangent, soit la technique de minimisation globale de l'enthalpie libre de Gibbs en utilisant l'algorithme du recuit simulé. La première technique nécessite une bonne initialisation, tandis que la deuxième requiert un algorithme de minimisation efficace et comporte plus d'inconnues car elle traite avec le nombre de moles et non avec les fractions molaires.

La méthode du flash n'a pas été décrite en détail dans ce manuscrit, cette dernière doit être validée avant d'être utilisée pour représenter les résultats. Comme perspective, cette méthode sera appliquée pour modéliser les données de solubilités des systèmes « eau – hydrocarbures » et « solutions aqueuses d'amine – hydrocarbures » dans les conditions d'équilibre « liquide – liquide – vapeur ». Les résultats associés seront ensuite publiés.

En perspective également, il serait intéressant d'intégrer le modèle basé sur la loi de Henry et les techniques de calcul d'équilibre « liquide – liquide – vapeur » dans des logiciels de calcul thermodynamique, tel que TEP THERMOSOFT, l'un des logiciels développés au sein de notre laboratoire, ou dans des programme spécifiques aux systèmes « eau – amines – hydrocarbures ». Pour le calcul des équilibres multiphasiques (entre autres ELLV), il serait intéressant aussi de développer d'autres programmes de minimisation globale (autre que le recuit simulé) plus robuste que les algorithmes conventionnels (Simplex, Marquardt etc.) afin d'améliorer la technique de recherche de minima globaux pour une meilleure résolution de ces types d'équilibres.

Références bibliographiques

- [1] **J.M. Klinkenbijl, M.L. Dillon, E.C. Heyman.** Gas pre-treatment and their impact on liquefaction processes. *Shell International Oil Products*, Research & Technology Center Amsterdam. Presented at GPA meeting 2nd March 1999.
- [2] **A. Rojey, B. Durand, C. Jaffrey, S. Jullian, M. Valais.** Le gaz naturel ; Production Traitement Transport, Publications de l'Institut Français du Pétrole, Edition *Technip*, 1994.
- [3] **A. Khohl, R. Nielson,** Gas Purification, *Gulf Publishing Co.*, 5th edition, 1985.
- [4] Occupational safety and health administration (OSHA), 1996.
- [5] **D.L. Katz.** Handbook of Natural Gas Engineering. *McGraw-Hill Book company*, New York, 1959.
- [6] **K.F. Butwell, D.J. Kuber, P.W. Sigmund.** Alkanolamine treating. *Hydrocarbon processing*, March 1982, 108-116.
- [7] **S. Rubio.** Chimie organique et isomérisation. *Ellipises* , 2004.
- [8] **T.E. Daubert, R.P. Danner, H.M. Sibel, C. C. Stebbins.** Physical and thermodynamic properties of pure chemicals. Data Compilation, Taylor & Francis, Washington, D.C. 1997.
- [9] **R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling.** The properties of gases and liquids. *McGraw-Hill Book Company*, fourth ed., New York, USA. 1987.
- [10] **J.L. Jenkins, R. Haws.** Understanding gas treating fundamentals. *Refining*; reprinted from PTQ winter 2001-2 issues.
- [11] **B. Hawrylac,** Thermodynamics of aqueous methyldiethanolamine and methyldiethanolammonium chloride over a wide range of temperature and pressure: Apparent molar volumes, heat capacities, compressibilities, and excess molar heat capacities. PhD Thesis, Department of chemistry, University of Newfoundland. 1999.
- [12] **A.V. Plyasunov, E.L. Shock.** Standard state Gibbs energies of hydration of hydrocarbons at elevated temperatures as evaluated from experimental phase equilibria studies. *Geochemica. Cosmochemica Acta*. 2000, 64, 2811-2833.
- [13] **P.H. Van Konynenburg, R.L. Scott.** Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Phil. Trans.* 1980, 298, 495-530.
- [14] **W.B. Brooks, G.B. Gibbs, J.J. McKetta, Jr,** Mutual solubilities of light hydrocarbon-water systems, *Petrol. Refiner.* 1951, 30, 118-120.

Références

- [15] **J. M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler E.G. Azevedo.** Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. *Prentice Hall*, 3rd edition. 1999.
- [16] **P.K. Frohlich, E.J. Tauch, J.J. Hogan, A.A. Peer.** Solubilities of gas in liquids at high pressure, *Ind. Eng. Chem.* 1931, 23, 548-550.
- [17] **A. Michels, J. Gerver, A. Bijl,** *Physica III*, 1936, 3819-3822.
- [18] **O.L. Culberson, A.B. Horn, J. J. Mc Ketta, Jr.** Phase Equilibria in Hydrocarbon-Water Systems: the solubility of Ethane in Water at Pressures up to 1200 Pounds per Square Inch, *Trans. AIME*, 1950, 189 1-6.
- [19] **O.L. Culberson, J.J. McKetta, Jr.** Phase Equilibria in Hydrocarbon-Water Systems III-The solubility of methane in water at 10000 psia, *Trans. AIME* , 1951, 192, 223-226.
- [20] **J.E. Davis, J. J. McKetta, Jr.** *Petrol. Refiner*, 1960, 39, 205.
- [21] **J.R. Duffy, N.O. Smith, B. Nagy.** Solubility of natural gases in aqueous salt solutions —1. Liquidus surfaces in the system $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}_2 - \text{CaCl}_2$ at room temperature and below 1000 psia, *Geochimica Cosmochimica Acta* 1961, 24, 23-31.
- [22] **T.D. O’Sullivan, N.O. Smith.** The solubility and partial molar volume of nitrogen and methane in water and aqueous sodium chloride, *J. Phys. Chem.* 1970, 74, 1460-1466.
- [23] **R.G. Sultanov, V.G. Skripka, A.Y. Namiot.** Rastvormost metana v vode pri novysjennykh temperaturakh I davlenijakh, *Gaz. Prom.* 1971, 16, 6-7.
- [24] **R. Amirijafari, J. Campbell.** Solubility of gaseous hydrocarbon mixtures in water, *Soc. Pet. Eng. J.* , February 1972, 21-27.
- [25] **M. Sanchez, F. De Meer.** *An. Quim.* 1978, 74, 1325-1328.
- [26] **L.C. Price.** Aqueous Solubility of Methane at elevated Pressures and Temperatures, *Am. Assoc. Pet. Geo. Bull.* 1979, 63(9), 1527-1533.
- [27] **R.K. Stoessel, P.A. Byrne.** Salting-out of methane in single-salt solutions at 25°C and below 800 psia, *Geochimica Cosmochimica Acta* , 1982, 46, 1327-1332.
- [28] **S.D. Cramer.** Solubility of methane in brines from 0 to 300 C, *Ind. Eng. Chem. Pr. Des. Dev.* 1984, 23, 533-538.
- [29] **N.L. Yarym-Agaev, R.P. Sinyavskaya, I.I. Koliushko, L.Ya. Levinton.** *Zh. Prikl. Khim.* 1985, 58, 165-168. (in Russian)
- [30] **C. Yokoyama, S. Wakana, G. I. Kaminishi, S. Takahashi,** Vapor Liquid equilibria in the methane-diethylene glycol-water system at 298.15 and 323.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, 1988, 33, 274 -276.

Références

- [31] **G.J. Toplak**, Solubilities of hydrocarbon gas mixtures in distilled water near hydrate forming conditions, MS thesis, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA. 1989.
- [32] **I.M. Abdulgatov, A.R. Bazaev, A.E. Ramazanova**. Volumetric properties and virial coefficients of (water + methane), *J. Chem. Therm.*, 1993, 25, 249-259.
- [33] **Y.Wang, B. Han, H. Yan, R. Liu**, Solubility of CH₄ in the mixed solvent T-butyl alcohol and water, *Thermochim. Acta.*, 1995, 253, 327-334.
- [34] **A. Reichl**, Dissertation, TU Berlin, 1996.
- [35] **K. Lekvam, P.R. Bishnoi**. Dissolution of methane in water at low temperatures and intermediate pressures, *Fluid Phase Equilib.*, 1997, 131, 297-309.
- [36] **K.Y. Song, G. Fneyrou, R. Martin, J. Lievois, R. Kobayashi**, Solubility Measurements of Methane and Ethane in Water and near Hydrate Conditions, *Fluid Phase Equilib.*, 1997, 128, 249-260.
- [37] **S.O. Yang, S.H. Cho, H. Lee, C.S. Lee**, Measurement and prediction of Phase Equilibria for methane + water in hydrate forming conditions, *Fluid Phase Equilib.*, 2001, 185, 53-63.
- [38] **P. Servio and P. Englezos**, Measurement of the Amount of Dissolved Methane in Water in Equilibrium with its Hydrate, *J. Chem. Eng. Data*, 2002, 47, 87-90.
- [39] **Y.S. Kim, SK Ryu, S.O. Yang, C.S. Lee**. Liquid Water-Hydrate Equilibrium Measurements and Unified Predictions of Hydrate-Containing Phase Equilibria for Methane, Ethane, Propane, and Their Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, 2409-2414.
- [40] **L.-K. Wang, G-J. Chen, G-H. Han, X-Q. Guo, T-M. Guo**, Experimental study on the solubility of natural gas components in water with or without hydrate inhibitor, *Fluid Phase Equilib.*, 2003, 5180, 1-12.
- [41] **A. Chapoy, A.H. Mohammadi, D. Richon, B. Tohidi**, Gas Solubility Measurement and Modeling for Methane – Water and Methane – Ethane – n-Butane - Water Systems at low temperature conditions. *Fluid Phase Equilib.*, 2004, 220, 113-121.
- [42] **O.L. Culberson, J.J. McKetta, Jr.** Phase Equilibria in Hydrocarbon-Water Systems II-, The solubility of ethane in water at pressures to 10000 psia, *AIME* , 1950, 189, 319-322.
- [43] **O.L. Culberson, A.B. Horn, J. J. McKetta, Jr.** Phase Equilibria in Hydrocarbon-Water Systems: the solubility of Ethane in Water at Pressures up to 1200 Pounds per Square Inch, *AIME* , 1950, 189, 1-6.
- [44] **R.G. Anthony and J.J. McKetta, Jr.** Phase equilibrium in the ethylene-water system, *J. Chem. Eng. Data*, 1967, 12, 17-20.

Références

- [45] **A. Danneil, K. Toedheide, E.U. Franck.** Verdampfungsleichgewichte und kritische Kurven in den Systemen Äthan/Wasser und n-Butan/Wasser bei hohen Drücken, *Chem. Ing. Tech.*, 1967, 39, 816-821.
- [46] **K.A. Sparks, E.D. Sloan.** Water content of NGL in presence of hydrates. Research Report (RR-71), GPA, Tulsa, 1983.
- [47] **A.H. Mohammadi, A. Chapoy, B. Tohidi, D. Richon.** Measurements and thermodynamic modeling of vapor – liquid equilibria in ethane – water systems from 274.26 to 343.08 K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43, 5418-5424.
- [48] **R. Kobayashi, D.L. Katz,** Vapor-liquid equilibria for binary hydrocarbon-water systems, *Ind. Eng. Chem.*, 1953, 45, 440–446.
- [49] **A. Azarnoosh, J.J. McKetta, Jr.** The solubility of propane in water, *Petrol. Refiner.*, 1958, 37, 275-278.
- [50] **A.H. Wehe, J.J. McKetta, Jr.** Method for determining total hydrocarbons dissolved in water, *Anal. Chem.*, 1961, 33(2), 291-293.
- [51] **Klausutis,** Thesis (1968) *data from DDB.*
- [52] **M. Sanchez, R. Coll,** Sistema propano-agua para alta presiones y temperaturas. I. Region de dos fases, *An. Quim.*, 1978, 74, 1329-1334.
- [53] **A. Chapoy, S. Mokraoui, A. Valtz, D. Richon, A. H. Mohammadi, B. Tohidi.** Solubility measurement and modelling for the system propane – water from 277.62 to 368.16 K. *Fluid Phase Equilib.* 2004, 226, 213-220.
- [54] **H.H. Reamer, R. H. Olds, B.H. Sage, W.N. Lacey.** Phase equilibria in hydrocarbon systems, compositions of the coexisting phases of n-butane – water system in the Three-Phase region. *Ind. Eng. Chem.*, 1944, 36 (4), 381-383.
- [55] **H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey.** Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. N-Butane-water system in the two phase region *Ind. Eng. Chem.*, 1952, 44, 609-614.
- [56] **J.G. Le Breton, J.J. McKetta, Jr.** Low-pressure solubility of n-butane in water, *Hydrocarb. Proc. & Petr. Ref.*, 1964, 43(6), 136-138.
- [57] **J.J. Carroll, Jou F-Y., A.E. Mather.** Fluid phase equilibria in the system n-butane – water. *Fluid Phase Equilib.*, 1997, 140, 157-169.
- [58] **C.D. Reed, J.J. McKetta.** The solubility of i-Butane In Water. *Petroleum Refiner.* 1959. 38 (4), 159-160.

Références

- [59] **P.C. Gillepsie, G.M. Wilson**, Vapor Liquid and Liquid Liquid equilibria: Methane-Water; Water-Carbon-Dioxide; Water-Hydrogen Sulfide; Water-nPentane; Water-Methane-nPentane; *GPA (Tulsa Ok), RR-48*, April 1982.
- [60] **F.-Y. Jou, A.E. Mather**. Vapor – liquid – liquid locus of the system pentane + water. *J. Chem. Eng. Data*. 2000, 45, 728-729.
- [61] **A.P Kudchadker, J.J. McKetta**, *Petrol Refiner* 1961, 40, 231-2.
- [62] **S.D. Jr. Burd, W.G. Braun**. *Proc. Div. Refining.*, Am. Petrol. Inst. 1968, 48, 464-76.
- [63] **C. Tsonopoulos**. Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of normal alkanes and water. *Fluid Phase Equilib.*, 1999, 156, 21-33.
- [64] **S.F. Dec, S.J. Gill**. Heats of solution of gaseous hydrocarbons in water at 15, 25, and 35°C. *Journal of Solution Chemistry*, 1985, 14(12), 827_836.
- [65] **C. Tsonopoulos**. Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of hydrocarbons and water. *Fluid Phase Equilib.*, 2001, 186, 185-206.
- [66] **J.-C. de Hemptine, A. Dhima, H. Zhou**. The importance of water – hydrocarbon phase equilibria during reservoir production and drilling operations. *Revue de l’Institut Français du Pétrole*. Mai-Juin 1998, 53 (3), 283-302.
- [67] **A. Chapoy, A. Valtz, C. Coquelet, D. Richon**. *Research Report*, water and inhibitor distribution in gas production systems. *GPA project*, December 2005.
- [68] **J. Critchfield, P. Holub, H.-J. Ng, A. E. Mather, T. Bacon**, Solubility of hydrocarbons in aqueous solutions of gas treating amines, *Proceedings of the Laurence Reid Gas Conditioning Conference* Norman, Oklahoma. 2001, 199-227.
- [69] **J.J. Carroll, J. Maddocks, A.E. Mather**. The solubility of hydrocarbons in amine solutions. *Laurence Reid Gas Conditioning Conference*. 1998.
- [70] **J.D. Lawson, A.W. Garst**, Hydrocarbon gas solubility in sweetening solutions: methane and ethane in aqueous monoethanolamine and diethanolamine, *J. Chem. Eng. Data*, 1976, 21, 30-32.
- [71] **J.J. Carroll, F.-Y. Jou, A.E. Mather, F.D. Otto**, The solubility of methane in aqueous solutions of monoethanolamine, diethanolamine, and triethanolamine, *Can. J. Chem. Eng.* 1998, 76, 945-951.
- [72] **J.C. Dingman**, Don’t blame hydrocarbon solubility for entrainment problems in amine treating systems. paper No. 140e, *Annual AIChE Meeting*, Miami Beach, FL., 1986.
- [73] **F.-Y. Jou, J. J. Carroll, F.D. Otto, A.E. Mather**, The solubility of methane in aqueous solutions of 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, *Ind. Eng. Chem. Research* 1998, 37, 3519-3523.

Références

- [74] **F.-Y. Jou, J.J. Carroll, A. E. Mather, F. D. Otto**, The solubility of methane and ethane in aqueous solutions of methyldiethanolamine, *J. Chem. Eng. Data* 1998, 43, 781-784.
- [75] **F.-Y. Jou, F.D. Otto, A. E. Mather**, Solubility of ethane in aqueous solutions of triethanolamine, *J. Chem. Eng. Data*, 1996, 41, 794-795.
- [76] **F.-Y. Jou, A.E. Mather**. Solubility of ethane in aqueous solutions of monoethanolamine and diethanolamine. *J. Chem. Eng. Data* 2006, 51, 1141-1143.
- [77] **J.J. Carroll, F.-Y. Jou, A.E. Mather, F.D. Otto**, Phase equilibria in the system water-methyldiethanolamine-propane, *AIChE J.*, 1992, 38, 511-520.
- [78] **F.-Y. Jou, H.-J. Ng, A.E. Mather**, Solubility of propane in aqueous alkanolamine solutions, *Fluid Phase Equilib.* 2002, 194, 825-830.
- [79] **F.-Y. Jou, J. J. Carroll, A.E. Mather, F.D. Otto**, Phase equilibria in the system n-butane-water-methyldiethanolamine, *J. Chem. Eng. Data*, 1996, 41, 794-795.
- [80] **I.R. Krichevsky, J.S. Kasarnovsky**, Thermodynamical calculations of solubilities of nitrogen and hydrogen in water at high pressures, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2168-2172.
- [81] **C.L. Yaws, J.R. Hopper, X.Wang, A.K. Rathinsamy, R.W. Pike**. Calculating solubility & Henry's constants for gases in water. *Chem. Eng.* 1999. 102-105.
- [82] **E.J. Stewart, R.A. Lanning**. Reduce amine plant solvent losses, Parts 1 & 2. *Hydrocarbon Processing*. May-June 1994.
- [83] **S. I. Sandler**. Chemical Engineering Thermodynamics. Wiley, 3rd edition. 1999.
- [84] **S.I. Sandler**. Models for thermodynamic and phase equilibria calculations. *Dekker New York*, 1994.
- [85] **J.D. Van der Waals**, Over de Continuïteit van den Gas- en Vloestoftoestand. (Über die Kontinuität des Gas- und Flüssigkeitszustands), 1873, Dissertation, Universität Leiden, Nederlande, deutsche Übersetzung, Leipzig, 1899.
- [86] **W. R. Ji, D. A. Lempe**, A systematic study of cubic three-parameter equations of state for deriving a structurally optimised PVT relation, *Fluid Phase Equilib.*, 1998, 147, 85-103.
- [87] **O. Redlich, J. N. S. Kwong**, On the Thermodynamics of solutions. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, *Chem. Rev.*, 1949, 44, 233-244.
- [88] **G. Soave**. Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.* 1972, 4, 1197-1203.
- [89] **K.S. Pitzer, D.Z. Lipmann, R.F. Jr Curl, C.M. Huggins, D.E. Petersen**, Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization, *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 3433.

Références

- [90] **D. Y. Peng, D. B. Robinson**, A new two parameters Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1976, 15, 59-64.
- [91] **A. Firoozabadi**. Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs. *McGraw-Hill*, 1999.
- [92] **J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H. J. White, Jr.** Equations of state of fluids and fluid mixtures. *Elsevier*. 2000.
- [93] **J.O. Valderrama**. The state of the cubic equations of state. *Ind. Chem. Eng. Res.* 2003, 42, 1603-1618.
- [94] **G.G. Fuller**. A modified Redlich-Kwong-Soave Equation of state capable of representing the liquid state, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1976, 34, 4351-4363.
- [95] **G. Heyen**. A cubic equation of state with extended range of application, *Chem. Eng. Thermodynamics*, S. A. Newman, 1980, p 175, Ann Arbor Science.
- [96] **G. Schmidt, H. Wenzel**, A modified van der Waals type equation of state, *Chem. Eng. Sci.* 1980, 35, 1503-1512
- [97] **A. Harmens, H. Knapp**. Three-Parameter Cubic Equation of State for Normal Substances, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1980, 19, 291-294.
- [98] **W.L. Kubic**. A modification of the Martin Equation of state for calculating vapour liquid equilibria, *Fluid phase Equilib.* 1982, 9, 79-97.
- [99] **N.C. Patel, A.S. Teja**. A new Cubic Equation of State for Fluids and Fluid mixtures, *Chem. Eng. Sci.* 1982, 37, 463-473.
- [100] **Y. Adachi, B.C.-Y. Lu, A.H. Sugie**, Three parameter equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 1983, 13, 133-142.
- [101] **M.A. Trebble, P.R. Bishnoi**. Development of a new four parameter cubic equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 1987, 35, 1-18.
- [102] **M.M. Abbott**, "Cubic Equation of State: An Interpretive Review," *Equations of State in Engineering and Research*, Adv. in Chemistry Ser., **182**, K. C. Chao and R. L. Robinson eds., American Chemical Society, Washington, DC, 1979.
- [103] **F. Zielke, D.A. Lempe**, Generalized calculation of phase equilibria by using cubic equations of state. *Fluid Phase Equilib.* 1997, 141, 63-85.
- [104] **C. Coquelet, A. Chapoy, D. Richon**, Development of a new alpha function for the Peng-Robinson equation of state: Comparative study of alpha function models for pure compounds and water - gas systems, *Int. J. Thermophysics*, 25, 2004, 133-158.
- [105] **P. M. Mathias**, A Versatile. Phase Equilibrium Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1983, 22, 385.

Références

- [106] **P.M. Mathias, T.W. Copeman.** Extension of the Peng Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilib.* 1983, 13, 91-108.
- [107] **G. Soave.** Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* 1972, 27, 1197.
- [108] **Stryjek, R.; Vera, J. H. PRSV:** An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. *Can. J. Chem. Eng.* 1986, 64, 323.
- [109] **G.A. Melhem,; R. Saini, B.M. Goodwin.** A Modified Peng-Robinson Equation of State. *Fluid Phase Equilib.* 1989, 47,189.
- [110] **A.Z. Panagiotopoulos, R.C. Reid.** New mixing rule for cubic equations of state for highly polar, asymmetric systems. *ACS Symp.* 1986, 300, 571-582.
- [111] **M.J. Huron, J. Vidal.** New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non ideal mixtures, *Fluid Phase Equilib.*, 1979, 3, 255-271.
- [112] **M.L. Michelsen,** A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state, *Fluid Phase Equilib.* 1990, 60, 213.
- [113] **S. Dahl, M.L. Michelsen,** High pressure vapor liquid equilibrium with a UNIFAC based equation of state, *AIChE J.*, 1990, 36, 1829-1836.
- [114] **D.S. H. Wong, S. I. Sandler,** A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equation of State. *AIChE. J.* 1992, 38, 671-680.
- [115] **G.M. Wilson.** Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc. (USA)*, 1964, 86(2), 127-130
- [116] **H. Renon, J. M. Prausnitz.** Local Composition in Thermodynamic Excess Function for Liquid Mixtures. *AIChE J.* 1968, 14, 135-144.
- [117] **G. Maurer, J.M. Prausnitz.** On the derivation and extension of the UNIQUAC equation, *Fluid Phase Equilib.*, 1979, 2, 91-99.
- [118] **D.S. Abrams, J.M. Prausnitz.** Statistical thermodynamics of liquid mixture: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.* 1975, 21, 116-128.
- [119] **M.L. Michelsen, J.M. Mollerup.** Thermodynamic model: Fundamentals & computational aspects. *TIE-LINE Publications.* First edition, 2004.

Références

- [120] **C.M. McDonalds, C. A. Floudas.** Global optimization for the phase and chemical equilibrium problem: application to the NRTL equation. *Comput. Chem. Engng.* 1998, 19, 1111-1139.
- [121] **Y.S. The, G.P. Rangaiah.** A study of equation-solving and Gibbs Free energy minimization methods for phase equilibrium calculations.
- [122] **J.D. Raal, A.L. Mühlbauer,** Phase Equilibria : Measurement and Computation, *Taylor & Francis* , 1997.
- [123] **H.C. Van Ness, M.M. Abbott.** Introduction to chemical engineering thermodynamics. *McGraw-Hill's* 7th edition. 2005.
- [124] **M.L. Michelsen.,** The isothermal Flash Problem. Part II Phase Split Calculation, *Fluid Phase Equilib.*, 9, 21, 1982a.
- [125] **C.F. Leibovici, J. Neoschil.** A solution for Rachford-Rice equations for multiphase systems. *Fluid Phase Equilib.* 1995, 112, 217-221.
- [126] **M. Christov, R. Dohrn.** High-pressure fluid phase equilibria. Experimental methods and systems investigated. *Fluid Phase Equilib.* 2002, 202, 153-218.
- [127] **R.D. Weir, Th.W. De Loos.** Measurement of the thermodynamic properties of multiple phases, experimental thermodynamics. *IUPAC* 2005, volume VII.
- [128] **D. Legret, D. Richon, H. Renon,** Static still for measuring vapor liquid equilibria up to 50 bar, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1980, 19, 122-126.
- [129] **M. Meskel-Lesavre, D. Richon, H. Renon,** A new variable volume cell for determining vapor-liquid equilibria and saturated liquid molar volume by the static method, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1981, 20, 284-289.
- [130] **F. Fontalba, D. Richon, H. Renon,** Simultaneous determination of PVT and VLE data of binary mixtures up to 45 MPa and 433 K: a new apparatus without phase sampling and analysis, *Rev. Sci. Instrum.*, 1984, 55(6), 944-951.
- [131] **D. Richon, H. Renon, D. Legret.** Study of SO₃-H₂O vapour – liquid equilibrium. *Hydrogen as an energy carrier.* Proceedings of the 3rd International seminar, Lyon, 25-27 May 1983, 55-65.
- [132] **D. Richon.** Thermodynamique expérimentale. *Cours ENSMP, ENSTA.* 1999.
- [133] **D. Richon.** Thermodynamique des équilibres liquide vapeur, Méthodes expérimentales et modélisation. *Fascicule ENSMP.* 1999.
- [134] **P. Guilbot, A. Valtz, H. Legendre, D. Richon,** Rapid on Line Sampler-Injector: a reliable tool for HT-HP Sampling and on line GC analysis, *Analisis*, 2000, 28, 426-431.

Références

- [135] **J. Tranchant**. Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse. *Masson*, 4^e édition. 1995.
- [136] **S. Laugier, D. Richon**, New Apparatus to perform fast determinations of Mixture Vapor – Liquid Equilibria up to 10 MPa and 423 K. *Rev. Sci. Instrum.* 1986, 57, 469-472.
- [137] **C. Ribreau, M. Bonis, J. Beaufront**. Pressions usuelles dans les fluides – Capteurs et transmetteurs. *Tech. Ing.* R 2042.
- [138] **J-F Bourgeois**. Automatisme et régulation des systèmes thermiques. *Tech. Ing.* BE9590.
- [139] **R. Veldman**. How to reduce amine losses. Paper presented at Petroenergy Oct 1989, 23-27.
- [140] Amine analysis by packed column GC. Bulletin 737F, *Supelco* 1995.
- [141] **J.J. Carroll, A.E. Mather**. A model for the solubility of light hydrocarbons in water and aqueous solutions of alkanolamines. *Chem. Eng. Sci.*, 1997, 52 (4), 545-552.
- [142] **A. Saul, W. Wagner**. International equation of the saturation properties of ordinary water substance. *Phys. Chem. Ref. Data*. 1987, 4(16), 893-901.
- [143] **J.-C. de Hemptinne, A. Dhima, S. Shakir**. The Henry constant for 20 hydrocarbons, CO₂ and H₂S in water as a function of pressure and temperature. Paper presented at the 40th symposium on Thermophysical Properties, June 25-30 2000, Boulder, Colorado, USA.
- [144] **A.H. Harvey**. Semiempirical correlation for Henry's constants over large temperature ranges. *AIChE J.* 1996, 42(5), 1491-1494.
- [145] **J.J. Carroll**. Use Henry's law for multicomponent mixtures. *Chem. Eng. Prog.* 1992, 53-58.
- [146] **I. Soreide, C. H. Whitson**. Peng-Robinson predictions for hydrocarbons, CO₂, N₂, and H₂S with pure water and NaCl brine. *Fluid Phase Equilib.*, 1992, 77, 217-240.
- [147] **J.L. Daridon, B. Lagourette, H. Saint-Guirons, P. Xans**. A cubic equation of state model for phase equilibrium calculation of alkane + carbon dioxide + water using a group contribution kij. *Fluid Phase Equilib.*, 1993, 91, 31-54.

Annexe I: Règles de mélanges dérivées de l'énergie et de l'enthalpie libres

1- Huron et Vidal [111]

$$a = b \left(\sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i} \right) + G_{p=\infty}^E \times C \right)$$

et

$$b = \sum_i x_i b_i$$

Avec;

$$C = \frac{r_1 - r_2}{\ln \left(\frac{1 - r_1}{1 - r_2} \right)}$$

r_1 et r_2 dépendent de l'équation d'état choisie.

2- MHV1 (Modified Huron Vidal 1) [112]

La pression de référence pour cette règle est nulle

$$a = b \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{RT}{q_1} \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_i}{b} \right) + \frac{G_\gamma^E}{q_1} \right]$$

et

$$b = \sum_i x_i b_i$$

avec $q_1 = -0.593$ pour l'équation d'état SRK et $q_1 = -0.53$ pour l'équation PR

3- MHV2 (Modified Huron Vidal 2) [113]

La pression de référence pour cette règle est nulle

$$q_1 \left(\alpha - \sum_i x_i \alpha_i \right) + q_2 \left(\alpha^2 - \sum_i x_i \alpha_i^2 \right) = \frac{G^E}{RT} - \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_i}{b} \right)$$

Avec ;

$$b = \sum_i x_i b_i ; \quad \alpha = \frac{a}{bRT} ;$$

Annexe I: Règles de mélanges dérivées de l'énergie et de l'enthalpie libres

$q_1 = -0.478$ et $q_2 = -0.0047$ pour l'équation d'état RKS

$q_1 = -0.4347$ et $q_2 = -0.003654$ pour l'équation d'état PR

4- Wong Sandler [114]

Cette règle se base sur l'énergie libre et utilise une pression de référence infinie. Elle s'exprime par:

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \left(\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G_\gamma^E(T, P, x)}{CRT} \right)}$$

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}$$

Où;

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b - \frac{a}{RT} \right)_i + \left(b - \frac{a}{RT} \right)_j \right] (1 - k_{ij})$$

Annexe II: Récapitulatif des résultats expérimentaux

1- Solubilité du propane dans l'eau

T/K	P_{exp}/MPa	$x_{exp} \times 10^4$
277.62	0.378	2.235
278.09	0.357	2.061
278.09	0.357	2.107
278.09	0.398	2.208
278.09	0.445	2.439
280.14	0.395	2.027
280.14	0.447	2.245
280.14	0.504	2.461
280.14	0.557	2.694
283.06	0.401	1.796
283.06	0.46	2.028
283.06	0.522	2.266
283.06	0.612	2.555
288.13	0.488	1.733
288.13	0.697	2.347
288.13	0.596	2.080
288.13	0.39	1.423
293.13	0.399	1.229
293.13	0.8	2.249
293.13	0.699	2.023
293.13	0.599	1.756
293.13	0.5	1.510
298.12	0.401	1.037
298.12	0.493	1.244
298.12	0.58	1.438
298.12	0.675	1.650
298.12	0.812	1.938
298.12	0.92	2.144
308.13	0.399	0.770
308.13	0.61	1.158
308.13	0.848	1.525
308.13	1.003	1.755
308.13	1.191	2.007
323.13	0.425	0.598
323.13	0.65	0.897
323.13	0.898	1.199
323.13	1.156	1.485
323.13	1.396	1.728
323.13	1.665	1.957
338.15	0.403	0.449
338.15	0.697	0.766
338.15	0.997	1.094
338.15	1.302	1.370
338.15	1.632	1.621
338.15	2.008	1.899
338.15	2.292	2.082
353.18	0.404	0.368
353.18	0.696	0.646
353.18	0.972	0.917
353.18	1.431	1.317
353.18	2.061	1.745
353.18	2.483	2.006
353.18	3.082	2.270
368.16	0.41	0.321
368.16	1.028	0.891
368.16	1.433	1.203
368.16	1.94	1.586
368.16	2.495	1.989
368.16	2.997	2.236
368.16	3.503	2.482
368.16	3.915	2.601

Annexe II: Récapitulatif des résultats expérimentaux

2- Solubilité de l'éthane dans les solutions aqueuses d'amines

	T/K	25 % masse MDEA			50 % masse MDEA			35 % masse DEA		
		P_{exp} / MPa	x_{exp}	δx	P_{exp} / MPa	x_{exp}	δx	P_{exp} / MPa	x_{exp}	δx
ELV	283.15	1.3249	7.80E-04	1.3E-05	1.4294 1.9929	1.14E-03 1.49E-03	1.9E-05 2.5E-05	0.5077	4.14E-04	8.2E-06
		1.5390	8.77E-04	1.2E-05				0.9967	7.59E-04	2.2E-05
		1.9943	1.07E-03	1.7E-05				1.4976	1.11E-03	1.7E-05
		2.5034	1.27E-03	2.3E-05				1.9975	1.37E-03	1.6E-05
		2.9450	1.40E-03	2.3E-05				2.5082	1.48E-03	2.6E-05
ELLV	283.15	3.0211	1.43E-03	2.8E-05	3.0171	1.96E-03	2.8E-05	3.0225	1.62E-03	2.6E-05
	288.15	3.3766	1.38E-03	2.7E-05	3.3769 3.7659 4.1900	2.06E-03 2.19E-03 2.28E-03	3.1E-05 3.3E-05 1.0E-04	3.3807	1.61E-03	2.4E-05
	293.15	3.7663	1.34E-03	2.2E-05				3.7701	1.57E-03	2.3E-05
	298.15	4.1914	1.32E-03	2.1E-05				4.1951	1.54E-03	2.2E-05
	303.15	4.7123	1.29E-03	1.8E-05				4.6616	1.57E-03	2.6E-05
	305.15	5.0358	1.29E-03	9.9E-06				4.8909	1.47E-03	2.3E-05

3- Solubilité du propane dans les solutions aqueuses d'amines

	T/K	25 % masse MDEA			50 % masse MDEA			35 % masse DEA		
		P_{exp} / MPa	x_{exp}	δx	P_{exp} / MPa	x_{exp}	δx	P_{exp} / MPa	x_{exp}	δx
ELV	298.15	0.3553	1.63E-04	3.0E-06	0.3679	3.61E-04	5.7E-06	0.5149	2.55E-04	4.1E-06
		0.5449	2.28E-04	4.0E-06	0.5537	5.24E-04	7.2E-06	0.6602	3.23E-04	5.1E-06
		0.7423	2.96E-04	5.2E-06	0.6985	6.45E-04	9.6E-06	0.8028	3.76E-04	5.9E-06
		0.8754	3.40E-04	6.0E-06	0.8509	7.59E-04	1.7E-05			
ELLV	298.15	0.9554	3.76E-04	6.6E-06	0.9520	8.27E-04	1.2E-05	0.9613	4.23E-04	6.1E-06
	303.15	1.0821	3.82E-04	6.7E-06	1.0800	8.88E-04	1.2E-05	1.0873	4.61E-04	8.0E-06
	308.15	1.2229	3.83E-04	6.7E-06	1.3761 1.7223	1.05E-03 1.26E-03	1.5E-05 2.9E-05	1.3807	4.84E-04	7.2E-06
	313.15	1.3771	3.92E-04	6.9E-06				1.7277	5.08E-04	7.2E-06
	323.15	1.7248	4.17E-04	7.3E-06				2.1404	5.37E-04	8.0E-06
	333.15	2.1366	4.63E-04	8.1E-06	2.1333	1.46E-03	2.0E-05			

4- Solubilité de l'isobutane dans l'eau et dans la solution aqueuse de MDEA (25 % mass.)

Eau pure				25 % massique en MDEA			
T K	P MPa	x_{iC4}	δx	T K	P MPa	x_{iC4}	δx
298.23	0.3544	9.64E-05	2.0E-06	298.29	0.3546	1.80E-04	4.4E-06
303.33	0.4105	9.67E-05	1.2E-06	303.31	0.4097	1.87E-04	3.1E-06
313.30	0.5398	9.87E-05	7.3E-07	313.24	0.5385	2.06E-04	2.2E-06
323.21	0.6972	9.99E-05	8.7E-07	323.20	0.6963	2.22E-04	2.4E-06
333.24	0.8901	1.02E-04	9.8E-07	333.20	0.8880	2.45E-04	3.6E-06
343.19	1.1201	1.03E-04	1.1E-06	343.16	1.1164	2.83E-04	4.8E-06
353.14	1.3910	1.04E-04	1.2E-06				
363.19	1.7117	1.05E-04	1.1E-06				

5- Solubilité de l'isobutane dans les solutions aqueuses d'amines

50 % massique en MDEA				35 % massique en DEA			
T K	P MPa	x iC4	δx	T K	P MPa	x iC4	δx
298.23	0.3537	5.25E-04	4.6E-06	298.28	0.3543	2.15E-04	2.3E-06
303.30	0.4093	5.81E-04	2.8E-06	303.28	0.4094	2.28E-04	2.6E-06
313.29	0.5387	6.96E-04	2.9E-06	313.26	0.5389	2.59E-04	2.6E-06
323.22	0.6954	8.62E-04	4.7E-06	323.20	0.6965	2.96E-04	3.7E-06
333.24	0.8871	1.08E-03	1.9E-05	333.28	0.8891	3.30E-04	3.7E-06
343.15	1.1158	1.46E-03	2.1E-05	343.18	1.1159	3.74E-04	5.2E-06

6- Solubilité du n-butane dans l'eau et dans la solution aqueuse de MDEA (25 % mass.)

Eau pure				25 % massique en MDEA			
T K	P MPa	x nC4	δx	T K	P MPa	x nC4	δx
298.29	0.5311*	5.20E-05	6.6E-07	298.27	0.4935*	9.53E-05	8.3E-07
303.31	0.5669*	5.27E-05	5.9E-07	303.27	0.5015*	1.02E-04	4.7E-07
313.24	0.3868	5.53E-05	6.3E-07	313.22	0.5229*	1.10E-04	5.0E-07
323.15	0.5079	5.93E-05	6.4E-07	323.32	0.5090	1.19E-04	7.7E-07
333.28	0.6599	6.17E-05	6.9E-07	333.25	0.6584	1.35E-04	9.9E-07
343.16	0.8399	6.55E-05	7.0E-07	343.17	0.8392	1.53E-04	1.9E-06
353.14	1.0585	6.59E-05	9.1E-07				

6- Solubilité du n-butane dans les solutions aqueuses d'amines

50 % massique en MDEA				35 % massique en DEA			
T K	P MPa	x nC4	δx	T K	P MPa	x nC4	δx
298.28	0.5086*	2.988E-04	1.3E-06	298.26	0.5062*	1.21E-04	1.6E-06
303.29	0.5205*	3.10E-04	2.2E-06	303.31	0.5121*	1.22E-04	1.0E-06
313.19	0.5303*	3.82E-04	5.3E-06	313.30	0.5081*	1.29E-04	1.0E-06
323.16	0.5063	4.70E-04	6.0E-06	323.27	0.5074	1.39E-04	9.7E-07
333.22	0.6553	5.89E-04	6.2E-06	333.21	0.6635	1.56E-04	1.0E-06
343.16	0.8349	7.31E-04	1.3E-05	343.16	0.8432	1.81E-04	2.2E-06

* : Pression obtenue en pressurant avec de l'Hélium

Annexe II: Récapitulatif des résultats expérimentaux

8- Solubilité du n-pentane dans l'eau et dans la solution aqueuse de MDEA (25 % mass.)

Eau pure				25 % massique en MDEA			
T K	P* MPa	x nC5	δx	T K	P MPa	x nC5	δx
298.28	0.4978	1.00E-05	3.6E-07	298.26	0.5121	2.68E-05	4.6E-07
303.31	0.5085	1.10E-05	3.9E-07	303.32	0.4930	2.97E-05	4.9E-07
313.19	0.4961	1.21E-05	2.5E-07	313.20	0.5083	3.41E-05	3.2E-07
323.34	0.5480	1.32E-05	2.8E-07	323.28	0.5106	4.01E-05	4.6E-07
333.21	0.5102	1.35E-05	3.5E-07	333.23	0.5026	4.64E-05	5.2E-07
343.15	0.5078	1.45E-05	4.2E-07	343.17	0.5079	5.60E-05	5.1E-07

9- Solubilité du n-pentane dans les solutions aqueuses d'amines

50 % massique en MDEA				35 % massique en DEA			
T K	P* MPa	x nC5	δx	T K	P MPa	x nC5	δx
298.41	0.5142	1.35E-04	1.1E-06	298.28	0.49325619	3.15E-05	4.4E-07
303.38	0.5119	1.40E-04	2.0E-06	303.29	0.50329232	3.48E-05	1.8E-07
313.26	0.5076	1.57E-04	1.8E-06	313.13	0.50524306	4.07E-05	8.1E-07
323.19	0.5029	1.84E-04	2.2E-06	323.18	0.50197244	4.61E-05	4.0E-07
333.21	0.5103	2.50E-04	4.1E-06	333.22	0.52727336	5.22E-05	6.7E-07
343.17	0.5138	3.16E-04	7.5E-06	343.32	0.50899511	6.21E-05	6.9E-07

10- Solubilité du n-hexane dans l'eau et dans la solution aqueuse de MDEA (25 % mass.)

Eau pure				25 % massique en MDEA			
T K	P* MPa	x nC6	δx	T K	P MPa	x nC6	δx
298.09	0.4997	2.08E-06	8.8E-08	298.17	0.5010	9.47E-06	1.8E-07
313.15	0.5028	2.33E-06	5.8E-08	313.13	0.5135	1.16E-05	1.7E-07
333.15	0.5012	3.08E-06	5.5E-08	333.14	0.5029	1.80E-05	2.6E-07
353.15	0.5028	4.58E-06	1.3E-07	353.18	0.5132	2.91E-05	2.6E-07

11- Solubilité du n-pentane dans les solutions aqueuses d'amines

50 % massique en MDEA				35 % massique en DEA			
T K	P MPa	x nC6	δx	T K	P MPa	x nC6	δx
298.21	0.5027	4.36E-05	2.0E-07	298.16	0.50275685	9.02E-06	3.3E-07
313.17	0.5053	6.55E-05	3.0E-07	313.16	0.50027739	1.37E-05	3.8E-07
333.24	0.5035	1.15E-04	9.0E-07	333.15	0.50073328	2.05E-05	5.1E-07
353.17	0.5177	1.98E-04	2.0E-06	353.15	0.50172633	3.42E-05	5.9E-07

* : Pression obtenue en pressurant avec de l'Hélium

MESURES ET MODELISATION DES SOLUBILITES MUTUELLES DANS LES SYSTEMES AQUEUX "HYDROCARBURES - ALCANOLAMINES"

Résumé

Les tendances actuelles à accroître la consommation énergétique mondiale ont pour effet l'émergence de nouvelles ressources d'énergie. Les Gaz pétroliers liquéfiés (GPL) constituent l'une des ressources modernes des plus intéressantes. L'industrie pétrolière est, cependant, soumise à des exigences d'ordres environnementaux et économiques, imposées par le protocole de Kyoto, quant à la teneur en gaz acides des produits finaux, entre autres les GPL. Du point de vue économique, l'étude des équilibres « liquide-liquide-vapeur » des systèmes hydrocarbures – solution aqueuses d'amines est très importante pour l'optimisation du fonctionnement des procédés de purification aux amines. La partie expérimentale relative aux mesures de solubilités (originales) d'hydrocarbures dans différentes solutions aqueuses d'amine (MDEA et DEA) utilise des appareillages dont les techniques sont basées sur la méthode « statique – analytique » avec analyse d'échantillons par chromatographie en phase gazeuse. La modélisation et le traitement des données obtenues est effectué au moyen de modèles thermodynamiques dont les approches sont basées sur l'utilisation de la loi de Henry pour la phase liquide et une équation d'état pour la phase vapeur, ou d'une équation d'état pour les phases liquide et vapeur. Des algorithmes de calcul basés sur des calculs de types « flash isotherme diphasique » et « flash isotherme triphasique » ont été développés pour la résolution des équilibres thermodynamiques. Les résultats obtenus permettront d'appréhender le comportement de ces systèmes en température et pression dans un but d'amélioration des techniques existantes de traitement des hydrocarbures. Ce travail permettra aussi d'évaluer les pertes d'hydrocarbures voir des amines lors des procédés d'absorption des gaz acides.

Mots clés : *Equilibre liquide – vapeur, équilibre liquide – liquide – vapeur, solubilité, éthane, propane, i-butane, n-butane, pentane, hexane, alcanolamines, eau, loi de Henry, calcul de flash, équation d'état.*

EXPERIMENTAL MEASUREMENTS AND THERMODYNAMIC MODELING OF MUTUAL SOLUBILITIES IN HYDROCARBONS - ALKANOLAMINES AQUEOUS SOLUTIONS SYSTEMS

Abstract

Tremendous growth in the world energy utilization has compelled researchers to explore new energy resources. Liquified Petroleum Gases have proved to be excellent candidates for this purpose. However, economic and environmental requirements imposed on the industry to control acidic gas contents are new challenges for the researchers. This requires the study of "liquid – liquid – vapor" equilibrium of hydrocarbons – amines aqueous solutions. Intensive experimentation is carried out to generate reliable and valid data concerning hydrocarbon solubility measurements in different amine aqueous solutions (MDEA and DEA). The apparatus used in this work is based on Static-Analytic Techniques, in which samples are analyzed by means of Gas Chromatography. Two approaches are used for modeling of the various systems, *i.e.*, Henry's Law approach and Equation of State method. Algorithms for "Liquid-Vapor" isothermal flash and three phases isothermal flash have been developed for the calculations of Phase Equilibrium. The obtained results will enable engineers to improve existing technologies of Hydrocarbon Processing in terms of capital cost, processing time and product quality. This work will also enable to prevent amines losses during hydrocarbon processing in absorption processes.

Key words : *liquid – vapor equilibrium, liquid – liquid – vapor equilibrium, solubility, ethane, propane, i-butane, n-butane, pentane, hexane, alkanolamine, water, Henry's law, flash calculation, equation of state.*

Laboratoire d'accueil : Centre Energétique et Procédés - Ecole des Mines de Paris
60 Bd Saint-Michel - F-75272 Paris Cedex 06
35 rue Saint Honoré - F-77305 Fontainebleau Cedex

Thèse présentée par : MOKRAOUI salim, le : 21 Décembre 2006

Discipline : “ Génie des Procédés ” - Ecole des Mines de Paris
