



HAL
open science

Acid gases absorption/desorption by alkanolamines aqueous solutions

Renaud Cadours

► **To cite this version:**

Renaud Cadours. Acid gases absorption/desorption by alkanolamines aqueous solutions. Engineering Sciences [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1998. English. NNT: . pastel-00005592

HAL Id: pastel-00005592

<https://pastel.hal.science/pastel-00005592>

Submitted on 27 Nov 2009

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.



ECOLE DES MINES
DE PARIS
Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□□□□□

T H E S E

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

présentée et soutenue publiquement

par

Renaud CADOURS

le 23 septembre 1998

| |
|---|
| <p>ABSORPTION-DESORPTION DE GAZ ACIDES PAR DES SOLUTIONS AQUEUSES D'AMINES</p> |
|---|

Directeur de thèse : Chakib BOUALLOU

Jury

M. Dominique RICHON
M. Michel PREVOST
M. Gabriel WILD
M. Jean ELGUE
Mme. Sophie JULLIAN
M. Chakib BOUALLOU

Président
Rapporteur
Rapporteur

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Centre Réacteurs et Processus, de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, avec le soutien financier de la société Elf Exploration Production et de l'Agence de l'Environnement et de la maîtrise de l'Energie (ADEME).

A ce titre, je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Messieurs J. ELGUE et J.L. PEYTAVY, ingénieurs de la société Elf Exploration Production, et à Monsieur F. DELACROIX, ingénieur du Département Industrie, Milieux et Technologies de l'ADEME pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude.

Mes remerciements les plus sincères à Monsieur C. BOUALLOU qui m'a accueilli dans son laboratoire pour réaliser ces travaux. Il m'a apporté toute son expérience scientifique et a toujours été présent pour m'orienter et me conseiller.

Mes remerciements vont également à Messieurs L.L. LEE, G. WILD et M. PREVOST qui m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame S. JULLIAN qui a accepté de participer à l'examen de ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur D. RICHON pour sa contribution à la valorisation de cette thèse, et pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur P. NORTIER, Directeur du Centre Réacteurs et Processus pour m'avoir permis de réaliser cette étude dans les meilleures conditions.

Je remercie également Madame P. GUIILBOT et Messieurs J.C. AUDEBERT, L. EL-KAIM, P. FESSIER, W. FURST, A. GAUNAND, H. LEGENDRE, H. PLANCHE, P. RUHEMANN et A. VALTZ pour ne citer qu'eux, chercheurs et techniciens du Centre Réacteurs et Processus, pour leurs conseils précieux et leur disponibilité permanente durant ces trois années. Je n'oublie pas non plus la sympathique équipe de thésards que j'ai eu l'occasion de côtoyer au cours de cette thèse.

Enfin, j'adresse mes sincères remerciements à Isabelle, Chakib, Jean-Christophe, Patrick et Philippe qui ont fait de ces trois années de thèse une véritable partie de plaisir.

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| PRINCIPALES NOTATIONS | 7 |
| INTRODUCTION | 11 |
| I- ETAT DE L'ART | 17 |
| I-1. Les méthodes de mesure de désorption | 17 |
| I-1.1. Désorption de CO₂ à partir d'eau saturée en gaz | 17 |
| I-1.2. Désorption de CO₂ à partir de solutions chargées de carbonate | 20 |
| I-1.3. Désorption de CO₂ à partir de solutions aqueuses d'amines chargées | 23 |
| <i>I-1.3.a. Les pilotes</i> | 23 |
| <i>I-1.3.b. Les appareils différentiels</i> | 26 |
| I-1.4. Conclusion | 32 |
| I-2. Modélisation | 33 |
| I-2.1. Les différents modèles de transfert de matière | 34 |
| <i>I-2.1.a. Généralités</i> | 34 |
| <i>I-2.1.b. Les théories de transfert de matière en régime transitoire</i> | 35 |
| α.) Les équations | 35 |
| β.) Le phénomène de renouvellement de surface | 36 |
| γ.) La théorie de la pénétration | 37 |
| δ.) La théorie du renouvellement de surface | 38 |
| ε.) La théorie de la diffusivité turbulente | 39 |
| <i>I-2.1.c. Les théories de transfert en régime permanent</i> | 40 |
| α.) La théorie du film | 40 |
| β.) La théorie du film approchée | 40 |
| <i>I-2.1.d. Comparaisons des différents modèles</i> | 41 |
| I-2.2. Les méthodes de résolution | 42 |
| <i>I-2.2.a. Les méthodes analytiques</i> | 42 |
| <i>I-2.2.b. Les méthodes numériques utilisées pour les théories en régime transitoire</i> | 43 |
| <i>I-2.2.c. Les méthodes numériques utilisées pour les théories en régime permanent</i> | 50 |
| I-2.3. Conclusion | 52 |
| I-3. Représentation thermodynamique des systèmes gaz acides-amines-eau | 53 |
| I-3.1. Les modèles empiriques | 53 |
| I-3.2. Les modèles d'énergie libre d'excès de Gibbs | 54 |
| I-3.3. Conclusion | 56 |
| II- MONTAGE ET PROTOCOLE EXPERIMENTAUX | 57 |

| | |
|---|-----|
| II-1. Montage expérimental | 57 |
| II-2. Procédure expérimentale | 58 |
| II-3. Désorption de CO₂ à partir de solutions aqueuses d'amines | 60 |
| II-3.1. Désorption de CO₂ à partir de solutions aqueuses de MDEA | 61 |
| <i>II-3.1.a. Résultats expérimentaux</i> | 61 |
| <i>II-3.1.b. Interprétation et discussion</i> | 69 |
| <i>II-3.1.c. Conclusion</i> | 75 |
| II-3.2. Désorption de CO₂ à partir de mélanges aqueux de MDEA et de DEA | 75 |
| <i>II-3.2.a. Mélanges MDEA-DEA 45-5 pour-cents massiques</i> | 76 |
| <i>II-3.2.b. Mélanges MDEA-DEA 30-20 pour-cents massiques</i> | 78 |
| II-4. Conclusion | 79 |
| | |
| III- MODELE DE TRANSFERT AVEC REACTIONS CHIMIQUES | 81 |
| III-1. Le modèle général | 81 |
| III-1.1. Les équations du modèle, les conditions initiales et aux limites | 81 |
| <i>III-1.1.a. Les équations du modèle</i> | 81 |
| <i>III-1.1.b. Les conditions initiales</i> | 82 |
| <i>III-1.1.c. Les conditions aux limites</i> | 83 |
| III-1.2. Le système adimensionnel | 84 |
| <i>III-1.2.a. Les variables réduites</i> | 84 |
| <i>III-1.2.b. Les conditions initiales</i> | 85 |
| <i>III-1.2.c. Les conditions aux limites</i> | 85 |
| III-1.3. Résolution numérique | 86 |
| III-1.4. Validation de notre modèle | 89 |
| III-1.5. Identification des paramètres | 91 |
| III-2. Absorption du CO₂ par des solutions aqueuses de MDEA | 91 |
| III-2.1. Paramètres du modèle | 93 |
| III-2.2. Mécanisme 1 : une seule réaction réversible | 94 |
| III-2.3. Mécanisme 2 : deux réactions réversibles et deux équilibres chimiques | 96 |
| III-2.4. Mécanisme 3 : une réaction réversible et un équilibre chimique | 97 |
| III-2.5 Conclusion | 99 |
| III-3. Absorption du CO₂ par des mélanges d'amines | 100 |
| III-3.1. Mélange MDEA-MEA | 101 |
| III-3.2. Mélange MDEA-DEA | 102 |
| III-4. Désorption de CO₂ à partir de solutions aqueuses de MDEA | 104 |
| III-5. Conclusion | 106 |

| | |
|--|-----|
| CONCLUSION GENERALE | 109 |
| ANNEXE A : Paramètres physico-chimiques | 113 |
| ANNEXE B : Expériences de désorption | 121 |
| ANNEXE C : Méthode de Levenberg-Marquardt | 131 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 135 |

PRINCIPALES NOTATIONS

| | |
|---------------|---|
| \mathcal{A} | aire de l'interface gaz-liquide, m^2 |
| C | concentration, mol.m^{-3} |
| D_i | coefficient de diffusion de l'espèce i, $m^2.s^{-1}$ |
| D_{ag} | diamètre de la turbine de Rushton, m |
| D_E | coefficient de diffusion de Eddy, $m^2.s^{-1}$ |
| D_T | diamètre interne de la cellule, m |
| E | facteur d'accélération, - |
| E_a | énergie d'activation, J.mol^{-1} |
| F | constante de Faraday, 96489 C.mol^{-1} |
| g | accélération de la pesanteur, $m.s^{-2}$ |
| h | coefficient de sel, $\text{mol}^{-1}.m^3$ |
| H | constante de Henry, $\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ |
| Ha | nombre de Hatta, - |
| I | force ionique, mol.m^{-3} |
| k | constante cinétique, unité suivant l'ordre de la réaction |
| K | constante d'équilibre, unité suivant la réaction |
| k_G | coefficient de résistance au transfert côté gaz, $\text{mol.m}^{-2}.s^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ |
| k_L | coefficient de résistance au transfert côté liquide, $m.s^{-1}$ |
| m | masse, kg |
| M | masse moléculaire, kg.mol^{-1} |
| n | nombre de moles, mol |
| NC | nombre total de composants, - |
| NG | nombre total de gaz, - |
| NR | nombre total de réactions, - |
| P | pression, Pa |
| r | vitesse de la réaction, $\text{mol.m}^{-3}.s^{-1}$ |
| R | constante des gaz parfaits, $8,3143 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ |
| Re | nombre de Reynolds, - |
| R_i | terme de production du composé i, $\text{mol.m}^{-3}.s^{-1}$ |
| Sc | nombre de Schmidt, - |
| Sh | nombre de Sherwood, - |
| S | fonction de distribution des temps de séjour des éléments fluides à l'interface gaz-liquide |
| s | vitesse de renouvellement de surface, s^{-1} |
| t | temps, s |
| T | température, K |
| V | volume, m^3 |
| w | % massique, - |
| x | variable espace mesurée à partir de l'interface gaz-liquide, m |
| z | charge, - |

lettres grecques

| | |
|---------------|---|
| α | taux de charge de la solution, mol _{CO2} /mol _{amine} . La concentration en amine libre est obtenue par la relation : $(1-\alpha) \times C_{T,amine}$ |
| β | ordre de la réaction, - |
| δ | épaisseur du film laminaire, m |
| ΔP | dépression considérée à la mesure du flux de désorption, Pa |
| ε | énergie de dissipation par unité de masse liquide, m ² .s ⁻³ |
| ζ | fraction de surface, - |
| θ | temps de contact, s |
| λ | coefficient stoechiométrique, - |
| μ | viscosité dynamique, Pa.s |
| ν | viscosité cinématique, m ² .s ⁻¹ |
| ρ | masse volumique, kg.m ⁻³ |
| σ | tension superficielle, kg.s ⁻² |
| φ | flux de CO ₂ à l'interface, mol.m ⁻² .s ⁻¹ |
| ϕ | potentiel électrostatique, V.m ⁻¹ |

indices

| | |
|---------------|----------------------|
| abs | absorbé |
| aq sol | solutions aqueuses |
| d | direct |
| dep | dépression |
| eq | équilibre |
| exp | expérimental |
| G | gaz |
| i | inverse |
| I | inerte |
| in | interface |
| T | total |
| water | eau |
| zm | zone de mélange |
| $\vec{\quad}$ | notation vectorielle |
| $\bar{0}$ | initial |

exposants

| | |
|---|--------------------------|
| * | à l'équilibre |
| ~ | notation adimensionnelle |

Notations des composés

| | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| BaCl ₂ | chlorure de baryum |
| BaCO ₃ | carbonate de baryum |
| CO ₂ | dioxyde de carbone |
| CO ₃ ²⁻ | carbonate |
| HCO ₃ ⁻ | bicarbonate |
| H ₂ O | eau |
| H ₃ O ⁺ | ion hydronium |
| HS ⁻ | ion hydrogène sulfide |
| H ₂ S | sulfure d'hydrogène |
| HCl | acide chlorhydrique |
| DEA | diéthanolamine |
| DEACOO ⁻ | carbamate |
| DEAH ⁺ | diéthanolamine protonée |
| DGA | diglycolamine |
| KHCO ₃ | carbonate de potassium |
| MDEA | méthyl-diéthanolamine |
| MDEAH ⁺ | méthyl-diéthanolamine protonée |
| MEA | monoéthanolamine |
| MEAH ⁺ | monoéthanolamine protonée |
| N ₂ | azote |
| N ₂ O | protoxyde d'azote |
| NaOH | Hydroxyde de sodium |
| OH ⁻ | ion hydroxyde |

INTRODUCTION

La notion d'environnement, ensemble des éléments objectifs et subjectifs qui constituent le cadre de vie d'un individu, s'est donc logiquement étendue au cours des siècles, suivant de près l'accroissement de l'activité humaine. Après avoir considéré la terre et son sous-sol, la société moderne est amenée à prendre en compte l'atmosphère. Sur les vingt dernières années, on a assisté à une prise de conscience de l'importance des rejets atmosphériques et donc à l'apparition de normes antipollutions de plus en plus strictes (H_2S , Cl_2 , SO_2 ...). Il n'existe pourtant pas de norme pour le dioxyde de carbone, bien qu'on le considère comme la principale cause de l'effet de serre. Mais les récents événements, dont la conférence de Kyoto en 1997, où la plupart des pays présents se sont engagés à réduire leurs émissions de dioxyde de carbone, laissent présager un changement dans la politique des rejets de CO_2 .

L'extraction de gaz acides, tels que le sulfure d'hydrogène H_2S et le dioxyde de carbone CO_2 , à partir de gaz naturel ou de gaz de synthèse reste une opération courante dans les procédés industriels. Le sulfure d'hydrogène doit être entièrement éliminé en raison de sa toxicité et de son pouvoir corrosif, mais aussi pour éviter l'empoisonnement des catalyseurs dans les procédés catalytiques. Vu l'importance des quantités de produits soufrés émises, il est souvent nécessaire de transformer le sulfure d'hydrogène produit en espèces stockables, non dangereuses et réutilisables. Le sulfure d'hydrogène est oxydé en soufre par le procédé Claus (Goar, 1980). Ce procédé nécessite un taux de H_2S minimal de 35 % en volume afin d'obtenir un rendement acceptable. Le dioxyde de carbone est retiré du gaz naturel car il agit comme un diluant, augmentant ainsi les coûts de transport et diminuant le pouvoir énergétique. Par ailleurs, le dioxyde de carbone est un poison du catalyseur du réacteur de synthèse dans les procédés de synthèse d'ammoniac.

Dans le cas des procédés d'épuration par absorption/désorption, on considère deux types de solvant d'extraction : les solvants chimiques et les solvants physiques. Dans le cas des procédés d'absorption/désorption utilisant des solvants physiques, les gaz acides sont séparés d'un courant gazeux par des solvants organiques polaires qui ne réagissent pas avec les gaz absorbés (procédé Selexol à l'éther diméthylé de polyéthylène glycol, procédé Rectisol au méthanol, procédé Purisol au N-méthylpyrrolidone). Ce procédé de séparation, appelé traitement de gaz par absorption physique, est basé sur la capacité du solvant à solubiliser préférentiellement certaines espèces contenues dans un courant gazeux. Les procédés d'absorption physique sont généralement utilisés lorsque les pressions partielles en gaz acides sont grandes, fournissant ainsi d'importantes forces motrices pour le transfert de masse. L'avantage des procédés d'absorption physique est que le gaz physiquement dissout peut être retiré de la solution absorbante en diminuant la pression partielle en gaz acides, sans l'utilisation significative d'une utilité énergétique. Bien que les solvants physiques organiques jouent un rôle important dans le traitement des gaz, cette étude est consacrée aux procédés d'absorption utilisant les solvants chimiques.

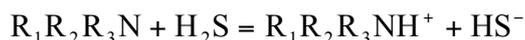
Les solutions d'alcanolamines sont les solvants chimiques les plus couramment utilisés dans les opérations d'absorption/désorption pour retirer le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène d'un courant gazeux. Les alcanolamines sont caractérisées par des groupements hydroxyle et amine. Le groupement hydroxyle augmente la solubilité dans l'eau et diminue la pression de vapeur de la solution aqueuse, tandis que le groupement amine produit la basicité nécessaire à la solution aqueuse pour réagir avec les gaz acides (Kohl et Riesenfeld, 1985).

Un des avantages des procédés utilisant les amines est l'obtention de gaz acides ayant de faibles teneurs en hydrocarbures, inférieures à 1 %, par rapport aux procédés utilisant des

solvants physiques dans lesquels les teneurs en hydrocarbures peuvent atteindre quelques pour-cents en volume (Grancher et al., 1980). L'absorption des gaz acides par les solutions d'alcanolamines est caractérisée par un transfert de masse accéléré par la présence de réactions chimiques : après absorption dans la solution, le gaz réagit avec les amines et forme des composés ioniques non volatiles. Le transfert de masse des gaz acides de la zone de mélange gazeux vers la zone de mélange liquide peut être décrit de la façon suivante :

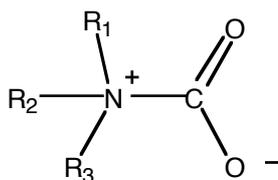
- Diffusion du gaz acide de la zone de mélange gazeuse vers l'interface gaz-liquide suivie de l'absorption (dissolution) dans le liquide. On suppose généralement l'équilibre physique à l'interface gaz-liquide pour les espèces moléculaires.
- Diffusion des réactifs de l'interface gaz-liquide vers la zone de mélange liquide.
- En même temps que le transfert de masse, réaction entre le gaz dissout et les réactifs liquides.
- Diffusion des produits de la réaction dans la zone de mélange liquide en raison des gradients de concentration créés par les réactions chimiques.

Parmi les principales amines utilisées pour le traitement des gaz, nous citerons la monoéthanolamine (MEA), une amine primaire, la diéthanolamine (DEA) et la diglycolamine (DGA), des amines secondaires, et la méthyl-diéthanolamine (MDEA), une amine tertiaire. Le sulfure d'hydrogène est un acide de Brønsted et les alcanolamines sont des bases. Ainsi H_2S réagit comme donneur de proton avec toutes les alcanolamines (primaires, secondaires ou tertiaires) en phase aqueuse selon une réaction acido-basique :



Cette réaction correspondant à un simple transfert de proton est supposée instantanément équilibrée devant les phénomènes de transfert (Maddox et al., 1987a).

Le dioxyde de carbone est un acide de Lewis et ne peut donc pas transférer des protons. La réaction entre une amine et le dioxyde de carbone ne peut conduire qu'à la création d'un complexe. Il s'agit d'un composé globalement neutre avec des charges de signes opposés localisées sur des sites distincts.



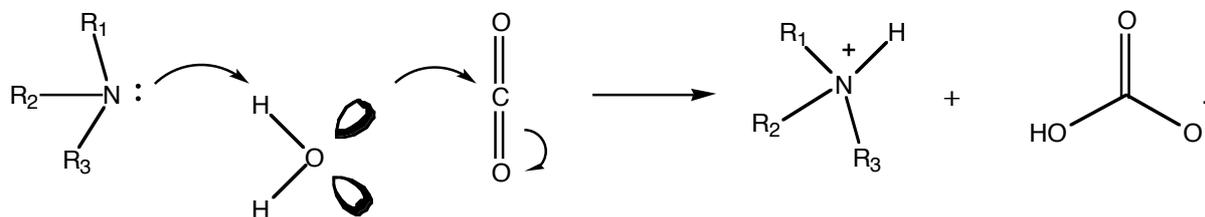
Dans le cas des amines primaires ou secondaires, ce zwitterion peut se déprotoner pour former un carbamate stable. Le schéma réactionnel est alors :



La première étape est une réaction rapide, mais de vitesse finie. La deuxième étape, correspondant à un transfert de proton, est généralement considérée comme instantanée. Ce mécanisme du zwitterion, pour lequel on considère l'état quasi-stationnaire, est le plus souvent retenu dans la littérature (Blauwhoff et al., 1984; Lemoine, 1995; Rinker et al., 1996).

Dans le cas d'une amine tertiaire, la déprotonation n'a pas lieu. Le complexe étant instable, le mécanisme précédent n'a pas lieu. L'espèce réactive est alors un édifice

supramoléculaire lié par liaison hydrogène, composé d'une molécule d'amine et d'une molécule d'eau. Dans ce complexe, la molécule d'eau est rendue plus nucléophile. Donaldson et Nguyen (1980) suppose une action du doublet électronique libre de l'atome d'azote de l'amine sur une molécule d'eau pour formé ce "complexe activé" qui réagit ensuite sur une molécule de CO₂ pour conduire à la protonation de l'amine et à la formation de l'ion hydrogénocarbonate :



La réaction est substantiellement plus lente que dans le cas de la formation de carbamate avec les amines primaires ou secondaires ou la réaction entre H₂S et une amine.

L'utilisation de solutions aqueuses d'amines primaires ou secondaires permet l'extraction de tout le sulfure d'hydrogène à quelques traces près, et de tout le dioxyde de carbone à une fraction près. Ces solvants sont donc utilisés pour abaisser les fractions en gaz acides dans la phase liquide jusqu'à de basses teneurs. Les réactions entre le sulfure d'hydrogène ou le dioxyde de carbone et les amines primaires ou secondaires sont généralement fortement exothermiques. Il en résulte que les procédés de traitement de gaz utilisant des solvants aqueux d'alcanolamines nécessitent un apport d'énergie substantiel au stripper pour retirer les gaz acides de la solution chargée.

Quand du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone sont présents simultanément dans un courant gazeux, il peut être intéressant de procéder à une absorption sélective. Ainsi, quand il n'est pas nécessaire de retirer la majeure partie du CO₂, une réduction importante des coûts de conception et de fonctionnement du rebouilleur, du stripper et des flux de circulation du solvant peut être réalisée en considérant une absorption sélective de H₂S. Par ailleurs, l'obtention d'un courant de sulfure d'hydrogène contenant de plus faibles teneurs en dioxyde de carbone permet l'emploi de procédé Claus plus compact.

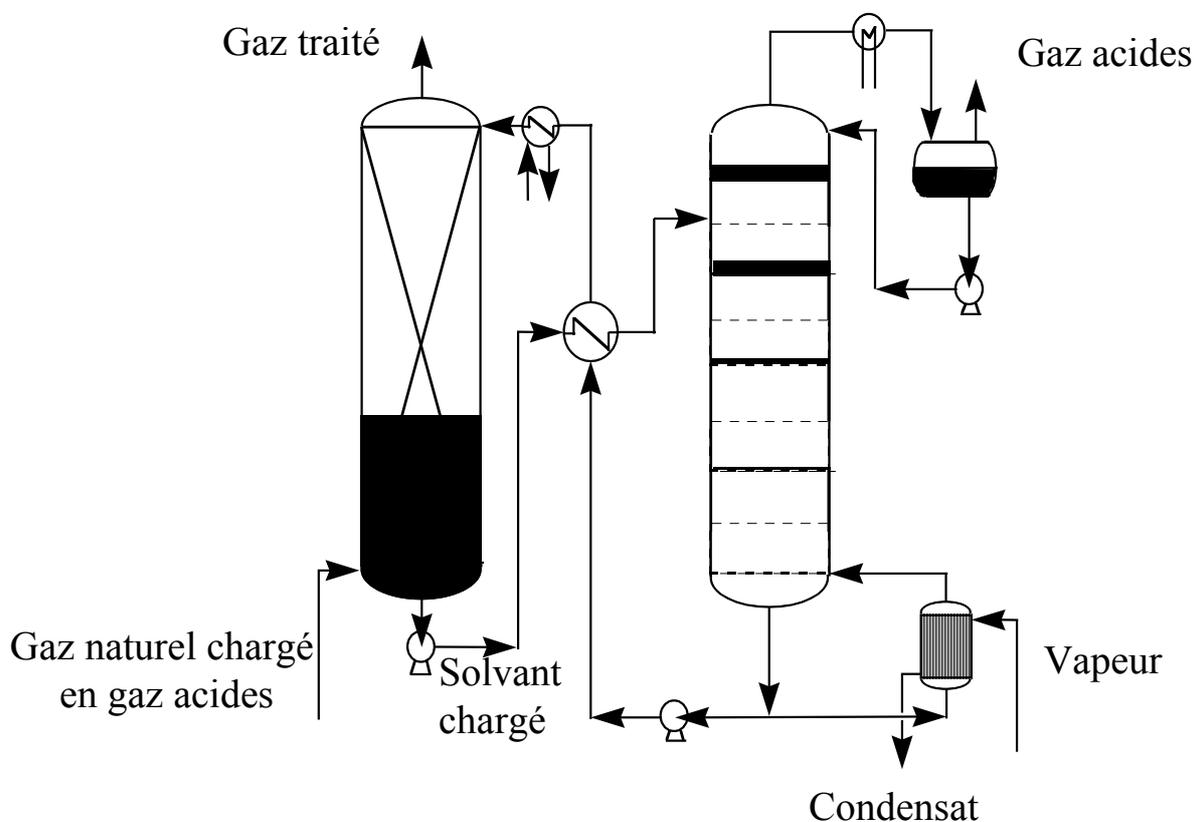
Durant ces dernières années, la méthyl-diéthanolamine, MDEA, a attiré l'attention comme agent de traitement de gaz. Etant donné que la méthyl-diéthanolamine réagit plus vite avec le sulfure d'hydrogène qu'avec le dioxyde de carbone, elle est souvent utilisée pour l'absorption sélective d'H₂S à partir d'un courant gazeux contenant aussi du CO₂. Par ailleurs, la MDEA ne pouvant pas réagir avec le CO₂ pour former des carbamates, l'enthalpie de la réaction entre CO₂ et MDEA est sensiblement inférieure à celles des réactions faisant intervenir les amines primaires ou secondaires. L'intérêt d'utiliser une solution aqueuse de MDEA est donc l'importante réduction d'énergie lors de la régénération du solvant.

| Gaz acide | Amine | ΔH_R (kcal/mol de gaz) |
|------------------|-------|--------------------------------|
| H ₂ S | MEA | 15.5 |
| H ₂ S | DEA | 9.66 |
| H ₂ S | DGA | 12.7 |
| CO ₂ | MEA | 20.2 |
| CO ₂ | DEA | 16.0 |
| CO ₂ | DGA | 20.8 |
| CO ₂ | MDEA | 11.6 |

Enthalpies de réaction des réactions entre quelques amines et CO₂ ou H₂S (Augsten, 1989)

Il faut aussi signaler que la MDEA est une amine moins corrosive que la MEA ou la DEA. Du Part et al. (1993) ont relié la vitesse de corrosion à la température et à la concentration de l'amine. On observe un rapport variant de 7 à 13 entre la vitesse de corrosion de la MDEA et les vitesses de corrosion de la MEA et de la DEA.

Les récents travaux (Chakravarty et al., 1985; Critchfield et Rochelle, 1987 et 1988; Katti et Wolcott, 1987; Pani et al., 1996...) suggèrent qu'une faible quantité d'une amine primaire ou secondaire comme la MEA ou la DEA peut être ajoutée à une solution aqueuse de MDEA pour augmenter le flux d'absorption de CO₂ sans modifier de façon significative les équipements du stripping à la vapeur. La quantité de MEA ou de DEA ajoutée à la solution aqueuse de MDEA doit être déterminée en comparant l'économie réalisée par l'emploi d'absorbants plus petits en raison de l'accélération des réactions, avec les coûts de stripping augmentés en raison des enthalpies de réaction plus importantes et des coûts relatifs aux différentes amines.



La figure ci-dessus représente un schéma simplifié d'un procédé d'absorption/désorption destiné au traitement de gaz en utilisant une solution aqueuse d'alcanolamine. Un courant chargé en dioxyde de carbone et sulfure d'hydrogène est introduit

au pied de l'absorbeur dans lequel il rencontre à contre-courant une solution aqueuse d'alcanolamine introduite en tête de l'absorbeur à une température avoisinant 313 K. La pression de la colonne d'absorption dépend essentiellement du courant gazeux à traiter. La solution d'amine absorbe de façon sélective les composés acides du courant gazeux introduit dans la colonne. La solution d'alcanolamine riche en gaz acides récupérée au pied de l'absorbeur est préchauffée puis introduite en tête d'un stripper dans lequel elle est mise en contact à contre-courant avec de la vapeur à haute température, environ 393 K et à une pression réduite. La vapeur produite dans le bouilleur, fournit l'énergie nécessaire pour inverser les réactions entre les gaz acides et les amines. La solution d'alcanolamine épurée est refroidie et réintroduite en tête de l'absorbeur.

En fait, le schéma du procédé dépend essentiellement de la composition du gaz à traiter et des spécifications sur le produit, généralement fixées par l'aval du procédé. Les spécifications classiques pour les gaz acides sont de l'ordre de 4 ppm pour le sulfure d'hydrogène et de 2 % en volume pour le dioxyde de carbone. Dans ce cas, le procédé simplifié décrit précédemment permettra de traiter un courant de gaz naturel. Une solution aqueuse de MDEA ou de MDEA activée sera alors adoptée suivant la teneur, faible ou importante, en gaz acides dans ce gaz. Certaines applications, par exemple le Gaz Naturel Liquéfié (GNL) peuvent imposer des spécifications beaucoup plus strictes vis à vis du CO₂. Dans ce cas, la présence de CO₂ au cours de la liquéfaction donne naissance à de la neige carbonique. Le gaz naturel subit alors un traitement avec une solution aqueuse de MDEA activée pour améliorer l'absorption du dioxyde de carbone. Le schéma de procédé peut être modifié dans certaines situations très particulières, comme par exemple, la présence d'unités thiochimiques sur le même site. Ces unités font appel à de faibles débits de sulfure d'hydrogène très concentré. On peut alors considérer un schéma de procédé faisant apparaître une première colonne d'absorption utilisant une solution aqueuse de MDEA très sélective afin de fournir le sulfure d'hydrogène requis, suivie d'une deuxième colonne d'absorption utilisant une solution aqueuse de MDEA activée pour atteindre les spécifications habituelles.

Si la désorption est l'opération unitaire indissociable de l'absorption, les études consacrées à la désorption sont bien moins nombreuses que celles consacrées à l'absorption. Les domaines étudiés sont limités à des conditions opératoires généralement éloignées des conditions industrielles en ce qui concerne les taux de charge en gaz acide et surtout la température. En effet, les données disponibles dans la littérature sont limitées à des températures inférieures à 343 K alors que la température moyenne d'une colonne de stripping avoisine 393 K. La représentation des phénomènes de désorption à partir de ces données fait souvent intervenir des hypothèses simplificatrices limitant le domaine d'application et la validité des modèles développés.

Au cours de cette étude, nous avons développé un appareil permettant de mesurer des flux de désorption dans un large domaine de températures, mais aussi de taux de charge en gaz acides proches des conditions industrielles. La représentation de ces expériences en utilisant les modèles généralement admis dans la littérature a mis en évidence les lacunes de ces derniers, et a fait apparaître la nécessité d'utiliser une modélisation cinétique et thermodynamique rigoureuse. La seconde partie de cette étude a donc été consacrée au développement d'un modèle de transfert de matière en présence de réactions chimiques. Ce modèle, a été utilisé pour représenter le phénomène d'absorption du dioxyde de carbone par des solutions aqueuses de méthyl-diéthanolamine et des mélanges d'amines non chargés. Cet outil numérique permet de représenter les données de désorption obtenue en adoptant des paramètres cinétiques et thermodynamiques cohérents.

I- ETAT DE L'ART

I-1. Les méthodes de mesure de désorption

Bien que l'on suppose que l'absorption et la désorption sans nucléation sont des phénomènes similaires pouvant être décrits par la même théorie, les différents résultats publiés depuis la deuxième décennie de ce siècle sont souvent en contradiction. Carlson (1911) avec des systèmes eau-O₂ et eau-CO₂ dans des réacteurs agités, Allen (1938) avec un système eau-CO₂, dans une colonne garnie avec des anneaux Raschig de 3/8", et Vielstich (1956) avec des systèmes eau-CO₂ et décaline-CO₂ avec un appareil à jet laminaire, ont déterminé des coefficients de transfert de matière identiques pour l'absorption et la désorption. Par contre, Emmert et Pigford (1954) ont observé des différences significatives entre les deux phénomènes en étudiant les systèmes eau-O₂ et eau-CO₂ dans une colonne à film tombant. Stoddart (1954) a obtenu des coefficients de transfert pour la désorption supérieurs à ceux de l'absorption avec le système eau-CO₂ dans une colonne à disques; ces résultats ont été confirmés par Nicklin (1957).

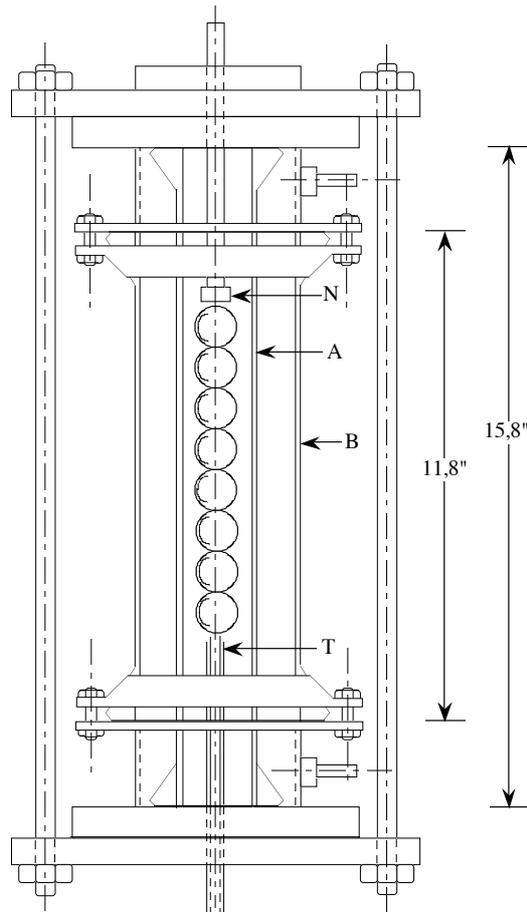
I-1.1. Désorption de CO₂ à partir d'eau saturée en gaz.

Depuis 1976, différents systèmes de désorption du CO₂ ont été considérés. Thuy et Weiland (1976) ont étudié la désorption du CO₂ à partir de solutions d'eau sursaturées. Pour cela, ils ont utilisé une colonne garnie d'une chaîne de sphères (Figure I.1).

Cet appareil a l'avantage de donner des résultats reproductibles en ce qui concerne les transferts de masse (Thuy et Weiland, 1976). Le second avantage de ce montage expérimental est la connaissance de son hydrodynamique, qui représente l'écoulement fluide dans une colonne à garnissage. Il s'agit d'un empilement de sphères montées sur un axe en acier inoxydable, le tout placé à l'intérieur d'un tube en verre de diamètre intérieur 1,5". Un deuxième tube de verre forme une double enveloppe qui permet de contrôler la température. Les sphères, en bronze, ont un diamètre de 0,75", et sont recouvertes d'une couche de chrome pour éviter les phénomènes de corrosion. Afin d'étudier l'influence du type de surface, les sphères sont recouvertes de poudres d'alumine dont les différentes granulométries varient entre 90 et 125 µm. Trois types de surfaces sont ainsi étudiés.

Les débits liquides et gaz sont mesurés à l'aide de rotamètres. Le débit liquide est contrôlé par une vanne placée avant l'introduction au sommet de la chaîne de sphères (Figure I.2). Aucun phénomène de désorption n'a été détecté avant cette vanne. Le courant gazeux est saturé en vapeur d'eau avant d'être introduit au pied de la colonne.

Des échantillons liquides sont prélevés et ajoutés à un volume connu de NaOH, afin d'éviter la désorption du CO₂. La concentration en CO₂ est alors déterminée en utilisant la technique de Vogel (1961) : le CO₂ est précipité en BaCO₃ par ajout de BaCl₂, l'excès de NaOH est alors titré par du HCl en présence de bleu de Thymol.



A et B : colonnes de verre
 N : Injecteur de liquide
 T : Sortie du liquide

Figure I.1 : Colonne garnie d'une chaîne de sphères (Thuy et Weiland, 1976)

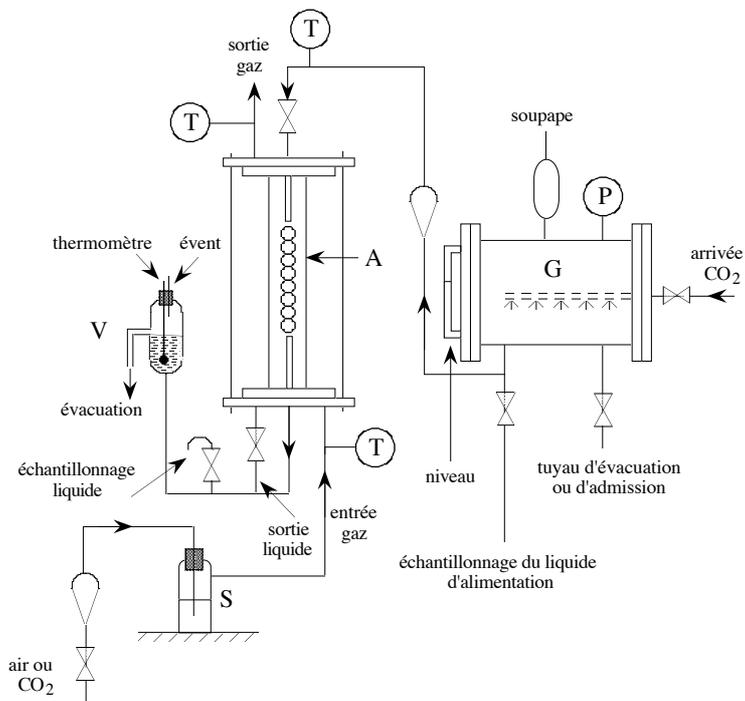


Figure I.2 : Schéma du montage expérimental de Thuy et Weiland (1976).

Thuy et Weiland (1976) ont, pour certaines expériences, essayé d'analyser les courants gazeux entrant et sortant par chromatographie. Cependant, les débits gazeux étant importants et les variations de la concentration en CO_2 étant faibles, la mesure était entachée d'une grande imprécision : 20 à 30 % d'écart étaient observés sur les bilans matières. Ces auteurs ont donc préféré abandonner cette méthode et n'utiliser que l'analyse de la phase liquide. Les flux de désorption sont alors déterminés par un bilan matière sur la phase liquide entre l'entrée et la sortie de l'appareil.

Les expériences ont été menées entre 288 et 298 K. La désorption a été étudiée avec et sans nucléation, des essais d'absorption ont aussi été réalisés. Les auteurs observent des flux dans le cas de la désorption inférieurs à ceux constatés pour l'absorption, sans pouvoir avancer une explication pour ce phénomène qu'ils considèrent apparemment comme anormal.

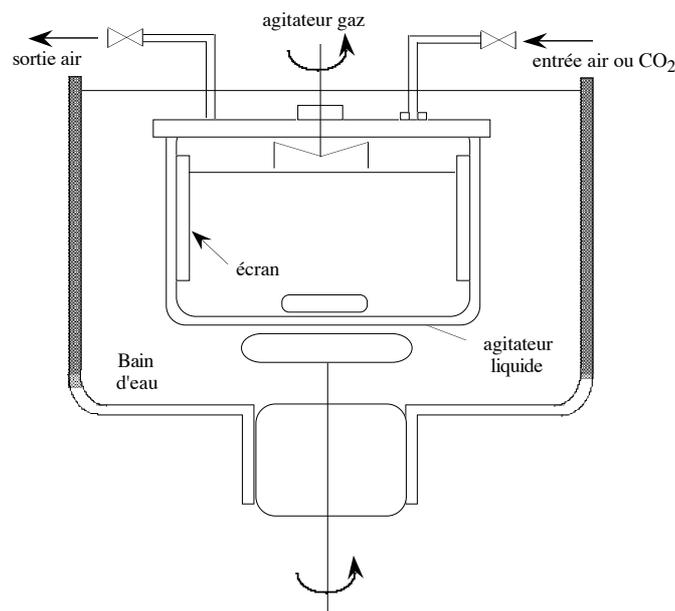


Figure I.3 : Réacteur agité utilisé par Weiland et al. (1977).

Weiland et al. (1977) ont utilisé un réacteur agité (Figure I.3) similaire à celui utilisé par Danckwerts et al. (1967). Il s'agit d'un réacteur en verre Pyrex de 350 ml, plongé dans un bain thermostaté. L'appareil fonctionne en semi-batch : un courant gazeux circule au dessus d'un volume connu de liquide. Les phases gaz et liquide sont respectivement agitées par une hélice et par un barreau magnétique. Quatre contre-pales empêchent la formation d'un vortex. Une quantité d'eau distillée d'environ 275 ml est introduite dans la cellule, la pression dans le réacteur est maintenue à 30 psig (un peu moins de 2,1 bar). La solution est alors saturée en CO_2 . La température est contrôlée par un bain thermostaté, et la pression est régulée à partir d'une réserve de CO_2 . La phase liquide est agitée durant toute l'opération. Une fois le système à l'équilibre, l'agitation est arrêtée et la pression est progressivement diminuée pour éviter une nucléation importante, et ainsi des pertes de gaz. Le tube reliant la cellule à la réserve de CO_2 est remplacé par un autre tube apportant un courant d'air constant de $20,7 \text{ ml}\cdot\text{s}^{-1}$ de débit. La phase gaz est alors agitée. L'expérience commence avec le démarrage de l'agitation de la phase liquide. A partir de ce moment là, des échantillons gazeux sont prélevés à des intervalles réguliers de quinze secondes. Sans agitation de la phase liquide, on n'observe que quelques bulles qui grossissent lentement et remontent à la surface. L'agitation de la phase liquide favorise le phénomène de nucléation. Ce dernier dure environ deux minutes. Lorsqu'il

disparaît, des échantillons liquides sont prélevés et versés dans des quantités connues de NaOH pour être analysés suivant le procédé de Vogel (1961) déjà décrit. Des échantillons de la phase gaz sont prélevés pendant environ 7 minutes après la fin de la nucléation et sont analysés par chromatographie gaz-solide. Les auteurs étudient ainsi la transition entre la désorption nucléée et la désorption non-nucléée avec le système eau-CO₂. Ils observent qu'une faible évolution des bulles présentes dans la solution est possible lorsque la somme des pressions partielles des espèces présentes dans la solution excède la pression totale. Cependant, dans le cas de procédés continus, la nucléation n'est effective que si la pression partielle du gaz dissout est à elle seule supérieure à la pression totale.

I-1.2. Désorption de CO₂ à partir de solutions chargées de carbonate

Les procédés utilisant des solutions chaudes de carbonate sont d'une grande efficacité pour l'extraction du CO₂. Cependant, les données de la littérature ont généralement été obtenues dans des unités pilotes. Les hauteurs de lit utilisées dans ces unités impliquent des gradients de concentrations importants dans les phases liquide et gaz. L'interprétation de ces données se fait par intégration des équations de transfert appropriées sur toute la hauteur du lit. Pour cela, il est nécessaire de connaître les relations entre les flux de matière locaux et la composition de la phase liquide. Or ces connaissances ne sont accessibles qu'à partir de données obtenues sur des absorbeurs différentiels dans lesquels les compositions des phases gaz et liquide ne changent pas de façon significative. Ainsi, même s'il est reconnu que l'absorption est accélérée par les réactions chimiques, les mécanismes mis en jeu ne sont pas encore bien compris. Savage et al. (1980) ont alors considéré l'absorption et la désorption de dioxyde de carbone à partir de solutions chaudes de carbonates, pour des températures atteignant 383 K.

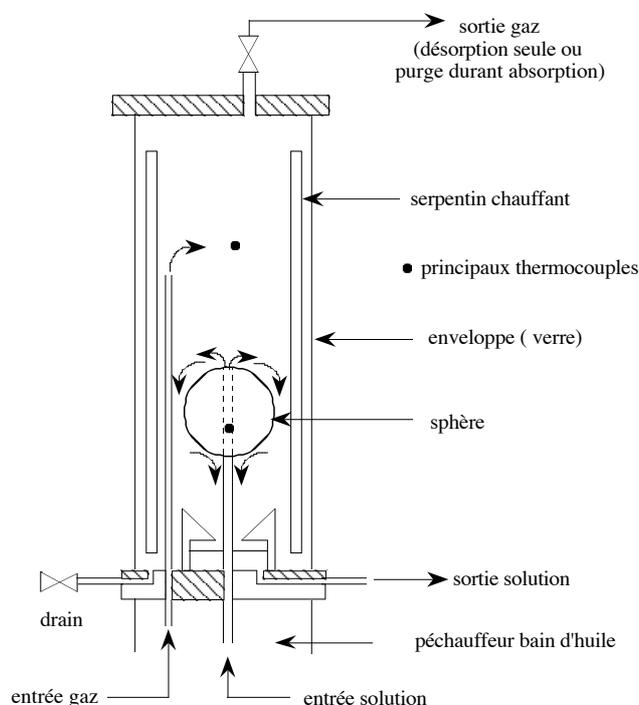


Figure I.4 : Unité d'absorption-désorption à simple sphère (Savage et al., 1980).

Pour cela, ils ont utilisé un montage composé d'une sphère de 5 cm de diamètre (Figure I.4). Cette sphère en acier inoxydable est montée sur le tube d'alimentation de la

phase liquide. Le montage est placé à l'intérieur d'un tube en verre de 30 cm de longueur et de 10 cm de diamètre interne. La phase liquide arrive au sommet de la sphère et s'écoule le long des parois, elle est alors collectée en bas de la sphère. Les phases liquides et gaz sont préchauffées à la température de l'expérience avant d'être introduites dans le montage maintenu à la température désirée par des barreaux chauffants. La pression totale varie entre 1 et 2 atm.

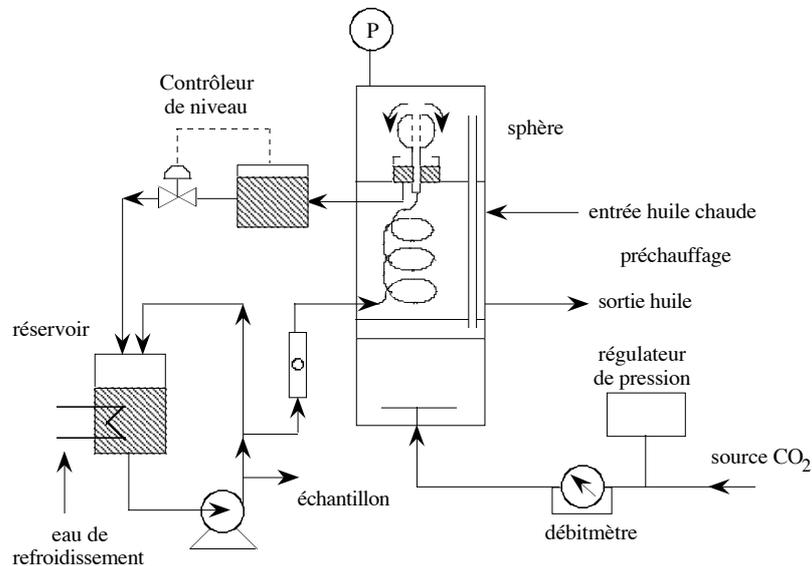


Figure I.5 : Montage expérimental utilisé en absorption (Savage et al., 1980)

Dans le cas de l'absorption, la phase vapeur est remplie de gaz carbonique. Le flux d'absorption est obtenu à partir de la quantité de CO_2 introduite dans la cellule pour maintenir la pression constante. Le débit de CO_2 entrant est mesuré avec un débitmètre à film de savon (Figure I.5). La phase liquide quittant l'appareil est récupérée dans un ballon. Au cours d'une expérience, la composition de la phase liquide change lentement. Des échantillons sont prélevés périodiquement dans le ballon. Ils sont analysés par acidification pour connaître la concentration totale en CO_2 . Les données brutes sont les quantités cumulées de CO_2 et l'évolution de la composition de la phase liquide au cours du temps.

Dans le cas de la désorption, le circuit liquide est le même que dans le cas de l'absorption (Figure I.6). Les auteurs utilisent une solution à forte teneur en CO_2 , obtenue par une forte charge en KHCO_3 . Un courant de N_2 saturé en eau traverse continuellement l'unité de transfert avec un débit connu. Le gaz de sortie est ramené à la pression atmosphérique et passe à travers un condenseur qui permet d'éliminer l'eau contenue dans le courant gazeux. Il est ensuite analysé en continu avec un spectromètre infrarouge. La teneur totale en CO_2 dans la phase liquide est déterminée par acidification d'un échantillon liquide, le CO_2 libéré est capturé puis pesé. Avec cet appareil, Savage et al. (1980) atteignent des températures de 383 K en absorption, comme en désorption. Utilisant les données obtenues, Ils déterminent à cette température la loi cinétique de la réaction principale entre le dioxyde de carbone et l'ion carbonate, connue alors jusqu'à 313 K.

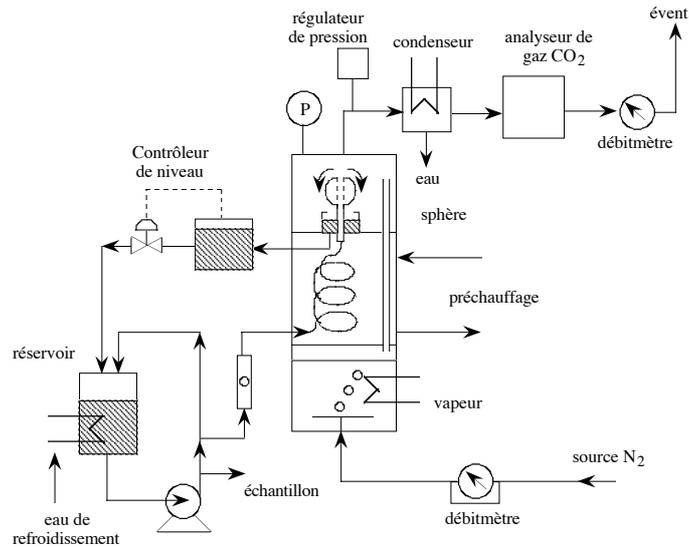


Figure I.6 : Montage expérimental utilisé en désorption (Savage et al., 1980)

Les solutions chaudes et concentrées de carbonates sont alors couramment utilisées pour l'extraction du CO_2 . Cependant, de nombreux agents dopants sont utilisés pour améliorer les performances des unités. Mahajani et Danckwerts (1983) utilisent un appareil inspiré de celui décrit par Danckwerts (1970) afin d'étudier le stripping à 373 K du dioxyde de carbone à partir de solutions de potasse enrichies par différentes amines, à savoir la monoéthanolamine, la diéthanolamine et la triéthanolamine.

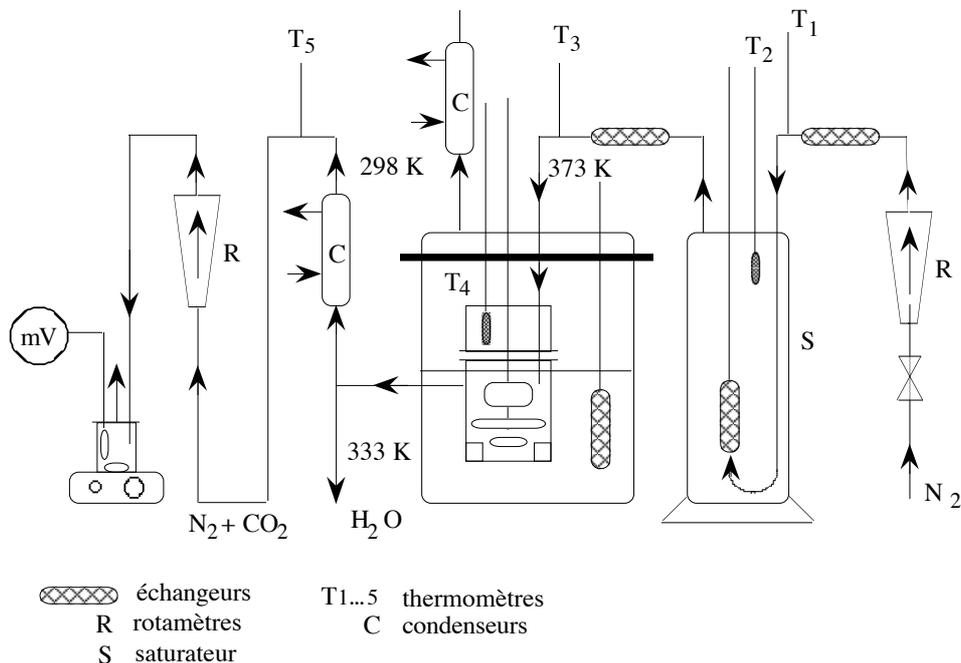


Figure I.7 : Montage expérimental de Mahajani et Danckwerts (1983)

Il s'agit d'un réacteur contenant 400 cm^3 de solution (Figure I.7). Les phases gaz et liquide sont agitées séparément. Mahajani et Danckwerts (1983) ont fait varier la vitesse d'agitation de la phase gaz sans pour autant constater une variation dans le flux de désorption mesuré, montrant ainsi que la résistance au transfert côté gaz est négligeable. Des contre-pâles placées dans la phase liquide empêchent la formation d'un vortex. La surface de contact gaz-liquide ne subit alors aucune déformation et reste constante. L'ensemble du réacteur est

immergé dans un bloc calorifugé contenant de l'eau en ébullition à la pression atmosphérique, soit une température de $373 \pm 0,2$ K. L'azote composant le courant gazeux est d'abord saturé en eau puis chauffé avant d'être introduit dans le réacteur. Le gaz sortant contenant le CO_2 est envoyé dans un condenseur. La température du condensat ne contenant quasiment pas de CO_2 est d'environ 333 K. Le gaz sortant en tête du condenseur à une température de 298 ± 1 K ne contient plus que 2 à 3 % de vapeur d'eau. Ce gaz traverse un réacteur équipé d'un agitateur magnétique et d'une sonde Radiometer 5036 P_{CO_2} raccordée à un millivoltmètre. Le potentiel mesuré par la sonde est directement lié à la pression partielle en dioxyde de carbone. La phase liquide est analysée avant et après la désorption. Les échantillons de volume connu sont prélevés à 373 K. La concentration totale en K^+ est obtenue par un dosage classique avec HCl à 298 K, en utilisant du méthyl orange. La concentration en HCO_3^- est déterminée par ajout d'un excès connu de NaOH, l'ajout de BaCl_2 fait précipiter CO_3^{2-} et l'excès de soude est dosé en utilisant la phénolphaléine comme indicateur coloré.

L'addition de faibles quantités d'amines, et en particulier la DEA, augmente le flux de désorption de CO_2 à partir d'une solution de potasse à 373 K dans les mêmes conditions expérimentales, à savoir le même coefficient de résistance au transfert dans la phase liquide et la même aire de l'interface gaz-liquide. Ceci peut être attribué à la formation et à la décomposition du carbamate. L'importance de cette augmentation dépend de la constante d'équilibre de la réaction entre le carbamate et le bicarbonate, et de la vitesse de réaction entre le CO_2 et les différentes amines. Pour les raisons que nous venons de citer, la DEA a beaucoup plus d'influence que la MEA. Par contre, la TEA qui ne forme pas de carbamate, produit une amélioration du flux de désorption par un mécanisme encore incertain pour ces auteurs. Mahajani et Danckwerts (1983) arrivent à la conclusion que l'absorption et la désorption peuvent être représentées par les mêmes phénomènes, en tenant compte du sens de la force motrice du CO_2 .

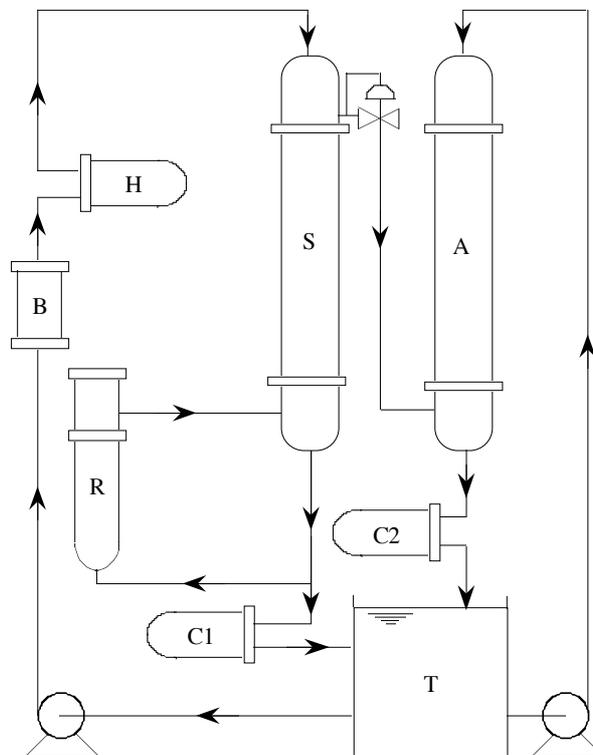
I-1.3. Désorption de CO_2 à partir de solutions aqueuses d'amines chargées.

I-3.3.a Les pilotes

Cependant, à partir des années 80, suite au développement des procédés d'absorption utilisant des solutions aqueuses d'amines primaires, secondaires ou tertiaires, différentes études ont porté sur la régénération des solvants aqueux issus des colonnes de lavage de gaz utilisant des solutions aqueuses d'alcanolamines. Dans un premier temps, plusieurs travaux ont eu pour but de modéliser des colonnes de désorption.

Ainsi, le montage utilisé par Weiland et al. (1982) est un pilote industriel (Figure I.8) qui a la particularité d'être un système entièrement fermé. La vapeur d'eau et le dioxyde de carbone récupérés lors de la phase de désorption sont entièrement recyclés durant la phase d'absorption qui recrée la solution à traiter dans la colonne de régénération. Le stripper est composé d'un tube d'acier inox 316, de diamètre intérieur 152 mm et rempli sur une longueur de 1,64 m par des anneaux Raschig céramique de 12,7 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur. Un distributeur à cinq branches assure la répartition de la phase liquide. La température est mesurée en différents points de la colonne. Des échantillons liquides sont prélevés et refroidis, puis analysés par la méthode de Weiland et Trass (1969). Cette méthode est semblable à celle de Vogel (1961) : le CO_2 est d'abord précipité puis s'ensuit une phase de dosage en présence d'indicateurs colorés. Des échantillons de la phase vapeur sont aussi prélevés et analysés par chromatographie. L'étude avait pour but d'observer et de modéliser

l'effet des variables opératoires sur les performances de la colonne de désorption. Les débits des courants gazeux et liquide varient respectivement entre $0,15$ et $0,55 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et entre $3,1$ et $10 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. La pression et la température varient de $1,3 \text{ atm}$ et 381 K à $4,4 \text{ atm}$ et 421 K . Le taux de charge en gaz dans l'alimentation varie entre $0,103$ et $0,440$ mole de CO_2 par mole de MEA. Weiland et al. (1982) ont développé un modèle s'appuyant sur la décomposition en éléments de hauteur Δz de la colonne garnie. Sur chacun de ces éléments, les auteurs ont considéré les bilans de matière sur les phases liquide et gaz sortant et entrant dans ces éléments. La résolution du système d'équations se fait section par section jusqu'à ce que les conditions fixées en pied de colonne soient atteintes. Les valeurs obtenues par leur modèle sont comparables à celles déterminées expérimentalement avec moins de 25% d'écart. La désorption ne semble pas être contrôlée ni par la résistance au transfert côté gaz, ni par celle côté liquide. L'importance de chacune des résistances est toutefois notable et dépend de la position dans la colonne. Le transfert est contrôlé par la résistance au transfert côté liquide en tête de colonne, et par la résistance côté gaz au pied de la colonne. Tenant compte de la précision de leurs mesures, leur modèle permet de représenter les performances de leur unité pilote. Ces résultats permettent d'envisager l'estimation des performances des colonnes de stripping, et donc la possibilité d'optimiser de telles unités.



A : Colonne d'absorption C1, C2 : Echangeur
S : Colonne de désorption R : Bouilleur
H : Préchauffeur d'alimentation R : Ballon de stockage

Figure I.8 : Pilote industriel étudié par Weiland et al. (1982)

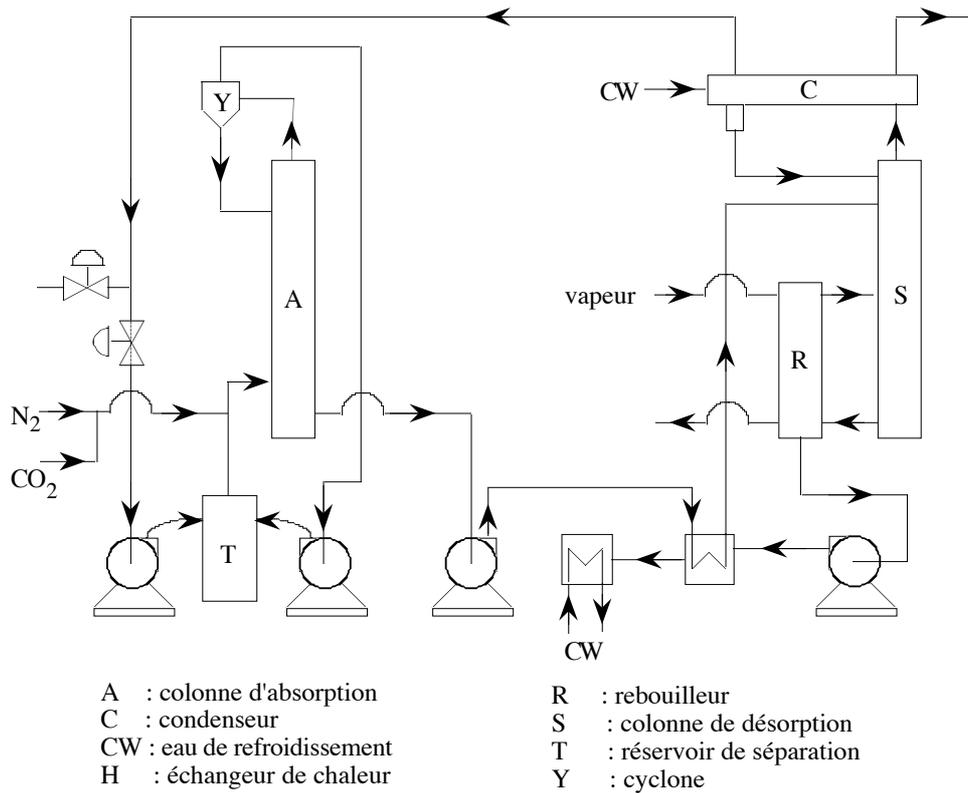


Figure I.9 : Unité pilote utilisée par Escobillana et al. (1991)

Escobillana et al. (1991) utilisent une colonne à plateaux de 25,4 cm de diamètre (Figure I.9). A l'intérieur de celle-ci sont disposés 20 plateaux perforés. Les trous ont un diamètre de 1,27 cm. L'aire effective du plateau est de 400 cm². La colonne est équipée d'un bouilleur de type thermosiphon et d'un condenseur de type tubes-calandre. L'alimentation se fait sur le 17^{ième} plateau en partant du bouilleur. La pression opératoire est proche de la pression atmosphérique. La colonne de désorption est couplée avec une colonne d'absorption. le montage global correspond à un système fermé semblable à celui de Weiland et al. (1982). Les différents paramètres considérés pour la colonne de stripping sont le débit d'alimentation, le taux de reflux, la température de l'alimentation, la température du bouilleur, la concentration en MEA et la charge initiale en CO₂. Les résultats sont par la suite utilisés pour valider un modèle représentant le fonctionnement des deux colonnes en régime permanent. La colonne d'absorption est représentée par un modèle basé sur la résolution des équations différentielles de bilan de masse et de matière tout au long de la colonne. Un élément différentiel Δz est alors considéré, et les gradients de température et de composition sont supposés constant sur cet élément différentiel. La colonne de désorption est représentée par un calcul plateau à plateau, les bilans de matière et de chaleur étant écrits sur chaque plateau. La résolution se fait en partant du bas de la colonne, le bouilleur du stripper étant considéré comme un étage d'équilibre supplémentaire car la rétention de gaz dans cet élément est supérieure à celle de la colonne. La résolution se fait par itérations successives jusqu'à obtenir les conditions désirées en tête de colonne. Les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques obtenues par ce modèle sont inférieurs à 3%.

I-1.3.b. Les appareils différentiels

Par la suite, différents travaux ont porté sur l'étude du phénomène de désorption en réacteur semi-continu dans le but de représenter le mécanisme de désorption et d'en identifier la cinétique. Critchfield (1988) a étudié le transfert de CO_2 dans un réacteur contenant une phase liquide fixe et parcouru par un courant gazeux (Figure I.10). Le volume total de ce réacteur est environ 2 litres. Le réacteur est équipé de quatre contre-pales. Pour les vitesses d'agitation considérées, on vérifie visuellement à travers les parois en Plexiglas du réacteur que l'aire interfaciale gaz-liquide reste constante. L'aire géométrique est supposée être égale à l'aire de transfert. Cette hypothèse a été vérifiée par Alper et al. (1980) sur un réacteur similaire. La température dans le réacteur est régulée entre 273 et 363 K à l'aide d'un serpentin plongé dans la phase liquide. La température dans le réacteur est mesurée avec un thermomètre à mercure.

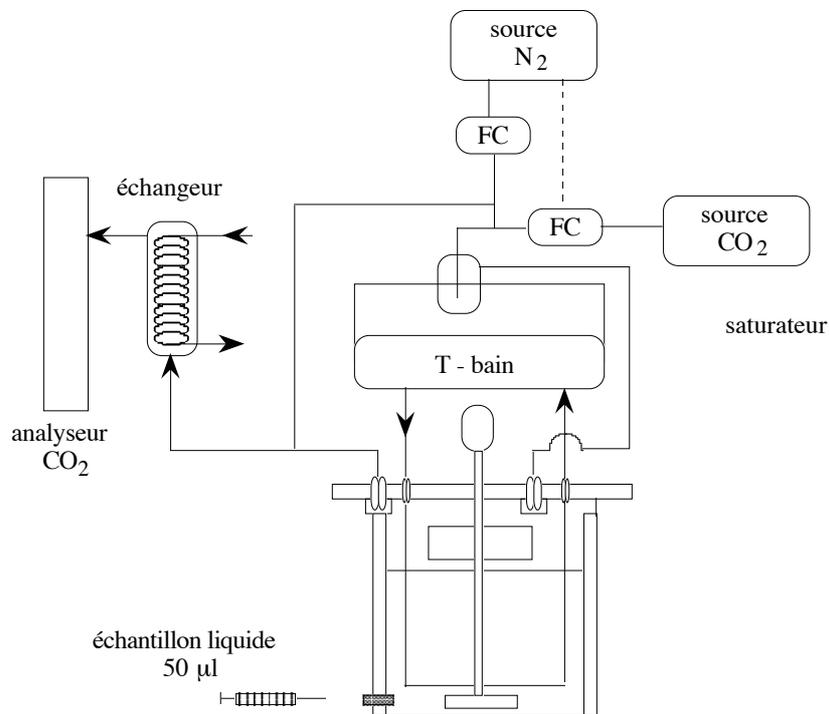


Figure I.10 : Réacteur agité utilisé par Critchfield (1988)

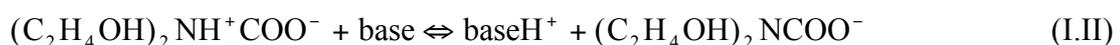
Cet appareil peut être utilisé pour des mesures d'absorption ou de désorption. Pour des essais de désorption, la phase liquide est agitée par un agitateur à six pâles de 0,38 dm de diamètre, afin d'avoir une bonne agitation de la phase liquide et d'importants coefficients de transfert. Il est aussi nécessaire d'avoir une faible force motrice afin d'assurer un contrôle cinétique du transfert de matière. L'utilisation d'un important volume liquide permet de diminuer le volume de la phase gaz et ainsi d'avoir un bon mélange de cette phase. Le volume gazeux est par ailleurs agité par un agitateur à six pâles de 0,89 dm de diamètre. L'utilisation de faibles forces motrices et d'importants volumes liquides a aussi l'avantage de rendre négligeables les variations de composition de la phase liquide. L'aire interfaciale de l'appareil est de $1,46 \text{ dm}^2$.

Un débit connu de N_2 traverse le réacteur et circule au-dessus de la solution d'amine chargée en CO_2 . Le courant gazeux issu du réacteur est alors analysé afin de déterminer la quantité de CO_2 . Le flux de désorption peut ainsi être déterminé par un bilan matière sur la

composition des courants gazeux entrant et sortant du réacteur. Ce procédé évite de suivre l'évolution de la concentration de la phase liquide. Cette procédure est d'ailleurs nécessaire : du fait des faibles forces motrices, les flux de désorption sont bien inférieurs aux flux d'absorption et les concentrations au sein de la phase liquide sont quasiment constantes. Cette observation a été vérifiée par un bilan matière à la fin de chaque essai.

Critchfield (1988) a déterminé pour cette configuration les coefficients de résistance au transfert côté liquide et côté gaz, k_L , et k_G par l'étude de systèmes appropriés : CO₂ - eau distillée et CO₂ - solution aqueuse de MDEA à 2 mol.l⁻¹. Il a considéré la plage de température comprise entre 288 et 313 K, avec des concentrations de MDEA de 2 M, et des concentrations de charge en CO₂ comprises entre 0,87 et 0,97 M. Afin de tester la réversibilité du mécanisme pour la réaction du CO₂ avec la MDEA, Critchfield (1988) a effectué quelques expériences pour mesurer la constante cinétique dans le cas de la désorption. Afin d'estimer la constante d'équilibre nécessaire au calcul des constantes cinétiques, il a analysé les phases gaz et liquide d'un réacteur fermé et agité pendant un minimum d'une heure. Critchfield (1988) constate alors une différence significative entre ses mesures d'équilibre et celles obtenues par l'extrapolation des données d'équilibre de Jou et al. (1981) réalisée par Hermes (1987). Il utilise alors une constante d'équilibre déterminée à partir de ses propres mesures d'équilibre pour la détermination de la constante cinétique directe de la réaction entre le CO₂ et l'amine en considérant cette réaction du pseudo premier ordre par rapport au gaz. Il arrive à la conclusion qu'en tenant compte des erreurs introduites par l'estimation de l'équilibre, les valeurs des constantes cinétiques obtenues pour la désorption et l'absorption sont en accord. Critchfield (1988) considère ce résultat comme prévisible puisque l'expression du flux de transfert, pour le cas d'une réaction unique du second ordre, ne dépend pas du sens de la force motrice.

Critchfield (1988) est parvenu à la même conclusion en comparant des expériences d'absorption et de désorption de CO₂ à partir d'une solution aqueuse 2 M de DEA à 298 K. Les concentrations de charge en gaz pour les expériences de désorption sont comprises entre 0,4 et 0,8 M. La constante cinétique de la réaction apparente entre le gaz et la DEA est déterminée en considérant un pseudo premier ordre par rapport au CO₂. Les résultats obtenus à partir des expériences de désorption sont comparables à ceux obtenus à partir des expériences d'absorption. Critchfield (1988) a aussi envisagé la désorption de CO₂ à partir de mélanges d'amines de concentration 2 M en amines. Dans le cas des mélanges MDEA-DEA, deux fractions massiques de DEA : 5 et 30 % massiques ont été sélectionnées, avec des concentrations de charge en CO₂ comprises entre 0,1 et 1,0 M. Afin de représenter les constantes cinétiques apparentes du pseudo premier ordre par rapport au gaz calculées à partir des expériences d'absorption et de désorption, l'auteur considère un modèle cinétique "interactif" prenant en compte l'influence des deux amines dans l'étape de transfert de proton. Ce résultat corrobore les conclusions de Blauwhoff et al. (1984) qui représentent le mécanisme réactionnel entre le CO₂ et la DEA par le mécanisme du zwitterion :



Dans le cas où plusieurs amines sont présentes dans la solution, Blauwhoff et al. (1984) montrent qu'il est nécessaire de les prendre en compte dans la phase de décomposition du zwitterion en présence d'une espèce basique.

Critchfield (1988) ont aussi étudié la désorption de CO₂ à partir de mélanges de MDEA-MEA dont la concentration totale en amine était égale à 2 M. Les expériences ont été réalisées à 298 K, avec un mélange d'amines contenant 30 % massique de MEA et des concentrations de charge en CO₂ inférieures à 1 M. Les données d'absorption et de désorption se représentent de la même manière par un modèle "non-interactif" basé sur un pseudo-premier ordre par rapport au gaz et qui ne considère aucune interaction de la MDEA dans la cinétique du dioxyde de carbone avec la MEA. L'auteur a considéré que ce système présente peu d'intérêt et s'est donc limité à quelques points de validation pour ce modèle "non-interactif".

Glasscock et al. (1991) ont modélisé les données d'absorption et de désorption de Critchfield (1988) avec un modèle de transfert de masse en présence de réactions chimiques. Les résultats obtenus indiquent qu'il est possible de représenter les flux de transfert de dioxyde de carbone avec des solutions aqueuses de DEA et de MDEA et des mélanges aqueux MEA/MDEA et DEA/MDEA dans le cas de l'absorption comme dans celui de la désorption en utilisant un modèle couplant le transfert de masse, des cinétiques réversibles et les équilibres chimiques. L'analogie entre les deux phénomènes a donc été validée dans le domaine expérimentalement connu, c'est à dire les faibles taux de charge en CO₂ inférieurs à 0,5 mole de gaz par mole d'amine.

Les résultats présentés par Critchfield (1988) concernent des conditions très variées en ce qui concerne les solvants utilisés : MDEA, DEA, MDEA-MEA, MDEA-DEA. Les études sont toutefois limitées à 298 K et à des taux de charge inférieurs à 0,50 mole de gaz par mole d'amine. Bosch et al. (1990) étendent les domaines expérimentaux dans le cas de la désorption de CO₂ à partir de solutions aqueuses de MDEA, et considèrent les systèmes H₂S-MDEA-H₂O et CO₂-MEA-H₂O. Dans ce but, ils utilisent un réacteur agité semi-continu. Celui-ci contient une solution d'amine chargée au dessus de laquelle circule un courant d'azote. Le courant d'azote de sortie est alors analysé. Trois systèmes ont ainsi été étudiés. Le premier correspond à la désorption de CO₂ à partir de solution de MDEA à 1000 mol.m⁻³. Les différentes températures considérées varient entre 298 K et 323 K. Les taux de charge étudiés sont inférieurs à 0,5 mole de gaz par mole d'amine. Avec ce système, le courant gazeux issu du réacteur est analysé par une méthode infrarouge, tandis que la composition de la phase liquide est déterminée par chromatographie gazeuse. Dans ce cas, les auteurs considèrent un faible flux de désorption et supposent le taux de charge constant au cours d'une expérience. Les deux autres systèmes correspondent à la désorption de CO₂ à partir de solutions de MEA à 1000 mol.m⁻³, pour des températures comprises entre 298 K et 323 K et des taux de charge inférieurs à 0,6 mole de gaz par mole d'amine, et à la désorption de H₂S à partir de solutions de MDEA à 1500 mol.m⁻³, pour des températures comprises entre 363 K et 383 K et pour des taux de charge inférieurs à 0,65 mole de gaz par mole d'amine. Avec ces deux derniers systèmes, le taux de charge ne reste pas constant au cours de l'expérience. Des échantillons de la phase liquide sont titrés à la fin de l'expérience pour déterminer la concentration en amine et le taux de charge. La phase gaz est analysée par chromatographie gazeuse. Afin d'interpréter les données expérimentales obtenues, Bosch et al. (1990) utilisent simplement une approximation pour la théorie du film, en s'appuyant sur la méthode proposée par van Krevelen et Hoftijzer (1948a) pour l'absorption ou la désorption en présence de réactions réversibles. Le film diffusionnel peut être divisé en deux zones. La réaction chimique a lieu dans la zone de réaction, proche de l'interface, dans laquelle les concentrations de toutes les espèces sauf le gaz absorbé sont constantes et égales à leurs concentrations à l'interface. Le reste du film diffusionnel correspond à la zone de diffusion dans laquelle les auteurs supposent qu'il n'y a pas de réaction. A la limite entre la zone de diffusion et la zone de

réaction et dans le zone de mélange liquide, la réaction est supposée à l'équilibre. Afin de pouvoir traiter la désorption de carbone de dioxyde à partir de solutions aqueuses de MDEA ou de MEA de la même manière, ils considèrent une réaction globale entre le CO₂ de la phase gaz et l'amine de la phase liquide :



Dans les deux cas envisagés, désorption à partir de solutions aqueuses de MDEA ou de MEA, Bosch et al. (1990) supposent dans un premier temps la réaction précédente réversible et d'ordre 1 par rapport aux deux réactifs. Les auteurs ont validé cette approximation analytique par comparaison avec le modèle numérique de transfert de masse de Versteeg et al. (1989). En supposant que la l'épaisseur de la zone de réaction est négligeable devant l'épaisseur du film diffusionnel, ils redéfinissent un critère d'applicabilité d'une solution du pseudo-premier ordre basé sur l'hypothèse que la variation de concentration en gaz dissout dans la zone de diffusion est négligeable devant la variation totale de concentration en gaz dissout dans le film diffusionnel. Ce critère est selon les auteurs beaucoup plus sévère que celui généralement considéré dans la littérature qui suppose que la variation de concentration de l'espèce absorbée est négligeable devant les concentrations des autres espèces dans la zone de mélange. Le critère de Bosch et al. (1990) ne fait pas intervenir la force motrice dans sa formulation, ce qui implique que l'on ne peut masquer une situation diffusionnelle en diminuant la force motrice au cours d'une expérience, ce qui n'est pas le cas avec un critère classique semblable à celui de Danckwerts (1970) qui propose :

$$\lambda_{\text{amine}} \text{Ha} \frac{(C_{\text{CO}_2, \text{in}} - C_{\text{CO}_2, \text{zm}})}{C_{\text{amine, zm}}} \ll 1 \quad (\text{I.1})$$

Pour chacune des expériences réalisées, Bosch et al. (1990) constatent que le critère d'applicabilité du pseudo-premier ordre généralement admis est vérifié, sans pour autant que leur propre critère le soit. Ils ont donc calculé les flux de désorption pour chaque expérience avec leur approximation analytique, en faisant l'hypothèse du pseudo-premier ordre chaque fois que leur critère était vérifié. En comparant les flux expérimentaux et les flux estimés pour le système CO₂-H₂O-MDEA, Bosch et al. (1990) concluent que la théorie de l'absorption avec une réaction chimique réversible peut être appliquée à la désorption, en tenant compte des incertitudes introduites par les imprécisions de la représentation thermodynamique utilisée pour le calcul des concentrations dans la zone de mélange et par le fait de négliger la réaction de déshydratation de HCO₃⁻. Le modèle thermodynamique est semblable à celui de Chakravarty (1985) qui a lui-même utilisé la méthode de Deshmukh et Mather (1981). Cependant, Bosch et al. (1990) signalent que le fait de négliger tout écart à l'idéalité sur la diffusivité et la solubilité comme Joosten et Danckwerts (1972) peut introduire de faibles erreurs inférieures à 5 %, principalement lors de la représentation des expériences réalisées à forts taux de charge, qui restent toutefois inférieurs à 0,50 mole de CO₂ par mole de MDEA.

Dans le cas du système CO₂-H₂O-MEA, Bosch et al. (1990) n'arrivent pas à représenter avec leur modèle analytique les expériences de désorption réalisées. L'utilisation du modèle numérique de Versteeg et al. (1989) n'apporte pas d'amélioration dans la représentation. Ils remettent principalement en cause la précision du modèle thermodynamique utilisé qui a été initialement établi pour prédire la pression partielle en CO₂ au dessus d'une solution donnée et non les concentrations des différentes espèces dans la phase liquide. De ce fait, les concentrations de la MEA, de MEAH⁺ et MEACOO⁻ ne sont pas

connues avec suffisamment de précision. Les auteurs mettent en avant que les conditions expérimentales à représenter ne correspondent pas à des conditions permettant d'appliquer un modèle du pseudo-premier ordre suivant le critère qu'ils ont défini. Bien que le mécanisme réactionnel entre le CO₂ et la DEA soit plus compliqué que celui entre le CO₂ et la MEA, les conditions expérimentales de Critchfield (1988) correspondent à des conditions du pseudo-premier ordre, ce qui a permis à cet auteur de représenter ses expériences. L'utilisation d'une telle hypothèse permet de limiter l'influence des imprécisions du modèle thermodynamique employé pour définir les concentrations dans la phase liquide.

Pour les systèmes H₂S-H₂O-MDEA, Bosch et al. (1990) ont utilisé le modèle présenté par Danckwerts (1968). L'inconvénient de ce modèle lié à l'hypothèse de diffusivités égales pour toutes les espèces est résolu en adoptant la correction suggérée par Gioia et Astarita (1967) :

$$\varphi = k_L \left[(C_{H_2S,in} - C_{H_2S,zm}) + \sqrt{\frac{D_{HS^-}}{D_{H_2S}}} (C_{HS^-,in} - C_{HS^-,zm}) \right] \quad (I.2)$$

Ce modèle a été utilisé pour estimer les flux de désorption de sulfure d'hydrogène dans les conditions expérimentales citées précédemment. La comparaison entre les flux calculés et les flux mesurés est satisfaisante. Cependant, les auteurs considèrent que ce modèle ne peut pas être utilisé de façon prédictive car il utilise une représentation thermodynamique qui ne prend pas en compte le comportement non-idéal de la solution.

Récemment, Nii et al. (1995) considèrent l'étude de la désorption du CO₂ à partir de solutions de carbonates, activées ou non par de la DEA. Le but de cette étude est de développer une méthode de séparation du CO₂ dans le cas de solutions faiblement chargées, en essayant de réduire la génération de vapeur qui est la principale consommation énergétique du procédé. Un réacteur en verre de 55 mm de diamètre interne est connecté à une pompe à vide par l'intermédiaire d'une vanne d'arrêt (Figure I.11). Il est plongé dans un bain thermostaté dont la température varie dans la plage 333 - 358 K. 50 cm³ de solution sont préparés en mélangeant du carbonate de potassium et du bicarbonate de potassium qui sont introduits dans la cellule et agités avec un agitateur magnétique, l'interface gaz-liquide n'étant pas perturbée. Après dix minutes d'agitation, la vanne d'arrêt est ouverte et la cellule est tirée sous vide à l'aide de la pompe, la pression étant contrôlée par une vanne de régulation de pression. L'expérience est réalisée à température et pression constantes. Le réacteur et la solution sont pesés ensemble avant et après la désorption, la différence de masse permet de déterminer la quantité d'eau vaporisée. La solution est titrée avec HCl, le taux de désorption de CO₂ est alors calculé en termes de variation de concentrations des ions HCO₃⁻ et CO₃²⁻. C'est en travaillant à des pressions égales à la pression saturante de l'eau que l'on obtient la plus faible production de vapeur. Le flux de désorption augmente avec la température jusqu'à 343 K. Par ailleurs, Nii et al. (1995) constate comme Mahajani et al. (1983) que l'activation de la solution en ajoutant de la DEA augmente le flux de désorption.

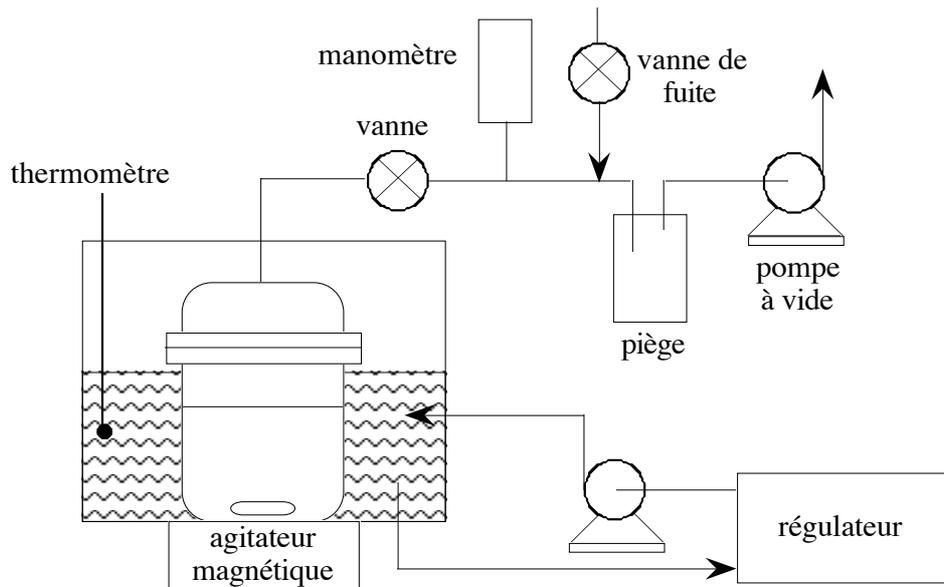


Figure I.11 : Réacteur de Nii et al. (1995)

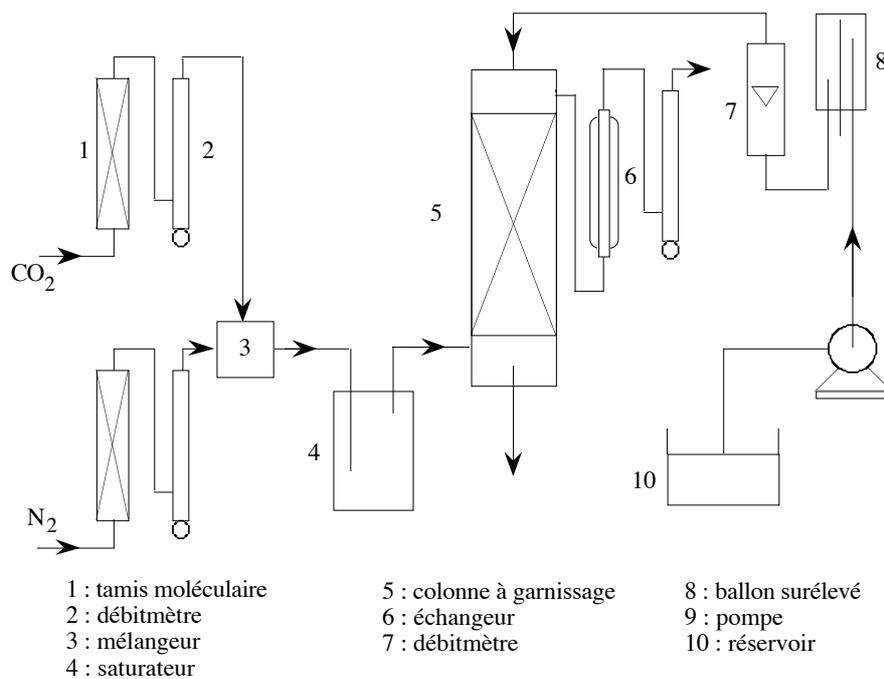


Figure I.12 : Montage expérimental utilisé par Xu et al. (1995)

Enfin, Xu et al. (1995) ont utilisé une colonne à garnissage en vrac (Figure I.12), constitué d'anneaux Raschig en céramique, d'une taille de 4 mm. La colonne de 35 mm de diamètre intérieur est équipée d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau. La hauteur de cette colonne peut varier de 25 à 100 cm. Les courants gazeux entrant, N_2 et CO_2 purs à 99 % passent d'abord dans un régulateur haute pression puis dans un régulateur basse pression pour assurer un débit stable. Les gaz passent sur un tamis moléculaire et les débits sont mesurés avec des débitmètres à film de savon. Ils sont ensuite mélangés puis simultanément saturés en vapeur d'eau et chauffés à la température désirée. Le mélange est alors introduit au pied de la colonne et circule à contre courant avec le liquide descendant

dans la colonne. Le gaz de sortie est refroidi à la température de la pièce et le débit est là encore mesuré avec un débitmètre à film de savon.

Les coefficients de résistance au transfert côté gaz et liquide sont respectivement déterminés par l'étude de l'absorption de CO_2 par des solutions aqueuses de soude, et par l'absorption de CO_2 dans de l'eau distillée.

La solution aqueuse d'amine est d'abord envoyée dans un ballon de stockage placé en hauteur pour faciliter le contrôle du débit d'alimentation de la colonne. Ce dernier est mesuré avec un rotamètre. La solution est chauffée à la température voulue puis introduite dans la colonne sur un distributeur. La solution en sortie de colonne est refroidie et stockée dans un troisième ballon. La quantité en CO_2 est connue en ajoutant un excès d'acide sulfurique et en mesurant le volume de gaz dégagé. L'aire interfaciale ainsi que les coefficients de résistance au transfert côté gaz et côté liquide sont déterminés à partir de l'étude de systèmes adaptés CO_2 - hydroxyde de sodium et CO_2 - eau distillée. A partir des résultats obtenus entre 313 et 343 K, il apparaît que l'on peut utiliser les cinétiques d'absorption pour modéliser la désorption pour les systèmes CO_2 -MDEA et CO_2 -MDEA/piperazine. Cependant, l'analogie a été validée pour des taux de charge en gaz inférieurs à 0,5 mole de CO_2 par mole d'amine et pour des concentrations d'amine inférieures à 2000 mol.m^{-3} . Par ailleurs, Xu et al. (1995) n'ont pas trouvé nécessaire d'utiliser une représentation rigoureuse des paramètres thermodynamiques pour obtenir l'analogie entre absorption et désorption. Ils ont ainsi calculé la solubilité du CO_2 entre 313 et 343 K en extrapolant la corrélation de Haimour et al. (1987) établie entre 288 et 308 K pour des solutions non chargées.

I-1.4. Conclusion

On constate ainsi qu'en définitive peu de résultats expérimentaux concernent la désorption de CO_2 à partir de solutions aqueuses d'amines (Tableau I.1). Après avoir considéré la désorption à partir de solutions de carbonates, les différents travaux ont porté, à partir des années 80, sur la désorption de CO_2 à partir des solutions d'amines. La première étape a consisté à modéliser les colonnes de régénération. Par la suite, le principal centre d'intérêt a été la représentation du mécanisme de désorption et l'identification des paramètres cinétiques du phénomène. Les domaines d'étude sont toutefois restreints : seuls les faibles taux de charge inférieurs à 0,5 mole de gaz par mole d'amine et les basses températures inférieures à 343 K ont été considérés. Sur ces plages d'étude, les différents travaux montrent qu'il semble possible de représenter le phénomène de désorption avec des modèles cinétiques établis dans le cas de l'absorption, en conservant les mêmes corrélations pour le calcul des paramètres tels que la solubilité du gaz, la diffusion des espèces ou les constantes thermodynamiques. En effet, seul Glasscock et al. (1991) tiennent compte de la présence d'espèces électrolytes dans la solution pour obtenir une analogie entre l'absorption et la désorption. Le fait de se restreindre aux faibles taux de charge et aux faibles concentrations d'amine minimise l'influence des espèces ioniques. Dans un premier temps, il semble donc nécessaire de voir s'il est possible d'utiliser les mécanismes de l'absorption dans le cas de la désorption pour les taux de charge supérieurs à 0,5. De plus, il semble nécessaire, pour la représentation d'une colonne de régénération, de mesurer les flux de désorption pour de faibles taux de charge et des températures proches de 393 K, conditions rencontrées en pied de colonne.

| Référence | Appareillage | Système | Domaines expérimentaux | | |
|-------------------------------|--------------------|--|------------------------|--|---|
| | | | T K | α mol _{CO2} /mol _{amine} | C _{amine,Γ} mol.m ⁻³ |
| Thuy et Weiland (1976) | Chaîne de sphères | CO ₂ -H ₂ O | 285 K - 298 K | - | - |
| Weiland et al. (1977) | Réacteur agité | CO ₂ -H ₂ O | - | - | - |
| Savage et al. (1980) | Sphère | CO ₂ -carbonates | Jusqu'à 383 K | - | - |
| Mahajani et Danckwerts (1983) | Réacteur agité | CO ₂ -carbonates + MEA ou DEA | 373 K | - | - |
| Weiland et al. (1982) | colonne garnie | CO ₂ -MEA | 381 K - 421 K | 0,103 - 0,440 | 500 - 5000 |
| Escobillana et al. (1991) | colonne à plateaux | CO ₂ -MEA | 363 K - 378 K | 0,150 - 0,295 | 2371 - 2720 |
| Critchfield (1988) | Réacteur agité | CO ₂ -MDEA | 288 K - 313 K | 0,435 - 0,485 | 2000 |
| | | CO ₂ -DEA | 298 K | 0,2 - 0,4 | 2000 |
| | | CO ₂ -MDEA-DEA | 298 K | 0,05 - 0,5 | 2000 |
| | | CO ₂ -MDEA-MEA | 298 K | < 0,5 | 2000 |
| Bosch et al. (1990) | Réacteur agité | CO ₂ -MDEA | 297 K - 323 K | < 0,5 | 1000 |
| | | CO ₂ -MEA | 298 K - 323 K | < 0,5 | 1000 |
| | | H ₂ S-MDEA | 363 K - 383 K | < 0,5 | 1000 |
| Nii et al. (1995) | Réacteur agité | CO ₂ -carbonates + DEA | < 343 K | - | - |
| Xu et al. (1995) | Colonne garnie | CO ₂ -MDEA | 313 K - 343 K | < 0,5 | 2000 |
| | | CO ₂ -MDEA + piperazine | 313 K - 343 K | < 0,5 | 2000 |

Tableau I.1 : Principaux appareils de laboratoire et pilotes utilisés pour les mesures de désorption.

I-2. Modélisation

Différentes théories ont été développées pour représenter les phénomènes de transfert de matière en présence de réactions chimiques. Elles ont été utilisées pour modéliser les phénomènes de transfert dans les différents appareils décrits précédemment. Cependant, le passage des unités pilotes aux unités de transfert différentielles a amené les auteurs à établir les relations entre les flux de matière locaux et la composition de la phase liquide. Le développement des outils informatiques a permis d'obtenir des représentations de plus en plus rigoureuses, évitant ainsi l'utilisation d'approximations physiques destinées à faciliter la résolution des systèmes d'équations obtenus. Nous allons ici présenter les principales théories de transfert de matière rencontrées dans la littérature, ainsi que les méthodes mises en œuvre pour résoudre les systèmes d'équations différentielles de transfert résultant de l'utilisation de ces différentes théories.

I-2.1. Les différents modèles de transfert de matière

I-2.1.a. Généralités

La théorie de transfert de matière la plus ancienne est la théorie du film de Lewis et Whitman (1924). Le transfert se fait par diffusion moléculaire dans un film stagnant dans la phase liquide à l'interface gaz-liquide. Au-delà de cette limite, la composition est uniforme en raison de la turbulence. Il s'agit d'une théorie en régime permanent, qui nécessite la résolution d'un système d'équations différentielles pour déterminer les profils de concentrations dans le film, de l'interface gaz-liquide jusqu'à la zone de mélange.

La théorie de la pénétration (Higbie, 1935) est une alternative plus réaliste de la théorie du film. Elle suppose que des éléments de fluide se déplacent de la masse liquide vers l'interface gaz-liquide et restent à cet interface pendant un même temps de contact, puis retournent dans la solution. Danckwerts (1951) a modifié ce concept en considérant que les temps de contact ne sont pas les mêmes pour tous les éléments et qu'ils peuvent être prédits par une répartition statistique. Cette théorie est appelée théorie du renouvellement de surface et est caractérisée par la fraction de surface renouvelée par unité de temps. Dans certains cas, la théorie du renouvellement de surface fournit une solution analytique simple. Cependant, dans le cas général, il est plus judicieux d'envisager une solution numérique.

Dans les théories précédemment décrites, le transfert de matière par diffusion se fait dans une couche laminaire, comme pour la diffusion dans un solide. En régime turbulent, la théorie de la diffusion turbulente (King, 1966) semble plus réaliste. Dans ce cas, le coefficient de diffusion est modifié pour prendre en compte les effets du transport turbulent et du transfert diffusionnel. Si cette théorie est généralement considérée en régime transitoire, elle peut aussi être traitée en régime permanent (Glasscock, 1990). Dans ces conditions, cette théorie fournit une bonne approximation de la théorie du renouvellement de surface et nécessite simplement la résolution d'équations différentielles ordinaires.

Ces trois dernières théories sont des théories de régime transitoire, et nécessitent donc la résolution d'équations aux dérivées partielles. Les auteurs considèrent généralement qu'elles donnent des résultats plus précis que la théorie du film dans le cas de turbulences à l'interface gaz-liquide. Il faut cependant noter que les théories de la pénétration, du renouvellement de surface et de la diffusion turbulente entraînent des coûts en temps de calcul supérieurs à ceux de la théorie du film.

Lorsqu'on considère les phénomènes de transfert de masse en présence de réactions chimiques, on introduit généralement le facteur d'accélération défini par le rapport :

$$E = \frac{\text{densité de flux en présence de réactions chimiques}}{\text{densité de flux en l'absence de réactions chimiques}} \quad (\text{I.3})$$

Soit :

$$E = \frac{\varphi_A}{k_L (C_{A,in} - C_{A,zm})} \quad (\text{I.4})$$

Lorsque la vitesse de la réaction est suffisamment faible pour ne pas affecter le terme de transport, le facteur d'accélération E tend vers 1. Il n'est pas nécessaire de prendre en compte les réactions chimiques pour représenter le transfert de matière total dans ce cas appelé régime lent.

Lorsque la vitesse de la réaction augmente par rapport au terme de diffusion, le terme de transport augmente jusqu'à ce que ce dernier soit dominé par la vitesse de la réaction. Ce régime est dit régime rapide. Dans certains cas, il n'y a pas de gradient de concentration de certains réactifs dans la phase liquide, on parle alors de dégénérescence d'ordre. L'avantage de réaliser des expériences dans ce régime rapide est que le taux de transfert de matière est indépendant du coefficient de transfert de matière. Il est contrôlé par la vitesse de la réaction et est donc indépendant de l'hydrodynamique du système.

Le dernier cas est celui où la vitesse de la réaction est beaucoup plus rapide que le flux de diffusion. L'équilibre chimique est atteint à l'interface gaz-liquide et le terme de transport devient indépendant de la vitesse de réaction. Ce dernier est limité par la vitesse de diffusion des réactifs à l'interface. Dans le cas d'une réaction instantanée, les concentrations des réactifs liquides sont déterminées par l'équilibre chimique et peuvent être calculées par application de modèles d'équilibre dans la zone de transfert. On parle de régime instantané.

I-2.1.b Les théories du transfert de matière en régime transitoire

α.) Les équations

L'équation du transfert de matière s'écrit à partir de la relation de Nernst-Planck :

$$\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2} + z_i D_i \frac{F}{RT} \frac{\partial}{\partial x} (C_i(x, t) \phi(x, t)) + R_i(x, t) \quad i = 1 \dots n \quad (I.5)$$

où :

$$\phi = \frac{RT}{F} \frac{\sum_{q=1}^n z_q D_q \frac{\partial C_q(x, t)}{\partial x}}{\sum_{q=1}^n z_q^2 D_q C_q(x, t)} \quad (I.6)$$

Ce terme correspond au couplage des diffusions des différentes espèces ioniques : on prend en compte l'effet d'un gradient de potentiel électrique sur la diffusion par la relation de Nernst-Einstein. R_i est le terme de production correspondant à l'espèce i .

Les conditions initiales et les conditions aux limites nécessaires à la résolution sont alors :

Conditions aux limites :

$$\text{Pour tout } t, \begin{cases} x = 0 & \left\{ \begin{array}{l} \text{Espèces volatiles} \\ \text{Espèces non volatiles} \end{array} \right. \\ x = \infty & \text{Toutes les espèces} \end{cases} \begin{cases} C_i = \frac{P_i}{H_i} \\ \left. \frac{\partial C_i}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \\ C_i = C_{i,zm} \end{cases} \quad (\text{I.7})$$

Ces conditions aux limites considèrent que les concentrations en espèces absorbées à l'interface peuvent être estimées par la loi de Henry. Cette hypothèse qui consiste à négliger la résistance au transfert dans la phase gaz peut être facilement modifiée si nécessaire. Toutes les espèces autres que les espèces transférées sont considérées comme non volatiles.

Conditions initiales :

Pour tout x , à $t = 0$, on pose pour toutes les espèces :

$$C_i = C_{i,zm} \quad (\text{I.8})$$

β.) Le phénomène de renouvellement de surface :

Le flux moyen d'absorption est obtenu par :

$$\bar{\varphi} = \int_0^{\infty} \zeta(t) \varphi(t) dt \quad (\text{I.9})$$

Pour les théories de transfert de masse basée sur les phénomènes de diffusion, c'est la fraction de surface ζ de temps de séjour t qui détermine le comportement du transfert de masse. Supposons que l'on connaisse la distribution des temps de séjour des éléments de surface. Un élément de surface sera soit renouvelé par le mécanisme de turbulence, soit restera à l'interface dans un intervalle de temps compris entre t et Δt . On obtient le bilan suivant :

$$\begin{array}{l} \zeta(t) \\ \text{fraction de surface} \\ \text{à l'instant } t \end{array} = \begin{array}{l} \zeta(t + \Delta t) \\ \text{fraction de surface} \\ \text{à l'instant } t + \Delta t \end{array} + \begin{array}{l} \int_t^{t+\Delta t} S(t') \zeta(t') dt' \\ \text{fraction de surface} \\ \text{renouvelée} \end{array} \quad (\text{I.10})$$

où $S(t)$ est la fonction distribution des temps de séjour.

La fraction de surface renouvelée est implicitement définie par le produit $S(t')\zeta(t')$. En considérant qu'il existe une variable ξ comprise dans l'intervalle de temps $[t, t+\Delta t]$, on peut écrire :

$$\zeta(t + \Delta t) = \zeta(t) + \left. \frac{d\zeta}{dt} \right|_{\xi} \Delta t \quad (\text{I.11})$$

En regroupant les équations I.10 et I.11, on aboutit à l'expression suivante :

$$\left. \frac{d\zeta}{dt} \right|_{\xi} = -\frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} S(t') \zeta(t') dt' \quad (\text{I.12})$$

Lorsque Δt tend vers 0 et ξ tend vers t , on obtient

$$\frac{d\zeta}{dt} = S(t) \zeta(t) \quad (\text{I.13})$$

L'intégration de l'équation I.13 entre 0 et t donne :

$$\zeta = c \exp\left(-\int_0^t S(t') dt'\right) \quad (\text{I.14})$$

c est une constante d'intégration obtenue en considérant la condition nécessaire suivante : la somme des fractions de surface doit être égale à 1. Ainsi :

$$\int_0^{\infty} \zeta(t) dt = 1 \quad (\text{I.15})$$

La résolution de cette équation permet d'obtenir la constante d'intégration c :

$$c = \frac{1}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\int_0^t S(t') dt'\right) dt} \quad (\text{I.16})$$

L'avantage des équations I.14 et I.16 est que l'on peut déterminer la fonction ζ et le flux de transfert à partir d'une fonction de distribution du temps de séjour. Cette dernière peut être déterminée à partir des caractéristiques techniques de l'appareil utilisé, ou à partir d'un modèle mathématique adapté (théorie du renouvellement de surface de Danckwerts, 1970).

γ .) La théorie de la pénétration

Dans le cas de la théorie de la pénétration de Higbie (1935), on a par définition $S = 0$ pour tout $t \in [0, \theta]$ et $S = \infty$ pour tout $t \in [\theta, \infty)$, on obtient alors :

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{1}{\theta} \quad \text{pour } t < \theta \\ \zeta &= 0 \quad \text{pour } t > \theta \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

Le flux moyen de transfert est alors calculé par :

$$\bar{\varphi} = \int_0^{\infty} \zeta(t) \varphi(t) dt = \frac{1}{\theta} \int_0^{\theta} \varphi(t) dt \quad (\text{I.18})$$

où θ est la durée du temps de contact. Il est possible de calculer de façon précise le temps de contact pour certains appareils. Quelques valeurs correspondant à divers types d'appareils sont regroupées dans le tableau I.2 :

| Appareil | Jet laminaire | Film tombant cylindrique | Film tombant conique | Film tombant sphérique | Colonne à disques ou à sphères | Réacteur agité | Tambour rotatif |
|----------------------|---------------------|--------------------------|----------------------|------------------------|--------------------------------|----------------|-----------------------------|
| Temps de contact (s) | $10^{-3} - 10^{-1}$ | $10^{-1} - 2$ | $0,2 - 1$ | $0,1 - 1$ | $10^{-1} - 2$ | $0,06 - 10$ | $2 \cdot 10^{-4} - 10^{-1}$ |

Tableau I.2 : Temps de contact des principaux appareils de laboratoires

Le domaine spatial considéré avec cette théorie est $[0, \infty)$, c'est-à-dire qu'on considère que la profondeur de l'élément fluide est infinie par rapport à la profondeur de la pénétration durant le temps de contact. Ce domaine infini peut être ramené à un domaine fini en utilisant une transformation spatiale dépendant du temps.

L'expression du coefficient de résistance au transfert phase liquide est obtenu à partir d'un bilan de masse dans le cas de l'absorption physique du gaz. On détermine la relation entre le flux d'absorption et la force motrice définie par $(C_{\text{gaz,in}}^* - C_{\text{gaz,zm}})$:

$$k_L^o = 2 \sqrt{\frac{D_1}{\pi \theta}} \quad (\text{I.19})$$

δ.) La théorie du renouvellement de surface

Nous rappelons ici que la théorie du renouvellement de surface est une alternative plus réaliste de la théorie de la pénétration puisqu'elle considère une distribution des temps de séjour des éléments liquides à l'interface gaz-liquide. La fonction $S(t)$ est constante et égale à s . ζ devient :

$$\zeta = s \exp(-s t) \quad (\text{I.20})$$

Le flux moyen de transfert est alors obtenu par :

$$\bar{\varphi} = s \int_0^{\infty} e^{-st} \varphi(t) dt \quad (\text{I.21})$$

Le coefficient de transfert est obtenu dans le cas de la théorie du renouvellement de surface de la même manière que pour la théorie de la pénétration :

$$k_L^o = \sqrt{D_1 s} \quad (\text{Danckwerts, 1970}) \quad (\text{I.22})$$

où s est la vitesse de renouvellement de surface.

D'un point de vue numérique, l'intégration ne se fait pas sur un domaine temporel infini. On définit donc un temps θ' . Il existe une relation entre le temps de contact θ de la théorie de la pénétration et la constante de distribution s de la théorie du renouvellement de surface :

$$\theta = \frac{4}{\pi s} \quad (\text{I.23})$$

Lorsque cette relation est vérifiée, on obtient le même flux moyen en utilisant la théorie de la pénétration de Higbie ou la théorie du renouvellement de surface. Ceci revient physiquement à négliger la fraction de surface dont le temps de contact est supérieur à θ' .

ε.) La théorie de la diffusivité turbulente

C'est une théorie de transfert en régime transitoire dont la particularité réside dans le terme ajouté au coefficient de diffusion. La diffusivité totale peut être exprimée comme la somme de la diffusivité moléculaire et de la diffusivité turbulente (King, 1966). Il a été montré que l'importance de la diffusivité turbulente variait de façon parabolique avec l'épaisseur du film dans un film tombant. Ce terme de diffusivité turbulente peut être évalué par :

$$D_E = ax^m + b \quad (\text{I.24})$$

x étant distance à l'interface. Prasher et Fricke (1974) considère l'amortissement de la turbulence à l'interface et propose de prendre b égal à 0. Glasscock (1990) a modifié alors l'équation générale de transfert pour prendre en compte la diffusion turbulente :

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[(D_i + ax^m) \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \right] + z_i D_i \frac{F}{RT} \frac{\partial}{\partial x} (C_i(x,t) \phi(x,t)) + R_i(x,t), \quad i = 1 \dots n \quad (\text{I.25})$$

Pour résoudre ce cas, il faut au moins connaître trois paramètres : les paramètres de diffusivité turbulente a et m et au moins un paramètre décrivant la distribution du temps de séjour. Prasher et Fricke (1974) ont considéré que l'énergie de dissipation dans un film liquide ainsi que la viscosité ont une influence significative sur la diffusivité turbulente. Ces constatations suggèrent l'expression suivante pour la diffusivité turbulente, en prenant $m = 2$:

$$D_E = ax^2 = \text{Constante} \times f(\sigma, \rho, \nu, \delta, \varepsilon, g) y^2 \quad (\text{I.26})$$

où les variables σ , ρ , et ν sont respectivement la tension superficielle, la densité et viscosité cinématique du liquide, δ l'épaisseur du film, ε l'énergie de dissipation par unité de masse liquide et g l'accélération de la pesanteur.

Le paramètre a est déterminé pour l'équipement expérimental utilisé. Glasscock (1990) a utilisé la suggestion de Prasher et Fricke (1974). Le coefficient de résistance au transfert est alors :

$$k_L = \frac{2}{\pi} \sqrt{a D_1} \quad (\text{I.27})$$

I-2.1.c. Les théories de transfert en régime permanent

α.) La théorie du film

Dans la représentation de ce modèle, on suppose que le processus d'absorption ou de désorption avec réactions chimiques a lieu dans un film stagnant d'épaisseur δ près de l'interface gaz-liquide. La composition du restant du liquide est maintenue constante par l'agitation turbulente du milieu. On considère donc qu'il n'y a pas de convection et que le gaz dissout est transporté par diffusion moléculaire. L'équation de transfert en régime permanent s'écrit généralement :

$$D_i \frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2} + z_i D_i \frac{F}{RT} \frac{\partial}{\partial x} (C_i(x, t) \phi(x, t)) + R_i(x, t) = 0, \quad i = 1 \dots n \quad (I.28)$$

En général, on utilise toujours les mêmes conditions initiales que celles présentées pour les théories en régime transitoire. Les conditions limites deviennent :

$$\begin{array}{l} x = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Espèces volatiles} \\ \text{Espèces non volatiles} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} C_i = \frac{P_i}{H_i} \\ \left. \frac{\partial C_i}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \end{array} \\ x = \delta \quad \text{Toutes les espèces} \quad C_i = C_{i,zm} \end{array} \quad (I.29)$$

Le coefficient de résistance au transfert est obtenu à partir de la relation établie, par bilan de masse dans le cas de l'absorption physique, entre le flux d'absorption et la force motrice :

$$k_L = \frac{D_1}{\delta} \quad (I.30)$$

β.) La théorie du film approchée

Chang et Rochelle (1982) ont modifié la théorie du film pour se rapprocher de la théorie du renouvellement de surface en corrigeant le coefficient de diffusion de chaque espèce par le coefficient de diffusion de l'espèce sur laquelle est basé le transfert de matière. Ainsi :

$$D_{i, \text{corr}} = D_i \sqrt{\frac{D_1}{D_i}} \quad (I.31)$$

I-2.1.d. Comparaisons des différentes théories

Glasscock (1990) a présenté une comparaison des différentes théories de transfert aussi bien en régime transitoire qu'en régime permanent à partir de résultats obtenus par simulation numérique dans les deux cas suivants :

- une réaction réversible du type $A + B \rightleftharpoons C + D$

- un mécanisme d'intérêt industriel composé de deux réactions réversibles et de deux équilibres chimiques considérés instantanés devant les phénomènes de transfert puisqu'ils n'impliquent qu'un transfert de proton :



Glasscock (1990) a négligé le couplage des diffusivités des différentes espèces par un gradient de potentiel en prenant le même coefficient de diffusion pour toutes les espèces sauf pour le gaz absorbé dans le cas d'une simple réaction réversible.

La principale différence entre les théories apparaît alors pour de grands facteurs d'accélération, c'est-à-dire lorsque les gradients de concentrations des espèces dans la phase liquide sont importants. Ce domaine correspond à la limite du régime instantané. Dans ce cas, Glasscock (1990) a observé jusqu'à 30% d'écart entre la théorie du film et la théorie du renouvellement de surface. On observe aussi un écart entre les théories pour des situations correspondant à de faibles facteurs d'accélération (inférieurs à 5). Cet écart est toutefois inférieur à celui observé dans le cas de forts facteurs d'accélération (supérieurs à 50).

La méthode du film approchée de Chang et Rochelle (1982) modifie uniquement les coefficients de diffusion des espèces non volatiles. Les solutions de la théorie du film et de la théorie approchée sont similaires pour les conditions d'une réaction du pseudo premier ordre (Danckwerts, 1970), c'est à dire pour les faibles valeurs pour le facteur d'accélération. La méthode approchée de Chang et Rochelle (1982) donne toutefois une bonne approximation de la théorie du renouvellement de surface, même pour des facteurs d'accélération supérieurs ou égaux à 100, alors que les solutions de la théorie du film présentent un écart important par rapport aux solutions des théories écrites en régime transitoire. Cet écart entre la théorie du film et la théorie approchée de Chang et Rochelle (1982) dépend du rapport des coefficients de diffusion intervenant dans le calcul des coefficients modifiés de la théorie approchée. Secor et Beutler (1967) avaient déjà remarqué une bonne concordance entre la théorie du film et la théorie de la pénétration dans les cas où le rapport des coefficients de diffusion n'était pas très différent de l'unité. La théorie de la diffusivité turbulente, considérée en régime permanent, fournit une bonne approximation des théories du régime transitoire, surtout pour les faibles facteurs d'accélération. Pour des facteurs d'accélération supérieurs à 50, il est préférable de recourir à la théorie du film approchée.

Il apparaît alors que ces deux théories peuvent être utilisées afin d'obtenir une approximation des théories de la pénétration ou du renouvellement de surface. Les différences observées par Glasscock (1990) entre les théories en régime transitoire et celles en régime stationnaire sont en fait négligeables par rapport aux incertitudes actuelles concernant les mécanismes de transfert. Seule la théorie du film dans sa forme la plus simple présente un écart par rapport aux autres théories.

I-2.2. Les méthodes de résolution

I-2.2.a. Les méthodes analytiques

Comme nous venons de le voir, les théories de transfert de matière conduisent généralement à des systèmes d'équations différentielles ordinaires en régime permanent et aux dérivées partielles en régime transitoire. De plus, le fait de considérer le gradient de potentiel électrostatique introduit un terme de couplage non linéaire. Enfin, la présence d'une ou plusieurs réactions chimiques introduit un second terme non linéaire. Il est alors généralement impossible de déterminer une solution analytique pour le problème rencontré.

Il existe toutefois quelques cas particuliers où l'on peut envisager une solution analytique, sous certaines hypothèses. Secor et Beutler (1967) ont résolu analytiquement les équations de la théorie de la pénétration décrivant le phénomène d'absorption avec réaction chimique dans les cas suivants :

- réaction irréversible du premier ordre
- réaction instantanée irréversible du second ordre
- réaction réversible du premier ordre par rapport à chaque espèce
- équilibre instantané

De même, DeCoursey (1982) a modélisé le phénomène d'absorption en présence d'une réaction réversible en utilisant la théorie de la pénétration avec les hypothèses suivantes :

- même diffusivité pour toutes les espèces, ce qui permet de négliger le gradient de potentiel électrostatique.
- en chaque point, on peut écrire la réaction d'équilibre :

$$C_A^* = \frac{C_C C_D}{K C_B} \quad (I.32)$$

où K est la constante d'équilibre apparente d'une réaction du type $A + B \rightleftharpoons C + D$.

- $C_B = C_{B,in}$ en tout point (Van Krevelen et Hoftijzer, 1948a)
- la vitesse de réaction peut s'écrire :

$$r = K (C_A - C_A^*) + f(x) \quad (I.33)$$

où $f(x)$ est une fonction d'une forme adaptée à l'intégration.

Il faut aussi citer les travaux de Hikita et Asai (1964), Hikita et al. (1982) qui ont considéré des réactions réversibles du type $A + B \rightleftharpoons C + D$. Utilisant la théorie de la pénétration, ils ont obtenu un système d'équations différentielles pour décrire la diffusion de chaque espèce dans la phase liquide. Les conditions initiales et les conditions aux limites standards sont utilisées. Etant donné que le système d'équations différentielles non linéaires ne peut pas être résolu analytiquement, Hikita et al. (1982) ont pris comme hypothèse que les concentrations des espèces B, C et D au voisinage de l'interface sont égales à leurs concentrations à l'interface. Cette hypothèse avait déjà été utilisée par Hikita et al. (1964). Dans le cas particulier où les concentrations des espèces A, C et D sont nulles dans la zone de mélange, ce qui correspond au cas des solutions non chargées, l'approximation permet d'obtenir des résultats similaires à ceux fournis par la solution numérique de Secor et Beutler (1967) avec moins de 6 % d'écart. Onda et al. (1970 a,b,c et 1972) ont présenté des approximations pour le modèle du film et le modèle de la pénétration pour des réactions réversibles, parallèles ou consécutives. Les expressions de la vitesse de réaction sont linéarisées avec la méthode de Hikita et Asai (1964). Cette approximation donne des résultats comparables à ceux fournis par la solution numérique de Secor et Beutler (1967), avec moins de 6% d'écart.

Cependant, si on ne peut déterminer aucune solution analytique, il faut avoir recours à des solutions numériques pour estimer de façon correcte l'importance de la réaction chimique, ou même pour déterminer les constantes de vitesse des réactions à partir de données d'absorption, voire de désorption.

1-2.2.b. Les méthodes numériques utilisées pour les théories en régime transitoire

Les premiers travaux dans ce domaine ont été publiés par Perry et Pigford (1953). Ils ont calculé les coefficients de transfert de matière locaux dans le cas d'une réaction du second ordre réversible. Le coefficient de transfert moyen utilisé pour étudier l'effet de la réaction sur l'absorption est alors obtenu en prenant la moyenne intégrée du coefficient de transfert local en fonction du temps. Le domaine spatial est modélisé par les différences finies et la méthode de Euler explicite est utilisée pour intégrer les équations dans le temps. En raison du "stiffness" du système d'équations différentielles (équations différentielles à constantes de temps très différentes), la technique explicite n'est pas efficace dans ce cas et ces deux auteurs ont dû employer un pas d'espace exagérément petit pour assurer la convergence.

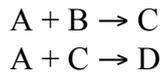
Brian et al. (1961) ont présenté des résultats pour une réaction irréversible du second ordre. La principale différence avec les travaux de Perry et Pigford (1953) réside dans le fait que le facteur d'accélération est calculé pour différents rapports des coefficients de diffusion des réactants. Ainsi, un large domaine a été étudié pour le produit de la constante de vitesse k et du temps de contact θ . Ces résultats sont comparés dans le cas d'une réaction irréversible du second ordre avec une solution approximative utilisant le facteur d'accélération. Une technique implicite de différences finies est utilisée pour la variable temps, les auteurs ayant estimé qu'une méthode explicite aurait augmenté le temps de calcul de 20 à plus de 1000 heures. Pearson (1963) a publié des données similaires à celles de Brian et al. (1961). Cependant, il fournit des développements asymptotiques pour les cas limites tels que les réactions instantanées.

Brian (1964) a étudié le cas des réactions irréversibles, pour différents rapports de coefficients de diffusion, dans le cas général :

$$r = kC_A^n C_B^n \quad (\text{I.34})$$

Les méthodes des différences finies et de Cranck Nicholson (méthode semi-implicite, Nougier, 1987) ont été utilisées pour résoudre simultanément les équations différentielles. Cependant, lorsque l'ordre de la réaction était inférieur à l'unité, la résolution numérique divergeait. Ce qui, d'après l'auteur, était prévisible puisque l'hypothèse d'un ordre de réaction inférieur à un n'est pas réaliste pour de faibles concentrations.

Brian et Beaverstock (1965) ont étudié une réaction ayant lieu en deux étapes :



La variable espace x est transformée pour générer une grille de différences finies dépendant du temps, afin de diminuer le temps de calcul.

$$\eta = \frac{x}{K' \sqrt{\theta + \varepsilon'}} \quad (\text{I.35})$$

où K' et ε' sont des constantes.

Les concentrations sont prédites sur des demi-pas de temps par une méthode implicite de Euler (Nougier, 1987). Ces concentrations sont ensuite utilisées dans les termes de réactions non linéaires pour prédire les concentrations à l'intervalle de temps suivant en utilisant une méthode de Cranck Nicholson (Nougier, 1987).

Secor et Beutler (1967) ont développé une technique implicite de Euler pour résoudre le cas général des cinétiques réversibles. La grille infinie générée par la discrétisation dans le cas de la théorie de la pénétration est transformée en grille finie, indépendante du temps par un changement de variables :

$$x = \frac{c\eta}{1 - \eta} \quad (\text{I.36})$$

Où η est une distance adimensionnelle variant de 0 à 1 quand x varie de 0 à l'infini. Les résultats obtenus par ce modèle ont été utilisés plus tard par Hikita et al. (1982) pour valider son approximation.

Matheron et Sandall (1978) ont étudié l'effet de la réaction chimique à l'aide de la théorie du renouvellement de surface de Danckwerts, par opposition à la théorie de la pénétration de Higbie. Leur modèle considérait une réaction irréversible du second ordre du type



Pour faciliter la résolution, ils ont divisé la distribution surface-temps en deux régions, l'une où la résolution numérique est nécessaire, l'autre où l'approximation asymptotique du facteur d'accélération peut être utilisée. Le facteur d'accélération pour la théorie du renouvellement de surface peut être calculé à partir de :

$$E = \frac{1}{C_{A_0} \sqrt{D_A s}} \int_0^{\infty} s e^{-st} \varphi(t) dt \quad (I.37)$$

$\varphi(t)$ peut être obtenu pour différents points dans le temps à partir d'une solution intermédiaire des équations aux dérivées partielles. Cette solution est intégrée numériquement sur le temps pour obtenir le facteur d'accélération. L'approximation asymptotique utilisée par Matheron et Sandall (1978) donne une expression en deux termes pour le facteur d'accélération :

$$E = \frac{1}{C_{A_0} \sqrt{D_A s}} \int_0^{\tau_0} s e^{-st} \varphi(t) dt + E_{\text{asym}} \quad (I.38)$$

où τ_0 est le temps où la solution asymptotique E_{asym} est applicable.

Les auteurs ont comparé les théories de la pénétration et du renouvellement de surface. Ils trouvent que les deux modèles donnent le même résultat en terme de facteur d'accélération avec moins de 4% d'écart, dans les cas où le temps de contact θ et la vitesse de renouvellement de surface s vérifient :

$$\theta = \frac{4}{\pi s} \quad (I.39)$$

Cornelisse et al. (1980) ont étudié l'absorption simultanée de CO_2 et de H_2S . L'absorption de CO_2 est accélérée par la réaction de l'amine pour former le carbamate et la réaction entre H_2S et l'amine est supposée instantanée. Une méthode de Newton Raphson (Nougier, 1987) permet de linéariser les termes de production et les équations correspondant aux équilibres chimiques.

Afin d'améliorer la précision, Cornelisse et al. (1980) ont utilisé une formule retardée en trois points au lieu de la formule classique retardée en deux points d'Euler et de Cranck Nicholson pour discrétiser les équations aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{3C_{n+1} - 4C_n + C_{n-1}}{\Delta t^2} \right) \quad (I.40)$$

Une méthode retardée sur deux points est nécessaire pour la première étape. Cette technique découple les équations aux dérivées partielles et permet de les résoudre comme un jeu d'équations linéaires. Cette méthode est limitée à quelques schémas stoechiométriques. Toutefois, les résultats qu'elle fournit correspondent aux résultats des solutions analytiques disponibles avec moins de 1 % d'écart. Cornelisse et al. (1980) ont testé les approximations existantes et ont observé moins de 7 % d'écart entre les résultats obtenus par leur méthode et par ces approximations. La méthode développée permet de représenter les phénomènes d'absorption et de désorption. Elle permet aussi de mettre en évidence les phénomènes physiques, comme par exemple, l'absorption du H_2S et la désorption du CO_2 lors de l'absorption simultanée de ces deux composants dans un solvant réactif.

Versteeg (1986) puis Versteeg et al. (1989) ont utilisé le même type de schéma numérique que Cornelisse et al. (1980). Cependant, ils ont appliqué une transformation dépendante du temps pour réduire le temps de calcul :

$$\eta = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (\text{I.41})$$

Cette transformation permet d'une part d'établir une grille spatiale dépendant du temps, comprise entre 0 et 1, d'autre part, la discrétisation tend vers 0 lorsque le temps tend vers 0. Ainsi, le gradient de concentration du gaz absorbé a une valeur finie à l'instant initial. Ces deux propriétés facilitent la résolution numérique. Versteeg (1986) a utilisé cette transformation pour étudier les réactions réversibles dans le cas général. La comparaison de ses résultats avec les approximations de DeCoursey (1982), de Onda et al. (1972) et de Hikita et al. (1982) pour des réactions réversibles du second ordre. Versteeg et al. (1989) montrent que les approximations présentées dans la littérature peuvent être utilisées pour estimer le flux d'absorption dans certains cas particuliers. Mais elles sont d'un usage limité et ne peuvent donc pas être utilisées dans des cas généraux. Ces auteurs conseillent de vérifier la validité d'une approximation par une méthode numérique avant de l'utiliser.

Bosch et al. (1989a, b, c) ont repris le modèle de Versteeg et al. (1989) pour interpréter des données de la littérature dans le cas de l'absorption du CO₂ dans les cas suivants :

- solutions d'amine à fort encombrement stérique
- solutions d'amine avec carbonates
- mélange d'amines

Ozturk et Shah (1986) ont utilisé une collocation orthogonale sur des éléments finis pour résoudre les équations dans le cas de la théorie de la pénétration. Après conversion des équations aux dérivées partielles en équations différentielles ordinaires, les profils de concentrations sont déterminés au cours du temps à l'aide d'un intégrateur. Cette technique est connue sous le nom de la méthode des lignes. L'originalité de cette étude réside dans l'étude de la volatilité du réactant de la phase liquide : augmenter la volatilité peut diminuer de façon significative le facteur d'accélération.

Glasscock et Rochelle (1989) et Glasscock (1990) ont proposé une solution numérique pour les systèmes chimiques faisant intervenir des cinétiques finies et des équilibres instantanés, représentés par des constantes cinétiques suffisamment grandes pour que la réaction puisse être considérée à l'équilibre partout dans le film diffusionnel. Ces auteurs ont appliqué alors leur modèle à l'absorption du CO₂ dans des solutions aqueuses d'amines. La diffusion des espèces ioniques étant prise en compte, le couplage des ions est décrit par la réaction de Nernst-Planck. Ces deux auteurs ont alors comparé les différentes théories en considérant comme critère le facteur d'accélération (paragraphe I-2.1.d). Pour chaque théorie, ils ont obtenu un système d'équations différentielles. Ils ont utilisé alors une méthode de collocation orthogonale sur une discrétisation en éléments finis de l'espace (Villadsen et Stewart, 1967 ; Villadsen et Michelson, 1978 ; Finlaysen, 1980). Dans le cas des théories en régime transitoire, cette transformation conduit à un système algébro-différentiel. Celui-ci est alors résolu par l'intégrateur Fortran DASSL (Petzold, 1983) qui utilise les formules des différences retardées pour intégrer les équations différentielles de la forme :

$$F(\underline{y}, \underline{y}', t) = 0 \quad (\text{I.42})$$

Ce code calcule des dérivées numériques pour des approximations du Jacobien et utilise à son avantage la structure à bandes de la matrice. La méthode des lignes, méthode semi-discrète, est employée à la place d'une discrétisation totale dans laquelle la dérivée par rapport au temps est remplacée par une approximation de différence finie. La méthode des lignes est moins efficace qu'une méthode à discrétisation totale (Kurtz et al., 1978) mais elle est plus facile à mettre en oeuvre.

Les calculs ont été réalisés avec un ordinateur Cray X-MP/24 vectoriel. Les temps de calcul ne sont pas toujours prohibitifs mais peuvent l'être selon les différents paramètres considérés : le critère de convergence, les paramètres cinétiques et le maillage.

L'outil numérique développé par Glasscock et Rochelle (1989), couplé à un modèle thermodynamique, a été utilisé pour modéliser les phénomènes de transfert dans les systèmes gaz acides - amines - H₂O par Glasscock et al. (1991). L'absorption de CO₂ par des solutions aqueuses de MDEA, mais aussi par des mélanges aqueux de MDEA-MEA et MDEA-DEA a été modélisé. Comme nous l'avons signalé au paragraphe *I-1.3.b.*, ces auteurs ont appliqué avec succès cette méthode à la représentation des phénomènes de désorption, représentant ainsi par la même approche les phénomènes d'absorption et de désorption.

Littel et al.(1991) ont présenté un modèle numérique basé sur la théorie de la pénétration, pour l'absorption simultanée de H₂S et CO₂ dans un mélange d'amines tertiaires avec des amines primaires ou secondaires. Plusieurs modèles ont déjà été établis pour l'absorption simultanée de H₂S et CO₂ : Cornelisse et al. (1980); Haimour et Sandall (1983); Haimour et al. (1987); Al Ghawas et Sandall (1988); Bosch et al. (1989d). Le modèle de Cornelisse et al. (1980) se restreint à quelques schémas stoechiométriques. Les modèles de Haimour et Sandall (1983) et de Haimour et al. (1987) décrivent l'absorption de CO₂ et de H₂S dans des solutions aqueuses d'amines secondaires et tertiaires. Mais le fait de considérer des réactions irréversibles avec des expressions de vitesses spécifiques limite le domaine d'application de ces modèles. Al-Ghawas et Sandall (1988) et Bosch et al. (1989d) ont utilisé respectivement les théories du film et de la pénétration pour décrire l'absorption de CO₂ et de H₂S dans une amine tertiaire et dans un mélange d'amines. Ayant considéré des réactions réversibles et des expressions générales pour les vitesses de réaction, leurs modèles sont limités par le type de réactions modélisées.

Littel et al.(1991) ont transformé le système comme Versteeg et al. (1989) afin d'augmenter l'efficacité du calcul et ainsi diminuer le temps de calcul. Ils ont utilisé la même méthode numérique que celle utilisée par Cornelisse et al. (1980). Le terme de production est linéarisé par une méthode de Newton Raphson multidimensionnelle. Afin d'obtenir une discrétisation correcte du terme impliquant le gradient de potentiel électrostatique, ils réécrivent ce dernier sous la forme :

$$z_i D_i \frac{F}{RT} \frac{\partial [\phi(x,t), C_i(x,t)]}{\partial x} = z_i D_i \sum_{q=1}^{NC} \frac{\partial}{\partial x} \left[V_{i,q} \frac{\partial C_q(x,t)}{\partial x} \right] \quad (I.43)$$

$$\text{avec } V_{i,q} = \frac{z_q D_q C_i(x,t)}{\sum_{m=1}^{NC} z_m^2 D_m C_m(x,t)}$$

On peut alors considérer le second terme comme une expression de diffusion avec un coefficient de diffusion non constant. Cette expression est alors discrétisée de la même manière que celle utilisée pour les autres termes de l'équation aux dérivées partielles écrite pour chaque constituant.

Ce modèle a été utilisé pour étudier l'importance du couplage de la diffusion des ions et les réactions chimiques parallèles et consécutives pour l'absorption simultanée de H₂S et CO₂. On constate alors un effet significatif du couplage de la diffusion des ions. Par contre, on ne constate pas plus de 10% d'erreur entre ce modèle rigoureux et les modèles faisant appel à des approximations.

Les auteurs concluent ainsi qu'un modèle rigoureux est handicapé par le manque de données précises pour le calcul. Littel et al. (1992) ont appliqué ce modèle à l'étude de l'absorption du COS par une solution aqueuse d'alcanolamine tertiaire.

Glasscock et Rochelle (1993) ont combiné un modèle de transfert de matière avec un modèle thermodynamique pour l'absorption de gaz acides dans des solutions d'alcanolamines. Le modèle NRTL pour les solutions électrolytes prend en compte de façon rigoureuse ces équilibres. La théorie de la diffusivité turbulente est utilisée pour représenter les caractéristiques hydrodynamiques de la phase liquide. Cette théorie est considérée en régime permanent. En effet, ces deux auteurs ont montré (Glasscock et Rochelle, 1989) que l'on obtenait ainsi des résultats comparables à ceux des théories de la pénétration ou du renouvellement de surface. De plus, le temps de calcul est fortement diminué, ce qui n'est pas négligeable pour des calculs d'identification de paramètres. Dans ce cas, Glasscock et Rochelle (1993) ont négligé le terme du gradient de potentiel en considérant la même diffusivité pour toutes les espèces ioniques. La méthode numérique est la même que celle utilisée par ces deux auteurs au cours de leurs travaux précédents (Glasscock et Rochelle, 1989 et Glasscock et al., 1991).

Avec ce modèle, Glasscock et Rochelle (1993) ont considéré différentes approches pour estimer le flux de CO₂ : l'approximation du pseudo premier ordre qui néglige les gradients de concentration pour l'amine et les produits de la réaction dans le film, ainsi que l'approximation de Wellek et al. (1978). Les résultats numériques montrent que ces méthodes peuvent parfois être entachées d'importantes erreurs. De plus, ces approximations ne prennent pas en compte l'interaction entre CO₂ et H₂S au cours d'une absorption simultanée de ces deux gaz. Glasscock et Rochelle (1993) ont alors développé deux modèles : ACFLUX et MCFLUX (algebraic combined flux et modified combined flux)

ACFLUX prend en compte l'équilibre de toutes les espèces à l'interface, sauf pour le gaz absorbé. Cette approximation utilise le principe de Van Krevelen et Hofjizer (1948a). Pour les amines tertiaires, elle est identique à celles utilisées par Carey et al. (1991) et Yu et

Astarita (1987). MCFLUX utilise le concept de zone de réaction pour déterminer les préférences cinétiques du CO₂ pour donner différentes formes chimiques. Ces deux modèles utilisent l'approximation de Decoursey (1982) pour le facteur d'accélération dans le cas de réactions réversibles.

MCFLUX donne une bonne représentation des systèmes étudiés : absorption de H₂S et CO₂ dans la MDEA, la DEA ou des mélanges DEA/MDEA, MEA/MDEA. Il représente aussi les phénomènes simultanés de la désorption de H₂S et de l'absorption du CO₂. Dans tous les cas, les résultats obtenus présentent moins de 20% d'écart par rapport aux résultats obtenus par Glasscock et Rochelle (1989) avec un modèle rigoureux basé sur la théorie de la diffusivité turbulente.

Rinker et al. (1995) ont étudié la cinétique d'absorption du CO₂ dans des solutions de MDEA avec un absorbeur à sphère mouillée. Ils considèrent différents mécanismes pour déterminer l'influence des différentes réactions intervenant dans le procédé. Le premier des trois mécanismes est le plus général : il prend en compte le mécanisme de Donaldson et Nguyen (1980), les deux acidités du CO₂, la protonation de la MDEA et la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Le second mécanisme ne considère pas la réaction entre CO₂ et OH⁻. Le troisième mécanisme ne considère que la réaction entre le CO₂ et la MDEA et la traite comme une réaction irréversible du pseudo premier ordre. Ces différents cas font intervenir simultanément des réactions réversibles et des équilibres chimiques. Afin de les étudier, Rinker et al. (1995) ont développé un modèle de transfert en présence de réactions chimiques basé sur la théorie de la pénétration de Higbie (1935). En associant les bilans de conservation de la matière, les équations d'équilibre pour les équilibres instantanés et l'équation d'électroneutralité, ils ont obtenu un système couplant des équations algébriques non linéaires et des équations aux dérivées partielles. Ces dernières ont été transformées en équations différentielles ordinaires par rapport à la variable temps en adoptant une discrétisation spatiale, les expressions de différences finies utilisées étant des formules avancées en trois points. Le système algèbro-différentiel est alors résolu grâce à l'intégrateur DDASSL (Petzold, 1983).

La comparaison des trois mécanismes fait apparaître une influence significative de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ion hydroxyde. L'influence de cette réaction augmente avec la température, comprise entre 293 K et 342 K dans cette étude. Une nouvelle loi cinétique pour la réaction entre le CO₂ et la MDEA est alors proposée. Hagewiesche et al. (1995) et Rinker et al. (1996) ont étendu l'approche de Rinker et al. (1995) pour identifier les constantes cinétiques des réactions entre le CO₂ et la MEA et entre le CO₂ et la DEA à partir d'expériences d'absorption de dioxyde de carbone dans des mélanges aqueux de MDEA-MEA et dans des solutions aqueuses de DEA.

Le tableau I.3, extension de celui proposé par Glasscock (1989), récapitule les différents modèles cités dans la littérature et utilisant des théories en régime transitoire.

I-2.2.c. Les méthodes numériques utilisées pour les théories en régime permanent

La théorie en régime permanent la plus utilisée dans la littérature est la théorie du film. La plupart des travaux ont été réalisés par des auteurs ayant aussi considéré les théories de régime transitoire. Les résolutions numériques dans le cas de la théorie du film font appel aux méthodes déjà développées dans le cas des théories en régime transitoire.

Glasscock et Rochelle (1989) et Glasscock (1990) considèrent le régime permanent comme un régime transitoire dans lequel ils négligent le terme de dérivée temporelle. Ils utilisent alors une collocation orthogonale sur une discrétisation de l'espace en éléments finis. Ils obtiennent un système algébrique non linéaire, dont la difficulté de résolution réside dans le couplage du gradient de potentiel électrostatique. MINPACK (More et al., 1980) a été utilisé. Mais ce programme FORTRAN diverge pour des vitesses de réaction importantes malgré une bonne initialisation. Pour surmonter cette difficulté, Glasscock (1990) utilise une méthode de continuation paramétrique, déjà employée par Vickery et al. (1988).

Rascol (1997) a simulé l'absorption des gaz acides dans les mélanges d'amines. Le modèle développé a été appliqué à l'absorption simultanée du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène par un mélange MDEA-DEA. Le système est composé des équations de bilans de masse, de l'équation d'électroneutralité et des équations d'équilibre chimique. Les équations différentielles sont discrétisées par un schéma aux différences finies. Le système d'équations algébriques non linéaires ainsi obtenu est résolu par une méthode de Newton-Raphson (Nougier, 1987). La méthode utilisée permet d'obtenir les profils de concentration des espèces dans la phase gaz sans difficulté de convergence, à condition d'utiliser une initialisation appropriée. Rascol (1997) n'a pas observé de différence significative entre la théorie du film et la théorie du film approchée de Chang et Rochelle (1982) en ce qui concerne l'absorption du sulfure d'hydrogène. Il n'en est pas de même si on considère l'absorption du dioxyde de carbone. Dans ce cas, le choix de la théorie de transfert a une influence beaucoup plus marquée. L'étude des paramètres du modèle a conduit Rascol (1997) à conclure que les paramètres les plus sensibles correspondent aux constantes d'équilibre des réactions chimiques, et que les cinétiques jouent un rôle moins important que celui qui leur est généralement attribué. Par contre, la réaction d'hydrolyse de l'eau ne semble pas pouvoir être négligée. Cette dernière remarque est en accord avec les conclusions de Rinker et al. (1996).

Le tableau I.4, extension de celui fourni par Glasscock (1989), récapitule les différents modèles utilisant la théorie du film.

Tableau I.3 : Tableau récapitulatif des méthodes numériques pour l'absorption en présence de réactions chimiques pour les théories en régime transitoire

| Auteur | Type de réaction | Méthodes numériques | |
|------------------------------|---|---|---|
| | | Espace | Temps |
| Perry et al. (1953) | 2 nd ordre, réversible, irréversible | Différences finies | Euler explicite |
| Brian et al. (1961) | 2 nd ordre, irréversible, coefficients de diffusion différents | Différences finies | Cranck-Nicolson |
| Pearson (1963) | 2 nd ordre, irréversible, coefficients de diffusion différents | Différences finies | Cranck-Nicolson |
| Brian (1964) | général, irréversible $r=kC_A^n C_B^m$, coefficients de diffusion différents | Différences finies | Cranck-Nicolson |
| Brian et al. (1965) | 2 étapes du 2 nd ordre $A + B \Rightarrow C, A + C \Rightarrow D$ A espèce absorbé | Différences finies transformation dépendant du temps | Cranck-Nicolson |
| Secor et Beutler (1967) | général, réversible $A + B \Leftrightarrow C + D$, coefficients de diffusion différents | Différences finies | Euler implicite |
| Matheron et al. (1978) | 2 nd ordre, irréversible, théorie du renouvellement de surface | Différences finies | Cranck-Nicolson |
| Huang et al. (1980) | $A + B \Rightarrow C, A + C \Rightarrow D$ | Collocation | Méthode des lignes |
| Cornelisse et al (1980) | Absorption simultanée | Différences finies | Formule implicite sur trois points arrières |
| Carta et Pigford (1983) | NO dans l'acide nitrique | Différences finies | Différences finies implicites |
| Ozturk et Shah (1986) | 2 nd ordre, irréversible, réactif volatil dans la phase liquide | Collocation sur des éléments finis, transformation dépendant du temps | Méthode des lignes |
| Versteeg (1986) | Général, réversible | Différences finies | Formule implicite sur trois points arrières |
| Versteeg et al. (1989) | 2 nd ordre, réversibles, équilibres instantanés | Collocation orthogonale sur des éléments finis | DDASSL |
| Glasscock et Rochelle (1989) | Absorption simultanée de CO ₂ et H ₂ S | Différences finies | Petzold (1983) |
| Littel et al. (1991) | Absorption simultanée de CO ₂ et H ₂ S | Différences finies | Formule implicite sur trois points arrières |
| Glasscock et Rochelle (1993) | Absorption simultanée de CO ₂ et H ₂ S simulation avec approximations | Collocation orthogonale sur des éléments finis | DDASSL Petzold (1983) |
| Rinker et al. (1995) | CO ₂ dans MDEA | Méthode des lignes Différences finies | DDASSL Petzold (1983) |
| Hagewiesche et al. (1995) | CO ₂ dans un mélange d'amines | Méthode des lignes Différences finies | DDASSL Petzold (1983) |

Tableau I.4 : Tableau récapitulatif des méthodes numériques pour l'absorption en présence de réactions chimiques utilisant la théorie du film

| Auteur | Type de réaction | Méthodes numériques |
|------------------------------|--|---------------------------------------|
| Brian et Beaverstock (1965) | 2 étapes du 2 nd ordre $A + B \Rightarrow C, A + C \Rightarrow D$ A espèce absorbée | Différences finies |
| Onda et al. (1970a et b) | $A + B \Leftrightarrow C + D$ | Différences finies |
| Huang et al. (1980) | $A + B \Rightarrow C, A + C \Rightarrow D$ | Collocation |
| Carta et Pigford (1983) | NO dans l'acide nitrique | Différences finies |
| Ozturk et Shah (1986) | 2 nd ordre, irréversible, réactif volatile dans la phase liquide | Collocation sur des éléments finis |
| Versteeg (1986) | Général, réversible | Différences finies |
| Versteeg et al. (1989) | | |
| Glasscock et Rochelle (1989) | 2 nd ordre, réversibles, équilibres instantanés | Méthode de continuation de paramètres |
| Rascol (1996) | 2 nd ordre, réversibles, équilibres instantanés | Différences finies |

I-2.3. Conclusion

Dans un premier temps, nous avons rappelé le formalisme concernant les différentes théories de transfert généralement utilisées dans la littérature, à savoir, les théories de la pénétration, du renouvellement de surface, de la diffusivité turbulente, du film et du film modifié. La comparaison de ces différentes théories fait apparaître que la théorie du film modifié donne des résultats comparables aux théories de régime transitoire, généralement considérées comme étant les plus précises. Nous utiliserons donc la théorie du film modifiée pour la modélisation des phénomènes de transfert. En effet, compte tenu de l'application du modèle à la représentation des phénomènes de transfert dans un système fermé à aire interfaciale fixe, le choix de ce modèle nous semble plus judicieux, en raison de la simplicité de sa mise en œuvre.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux différentes approches numériques utilisées dans la littérature pour résoudre les systèmes d'équations obtenus par les modèles de transfert en présence de réactions chimiques. Ces systèmes couplent le plus souvent des équations algébriques linéaires et non linéaires avec des équations différentielles. La plupart des travaux que nous avons cités font appel à des intégrateurs de systèmes algébro-différentiel (Glasscock et Rochelle, 1989; Rinker et al., 1995...). On constate que les auteurs qui ont adopté des méthodes numériques différentes (Littel et al., 1991; Rascol, 1997) aboutissent à des conclusions similaires en ce qui concerne l'influence des paramètres, sans toutefois rencontrer les problèmes matériels liés à l'utilisation des intégrateurs algébro-différentiels. Le choix d'une méthode numérique appropriée aux systèmes d'équations à résoudre nous apparaît comme l'élément clé de la modélisation des phénomènes de transfert en présence de réactions chimiques.

I-3. Représentation thermodynamique des systèmes gaz acides-amines-eau

La plupart des modèles de transfert de masse prenant en compte les réactions chimiques que nous venons de décrire considèrent comme conditions aux limites l'équilibre chimique dans la zone de mélange de la phase liquide et l'équilibre physique à l'interface gaz-liquide. La capacité de déterminer les concentrations des espèces dans la phase liquide est donc une phase importante dans la modélisation des phénomènes de transfert.

I-3.1. Les modèles empiriques

En raison des difficultés rencontrées pour représenter les coefficients d'activité des espèces dans des solutions d'électrolytes, les premières modélisations de ces systèmes ont fait appel à des approches empiriques. Ainsi, van Krevelen et al. (1949) ont utilisé des constantes d'équilibre apparentes écrites en terme de concentration pour représenter la solubilité de H_2S , CO_2 et NH_3 dans les solutions aqueuses. Ces constantes apparentes approchent les constantes vraies à dilution infinie où les coefficients d'activité tendent vers 1. Pour cette étude, les auteurs ont corrélés les constantes d'équilibre et les constantes de Henry en fonction de la température et de la force ionique. Danckwerts et McNeil (1967) ont repris cette méthode pour la représentation de la composition des phases gaz et liquide des systèmes CO_2 -amine- H_2O .

Atwood et al. (1957) adoptent une méthode sensiblement équivalente à celle de van Krevelen et al. (1949) pour la représentation des systèmes H_2S -amine- H_2O . Cependant, au lieu de prendre en compte la non idéalité du système à travers des constantes d'équilibre apparentes, ils utilisent des constantes d'équilibre exprimées en terme d'activité, les coefficients d'activité exprimés en fonction de la force ionique étant identiques pour toutes les espèces ioniques et égaux à 1 pour les espèces moléculaires. Klyamer et Koleshnikova (1972) et Klyamer et al. (1973) ont adopté l'approche de Atwood et al. (1957) pour modéliser les équilibres des systèmes CO_2 -amine- H_2O et H_2S - CO_2 -amine- H_2O .

Kent et Eisenberg (1976) ont utilisé une approche similaire à celle de van Krevelen et al. (1949) pour représenter la solubilité de H_2S et CO_2 dans les solutions aqueuses de MEA et de DEA. Ils considèrent des constantes d'équilibre vraies exprimées en terme d'activité qu'ils utilisent comme des constantes d'équilibre apparentes pour toutes les réactions exceptées les réactions de formation du carbamate et de protonation de l'amine. Pour ces réactions, ils corrèlent, à partir de données de la littérature, les constantes d'équilibre apparentes en fonction de la température, sans prendre en compte l'influence de la force ionique. Les coefficients d'activité des espèces de la phase liquide et les coefficients de fugacité des espèces de la phase gaz sont tous pris égaux à 1. Posey et Rochelle (1997) considèrent que ce modèle permet d'obtenir une approximation raisonnable pour des taux de charge supérieurs à 0.1 mole de gaz par mole d'amine. Il semble toutefois irréaliste d'employer ce modèle pour des taux de charge inférieurs. Lee et al. (1976 a et b) ont signalé que les pressions partielles déterminées par le modèle de Kent et Eisenberg (1976) peuvent être entachées de 100 % d'erreur. Li et Shen (1993) et Li et Chang (1994) ont toutefois adopté une approche similaire pour la représentation de la solubilité d'un gaz dans un mélange d'amines. Ces auteurs corrèlent eux aussi les constantes d'équilibre des réactions faisant intervenir les amines. Par contre, ils ne se limitent pas à une dépendance en température et corrèlent ces constantes en fonction de la température, de la concentration en amine et du taux de charge.

I-3.2. Les modèles d'énergie libre d'excès de Gibbs

Les modèles faisant appel à des constantes d'équilibre apparentes ont pour inconvénient de ne pas pouvoir être utilisés en dehors des domaines de compositions, températures et taux de charge délimités par les données expérimentales utilisées pour régresser les paramètres de ces modèles. Par ailleurs, ils ne fournissent qu'une approximation plus ou moins précise de la véritable composition de la phase liquide.

Deshmukh et Mather (1981) ont utilisé une approche basée sur la théorie de Debye et Hückel (1923), et sur les travaux de Edwards et al. (1975) pour représenter le système CO₂-H₂S-MEA-H₂O. Les constantes d'équilibre sont exprimées en terme d'activité et les coefficients d'activité des espèces de la phase liquide sont calculés à partir de l'équation de Guggenheim (1935). Le coefficient d'activité de l'eau est pris égal à 1. Edwards et al. (1975) avaient identifié les paramètres d'interaction molécule-molécule à partir des données expérimentales et estimé les paramètres d'interaction ion-ion et ion molécule suivant la procédure de Bromley (1972) qui attribuent les paramètres d'interaction aux ions plutôt qu'aux paires d'ions. Dans le modèle de Deshmukh et Mather (1981), les différents paramètres d'interaction sont déterminés à partir des données d'équilibre des systèmes ternaires. Cependant, les auteurs négligent les interactions des espèces à basses concentrations, telles que CO₂, H₂S, OH⁻, H⁺, S²⁻, et CO₃²⁻. Les constantes d'équilibre des réactions de formation du carbamate et de protonation de la MEA ont été corrélées en fonction de la température à partir de données expérimentales. La phase vapeur du système est modélisée avec l'équation d'état de Peng Robinson (1976). Bien que l'équation de Guggenheim (1935) soit connue pour représenter correctement les coefficients d'activité dans le cas des solutions diluées, Deshmukh et Mather (1981) ont obtenu une bonne représentation des données d'équilibre liquide-vapeur pour les systèmes gaz acides-MEA-H₂O, pour des températures comprises entre 298 et 393 K et des forces ioniques avoisinant 5 mol.kg⁻¹. Il semble donc que l'ajustement des constantes d'équilibre des réactions de protonation de l'amine et de formation du carbamate permettent de compenser les insuffisances de l'équation de Guggenheim (1935).

Dingman et al. (1983) ont représenté le système H₂S-CO₂-DGA-H₂O avec un modèle semblable à celui d'Edwards et al. (1975). Les coefficients d'activité sont formulés à partir d'une combinaison de la théorie NRTL de Renon et Prausnitz (1968), de la corrélation de Bromley (1972), de la méthode de Meisner et al. (1972) et de la théorie de Born. Austgen (1989) signale que les coefficients d'activité obtenus par cette approche sont incohérents avec l'équation de Gibbs-Duhem.

Chakravarty (1985) a repris la méthode de Deshmukh et Mather (1981) pour la représentation des systèmes gaz acides-amine-H₂O, où l'amine peut être la MEA, la DEA la MDA ou la DIPA. Il a ensuite étendu son étude aux systèmes faisant intervenir des mélanges d'amines : MDEA-MEA et MDEA-DEA. Cependant, il ne disposait pas à ce moment de données d'équilibre pour valider l'extension de son modèle aux mélanges d'amines. Weiland et al. (1993) ont aussi appliqué la méthode de Deshmukh et Mather (1981) aux systèmes gaz acides-amine-H₂O, avec pour amine, la MEA, la DEA, la DGA ou la MDEA.

Li et Mather (1994) ont utilisé l'équation de Clegg et Pitzer (1992), une modification du modèle de Pitzer (1973) exprimé en fractions molaires, pour représenter la solubilité du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène dans des solutions aqueuses de MDEA et de MEA. Les auteurs négligent la non idéalité de la phase gaz et supposent que tout le CO₂

dissout est transformé en ion HCO_3^- . Kuranov et al. (1997) considèrent que ces hypothèses limitent l'application du modèle aux faibles taux de charge. Les paramètres déterminés par Li et Mather (1994) sont ensuite utilisés pour représenter de manière prédictive des données de solubilité du dioxyde de carbone dans des mélanges aqueux de MDEA-MEA. Les auteurs constatent 30 à 40 % d'écart entre les données de la littérature et les résultats prédits par leur modèle. Ils estiment toutefois possible d'améliorer la représentation de ces systèmes en régressant les paramètres ignorés, à savoir ceux entre le carbamate et l'amine tertiaire protonée. Li et Mather (1996 et 1997) ont utilisé leur modèle pour représenter la solubilité du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène dans des solutions aqueuses de MDEA et de TEA. Les paramètres déterminés avec ces systèmes sont utilisés pour prédire les données d'équilibre des systèmes $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{TEA}-\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{MDEA}-\text{H}_2\text{O}$.

Austgen (1989) a utilisé la théorie NRTL pour représenter la solubilité du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène dans des solutions aqueuses d'amine. Différentes amines ont été considérées : la MEA, la DEA, la DGA et la MDEA. Les coefficients de fugacité des espèces de la phase vapeur sont calculés avec l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972). La méthode a été appliquée à la représentation des systèmes $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}$ -amine- H_2O . La modélisation de ces systèmes quaternaires est satisfaisante, en tenant compte du fait qu'aucun paramètre n'a été identifié à partir des données d'équilibre de ces systèmes. Les auteurs ont ensuite étendu leur modèle à la représentation de la solubilité du CO_2 dans des mélanges MDEA-MEA et MDEA-DEA, en identifiant des paramètres complémentaires correspondant aux systèmes de mélanges de solvants. Il semble nécessaire de préciser que Austgen (1989) n'a pas considéré de paramètres pour le binaire H_2O -MDEA. Cette première hypothèse implique que ce système binaire a un comportement idéal. De plus, les paramètres MDEA-sels ne sont pas régressés et sont remplacés par des valeurs par défaut, or ces interactions sont nécessaires pour prendre en compte la dépendance vis à vis de la force ionique pour les solutions non idéales de MDEA. Posey et Rochelle (1997) reprennent le modèle de Austgen (1989) en déterminant les paramètres négligés par les différentes hypothèses considérées.

La plupart des modèles de représentation des systèmes gaz acides-amines- H_2O font appel pour la plupart à des théories pour solutions électrolytes ayant pour base commune la théorie de Debye et Hückel (1923). La phase liquide est alors représentée par un modèle d'énergie libre d'excès de Gibbs, et la phase gaz par une équation d'état. Cette approche fait intervenir la constante de Henry du gaz absorbé. Durant ces dernières années, plusieurs auteurs ont proposé de nouvelles approches. Lee (1992 et 1994) a développé un modèle de contribution de groupe pour la prédiction des équilibres dans les systèmes de traitement de gaz. Son modèle est une adaptation des modèles à contribution de groupe existants, dans lesquels il prend en compte les molécules de gaz telles que le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène qui ne peuvent pas être décomposées en groupement fonctionnel. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite des données précises pour les séries de composés chimiquement similaires pour générer les paramètres des différents groupes.

Une autre approche consiste à utiliser une équation d'état adaptées aux électrolytes pour représenter les systèmes considérés. Planche et Fürst (1997) ont repris l'équation d'état de la phase liquide développée par Planche et Renon (1981). Les coefficients de fugacité de la phase gaz sont modélisés avec l'expression de Houghton et al. (1957). Ce modèle permet de représenter les solubilités de CO_2 et de H_2S dans des solutions aqueuses de MEA, DEA et MDEA. Le choix d'une équation d'état pour la phase liquide et d'une autre équation pour la phase vapeur conduit à une approche de type modèles d'énergie d'excès de Gibbs.

Kuranov et al. (1997) ont adapté l'approche de Smirnova et Victorov (1987) pour représenter les systèmes H_2S -MDEA- H_2O et CO_2 -MDEA- H_2O . Le modèle est adapté pour prendre en compte les équilibres chimiques et les interactions électrostatiques présentes dans la phase liquide. Une équation d'état est déduite de la structure décrite par le modèle et est appliquée aux phases liquide et gaz. Cette approche est appliquée aux résultats expérimentaux de Kuranov et al. (1996), déjà modélisés en utilisant le modèle de Pitzer (1973) pour la phase liquide et une équation d'état du viriel pour la phase vapeur. Les résultats obtenus présentent moins de cohérence avec l'expérience que les résultats obtenus par le modèle d'énergie libre d'excès. La représentation des données de la littérature peut être améliorée en régressant les paramètres d'interaction entre l'eau et les autres espèces moléculaires à partir des données d'équilibre.

I-3.3. Conclusion

On constate donc une grande diversité dans les différentes approches envisagées pour les systèmes gaz acides- H_2O -amines. Les approches de type G^E pour la phase liquide et équation d'état pour la phase gaz donnent à ce jour les meilleures représentations des données d'équilibre disponibles dans la littérature. Ces méthodes restent toutefois plus difficiles à mettre en œuvre que les approches empiriques faisant appel à des constantes d'équilibre apparentes. Il est important de noter que les deux approches tendent vers une même solution dans le cas des très faibles taux de charge. Il est aussi important de préciser qu'il n'existe pas de données disponibles caractérisant la composition de la phase liquide. Les travaux de Barth (1984) constituent une première approche dans ce domaine, mais n'offrent pas une représentation de la phase liquide. Les modèles thermodynamiques que nous venons de citer permettent donc de prédire la pression de vapeur en gaz acides au dessus d'une solution aqueuse d'amine pour un taux de charge en gaz donné, mais ils n'offrent qu'une approximation des concentrations des différentes espèces de la phase liquide. Le choix de la représentation thermodynamique dépendra donc de l'application considérée.

II- MONTAGE ET PROTOCOLE EXPERIMENTAUX

Comme nous l'avons remarqué dans le chapitre précédent, la plupart des travaux dédiés au phénomène de désorption de CO₂ à partir d'une solution aqueuse d'amine utilisent des systèmes ouverts. Les quantités de dioxyde de carbone transférées sont déterminées par bilan de masse à partir de l'analyse des courants entrant et sortant du montage expérimental. En raison de la conception des appareillages utilisés, ces études sont limitées à des températures inférieures à 343 K et à des taux de charge inférieurs à 0,50 mol_{CO2}/mol_{amine}. L'objectif de ce travail est de concevoir un appareil impliquant une procédure expérimentale moins complexe que celles décrites dans la littérature en raison des analyses de phase pour en déterminer la teneur en CO₂, et permettant de mesurer des flux de désorption de gaz acides par des solutions d'amines à des températures supérieures à 343 K.

II-1. Montage expérimental

L'appareil (Figure II.1) est composé d'une cellule de Lewis à double enveloppe pourvue d'une turbine de Rushton, de $4,25 \cdot 10^{-2}$ m de diamètre dans sa partie inférieure, d'une hélice de $4,00 \cdot 10^{-2}$ m de diamètre dans sa partie supérieure et de quatre contre-pales en PTFE afin d'éviter la déformation de l'aire de l'interface gaz-liquide par un vortex. Le corps de la cellule est réalisée en verre Pyrex. Si le choix de ce matériau nous impose des contraintes mécaniques, à savoir une pression maximale de 200 kPa, il nous permet aussi d'observer d'éventuels phénomènes physiques, tels que la nucléation ou une éventuelle déformation de l'interface gaz-liquide sous l'effet de l'agitation. Un anneau et une plaque PTFE sont placés au milieu de la cellule pour assurer la stabilité des mobiles d'agitation pendant l'expérience et pour définir l'aire de cette interface gaz-liquide, égale à $(13,64 \pm 0,05) \times 10^{-4}$ m². On suppose que l'aire géométrique de l'interface est égale à l'aire de transfert (Alper et al., 1980). Ces mobiles d'agitation sont entraînés magnétiquement par un moteur à vitesse variable. Cette technique permet d'éviter les problèmes d'étanchéité, de friction et de génération de chaleur qui apparaissent lorsqu'on utilise des axes d'agitation traversant les flasques encadrant la cellule. La vitesse de rotation de la turbine de Rushton est mesurée avec un tachymètre et reste constante à 1 tr.min⁻¹ près au cours de l'expérience. Le volume effectif de la cellule est déterminé en prenant en compte les mobiles d'agitation et leur support. Il est égal à $(364,8 \pm 0,5) \times 10^{-6}$ m³. La température dans le réacteur est mesurée à ± 0.05 K avec une sonde platine 100 Ω, étalonnée entre 273 et 398 K avec une sonde étalon du Laboratoire National d'Essais. La température est contrôlée grâce à une huile silicone circulant dans la double enveloppe de la cellule. Le flasque supérieur est maintenu à une température légèrement supérieure à la température dans le réacteur pour éviter des phénomènes de condensation à sa surface. L'ensemble du montage est placé dans une enceinte thermostatée. Un piquage traversant le flasque supérieur permet de dégazer le réacteur, ou de le connecter à un petit volume variable initialement tiré sous vide. Le flasque inférieur est équipé d'une aiguille hypodermique pour l'introduction du liquide et du gaz.

Les cinétiques de désorption sont mesurées, juste après avoir créé une dépression dans le réacteur, en enregistrant la remontée de la pression totale jusqu'à la pression d'équilibre. On utilise pour cela un capteur de pression Druck, dont la plage de mesure est comprise entre 0 et 200 kPa, pression maximale envisageable. Ce capteur est thermostaté à 408 K. Le choix d'une température supérieure à la température dans la cellule de réaction permet d'éviter des phénomènes de condensation dans la chambre de mesure, qui fausseraient les mesures. Il est

étalonné à 10 Pa près avec un baromètre à mercure. Un micro-ordinateur est utilisé pour enregistrer les signaux délivrés par le capteur de pression et la sonde de température.

II-2. Procédure expérimentale

L'eau et l'amine sont dégazées de façon indépendante et les solutions aqueuses sont préparées sous vide. Les quantités d'eau et d'amines sont connues par différence de pesées à 10^{-2} g près. La fiole contenant la solution est connectée par l'intermédiaire de l'aiguille hypodermique au réacteur initialement tiré sous vide. La solution aqueuse est transférée par gravité, sous vide. Des pesées précises de la fiole avant et après le transfert permettent de déterminer la masse de solution introduite dans le réacteur, ainsi que son volume grâce à la corrélation de densité des solutions aqueuses d'amines de Glasscock (1990) (Annexe A).

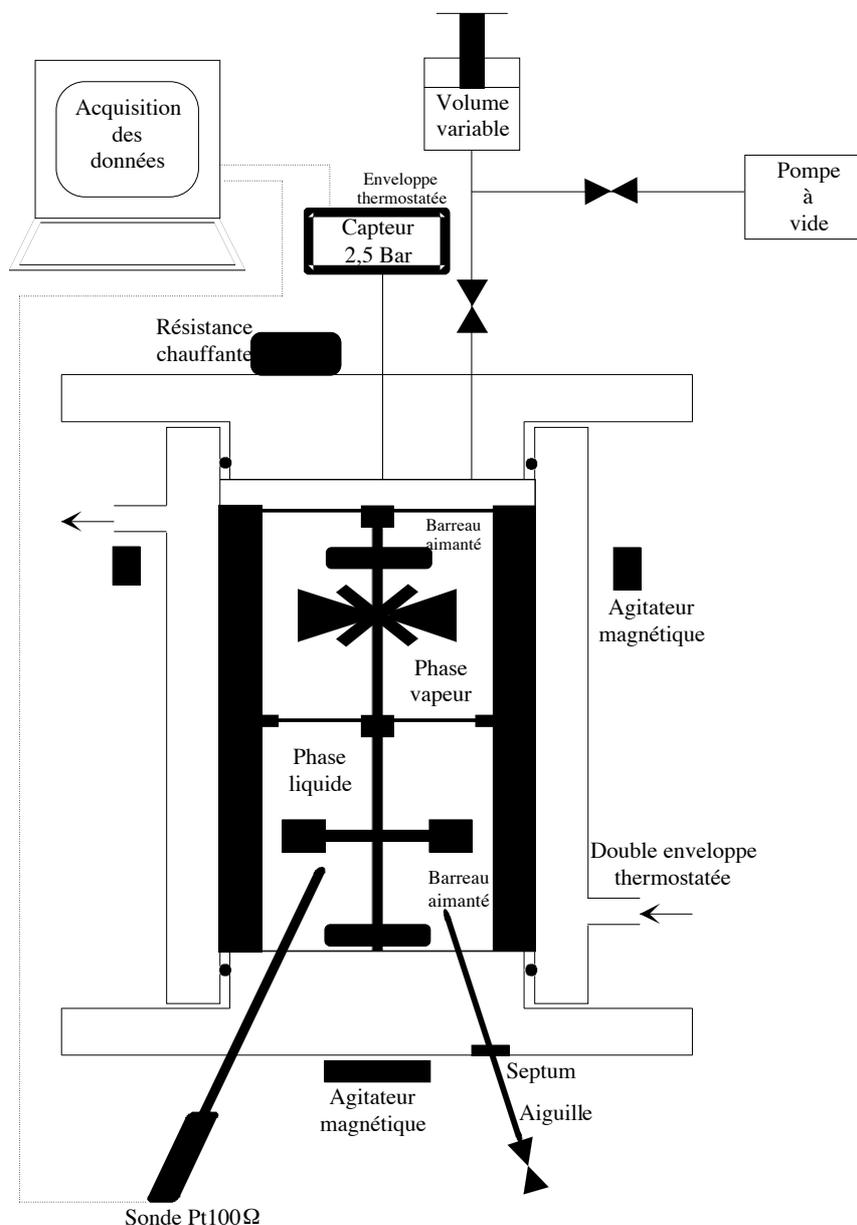


Figure II.1 : Montage expérimental

A température donnée, et sous une pression de vapeur de la solution aqueuse non chargée P_1 , on introduit du CO_2 dans la phase liquide de la cellule en connectant une réserve de gaz à l'aiguille hypodermique. L'opération se fait avec une forte agitation pour améliorer l'absorption du gaz et atteindre plus rapidement l'équilibre liquide-vapeur. La quantité de CO_2 absorbée, $n_{\text{CO}_2, \text{abs}}$, est connue à partir de la masse de gaz introduite, obtenue par pesée de la réserve de gaz avant et après la charge, et à partir de la pression partielle en CO_2 à l'équilibre :

$$n_{\text{CO}_2, \text{abs}} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} - \frac{P_{\text{CO}_2} V_G}{RT} \quad (\text{II.1})$$

La pression partielle en CO_2 est obtenue par différence entre la pression totale à l'équilibre $P_{T, \text{eq}}$ et la pression P_1 :

$$P_{\text{CO}_2} = P_{T, \text{eq}} - P_1 \quad (\text{II.2})$$

Les vitesses de rotation des deux mobiles d'agitation sont réglées. Le volume variable est tiré sous vide, avant d'être connecté un bref instant à la partie supérieure de la cellule. La dépression résultant de cette opération conduit une faible quantité d'eau à s'évaporer et du CO_2 à se désorber, pour revenir à la pression d'équilibre (Figure II.2). De faibles dépressions sont réalisées pour éviter le phénomène de nucléation et pour maintenir la composition de la phase liquide quasiment constante au cours de l'expérience. L'évaporation d'une faible quantité d'eau se déroule très rapidement en début d'expérience et les flux de désorption de CO_2 sont mesurés une fois que cette première étape est terminée.

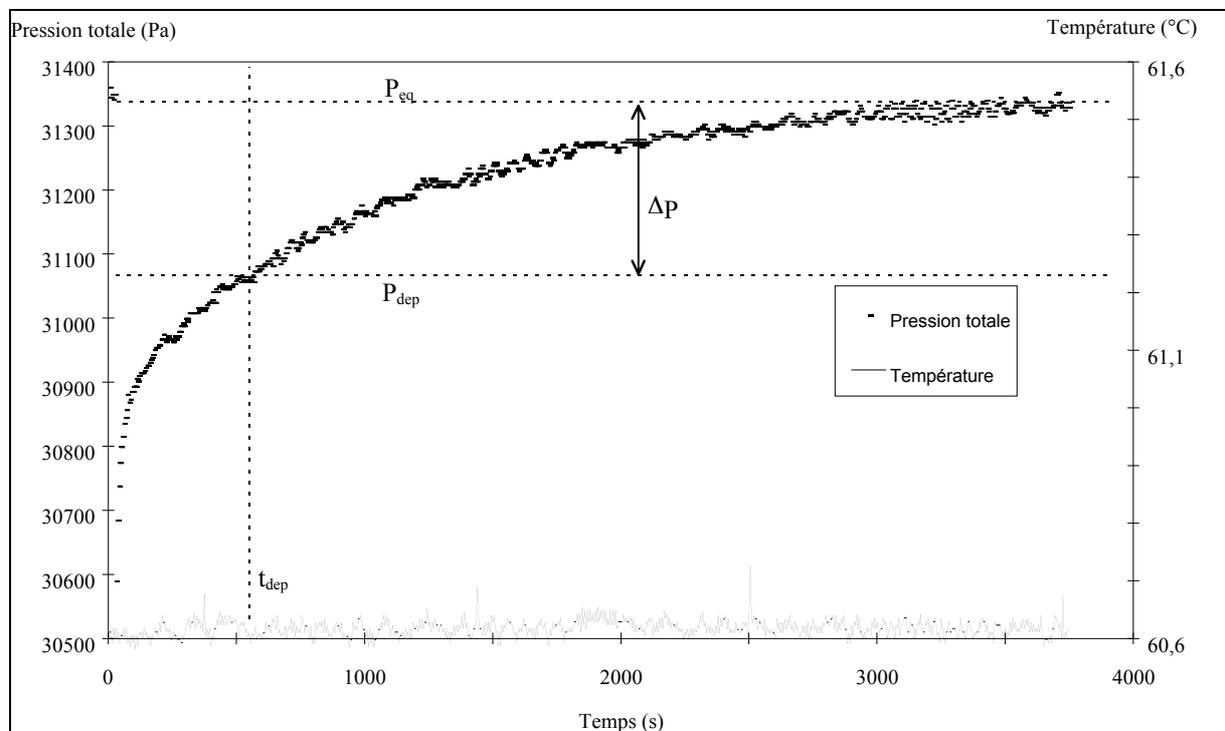


Figure II.2 : Traitement d'une courbe d'acquisition de désorption

Outre la possibilité de réaliser des mesures d'absorption ou de désorption avec le même appareillage, le dispositif expérimental que nous venons de décrire dispose de nombreux avantages par rapport aux appareils de la littérature. Tout d'abord la méthode

employée ne fait intervenir qu'un capteur de pression, permettant de suivre l'évolution de la phase vapeur au cours de l'expérience, et ne nécessite aucun appareil d'analyse. Le taux de charge en gaz de la solution est obtenu par bilan matière et ne fait pas intervenir de dosages chimiques aux protocoles opératoires particuliers.

L'appareillage et la méthode employée ne nécessitent que de faibles quantités de gaz et d'amine, comparées à celles exigées par l'emploi d'appareils continus ou semi-continus. Par ailleurs, aucun prélèvement d'échantillon n'est nécessaire pour les mesures de flux d'absorption ou de désorption. Il n'y a donc pas à prendre en compte une modification de la composition du système tout au long de l'expérience, ce qui conduit à des résultats plus précis.

Le montage utilisé permet aussi la mesure rapide de flux de désorption de CO₂ sur des périodes comprises entre 500 et 20000 s (Annexe B).

II-3. Désorption de CO₂ à partir de solutions aqueuses d'amines

Le bilan de matière pour le CO₂ dans la phase gaz de la cellule de désorption peut s'écrire :

$$\varphi_{CO_2} = - \frac{d(n_{CO_2})}{dt} = - \frac{V_G}{RT} \frac{d(p_{CO_2})}{dt} \quad (II.3)$$

On considère la phase vapeur comme un gaz parfait, étant donné le domaine des basses pressions, inférieures à 2 bars, envisagé dans cette étude. L'interprétation des phénomènes de transfert en présence de réactions chimiques fait couramment intervenir la notion de facteur d'accélération :

$$\varphi_{CO_2} = k_L E (C_{CO_2, in} - C_{CO_2, zm}) \quad (II.4)$$

Comme on le constatera plus tard, la résistance au transfert de matière côté gaz est négligeable. On détermine donc la concentration en dioxyde de carbone à l'interface par la loi de Henry, à partir de la pression partielle en CO₂ dans la phase gaz.

$$C_{CO_2, in} = \frac{P_{CO_2}}{H_{CO_2}} \quad (II.5)$$

Où H_{CO₂} est la constante de la loi de Henry. Au cours d'une expérience, de très petites quantités de CO₂ sont transférées de la phase liquide vers la phase gaz. La concentration de CO₂ dans la zone de mélange reste donc quasiment inchangée au cours d'une expérience. Ainsi, la concentration de CO₂ en équilibre dans la zone de mélange peut être calculée par la loi de Henry, à partir de la pression partielle en CO₂ à l'équilibre (Figure II.2).

L'équation II.4 devient donc :

$$\varphi_{\text{CO}_2} = k_L E \frac{(P_{\text{CO}_2,\text{in}} - P_{\text{CO}_2,\text{eq}})}{H_{\text{CO}_2}} \quad (\text{II.6})$$

La résolution de l'équation II.3, en introduisant la relation II.6 conduit à :

$$Y = \ln\left(\frac{P_T - P_{T,\text{eq}}}{P_{T,\text{dep}} - P_{T,\text{eq}}}\right) = -U (t - t_{\text{dep}}) \quad (\text{II.7})$$

où

$$U = k_{L,\text{CO}_2} \frac{RT}{V_G H_{\text{CO}_2}} E \quad (\text{II.8})$$

La régression linéaire de U en fonction de t montre que la relation II.7 est vérifiée pour chacune des expériences réalisées. Le flux de désorption expérimental est alors obtenu par :

$$\varphi_{\text{exp}} = U \frac{V_G}{RT} \Delta P \quad (\text{II.9})$$

où

$$\Delta P = P_{T,\text{dep}} - P_{T,\text{eq}} \quad (\text{II.10})$$

II-3.1. Désorption de CO₂ à partir de solutions aqueuses de MDEA

II-3.1.a. Résultats expérimentaux

Nous avons utilisé des solutions aqueuses de MDEA contenant 25% ou 50% en masse d'amine. Avec chacune des deux concentrations, nous avons mesuré les flux de désorption de dioxyde de carbone pour cinq températures : 313 K, 323 K, 333 K, 363 K et 383 K. A chacune de ces températures, nous avons considéré différents taux de charge. L'utilisation d'une cellule de Lewis en verre nous permet d'observer l'interface gaz-liquide, mais nous sommes alors limités par la pression maximale supportée par notre réacteur, soit 200 kPa. Les taux de charge étudiés dépendent donc de la température et de la fraction massique d'amine et sont compris entre 0,05 et 0,85 mol_{CO₂}/mol_{MDEA} (Figures II.3 et II.4).

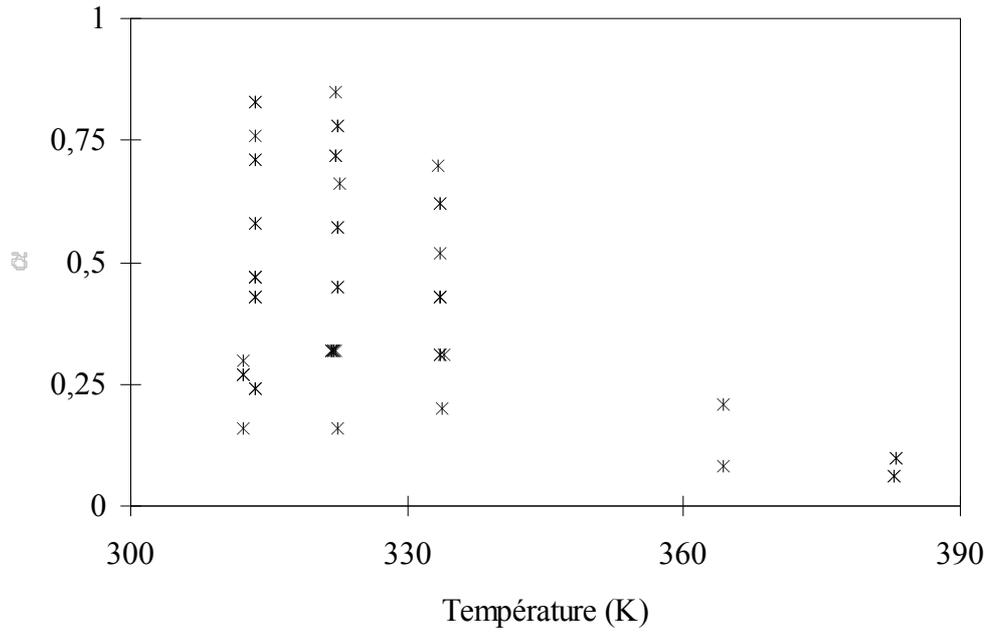


Figure II.3 : Taux de charge en CO₂ étudiés avec des solutions aqueuses de MDEA à 25 % en masse.

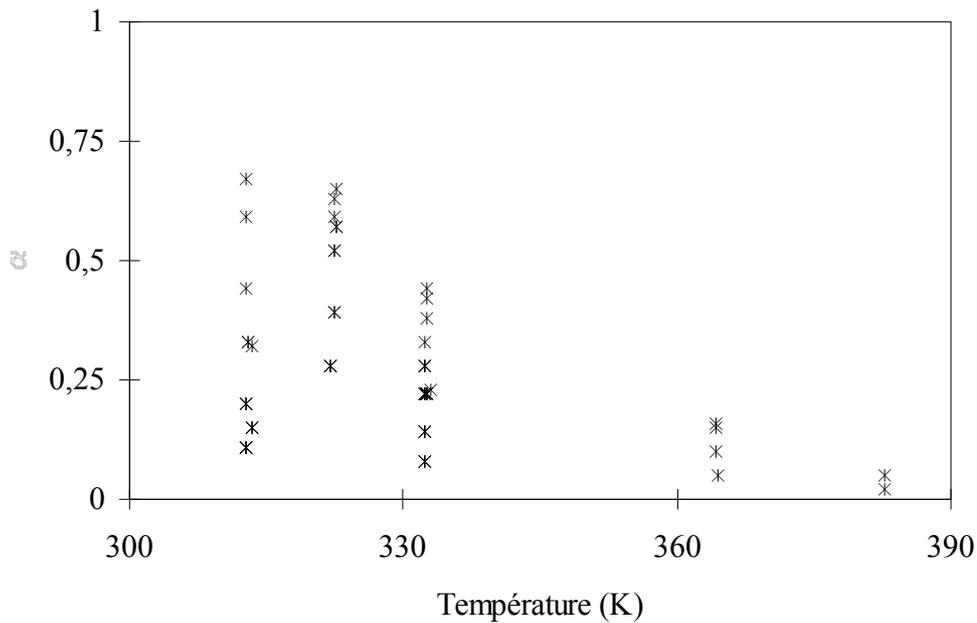


Figure II.4 : Taux de charge en CO₂ étudiés avec des solutions aqueuses de MDEA à 50 % en masse.

Dans un premier temps, nous avons comparé les données d'équilibre obtenues avec notre appareillage avec celles de la littérature correspondant au même domaine expérimental. Nous rappelons ici que ces données d'équilibre sont obtenues juste avant de procéder à la dépression qui déclenche le processus de désorption. Il apparaît sur les Figures II.5 à II.8 que les mesures réalisées avec notre appareil présentent une bonne cohérence avec les données disponibles. Il apparaît par ailleurs sur la Figure II.8 que les données de Shen et Li (1992) sont dans l'ensemble incohérentes par rapport aux données de la littérature.

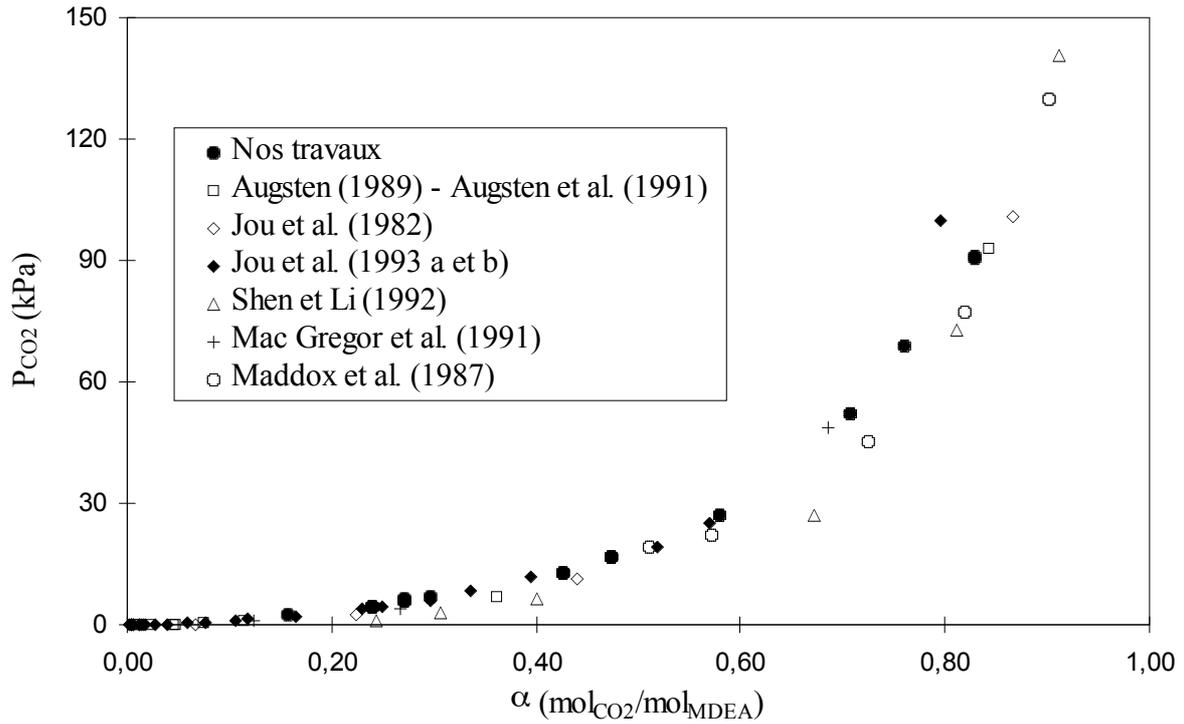


Figure II.5 : Comparaison des pressions d'équilibre avec les données de la littérature pour une solution aqueuse de MDEA 25 % massique - T = 313 K

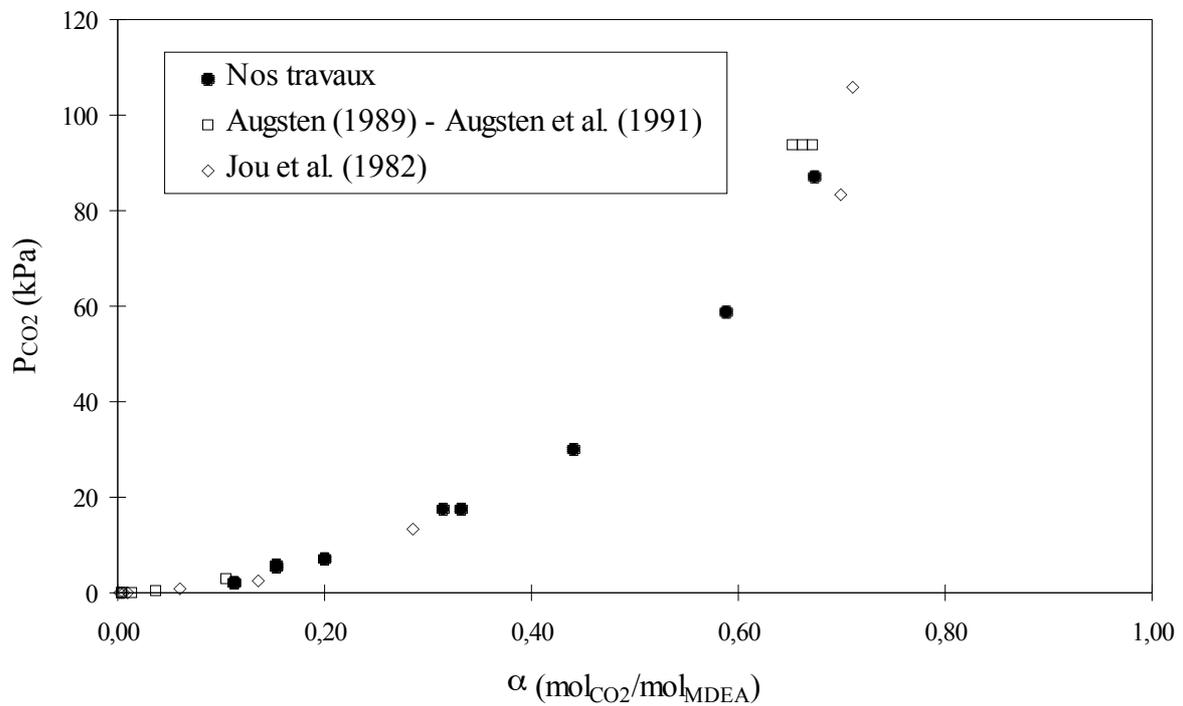


Figure II.6 : Comparaison des pressions d'équilibre avec les données de la littérature pour une solution aqueuse de MDEA 50 % massique - T = 313 K

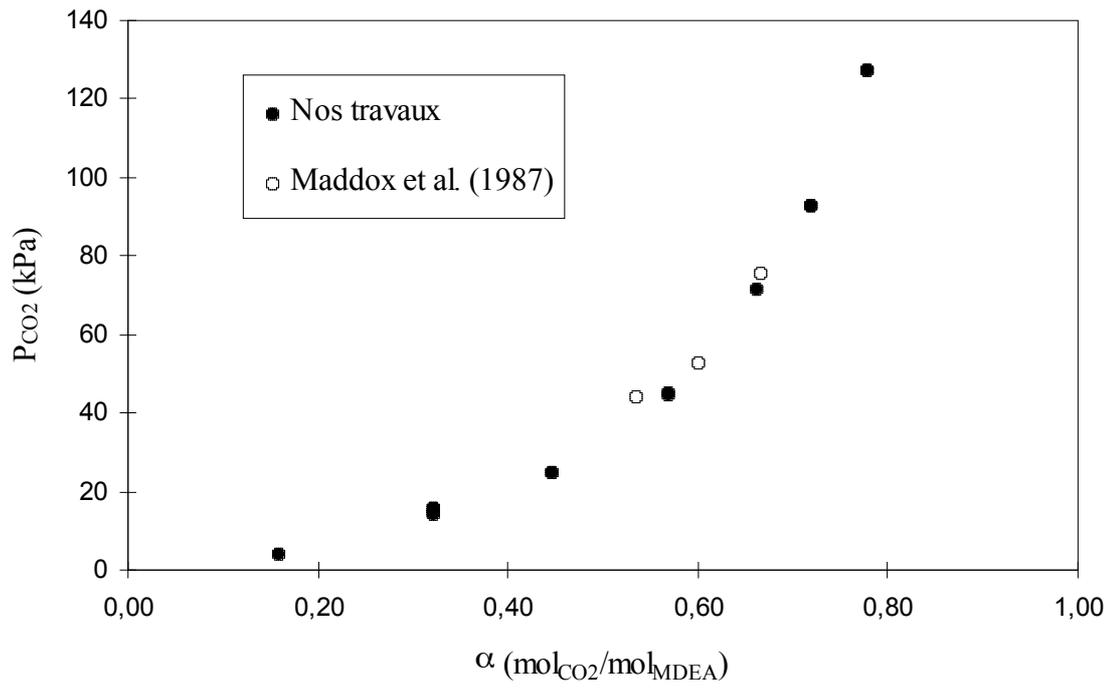


Figure II.7 : Comparaison des pressions d'équilibre avec les données de la littérature pour une solution aqueuse de MDEA 25 % massique - T = 323 K

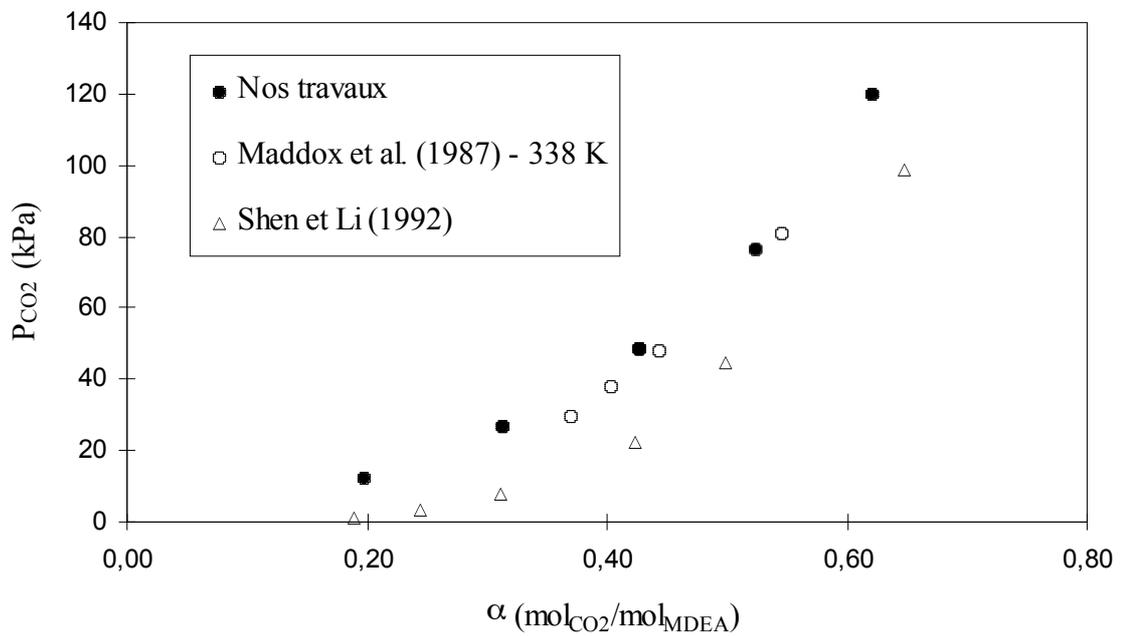


Figure II.8 : Comparaison des pressions d'équilibre avec les données de la littérature pour une solution aqueuse de MDEA 25 % massique - T = 333 K

Les expériences ont donc été réalisées pour des températures comprises entre 313 K et 383 K, pour des solutions aqueuses de 25 et 50 % massiques de méthyl-diéthanolamine, et des taux de charge compris entre 0,05 et 0,85 mole de CO₂ par mole de MDEA. Les différents cas expérimentaux et les flux de désorption correspondant obtenus avec la relation II.9 sont rassemblés dans les Tableaux II.1 et II.2.

Pour une température et une pression données, la constante U définie par l'équation II.8 est indépendante de la dépression créée. Le flux de désorption est alors proportionnel au ΔP (par exemple, essais 93 à 101 du Tableau II.2). L'influence de la dépression ΔP considérée pour mesurer le flux de désorption doit être prise en compte pour observer l'influence des différents paramètres expérimentaux. On définit donc le rapport χ par :

$$\chi = \frac{\varphi_{\text{exp}} H_{\text{CO}_2}}{\Delta P} \quad (\text{II.11})$$

Ce rapport peut être assimilé à un coefficient de transfert accéléré. En général, plusieurs expériences ont été réalisées dans chacun des cas envisagés (températures, concentrations en amine et taux de charge en CO₂). On obtient une reproductibilité à 10 % près sur les flux de désorption mesurés (Figure II.9).

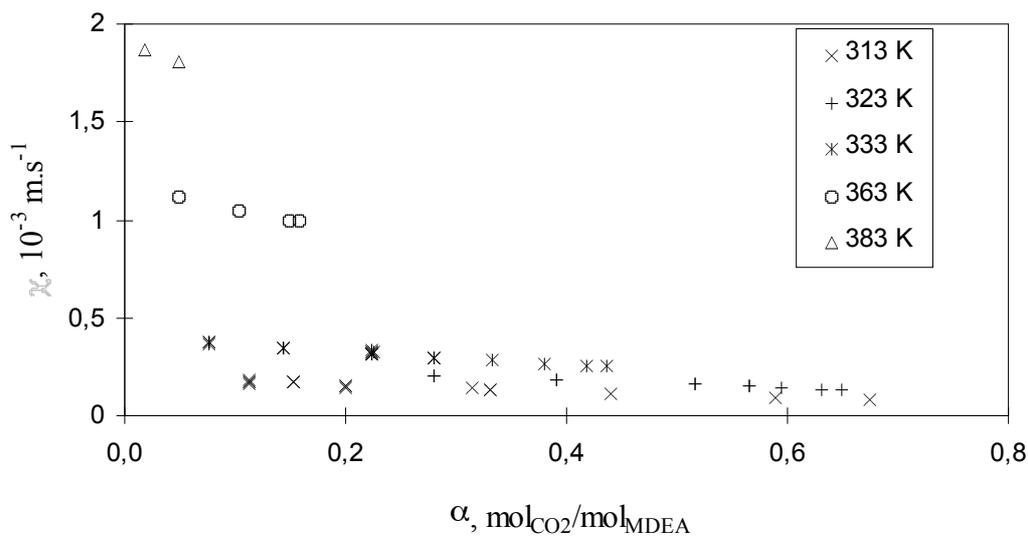


Figure II.9 : Résultats des expériences réalisées avec des solutions aqueuses de MDEA à 50 % massique.

L'agitation de la phase gaz semble ne pas avoir d'influence sur le flux de désorption mesuré, comme le montrent des expériences réalisées à température donnée, concentration en amine donnée et taux de charge donné (voir, par exemple, les expériences 34-39, Tableau II.1) réalisées avec une agitation phase gaz et l'expérience 40 (Tableau II.1) réalisée sans agitation phase gaz. Ces expériences justifient l'hypothèse permettant de considérer l'équation II.5 : on peut négliger la résistance au transfert côté gaz.

Tableau II.1 : Désorption de CO₂ à partir de solution aqueuse de MDEA à 25 % massique

| N° | Conditions expérimentales | Flux de désorption, mol.m ⁻² .s ⁻¹ | |
|----|---------------------------|--|----------|
| | | Mesuré | Modélisé |

| - | Température | $C_{MDEA,T}$ mol.m ⁻³ | α mol _{CO2} /mol _{MDEA} | V_G 10 ⁻⁶ m ³ | ΔP Pa | - | Sans prise en | Avec prise en |
|--------|-------------|-------------------------------------|---|--|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | K | | | | | | compte de la | compte de la |
| | | | | | | | force ionique | force ionique |
| 1 | 312,3 | 2109 | 0,16 | 181,30 | 98 | 3,63 10 ⁻⁶ | 3,40 10 ⁻⁶ | 3,18 10 ⁻⁶ |
| 2 | 312,3 | 2108 | 0,27 | 181,17 | 185 | 4,15 10 ⁻⁶ | 5,85 10 ⁻⁶ | 5,21 10 ⁻⁶ |
| 3 | 312,3 | 2108 | 0,27 | 181,17 | 145 | 3,42 10 ⁻⁶ | 4,58 10 ⁻⁶ | 4,08 10 ⁻⁶ |
| 4 | 312,3 | 2107 | 0,27 | 181,17 | 169 | 3,83 10 ⁻⁶ | 5,34 10 ⁻⁶ | 4,76 10 ⁻⁶ |
| 5 | 312,3 | 2107 | 0,30 | 181,14 | 169 | 3,80 10 ⁻⁶ | 5,21 10 ⁻⁶ | 4,60 10 ⁻⁶ |
| 6 | 313,5 | 2193 | 0,24 | 178,72 | 151 | 4,47 10 ⁻⁶ | 5,00 10 ⁻⁶ | 4,50 10 ⁻⁶ |
| 7 | 313,6 | 2193 | 0,24 | 178,72 | 87 | 3,39 10 ⁻⁶ | 2,88 10 ⁻⁶ | 2,59 10 ⁻⁶ |
| 8 | 313,6 | 2193 | 0,24 | 178,71 | 148 | 4,74 10 ⁻⁶ | 4,93 10 ⁻⁶ | 4,43 10 ⁻⁶ |
| 9 (b) | 313,5 | 2190 | 0,43 | 178,50 | 333 | 1,15 10 ⁻⁵ | 0,93 10 ⁻⁵ | 0,77 10 ⁻⁵ |
| 10 (b) | 313,5 | 2190 | 0,43 | 178,50 | 305 | 8,41 10 ⁻⁶ | 8,51 10 ⁻⁶ | 7,05 10 ⁻⁶ |
| 11 | 313,6 | 2190 | 0,43 | 178,50 | 276 | 8,66 10 ⁻⁶ | 7,71 10 ⁻⁶ | 6,40 10 ⁻⁶ |
| 12 | 313,5 | 2189 | 0,47 | 178,45 | 343 | 8,44 10 ⁻⁶ | 9,10 10 ⁻⁶ | 7,39 10 ⁻⁶ |
| 13 | 313,5 | 2189 | 0,47 | 178,45 | 355 | 7,25 10 ⁻⁶ | 9,42 10 ⁻⁶ | 7,64 10 ⁻⁶ |
| 14 (c) | 313,6 | 2189 | 0,47 | 178,44 | 266 | 5,78 10 ⁻⁶ | 7,07 10 ⁻⁶ | 5,74 10 ⁻⁶ |
| 15 (c) | 313,6 | 2189 | 0,47 | 178,44 | 340 | 7,09 10 ⁻⁶ | 9,04 10 ⁻⁶ | 7,34 10 ⁻⁶ |
| 16 | 313,5 | 2188 | 0,58 | 178,32 | 474 | 9,42 10 ⁻⁶ | 11,1 10 ⁻⁶ | 8,58 10 ⁻⁶ |
| 17 | 313,5 | 2188 | 0,58 | 178,32 | 592 | 1,11 10 ⁻⁵ | 1,38 10 ⁻⁵ | 1,07 10 ⁻⁵ |
| 18 | 313,6 | 2186 | 0,71 | 178,17 | 1278 | 1,62 10 ⁻⁵ | 2,47 10 ⁻⁵ | 1,81 10 ⁻⁵ |
| 19 | 313,6 | 2186 | 0,71 | 178,16 | 1470 | 1,83 10 ⁻⁵ | 2,84 10 ⁻⁵ | 2,09 10 ⁻⁵ |
| 20 | 313,6 | 2185 | 0,76 | 178,11 | 1779 | 1,85 10 ⁻⁵ | 3,12 10 ⁻⁵ | 2,24 10 ⁻⁵ |
| 21 | 313,6 | 2184 | 0,83 | 178,03 | 2148 | 2,07 10 ⁻⁵ | 3,26 10 ⁻⁵ | 2,29 10 ⁻⁵ |
| 22 | 313,6 | 2184 | 0,83 | 178,03 | 2220 | 1,96 10 ⁻⁵ | 3,37 10 ⁻⁵ | 2,36 10 ⁻⁵ |
| 23 | 322,4 | 2195 | 0,16 | 175,26 | 115 | 3,65 10 ⁻⁶ | 4,89 10 ⁻⁶ | 4,57 10 ⁻⁶ |
| 24 | 322,4 | 2191 | 0,45 | 174,91 | 118 | 4,09 10 ⁻⁶ | 3,89 10 ⁻⁶ | 3,22 10 ⁻⁶ |
| 25 | 322,4 | 2191 | 0,45 | 174,91 | 740 | 1,92 10 ⁻⁵ | 2,44 10 ⁻⁵ | 2,02 10 ⁻⁵ |
| 26 | 322,4 | 2189 | 0,57 | 174,76 | 1157 | 2,06 10 ⁻⁵ | 3,32 10 ⁻⁵ | 2,61 10 ⁻⁵ |
| 27 | 322,4 | 2189 | 0,57 | 174,76 | 1202 | 1,87 10 ⁻⁵ | 3,45 10 ⁻⁵ | 2,71 10 ⁻⁵ |
| 28 | 322,6 | 2188 | 0,66 | 174,63 | 1732 | 2,83 10 ⁻⁵ | 4,37 10 ⁻⁵ | 3,31 10 ⁻⁵ |
| 29 | 322,3 | 2187 | 0,72 | 174,59 | 2490 | 3,12 10 ⁻⁵ | 5,71 10 ⁻⁵ | 4,23 10 ⁻⁵ |
| 30 | 322,3 | 2187 | 0,72 | 174,58 | 2829 | 3,11 10 ⁻⁵ | 6,49 10 ⁻⁵ | 4,80 10 ⁻⁵ |
| 31 | 322,4 | 2186 | 0,78 | 174,51 | 3178 | 4,33 10 ⁻⁵ | 6,58 10 ⁻⁵ | 4,77 10 ⁻⁵ |
| 32 | 322,4 | 2186 | 0,78 | 174,50 | 3198 | 3,94 10 ⁻⁵ | 6,62 10 ⁻⁵ | 4,80 10 ⁻⁵ |
| 33 | 322,3 | 2185 | 0,85 | 174,58 | 3445 | 3,98 10 ⁻⁵ | 6,16 10 ⁻⁵ | 4,36 10 ⁻⁵ |
| 34 | 321,8 | 2086 | 0,32 | 179,76 | 387 | 1,13 10 ⁻⁵ | 1,42 10 ⁻⁵ | 1,25 10 ⁻⁵ |
| 35 | 321,8 | 2086 | 0,32 | 179,76 | 347 | 1,09 10 ⁻⁵ | 1,28 10 ⁻⁵ | 1,12 10 ⁻⁵ |
| 36 | 321,9 | 2086 | 0,32 | 179,76 | 307 | 1,23 10 ⁻⁵ | 1,13 10 ⁻⁵ | 0,99 10 ⁻⁵ |
| 37 | 322,2 | 2086 | 0,32 | 179,74 | 249 | 6,81 10 ⁻⁶ | 9,20 10 ⁻⁶ | 8,08 10 ⁻⁶ |
| 38 | 322,0 | 2086 | 0,32 | 179,75 | 393 | 1,01 10 ⁻⁵ | 1,45 10 ⁻⁵ | 1,27 10 ⁻⁵ |
| 39 | 322,0 | 2086 | 0,32 | 179,75 | 443 | 1,17 10 ⁻⁵ | 1,63 10 ⁻⁵ | 1,43 10 ⁻⁵ |
| 40 (a) | 322,0 | 2086 | 0,32 | 179,75 | 399 | 1,12 10 ⁻⁵ | 1,47 10 ⁻⁵ | 1,29 10 ⁻⁵ |
| 41 | 333,7 | 2322 | 0,20 | 174,05 | 341 | 1,50 10 ⁻⁵ | 1,74 10 ⁻⁵ | 1,57 10 ⁻⁵ |
| 42 | 333,6 | 2321 | 0,31 | 173,91 | 489 | 2,31 10 ⁻⁵ | 2,26 10 ⁻⁵ | 1,92 10 ⁻⁵ |
| 43 | 333,6 | 2321 | 0,31 | 173,91 | 686 | 2,28 10 ⁻⁵ | 3,17 10 ⁻⁵ | 2,69 10 ⁻⁵ |
| 44 | 333,9 | 2320 | 0,31 | 193,88 | 673 | 2,04 10 ⁻⁵ | 3,12 10 ⁻⁵ | 2,66 10 ⁻⁵ |
| 45 | 333,5 | 2319 | 0,43 | 173,76 | 1081 | 3,01 10 ⁻⁵ | 4,46 10 ⁻⁵ | 3,58 10 ⁻⁵ |
| 46 | 333,6 | 2319 | 0,43 | 173,75 | 1188 | 3,80 10 ⁻⁵ | 4,91 10 ⁻⁵ | 3,94 10 ⁻⁵ |
| 47 | 333,6 | 2319 | 0,43 | 173,75 | 1185 | 3,38 10 ⁻⁵ | 4,90 10 ⁻⁵ | 3,93 10 ⁻⁵ |
| 48 | 333,5 | 2317 | 0,52 | 173,63 | 1848 | 4,45 10 ⁻⁵ | 6,87 10 ⁻⁵ | 5,24 10 ⁻⁵ |
| 49 | 333,6 | 2316 | 0,62 | 173,48 | 2481 | 4,95 10 ⁻⁵ | 8,18 10 ⁻⁵ | 5,96 10 ⁻⁵ |
| 50 | 333,6 | 2316 | 0,62 | 173,48 | 2789 | 4,48 10 ⁻⁵ | 9,20 10 ⁻⁵ | 6,70 10 ⁻⁵ |
| 51 | 333,4 | 2314 | 0,70 | 173,39 | 4564 | 5,49 10 ⁻⁵ | 13,3 10 ⁻⁵ | 9,36 10 ⁻⁵ |
| 52 | 364,2 | 2216 | 0,08 | 177,50 | 190 | 1,21 10 ⁻⁵ | - | - |
| 53 | 364,2 | 2214 | 0,21 | 177,32 | 900 | 3,93 10 ⁻⁵ | - | - |
| 54 | 382,9 | 2013 | 0,06 | 174,03 | 1680 | 1,11 10 ⁻⁴ | - | - |
| 55 | 382,9 | 2013 | 0,06 | 174,03 | 1180 | 7,68 10 ⁻⁵ | - | - |
| 56 | 383,0 | 2079 | 0,10 | 176,76 | 1711 | 1,08 10 ⁻⁴ | - | - |
| 57 (a) | 383,0 | 2079 | 0,10 | 176,76 | 752 | 6,30 10 ⁻⁵ | - | - |

Toutes les expériences sont réalisées avec des vitesses d'agitation égales à 100 rpm phase gaz et phase liquide, à l'exception de :

(a) N= 100 rpm - Pas d'agitation phase gaz

(c) N= 50 rpm - Agitation des phases gaz et liquide

(b) N= 175 rpm - Pas d'agitation phase gaz

(d) N= 165 rpm - Pas d'agitation phase gaz

Tableau II.2 : Désorption de CO₂ à partir de solution aqueuse de MDEA à 50 % massique

| N° | Conditions expérimentales | | | | | Flux de désorption, mol.m ⁻² .s ⁻¹ | | |
|--------|---------------------------|---------------------|---|---------------------------------|-------|--|--|--|
| | Température | C _{MDEA,T} | α | V _G | ΔP | Mesuré | Modélisé | |
| | | | | | | - | Sans prise en compte de la force ionique | Avec prise en compte de la force ionique |
| - | K | mol.m ⁻³ | mol _{CO2} /mol _{MDEA} | 10 ⁻⁶ m ³ | Pa | - | - | - |
| 58 | 312,8 | 4412 | 0,11 | 175,54 | 81 | 2,18 10 ⁻⁶ | 2,34 10 ⁻⁶ | 2,12 10 ⁻⁶ |
| 59 | 312,8 | 4412 | 0,11 | 175,54 | 58 | 1,49 10 ⁻⁶ | 1,66 10 ⁻⁶ | 1,50 10 ⁻⁶ |
| 60 | 312,8 | 4412 | 0,11 | 175,54 | 69 | 1,71 10 ⁻⁶ | 1,99 10 ⁻⁶ | 1,80 10 ⁻⁶ |
| 61 | 312,8 | 4412 | 0,11 | 175,54 | 77 | 1,29 10 ⁻⁶ | 2,23 10 ⁻⁶ | 2,00 10 ⁻⁶ |
| 62 | 312,7 | 4407 | 0,20 | 175,34 | 194 | 4,48 10 ⁻⁶ | 5,14 10 ⁻⁶ | 4,30 10 ⁻⁶ |
| 63 | 312,7 | 4407 | 0,20 | 175,34 | 181 | 4,48 10 ⁻⁶ | 4,81 10 ⁻⁶ | 4,02 10 ⁻⁶ |
| 64 | 312,7 | 4407 | 0,20 | 175,34 | 173 | 3,42 10 ⁻⁶ | 4,59 10 ⁻⁶ | 3,84 10 ⁻⁶ |
| 65 | 312,9 | 4400 | 0,33 | 175,01 | 342 | 6,95 10 ⁻⁶ | 8,03 10 ⁻⁶ | 5,99 10 ⁻⁶ |
| 66 | 312,9 | 4400 | 0,33 | 175,01 | 375 | 7,16 10 ⁻⁶ | 8,81 10 ⁻⁶ | 6,57 10 ⁻⁶ |
| 67 | 312,7 | 4394 | 0,44 | 174,77 | 618 | 1,19 10 ⁻⁵ | 1,28 10 ⁻⁵ | 0,87 10 ⁻⁵ |
| 68 | 312,7 | 4386 | 0,59 | 175,28 | 1369 | 1,79 10 ⁻⁵ | 2,34 10 ⁻⁵ | 1,39 10 ⁻⁵ |
| 69 | 312,7 | 4381 | 0,67 | 175,28 | 2106 | 2,32 10 ⁻⁵ | 3,16 10 ⁻⁵ | 1,75 10 ⁻⁵ |
| 70 (a) | 313,5 | 4000 | 0,15 | 180,81 | 158,1 | 5,13 10 ⁻⁶ | 4,77 10 ⁻⁶ | 4,22 10 ⁻⁶ |
| 71 (a) | 313,5 | 4000 | 0,15 | 180,81 | 152,9 | 5,22 10 ⁻⁶ | 4,62 10 ⁻⁶ | 4,08 10 ⁻⁶ |
| 72 (a) | 313,5 | 4000 | 0,15 | 180,81 | 167,4 | 6,04 10 ⁻⁶ | 5,06 10 ⁻⁶ | 4,47 10 ⁻⁶ |
| 73 | 313,5 | 3993 | 0,32 | 180,46 | 381,8 | 9,25 10 ⁻⁶ | 9,92 10 ⁻⁶ | 7,69 10 ⁻⁶ |
| 74 | 322,1 | 4104 | 0,28 | 173,03 | 453 | 1,42 10 ⁻⁵ | 1,50 10 ⁻⁵ | 1,20 10 ⁻⁵ |
| 75 | 322,1 | 4104 | 0,28 | 173,03 | 679 | 1,45 10 ⁻⁵ | 2,25 10 ⁻⁵ | 1,80 10 ⁻⁵ |
| 76 | 322,1 | 4104 | 0,28 | 173,03 | 703 | 1,55 10 ⁻⁵ | 2,33 10 ⁻⁵ | 1,86 10 ⁻⁵ |
| 77 | 322,4 | 4098 | 0,39 | 172,75 | 1383 | 3,28 10 ⁻⁵ | 4,11 10 ⁻⁵ | 3,01 10 ⁻⁵ |
| 78 | 322,4 | 4098 | 0,39 | 172,75 | 1243 | 3,26 10 ⁻⁵ | 3,70 10 ⁻⁵ | 2,70 10 ⁻⁵ |
| 79 | 322,4 | 4092 | 0,52 | 172,45 | 2204 | 2,66 10 ⁻⁵ | 5,66 10 ⁻⁵ | 3,76 10 ⁻⁵ |
| 80 | 322,4 | 4092 | 0,52 | 172,46 | 2353 | 3,49 10 ⁻⁵ | 6,04 10 ⁻⁵ | 4,01 10 ⁻⁵ |
| 81 | 322,6 | 4089 | 0,57 | 172,32 | 2249 | 2,97 10 ⁻⁵ | 5,45 10 ⁻⁵ | 3,49 10 ⁻⁵ |
| 82 | 322,6 | 4089 | 0,57 | 172,32 | 2907 | 3,25 10 ⁻⁵ | 7,05 10 ⁻⁵ | 4,51 10 ⁻⁵ |
| 83 | 322,4 | 4088 | 0,59 | 172,27 | 2102 | 1,79 10 ⁻⁵ | 4,88 10 ⁻⁵ | 3,06 10 ⁻⁵ |
| 84 | 322,5 | 4086 | 0,63 | 172,18 | 3660 | 2,93 10 ⁻⁵ | 8,07 10 ⁻⁵ | 4,92 10 ⁻⁵ |
| 85 | 322,6 | 4085 | 0,65 | 172,13 | 4425 | 3,36 10 ⁻⁵ | 9,50 10 ⁻⁵ | 5,71 10 ⁻⁵ |
| 86 | 332,9 | 4630 | 0,23 | 174,72 | 811 | 2,24 10 ⁻⁵ | 3,70 10 ⁻⁵ | 2,93 10 ⁻⁵ |
| 87 (d) | 332,3 | 4226 | 0,08 | 177,13 | 233 | 1,09 10 ⁻⁵ | 1,18 10 ⁻⁵ | 1,09 10 ⁻⁵ |
| 88 (d) | 332,3 | 4226 | 0,08 | 177,13 | 270 | 1,03 10 ⁻⁵ | 1,37 10 ⁻⁵ | 1,27 10 ⁻⁵ |
| 89 (d) | 332,3 | 4226 | 0,08 | 177,13 | 179 | 8,00 10 ⁻⁶ | 9,03 10 ⁻⁶ | 8,40 10 ⁻⁶ |
| 90 | 332,3 | 4222 | 0,14 | 176,97 | 459 | 1,59 10 ⁻⁵ | 2,19 10 ⁻⁵ | 1,91 10 ⁻⁵ |
| 91 | 332,3 | 4222 | 0,14 | 176,97 | 495 | 1,46 10 ⁻⁵ | 2,37 10 ⁻⁵ | 2,06 10 ⁻⁵ |
| 92 | 332,3 | 4222 | 0,14 | 176,97 | 507 | 1,50 10 ⁻⁵ | 2,43 10 ⁻⁵ | 2,12 10 ⁻⁵ |
| 93 | 332,4 | 4217 | 0,22 | 176,77 | 884 | 2,35 10 ⁻⁵ | 3,94 10 ⁻⁵ | 3,19 10 ⁻⁵ |
| 94 | 332,4 | 4217 | 0,22 | 176,77 | 852 | 2,15 10 ⁻⁵ | 3,80 10 ⁻⁵ | 3,08 10 ⁻⁵ |
| 95 | 332,4 | 4217 | 0,22 | 176,77 | 840 | 2,28 10 ⁻⁵ | 3,74 10 ⁻⁵ | 3,03 10 ⁻⁵ |
| 96 | 332,4 | 4217 | 0,22 | 176,77 | 658 | 1,67 10 ⁻⁵ | 2,94 10 ⁻⁵ | 2,38 10 ⁻⁵ |
| 97 | 332,5 | 4217 | 0,22 | 176,76 | 601 | 1,53 10 ⁻⁵ | 2,68 10 ⁻⁵ | 2,17 10 ⁻⁵ |
| 98 | 332,5 | 4217 | 0,22 | 176,76 | 601 | 1,52 10 ⁻⁵ | 2,68 10 ⁻⁵ | 2,17 10 ⁻⁵ |
| 99 | 332,5 | 4217 | 0,22 | 176,76 | 422 | 1,24 10 ⁻⁵ | 1,88 10 ⁻⁵ | 1,53 10 ⁻⁵ |
| 100 | 332,5 | 4217 | 0,22 | 176,76 | 307 | 9,71 10 ⁻⁶ | 13,7 10 ⁻⁶ | 11,1 10 ⁻⁶ |
| 101 | 332,6 | 4217 | 0,22 | 176,76 | 233 | 7,69 10 ⁻⁶ | 10,5 10 ⁻⁶ | 8,46 10 ⁻⁶ |
| 102 | 332,3 | 4215 | 0,28 | 176,63 | 1624 | 3,34 10 ⁻⁵ | 6,84 10 ⁻⁵ | 5,25 10 ⁻⁵ |
| 103 | 332,4 | 4215 | 0,28 | 176,62 | 1449 | 2,98 10 ⁻⁵ | 6,11 10 ⁻⁵ | 4,69 10 ⁻⁵ |
| 104 | 332,4 | 4215 | 0,28 | 176,62 | 1111 | 2,97 10 ⁻⁵ | 4,70 10 ⁻⁵ | 3,61 10 ⁻⁵ |
| 105 | 332,4 | 4211 | 0,33 | 176,50 | 1622 | 2,66 10 ⁻⁵ | 6,49 10 ⁻⁵ | 4,74 10 ⁻⁵ |
| 106 | 332,5 | 4209 | 0,38 | 176,38 | 2201 | 3,86 10 ⁻⁵ | 8,42 10 ⁻⁵ | 5,89 10 ⁻⁵ |
| 107 | 332,6 | 4206 | 0,42 | 176,28 | 2732 | 4,24 10 ⁻⁵ | 10,1 10 ⁻⁵ | 6,80 10 ⁻⁵ |
| 108 | 332,6 | 4206 | 0,44 | 176,21 | 2913 | 4,81 10 ⁻⁵ | 10,5 10 ⁻⁵ | 6,96 10 ⁻⁵ |
| 109 | 364,5 | 4067 | 0,05 | 167,68 | 982 | 3,96 10 ⁻⁵ | - | - |
| 110 | 364,3 | 4065 | 0,10 | 167,49 | 1854 | 4,65 10 ⁻⁵ | - | - |
| 111 | 364,2 | 4062 | 0,15 | 167,38 | 4013 | 7,22 10 ⁻⁵ | - | - |
| 112 | 364,3 | 4061 | 0,16 | 167,31 | 3157 | 5,69 10 ⁻⁵ | - | - |
| 113 | 382,7 | 4073 | 0,02 | 176,47 | 1029 | 4,85 10 ⁻⁵ | - | - |
| 114 | 382,7 | 4071 | 0,05 | 176,38 | 1287 | 5,07 10 ⁻⁵ | - | - |

Toutes les expériences sont réalisées avec des vitesses d'agitation égales à 100 rpm phase gaz et phase liquide, à l'exception de :

(a) N= 100 rpm - Pas d'agitation phase gaz

(c) N= 50 rpm - Agitation des phases gaz et liquide

(b) N= 175 rpm - Pas d'agitation phase gaz

(d) N= 165 rpm - Pas d'agitation phase gaz

Dans le cas de la désorption de CO₂ à partir d'une solution aqueuse de MDEA de concentration 2189 mol.m⁻³, à 313,6 K et avec un taux de charge de 0,47 mole de CO₂ par

mole d'amine, la diminution des vitesses d'agitation du côté gaz et du côté liquide (expériences 12, 13 et 14, 15, Tableau II.1) n'entraîne pas une diminution du flux de désorption, à la précision expérimentale près. Ces résultats sont en accord avec les fortes valeurs de Ha , entre 7 et 89 caractérisant nos expériences, pour lesquelles le coefficient de résistance au transfert côté liquide k_{L,CO_2} n'a pas d'influence sur le flux de désorption.

Pour une température donnée et une concentration initiale en MDEA donnée, l'augmentation du taux de charge en CO_2 entraîne une diminution du flux de désorption (Figure II.9). Cette observation est en accord avec les remarques de Pani et al. (1997) qui ont étudié l'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA chargées en gaz. Les résultats présentés permettent de conclure que l'augmentation du taux de charge conduit à une diminution du flux d'absorption. Ceci correspond à une diminution du facteur d'accélération E . Ce même facteur d'accélération apparaît dans l'équation II.6. Il est donc logique que l'on observe une diminution du flux de désorption avec l'augmentation du taux de charge.

La Figure II.9 montre aussi l'influence de la température : étant donné que le coefficient de transfert accéléré χ augmente plus rapidement que la constante de la loi de Henry avec la température, on constate que le flux de désorption augmente lui aussi avec la température. Cette observation est en accord avec les résultats de Bosch et al. (1990) et Xu et al. (1995). Toutes les remarques obtenues dans le cas de la désorption de CO_2 à partir de solution aqueuse de MDEA à 50 % sont aussi valables avec des solutions aqueuses de MDEA à 25 % massique (Figure II.10).

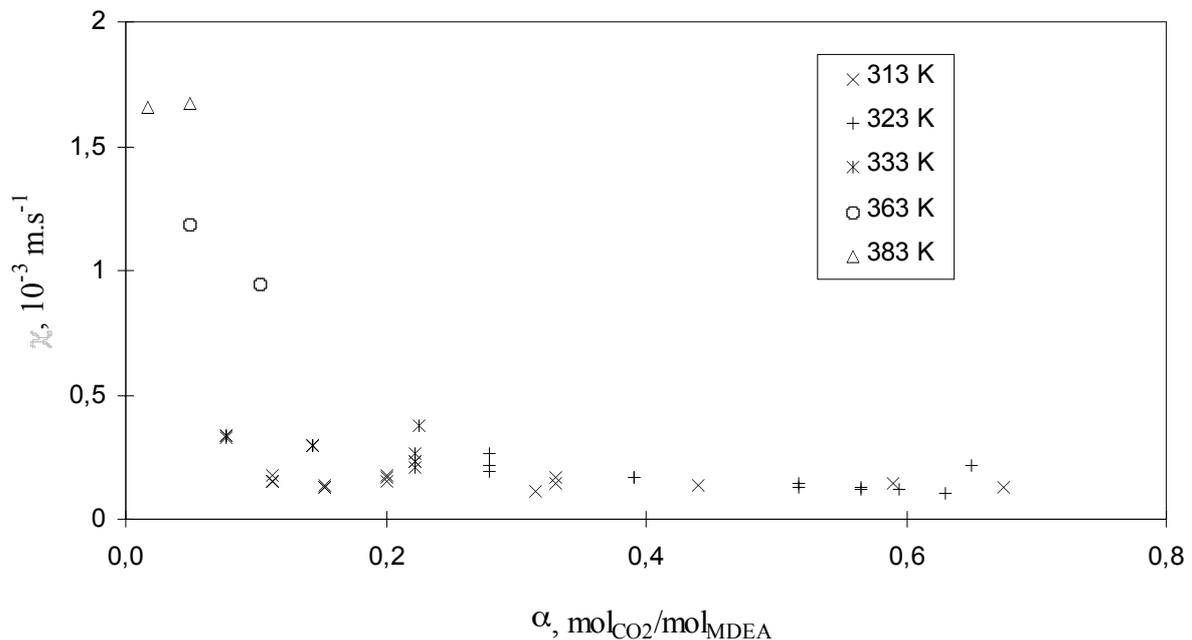
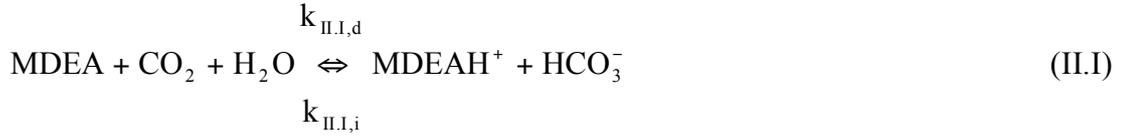


Figure II.10 : Résultats des expériences réalisées avec des solutions aqueuses de MDEA à 25 % massique.

II-3.1.b Interprétation et discussion

La plupart des travaux concernant l'absorption ou la désorption du CO₂ par des solutions aqueuses de MDEA ont considéré le mécanisme proposé par Donaldson et Nguyen (1980) :



Un tel mécanisme conduit à l'expression suivante en ce qui concerne la vitesse de réaction :

$$r = k_{\text{II.I,i}} C_{\text{MDEAH}^+} C_{\text{HCO}_3^-} - k_{\text{II.I,d}} C_{\text{MDEA}} C_{\text{CO}_2} \quad (\text{II.12})$$

En utilisant la théorie du film, la loi de Fick appliquée au transfert du CO₂ donne l'équation de bilan de masse classique à une distance x de l'interface :

$$D_{\text{CO}_2} \frac{d^2 C_{\text{CO}_2}}{dx^2} = r \quad (\text{II.13})$$

Pour chaque expérience réalisée, les gradients de concentration des différentes espèces, excepté le gaz absorbé, peuvent être estimés à partir du flux de désorption mesuré, des diffusivités des espèces considérées, de la constante de la loi de Henry pour le gaz absorbé et du coefficient de résistance au transfert du CO₂ côté liquide. Les gradients de concentrations ainsi estimés sont toujours inférieurs à 3 % et peuvent donc être légitimement négligés. L'équation II.13 devient :

$$D_{\text{CO}_2} \frac{d^2 C_{\text{CO}_2}}{dz^2} = k_{\text{II.I,d}} C_{\text{MDEA,eq}} \left[C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2,\text{eq}} \right] \quad (\text{II.14})$$

où

$$C_{\text{CO}_2,\text{eq}} = \frac{C_{\text{MDEAH}^+,\text{eq}} C_{\text{HCO}_3^-\text{,eq}}}{K_{\text{II.I}} C_{\text{MDEA,eq}}} \quad (\text{II.15})$$

est la concentration de CO₂ dans la zone de mélange en équilibre avec les autres espèces. $K_{\text{II.I}}$ est la constante d'équilibre apparente de la réaction II.I. La solution analytique de l'équation II.13 pour $x = 0$ permet d'obtenir le flux de désorption :

$$\varphi_0 = k_{\text{L,CO}_2} \left(C_{\text{CO}_2,\text{in}} - C_{\text{CO}_2,\text{eq}} \right) \frac{\text{Ha}}{\text{th}(\text{Ha})} \quad (\text{II.16})$$

Ha est le nombre de Hatta défini par :

$$Ha = \frac{1}{k_{L,CO_2}} \sqrt{k_{II,I,d} C_{MDEA,eq} D_{CO_2}} \quad (II.17)$$

En utilisant la loi de Henry, la relation II.16 devient :

$$\varphi_0 = \frac{k_{L,CO_2}}{H_{CO_2}} \left(P_{CO_2,in} - P_{CO_2,eq} \right) \frac{Ha}{th(Ha)} \quad (II.18)$$

L'accélération du phénomène de transfert par la réaction chimique se traduit par un facteur d'accélération qui, dans ce cas, est donné par la relation :

$$E = \frac{Ha}{th(Ha)} \quad (II.19)$$

Cette expression est en accord avec les observations expérimentales : l'augmentation du taux de charge induit une diminution de la concentration en MDEA à l'équilibre, $C_{MDEA,eq}$, et donc une diminution du nombre de Hatta. A une température donnée et pour une concentration initiale en amine donnée, on observe bien une diminution des flux de désorption lorsque l'on augmente le taux de charge.

Pour chacune des expériences réalisées à 313, 323 et 333 K, le flux de désorption a été estimé en utilisant les corrélations proposées dans la littérature (Annexe A). Le coefficient de diffusion du CO_2 et la constante de la loi de Henry sont calculés par des relations établies dans le cas de solutions non chargées. La corrélation utilisée pour le calcul de la constante de Henry du CO_2 a été extrapolée jusqu'à 333 K. La loi d'Arrhenius proposée par Pani et al. (1997) dans le cas de l'absorption du CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA non chargées pour des températures comprises entre 296 et 343 K est donnée par :

$$k_{II,I,d} = 4,68 \times 10^5 \exp\left(-\frac{5461}{T}\right) \quad (II.20)$$

Lorsqu'on compare les flux de désorption mesurés avec ceux obtenus par ce modèle (Tableaux II.1 et II.2), on constate une déviation significative entre l'expérience et le modèle analytique couramment utilisé dans la littérature (Figures II.11 et II.12). Cet écart est plus important dans le cas des solutions aqueuses d'amines contenant 50 % massiques de MDEA. Dans le cas des solutions 25 % massiques, avec des taux de charge inférieurs à 0,50 mol $_{CO_2}$ /mol $_{MDEA}$, domaine couvert par les données de la littérature, il semble possible de conserver l'approche analytique utilisée. Celle-ci ne prend pas en compte l'effet des espèces ioniques dans la solution. Cette observation est conforme aux conclusions de Xu et al. (1995) qui avancent qu'il est possible de négliger l'influence de la force ionique sur la solubilité et la diffusivité du dioxyde de carbone dans une solution aqueuse d'amine.

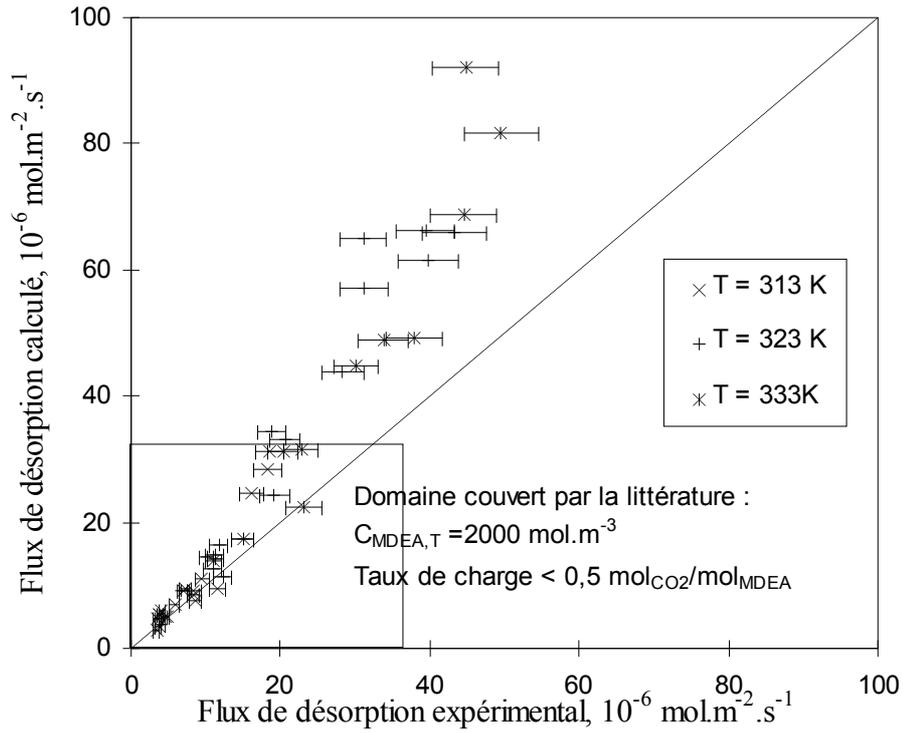


Figure II.11 : Comparaison des flux de désorption mesurés et calculés dans le cas de solutions aqueuses de MDEA à 25 % massique.

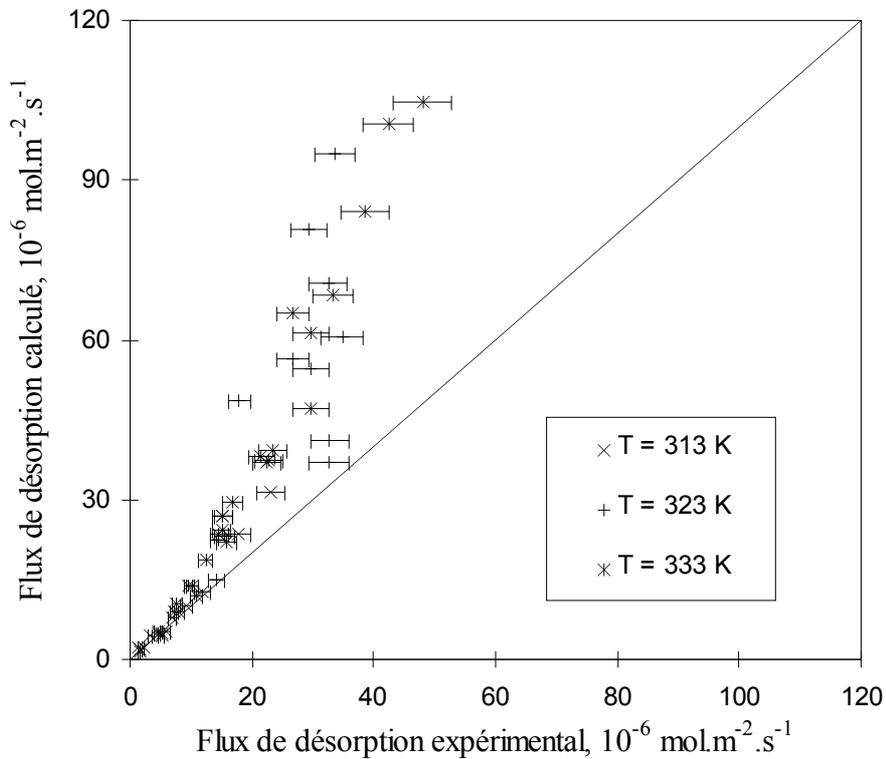


Figure II.12 : Comparaison des flux de désorption mesurés et calculés dans le cas de solutions aqueuses de MDEA à 50 % massique.

En définissant Ω comme le rapport du flux de désorption calculé sur le flux de désorption mesuré, il apparaît que, pour des solutions aqueuses de MDEA à 25 % massique, les flux de désorption expérimentaux sont bien estimés par l'analogie absorption-désorption pour des taux de charge inférieurs à 0,50 mole de gaz par mole d'amine (Figure II.13). Ceci a déjà été observé par de Bosch et al. (1990) et Xu et al. (1995). Mais pour des taux de charge supérieurs à 0,50 mole de CO_2 par mole de MDEA, domaine dans lequel il n'y a pas de mesures de désorption disponibles dans la littérature, les flux de désorption calculés sont significativement supérieurs au flux de désorption expérimentaux. L'écart observé augmente avec la température et le taux de charge. Les mêmes résultats sont observés avec des solutions aqueuses de MDEA à 50 % massique (Figure II.14).

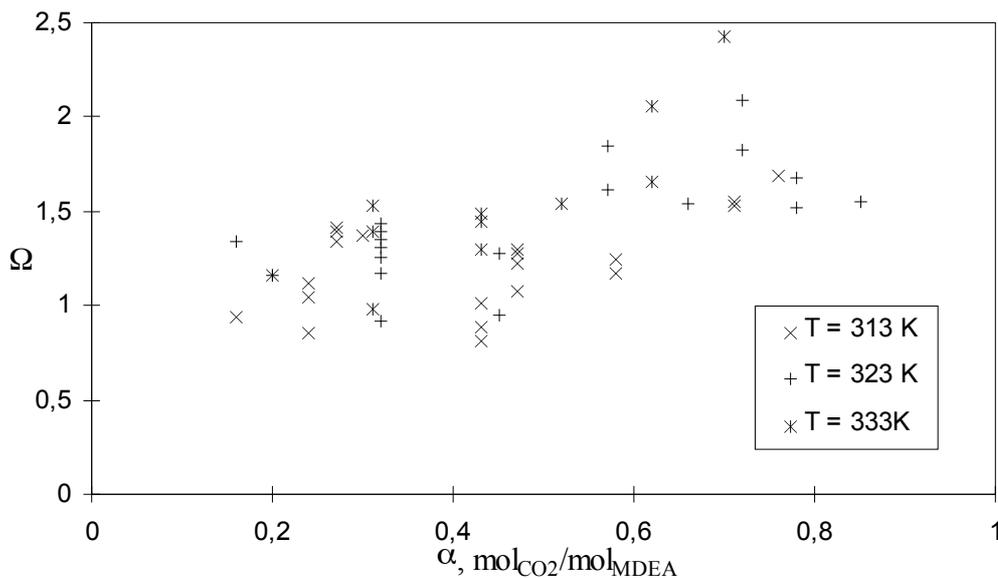


Figure II.13 : Influence du taux de charge sur la prédiction du flux de désorption dans le cas de solutions aqueuses de MDEA à 25 % massique.

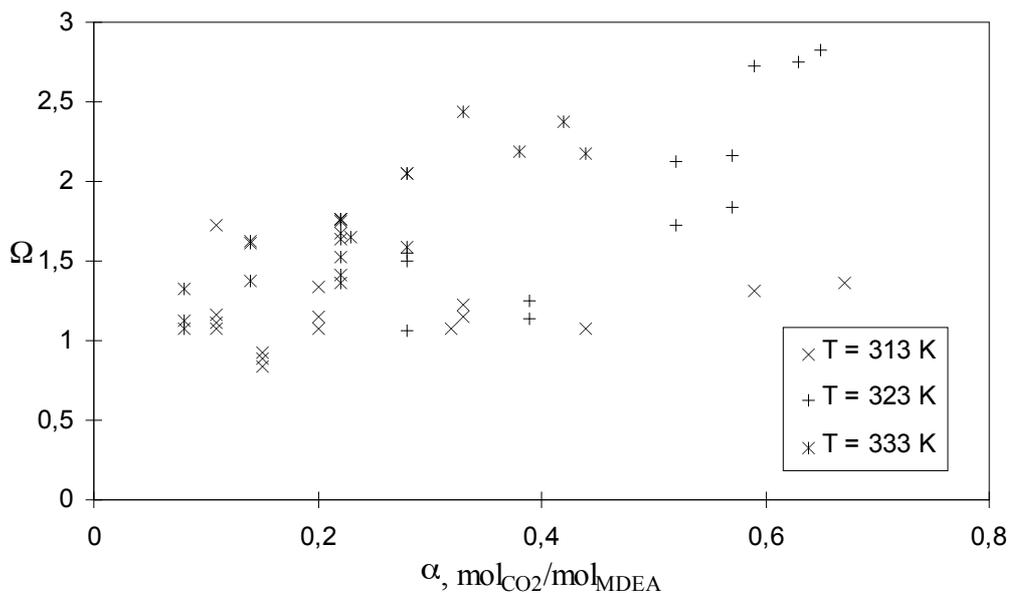


Figure II.14 : Influence du taux de charge sur la prédiction du flux de désorption dans le cas de solutions aqueuses de MDEA à 50 % massique.

Les écarts observés à 333 K peuvent être expliqués par l'extrapolation de la constante de la loi de Henry (Annexe A). On peut aussi remarquer que la corrélation utilisée pour le calcul du coefficient de diffusion du CO₂ a été établie pour des solutions aqueuses de MDEA non chargées. L'écart observé entre l'expérience et le calcul est le plus important dans le cas de solutions de MDEA à 50 % massique et pour les plus forts taux de charge. Dans ce cas, les concentrations des espèces ioniques sont plus importantes, et les corrélations utilisées pour calculer le flux de désorption ne prennent pas en compte l'influence des espèces électrolytes. Une approximation peut être obtenue en considérant l'effet de la force ionique pour l'estimation de la constante de la loi de Henry (van Krevelen et Hofstijzer, 1948b).

$$\log_{10}\left(\frac{H_{\text{CO}_2, \alpha \neq 0}}{H_{\text{CO}_2, \alpha = 0}}\right) = h I \quad (\text{II.21})$$

I est la force ionique de la solution et est définie de la manière suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \quad (\text{II.22})$$

Le coefficient de sel (salting coefficient) tient compte à la fois des contributions du gaz, des anions et des cations présents dans la solution :

$$h = h_+ + h_- + h_G \quad (\text{II.23})$$

Le coefficient de sel du CO₂ dépend de la température (Danckwerts, 1970). Weiland (1996) a déterminé les coefficients de sel pour les ions suivants : MEAH⁺, DEAH⁺, MDEAH⁺, MEACOO⁻, DEACOO⁻ et HCO₃⁻. Jusqu'à présent, l'hypothèse faite par Weiland et al. (1982) consistant à utiliser le coefficient de sel de l'ion NH₄⁺ pour une amine secondaire et le coefficient de sel de l'ion CO₃²⁻ pour l'ion HCO₃⁻ était généralement utilisée pour estimer l'influence de la force ionique sur la constante de la loi de Henry. Cette hypothèse très réductrice conduisait à une estimation irréaliste de l'influence de la force ionique. Nous utiliserons les valeurs récapitulées dans le tableau II.3 :

Tableau II.3 : coefficients de sel des espèces MDEAH⁺, HCO₃⁻ (Weiland, 1996)

| T Espèce | Coefficient de sel, 10 ⁻³ m ³ .mol ⁻¹ | | |
|-------------------------------|--|--------|--------|
| | 313 K | 323 K | 333 K |
| MDEAH ⁺ | 0,041 | 0,041 | 0,041 |
| HCO ₃ ⁻ | 0,073 | 0,073 | 0,073 |
| CO ₂ | -0,026 | -0,029 | -0,016 |

La prise en compte des espèces électrolytes par l'intermédiaire de la force ionique conduit à une meilleure représentation des flux de désorption mesurés (Tableaux II.1 et II.2; Figures II.15 et II.16). Cette amélioration est très marquée dans le cas des solutions aqueuses de MDEA à 50 % massiques. En estimant la force ionique par l'approche de van Krevelen et Hofstijzer (1948b), il est possible d'étendre le domaine de validité des approches analytiques de la littérature pour obtenir une représentation grossière du phénomène de désorption.

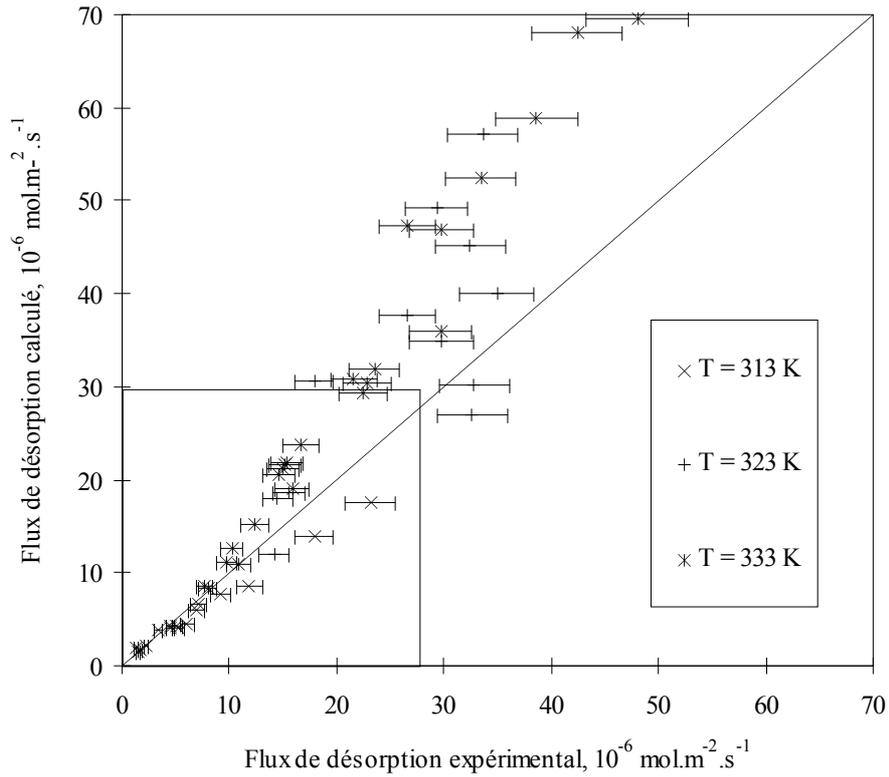


Figure II.15 : Comparaison des flux de désorption mesurés et calculés en prenant en compte la force ionique dans le cas de solutions aqueuses de MDEA à 25 % massique.

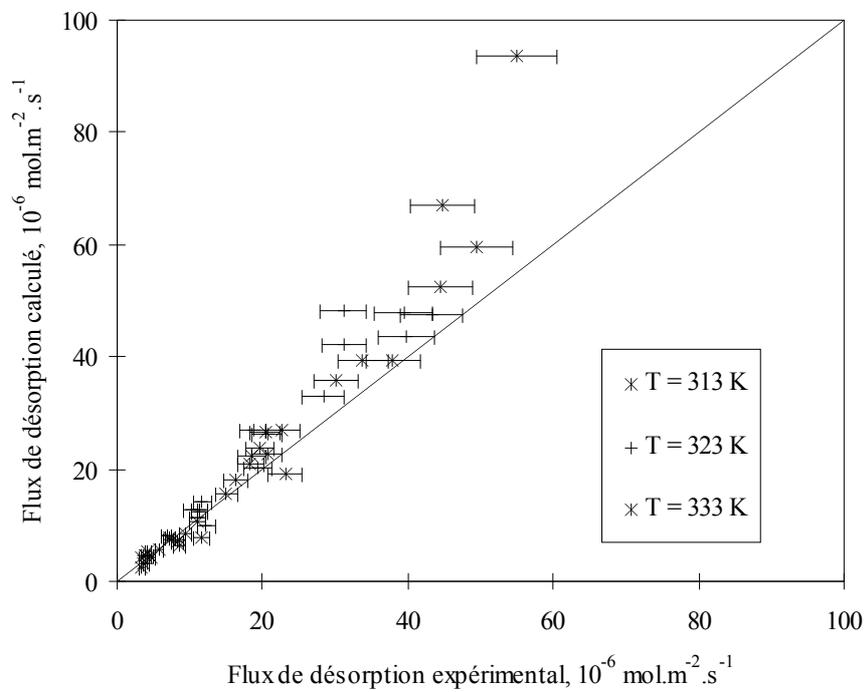


Figure II.16 : Comparaison des flux de désorption mesurés et calculés en prenant en compte la force ionique dans le cas de solutions aqueuses de MDEA à 50 % massique.

Il n'existe pas pour l'instant des données dans la littérature permettant d'estimer le coefficient de diffusion du gaz, la constante de Henry du CO₂ et les constantes d'équilibre à 363 K et 383 K. Il n'est donc pas possible d'interpréter les expériences réalisées à ces températures.

II-3.1.c. Conclusion

Différentes études de la littérature ont traité la désorption de CO₂ à partir de solutions aqueuses de MDEA. Critchfield (1988) et Bosch et al. (1990) ont étudié le mécanisme de ce phénomène dans des réacteurs semi-continus, une phase liquide fixe et une phase gazeuse continue. Xu et al. (1995) ont préféré utiliser une colonne à garnissage vrac pour leurs travaux. Toutes ces études se sont limitées à des solutions aqueuses de MDEA présentant des concentrations inférieures à 2000 mol.m⁻³, des taux de charge inférieurs à 0,5 mole de gaz par mole d'amine et des températures considérées comprises entre 298 K et 373 K. Dans ces plages expérimentales, les auteurs s'accordent à dire que les cinétiques obtenues dans le cas de l'absorption peuvent être utilisées pour représenter le phénomène de désorption, aux erreurs près dues principalement à la négligence de l'influence de la force ionique sur la solubilité, la diffusivité et les constantes d'équilibre.

Dans cette étude, nous avons mesuré des flux de désorption de CO₂ à partir de solutions aqueuses de MDEA à 2000 et 4000 mol.m⁻³, pour des températures comprises entre 313 et 383 K et pour des taux de charge pouvant atteindre 0,85 mole de CO₂ par mole de MDEA. L'utilisation d'une loi cinétique d'absorption nous permet de représenter les flux de désorption mesurés pour les taux de charge inférieurs à 0,5 mole de gaz par mole d'amine. Pour des taux de charge supérieurs, on constate que les estimations présentent des écarts par rapport à l'expérience. Ceci s'explique par des concentrations plus importantes pour les espèces électrolytes, et donc une force ionique non négligeable. Nous avons réalisé une première approche en corrigeant la constante de Henry par la méthode de Van Krevelen et Hoftijzer (1948b). Cette correction permet d'améliorer la comparaison entre les flux mesurés et les flux prédits avec une loi cinétique d'absorption. Cette correction reste toutefois insuffisante.

Par ailleurs, Rinker et al. (1995) ont montré l'importance de la réaction entre CO₂ et OH⁻ dans la représentation de l'absorption du CO₂ par des solutions aqueuses de MDEA. La représentation des flux de désorption semblent nécessiter d'une part une représentation thermodynamique rigoureuse pour prendre en compte l'influence des espèces électrolytes, mais aussi une représentation précise des mécanismes cinétiques mis en cause dans ces systèmes.

II-3.2. Désorption de CO₂ à partir de mélanges aqueux de MDEA et de DEA

En utilisant la même procédure expérimentale que celle utilisée pour la désorption de CO₂ à partir d'une solution aqueuse de MDEA, nous avons mesuré le flux de désorption à partir d'un mélange de MDEA et de DEA. On observe les mêmes étapes que dans le cas des solutions aqueuses de MDEA : la dépression créée à partir de l'état d'équilibre conduit à la vaporisation d'une quantité d'eau et à la désorption du CO₂ pour revenir à l'état d'équilibre initial (Annexe B). Etant donné les interactions de la MDEA dans le mécanisme cinétique de la DEA avec le dioxyde de carbone, nous n'avons pas pu expliciter de façon analytique le

facteur d'accélération correspondant aux expériences de désorption de CO₂ à partir de mélanges d'amines. Nous sommes donc limités à des observations expérimentales.

II-3.2.a. Mélanges MDEA-DEA 45-5 pour-cents massiques

Nous avons dans un premier temps considéré des solutions MDEA-DEA de composition massique 45%-5%. Les températures étudiées sont les mêmes que celles considérées dans le cas des solutions aqueuses de MDEA, à savoir 313 K, 323 K, 333 K, 363 K et 383 K. Les résultats sont regroupés dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 : Flux expérimentaux de désorption de CO₂ à partir de mélanges aqueux de MDEA et de DEA de composition 45 % - 5 %.

| N° | Température | C _{MDEA,T} mol.m ⁻³ | C _{DEA,total} mol.m ⁻³ | α | ΔP Pa | φ _{exp} |
|-----|-------------|--|---|--|----------|--------------------------------------|
| | K | | | mol _{CO2} /mol _{amine} | | mol.m ⁻² .s ⁻¹ |
| 89 | 312,6 | 3822 | 659 | 0,16 | 118 | 2,84 10 ⁻⁶ |
| 90 | 312,6 | 3822 | 659 | 0,16 | 154 | 3,49 10 ⁻⁶ |
| 91 | 312,6 | 3816 | 658 | 0,28 | 289 | 7,67 10 ⁻⁶ |
| 92 | 312,5 | 3810 | 657 | 0,41 | 748 | 13,20 10 ⁻⁶ |
| 93 | 312,5 | 3810 | 657 | 0,41 | 656 | 14,73 10 ⁻⁶ |
| 94 | 312,6 | 3806 | 656 | 0,49 | 1210 | 20,50 10 ⁻⁶ |
| 95 | 312,6 | 3802 | 656 | 0,57 | 1826 | 20,33 10 ⁻⁶ |
| 96 | 312,6 | 3800 | 655 | 0,61 | 2398 | 23,17 10 ⁻⁶ |
| 97 | 312,4 | 3799 | 655 | 0,65 | 2796 | 17,99 10 ⁻⁶ |
| 98 | 323,6 | 3799 | 655 | 0,28 | 632 | 15,17 10 ⁻⁶ |
| 99 | 323,6 | 3799 | 655 | 0,28 | 663 | 18,24 10 ⁻⁶ |
| 100 | 323,6 | 3794 | 654 | 0,38 | 1693 | 31,51 10 ⁻⁶ |
| 101 | 323,7 | 3794 | 654 | 0,38 | 1287 | 26,28 10 ⁻⁶ |
| 102 | 323,7 | 3791 | 653 | 0,44 | 1846 | 29,74 10 ⁻⁶ |
| 103 | 323,7 | 3787 | 653 | 0,51 | 2595 | 27,41 10 ⁻⁶ |
| 104 | 323,6 | 3784 | 652 | 0,57 | 3577 | 31,72 10 ⁻⁶ |
| 105 | 323,7 | 3782 | 652 | 0,61 | 4345 | 30,89 10 ⁻⁶ |
| 106 | 323,7 | 3781 | 652 | 0,62 | 4794 | 30,68 10 ⁻⁶ |
| 107 | 332,9 | 3660 | 576 | 0,19 | 540 | 19,69 10 ⁻⁶ |
| 108 | 332,9 | 3656 | 575 | 0,27 | 935 | 32,27 10 ⁻⁶ |
| 109 | 332,9 | 3656 | 575 | 0,27 | 1011 | 31,84 10 ⁻⁶ |
| 110 | 333,0 | 3651 | 574 | 0,38 | 1994 | 45,12 10 ⁻⁶ |
| 111 | 333,0 | 3651 | 574 | 0,38 | 2164 | 51,54 10 ⁻⁶ |
| 112 | 333,0 | 3648 | 574 | 0,44 | 2938 | 49,89 10 ⁻⁶ |
| 113 | 333,2 | 3646 | 573 | 0,48 | 3589 | 49,97 10 ⁻⁶ |
| 114 | 333,2 | 3644 | 573 | 0,52 | 4218 | 46,87 10 ⁻⁶ |
| 115 | 333,1 | 3643 | 573 | 0,54 | 4896 | 48,93 10 ⁻⁶ |
| 116 | 365,0 | 3737 | 644 | 0,13 | 2063 | 59,28 10 ⁻⁶ |
| 117 | 362,8 | 3731 | 579 | 0,11 | 1189 | 31,15 10 ⁻⁶ |
| 118 | 362,8 | 3731 | 579 | 0,11 | 1219 | 37,63 10 ⁻⁶ |
| 119 | 362,8 | 3728 | 578 | 0,17 | 3062 | 76,96 10 ⁻⁶ |
| 120 | 362,8 | 3726 | 578 | 0,21 | 4169 | 103,27 10 ⁻⁶ |
| 121 | 362,8 | 3726 | 578 | 0,21 | 4486 | 105,68 10 ⁻⁶ |
| 122 | 383,0 | 3705 | 574 | 0,06 | 2300 | 96,70 10 ⁻⁶ |
| 123 | 383,0 | 3705 | 574 | 0,06 | 1489 | 66,50 10 ⁻⁶ |

On constate que les flux de désorption mesurés dans le cas d'un mélange aqueux de MDEA et de DEA de composition massique 45%-5% sont inférieurs à ceux observés dans le cas d'une solution aqueuse de MDEA. Comme pour la désorption à partir de solutions aqueuses de MDEA, il faut prendre en compte l'influence de la dépression créée pour observer l'influence de la température et du taux de charge. Nous avons donc utilisé le rapport χ précédemment défini.

Nous n'avons pas la possibilité de déterminer de façon précise la valeur de la constante de la loi de Henry du CO₂ dans les mélanges d'amines que nous avons utilisés. En

première approximation, nous avons calculé la valeur de ce paramètre à partir des corrélations de Al-Ghawas et al. (1989) pour une solution aqueuse de 50% massique de MDEA. Nous avons représenté le rapport χ en fonction du taux de charge. On observe sur la figure II.17 que les paramètres ont la même influence que dans le cas des solutions aqueuses de MDEA :

- dans des conditions expérimentales fixées, l'augmentation du taux de charge entraîne une diminution du flux de désorption.
- Le flux de désorption augmente avec la température.

Avec le même montage expérimental déjà présenté dans le cas de la désorption du CO_2 à partir de solutions aqueuses de MDEA, nous avons mesuré des flux de désorption à partir de mélanges aqueux de MDEA-DEA. Les expériences réalisées dans ces nouvelles conditions présentent l'avantage d'utiliser de faibles quantités de produits comparativement aux appareils continus ou semi-continus généralement présentés dans la littérature. On observe cependant que la durée des expériences est bien plus importante dans le cas des mélanges d'amines. On note aussi que les paramètres étudiés dans le cas des solutions aqueuses de MDEA, température et taux de charge, ont la même influence dans le cas des mélanges.

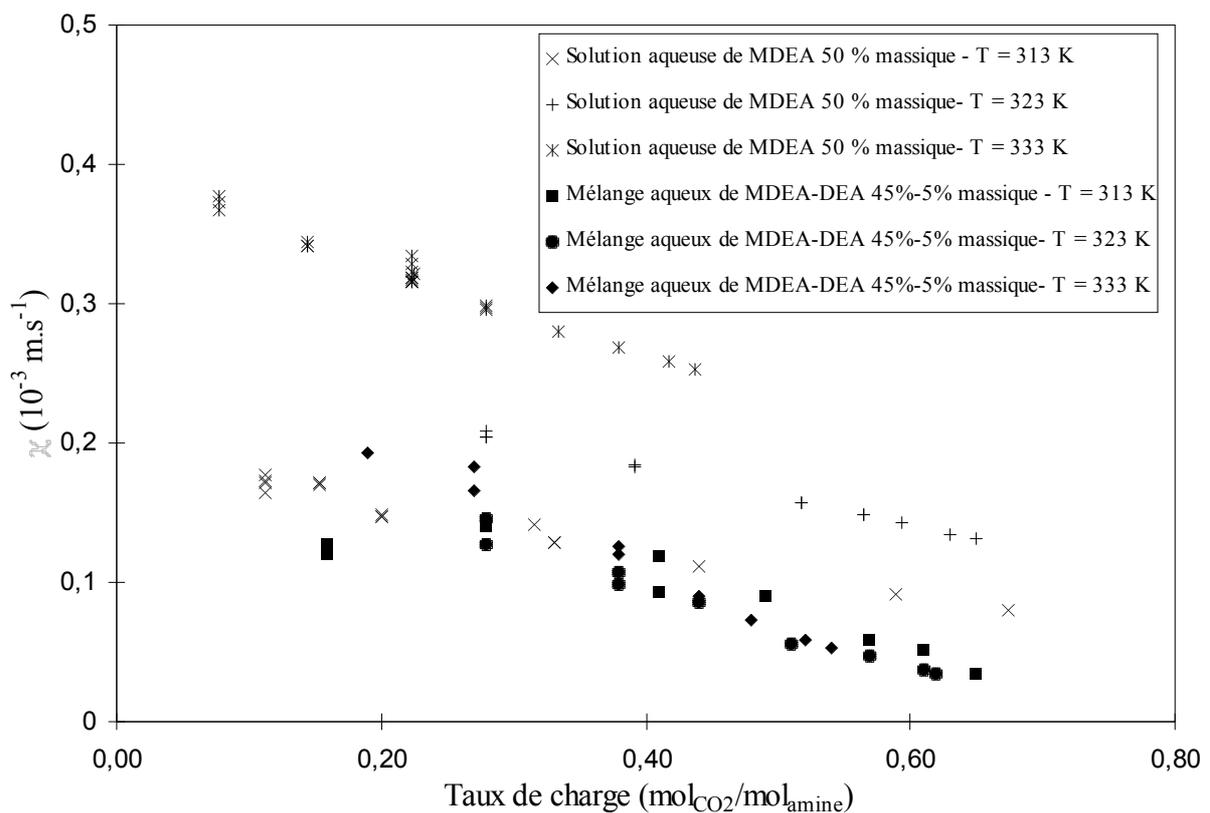


Figure II.17 : Influence du taux de charge et de la température sur les flux de désorption pour un mélange MDEA-DEA de composition massique 45%-5%.

II-3.2.b. Mélanges MDEA-DEA 30-20 pour-cents massiques

Dans un second temps, un mélange MDEA-DEA de composition massique 30%-20% a été considéré. Trois températures ont été étudiées avec cette composition : 313 K, 363K et 383 K. Les flux de désorption obtenus sont regroupés dans le Tableau II.5.

Tableau II.5 : Flux expérimentaux de désorption de CO₂ à partir de mélanges aqueux de MDEA et de DEA de composition 30 % - 20 %.

| N° | Température | C _{MDEA,T} | C _{DEA,T} | α | ΔP | φ_{exp} |
|-----|-------------|---------------------|---------------------|--|------------|--------------------------------------|
| 124 | K | mol.m ⁻³ | mol.m ⁻³ | mol _{CO2} /mol _{amine} | Pa | mol.m ⁻² .s ⁻¹ |
| 125 | 312,8 | 2614 | 2124 | 0,26 | 136 | 2,79 10 ⁻⁶ |
| 126 | 312,9 | 2608 | 2119 | 0,41 | 715 | 13,88 10 ⁻⁶ |
| 127 | 312,8 | 2606 | 2117 | 0,47 | 1251 | 15,80 10 ⁻⁶ |
| 128 | 312,9 | 2605 | 2117 | 0,47 | 1257 | 16,69 10 ⁻⁶ |
| 129 | 312,8 | 2604 | 2116 | 0,52 | 1935 | 17,46 10 ⁻⁶ |
| 130 | 312,8 | 2604 | 2115 | 0,52 | 1872 | 15,77 10 ⁻⁶ |
| 131 | 312,8 | 2601 | 2114 | 0,58 | 3230 | 14,11 10 ⁻⁶ |
| 132 | 362,4 | 2501 | 1809 | 0,09 | 164 | 7,00 10 ⁻⁶ |
| 133 | 362,4 | 2501 | 1809 | 0,09 | 160 | 6,98 10 ⁻⁶ |
| 134 | 362,5 | 2495 | 1806 | 0,23 | 1536 | 46,18 10 ⁻⁶ |
| 135 | 362,5 | 2495 | 1806 | 0,23 | 1896 | 58,41 10 ⁻⁶ |
| 136 | 362,7 | 2494 | 1804 | 0,29 | 2571 | 54,96 10 ⁻⁶ |
| 137 | 380,4 | 2526 | 1842 | 0,06 | 493 | 25,98 10 ⁻⁶ |
| 138 | 380,4 | 2526 | 1842 | 0,06 | 543 | 27,39 10 ⁻⁶ |
| 139 | 380,4 | 2526 | 1842 | 0,06 | 852 | 45,55 10 ⁻⁶ |
| 140 | 380,4 | 2523 | 1840 | 0,11 | 2917 | 115,29 10 ⁻⁶ |
| 141 | 380,4 | 2522 | 1839 | 0,13 | 2750 | 66,03 10 ⁻⁶ |
| 142 | 380,4 | 2522 | 1839 | 0,13 | 2391 | 55,37 10 ⁻⁶ |

Pour les conditions expérimentales envisagées, il n'est pas possible d'obtenir une estimation de la valeur de la constante de la loi de Henry du CO₂. Nous ne pouvons donc pas comparer par l'intermédiaire du rapport χ ces expériences avec les autres mesures présentées ci-dessus. Cependant, l'optimum semble être situé pour des concentrations en amine primaire ou secondaire inférieures à 10 % massiques. Il nous paraît peu judicieux d'utiliser un mélange MDEA-DEA, dont la composition fait intervenir une fraction d'amine secondaire trop importante, dans le cas d'une application industrielle, en raison de l'absence de sélectivité du solvant obtenu vis à vis d'un gaz, et des difficultés que l'on rencontre pour la régénération de ce solvant.

Il apparaît cependant que pour une composition en amine et une température données le flux de désorption diminue lorsqu'on augmente le taux de charge en gaz. Ceci s'observe aisément si on ramène les flux de désorption à la dépression considérée pour la mesure. On constate aussi une augmentation du flux de désorption avec la température.

On observe aussi expérimentalement que la désorption de CO₂ à partir de mélanges MDEA-DEA de composition 30-20 % massiques présente beaucoup plus de difficultés que la désorption de CO₂ à partir de mélanges MDEA-DEA 45-5 % massiques. Le temps mis par le système pour revenir à l'équilibre est bien plus important dans le cas d'un mélange MDEA-DEA 30-20% massiques que dans le cas d'un mélange 45-5 % massiques. L'augmentation de la teneur en DEA, qui favorise le phénomène d'absorption, pénalise logiquement le phénomène de désorption

II-4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un appareil permettant de mesurer rapidement et précisément des flux de désorption de dioxyde de carbone à partir de solutions d'amines. Du fait de sa conception, ce réacteur fermé à aire interfaciale gaz-liquide fixe nous a permis d'effectuer des mesures dans des conditions voisines des conditions industrielles, notamment en ce qui concerne la température. En effet, des flux de désorption ont pu être mesurés pour des températures avoisinant 383 K.

Nous avons envisagé différents systèmes. Dans un premier temps, nous avons considéré des solutions aqueuses de MDEA, pour deux compositions massiques, à savoir 25 et 50 % massiques. Ces premières mesures ont permis de montrer les limites de validité des représentations généralement considérées pour le phénomène de désorption. En effet, les études de la littérature, souvent limitées à des taux de charge en dioxyde de carbone inférieures à 0,50 mole de gaz par mole d'amine ont négligé la non idéalité du système. Le fait de considérer des taux de charge compris entre 0,05 et 0,85 mol_{CO2}/mol_{MDEA} a fait apparaître l'importance du rôle joué par la force ionique. Nous avons d'ailleurs montré qu'une simple correction de la constante de la loi de Henry du gaz par la méthode de van Krevelen et Hoftijzer (1948b) permet d'estimer les flux de désorption obtenus expérimentalement. La représentation obtenue reste toutefois insuffisante.

Dans une deuxième phase, nous avons mesuré des flux de désorption de dioxyde de carbone à partir de mélanges aqueux de MDEA-DEA de composition 45-5 et 30-20 pour-cents massique. Il apparaît clairement que l'ajout d'une amine primaire pénalise le phénomène de désorption. Cette observation n'est pas inattendue lorsque l'on se rappelle l'influence de cet ajout dans le cas de l'absorption. Etant données les interactions de la MDEA dans la réaction cinétique de la DEA, il n'est pas possible d'obtenir une expression analytique du facteur d'accélération. Nous n'avons donc pas pu représenter nos mesures de désorption de CO₂ à partir de mélanges d'amines.

La représentation des phénomènes de transfert dans le gaz des systèmes étudiés dans ce chapitre fait apparaître la nécessité d'utiliser un modèle cinétique permettant de prendre en compte les différentes réactions chimiques. Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, il n'existe que très rarement des solutions analytiques à de tels problèmes. Il apparaît donc nécessaire de développer un outil numérique permettant de traiter dans le cas général les phénomènes de transfert en présence de réactions chimiques.

III- MODELE DE TRANSFERT AVEC REACTIONS CHIMIQUES

Nous avons vu apparaître la nécessité d'utiliser un modèle de transfert pouvant prendre en compte plusieurs réactions chimiques afin de considérer des mécanismes cinétiques complexes tels que ceux rencontrés dans le cas de l'absorption ou de la désorption de dioxyde de carbone dans des mélanges d'amines. Différentes études de la littérature traitant de l'absorption de gaz acides dans des solutions d'amines (Glasscock et Rochelle, 1990; Littel et al., 1991; Rinker et al., 1994; Hagewiesche et al., 1995, Rascol, 1997...) ont elles aussi rencontré cette nécessité et ont donc développé des modèles de transfert pouvant prendre en compte des réactions chimiques couplées à des équilibres chimiques. Cependant, la plupart des ces modèles restent spécifiques et sont limités, par leur formulation, à l'étude d'un système précis.

Nous présentons ici un modèle général de transfert en présence de réactions et d'équilibres chimiques. Ce modèle est couplé à une méthode d'optimisation afin de pouvoir identifier les paramètres cinétiques de différents mécanismes réactionnels. Dans un premier temps, cet outil est appliqué au cas de l'absorption du CO₂ par des solutions aqueuses de MDEA. Nous comparerons différents mécanismes réactionnels à la lumière de notre modèle de transfert. Dans un second temps, nous nous consacrerons à la modélisation de l'absorption du dioxyde de carbone par des mélanges aqueux de MDEA avec une amine primaire ou tertiaire. Nous terminerons ce chapitre par la modélisation de la désorption du CO₂ à partir d'une solution aqueuse de méthyl-diéthanolamine.

III-1. Le modèle général

Dans ce chapitre, nous avons pour objectif de développer un code de calcul qui puisse être appliqué à tout système physico-chimique faisant intervenir un phénomène de transfert. Nous considérons donc le cas général de l'absorption de NG gaz en présence de NR réactions chimiques réversibles ou non, ces réactions pouvant être des équilibres chimiques. Après la mise en équation du problème, nous présenterons la méthode de résolution adoptée, ainsi que des exemples de validation de cet outil numérique.

III-1.1. Les équations du modèle, les conditions aux limites et initiales

III-1.1.a. Les équations du modèle

Nous avons utilisé la théorie du film modifié. Cette approche fournit des résultats comparables aux théories de régime transitoire, tout en présentant une mise en œuvre beaucoup plus aisée. Une particularité de notre approche est l'introduction d'un temps fictif permettant d'obtenir une solution en régime permanent correspondant à la théorie du film modifié. En tenant compte de l'effet du gradient de potentiel électrostatique pour la diffusion des espèces ioniques, nous avons donc écrit l'équation de Nernst-Planck pour chaque constituant *i* :

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} - z_i D_i \frac{F}{RT} \frac{\partial (\phi(x,t) \times C_i(x,t))}{\partial x} + R_i(x,t) \quad (\text{III.1})$$

$\phi(x,t)$ est le gradient de potentiel électrostatique couplant la diffusion des espèces ioniques. Ce terme joue un rôle important dans le cas où les coefficients de diffusion des espèces ioniques sont différents. ϕ peut être exprimé en fonction des concentrations des ions et de leurs diffusivités, en supposant l'électroneutralité dynamique et en utilisant l'équation de Nernst-Planck :

$$\phi(x,t) = \frac{RT}{F} \frac{\sum_{q=1}^{NC} z_q D_q \frac{\partial C_q(x,t)}{\partial x}}{\sum_{q=1}^{NC} z_q^2 D_q C_q} \quad (III.2)$$

$R_i(x,t)$ est la vitesse de production de l'espèce i :

$$R_i(x,t) = \sum_{j=1}^{NR} \lambda_{i,j} k_j \prod_{k=1}^{NC} C_k^{\beta_{k,j}} \quad (III.3)$$

L'équation (III.1) est remplacée par la condition d'électroneutralité statique pour une espèce ionique choisie de façon arbitraire. On assure ainsi l'électroneutralité dans la zone de transfert de matière.

$$\sum_{i=1}^{NC} z_i C_i(x,t) = 0 \quad (III.4)$$

Nous avons alors un système constitué de $NC-1$ équations aux dérivées partielles et d'une équation algébrique. Ce système est résolu dans le domaine $[0,\delta]$ correspondant à l'épaisseur du film diffusionnel, en utilisant les conditions initiales et les conditions aux limites appropriées.

III-1.1.b. Conditions initiales

* Pour les espèces gaz : $1 \leq i \leq NG$, on adopte un profil linéaire en considérant :

- l'équilibre entre les phases liquide et gaz à l'interface
- la concentration en gaz à la limite du film est égale à la concentration de la masse liquide

$$C_i(x,0) = \left(1 - \frac{x}{\delta}\right) \frac{P_i}{H_i} + C_{i,zm} \frac{x}{\delta} \quad (III.5)$$

* Pour les espèces non gaz :

$$C_i(x, 0) = C_{i,zm} \quad x \geq 0 \quad (III.6)$$

Le choix de différencier les espèces gaz et non gaz pour les conditions initiales se démarque de celui généralement adopté dans la littérature, à savoir l'utilisation de la relation III.6 pour toutes les espèces. Ces conditions initiales nous permettent d'accélérer la convergence de la méthode que nous avons adoptée. Récemment, Rascol (1997) a adopté des conditions initiales similaires afin de garantir la convergence de la méthode de Newton-Raphson utilisée pour résoudre son système.

III-1.1.c. Conditions aux limites :

- $x=0$

A l'interface gaz liquide, nous avons différencié les espèces transférées (espèces gaz) des espèces ne participant pas au transfert (espèces non gaz).

* Pour les espèces gaz :

Nous avons adopté une condition limite en considérant la continuité de flux des espèces transférées à l'interface gaz-liquide :

$$k_{G,i}(P_i - H_i C_i) = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (III.7)$$

$$\text{Soit } C_i(0, t) = \frac{D_i}{k_{G,i} H_i} \frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=0} + \frac{P_i}{H_i} \quad \forall t > 0 \quad (III.8)$$

Il est important de préciser que cette relation est valable pour un système isotherme.

* Pour les espèces non gaz :

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad (III.9)$$

Cette condition traduit l'absence de flux pour les espèces non transférées.

- $x=\delta$

Dans la zone de mélange liquide, nous considérons l'équilibre chimique entre toutes les espèces en solutions.

$$C_i(\delta, t) = C_{i,zm} \quad \forall i \quad (III.10)$$

III-1.2. Le système adimensionnel

On adopte un jeu de variables réduites afin de rendre le système adimensionnel. Cette transformation présente de nombreux avantages, bien qu'elle ne soit pas indispensable. Ainsi, un choix judicieux de variables réduites nous permet de réaliser des économies considérables en temps calcul. Par ailleurs, les paramètres fondamentaux, ainsi que les analogies avec d'autres phénomènes physiques sont mis en valeur.

III-1.2.a. Les variables réduites

Nous avons donc choisi les variables réduites suivantes :

$$\tilde{x} = \frac{x}{\delta} \quad \tilde{t} = \frac{t D_1}{\delta^2} \quad \tilde{D}_i = \frac{D_i}{D_1} \quad \tilde{\phi} = \frac{\phi F \delta}{R T} \quad (\text{III.11})$$

D_1 est le coefficient de diffusion du premier gaz considéré.

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{C}_i = \frac{H_i}{P_i} C_i \quad \text{pour les gaz} \\ \tilde{C}_i = \frac{C_i}{C_{i,zm}} \quad \text{pour les non gaz} \end{array} \right. \quad (\text{III.12})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{R}_i = R_i \frac{\delta^2 H_i}{D_i P_i} \quad \text{pour les gaz} \\ \tilde{R}_i = R_i \frac{\delta^2}{D_i C_{i,zm}} \quad \text{pour les non gaz} \end{array} \right. \quad (\text{III.13})$$

Ainsi, les équations (III.1) et (III.2) deviennent :

$$\frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial \tilde{t}} = \tilde{D}_i \frac{\partial^2 \tilde{C}_i}{\partial \tilde{x}^2} - z_i \tilde{D}_i \frac{\partial (\tilde{\phi} \tilde{C}_i)}{\partial \tilde{x}} + \tilde{R}_i \quad (\text{III.14})$$

Cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial \tilde{t}} = \tilde{D}_i \frac{\partial^2 \tilde{C}_i}{\partial \tilde{x}^2} - z_i \tilde{D}_i \tilde{\phi} \frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial \tilde{x}} - z_i \tilde{D}_i \tilde{C}_i \frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{x}} + \tilde{R}_i \quad (\text{III.15})$$

En utilisant le jeu de variables réduites ci-dessus, nous avons transformé les conditions aux limites et les conditions initiales.

III.1.2.b. Les conditions initiales

* Pour les espèces gaz :

$$\tilde{C}_i(\tilde{x}, 0) = 1 + \left(\frac{C_{i,zm} H_i}{P_i} - 1 \right) \tilde{x} \quad \forall \tilde{x} \geq 0 \quad (\text{III.16})$$

* Pour les non gaz :

$$\tilde{C}_i(\tilde{x}, 0) = 1 \quad (\text{III.17})$$

III.1.2.c. Les conditions aux limites

• A l'interface gaz-liquide $\tilde{x} = 0$

* Pour les espèces gaz :

$$\tilde{C}_i(0, \tilde{t}) = \frac{D_i}{k_{Gi} H_i \delta} \left. \frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial \tilde{x}} \right|_{\tilde{x}=0} + 1 \quad \forall \tilde{t} > 0 \quad (\text{III.18})$$

* Pour les espèces non gaz :

$$\left. \frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial \tilde{x}} \right|_{\tilde{x}=0} = 0 \quad (\text{III.19})$$

• Dans la zone de mélange liquide $\tilde{x} = 1$

Le jeu de variables réduites nous amène à différencier les espèces gaz et non gaz dans la zone de mélange.

* Pour les espèces gaz :

$$\tilde{C}_i(1, \tilde{t}) = \frac{C_{i,zm} H_i}{P_i} \quad (\text{III.20})$$

* Pour les espèces non gaz :

$$\tilde{C}_i(1, \tilde{t}) = 1 \quad (\text{III.21})$$

III-1.3. Résolution numérique

Le sous système d'équations aux dérivées partielles écrites pour NC-1 constituants est discrétisé à l'aide d'un schéma aux différences finies centrées.

Considérons la grille suivante (Figure III.1) :

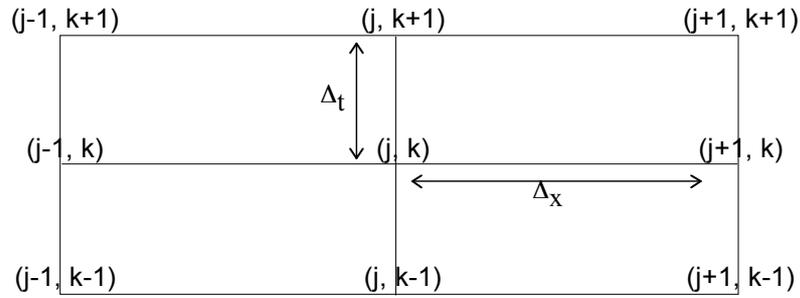


Figure III.1 : Maillage élémentaire

Soit $\tilde{C}_{i,j}^k$ la concentration de l'espèce i au point j et à l'instant k . Les dérivées partielles apparaissant dans l'équation de transfert sont approximées par :

$$\frac{\partial \tilde{C}_{i,j}^k}{\partial \tilde{t}} = \frac{\tilde{C}_{i,j}^{k+1} - \tilde{C}_{i,j}^k}{\Delta \tilde{t}} \quad (\text{III.22})$$

$$\frac{\partial \tilde{C}_{i,j}^k}{\partial \tilde{x}} = \frac{\tilde{C}_{i,j+1}^{k+1} - \tilde{C}_{i,j-1}^{k+1}}{2 \Delta \tilde{x}} \quad (\text{III.23})$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial \tilde{x}^2} = \frac{\tilde{C}_{i,j+1}^{k+1} - 2\tilde{C}_{i,j}^{k+1} + \tilde{C}_{i,j-1}^{k+1}}{(\Delta \tilde{x})^2} \quad (\text{III.24})$$

Ainsi, le système de NC-1 équations (III.15) peut s'écrire :

$$\frac{\tilde{C}_{i,j}^{k+1} - \tilde{C}_{i,j}^k}{\Delta \tilde{t}} = \frac{A_{C_i}}{\Delta \tilde{x}^2} (\tilde{C}_{i,j-1}^{k+1} - 2\tilde{C}_{i,j}^{k+1} + \tilde{C}_{i,j+1}^{k+1}) + \frac{B_{C_i}}{2 \Delta \tilde{x}} (\tilde{C}_{i,j+1}^{k+1} - \tilde{C}_{i,j-1}^{k+1}) + C_{C_i} \tilde{C}_{i,j}^{k+1} + D_{C_i} \quad (\text{III.25})$$

avec :

$$\begin{cases} A_{C_i} = \tilde{D}_i \\ B_{C_i} = -z_i \tilde{D}_i \tilde{\phi} \\ C_{C_i} = -z_i \tilde{D}_i \frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial x} \\ D_{C_i} = \tilde{R}_i \end{cases} \quad (\text{III.26})$$

La difficulté introduite par la non linéarité due au gradient de potentiel électrostatique qui couple la diffusion des espèces ioniques est surmontée par l'adoption d'un schéma itératif qui présente de plus l'avantage d'être stable puisque nous avons choisi un schéma implicite :

Le sous système peut alors s'écrire :

$$\underbrace{\left[\frac{A_{Ci}}{\Delta \tilde{x}^2} - \frac{B_{Ci}}{2\Delta \tilde{x}} \right]}_{ACT} \tilde{C}_{i,j-1}^{k+1} - \underbrace{\left[\frac{1}{\Delta \tilde{t}} + \frac{2A_{Ci}}{\Delta \tilde{x}^2} - C_{Ci} \right]}_{BCT} \tilde{C}_{i,j}^{k+1} + \underbrace{\left[\frac{A_{Ci}}{\Delta \tilde{x}^2} - \frac{B_{Ci}}{2\Delta \tilde{x}} \right]}_{CCT} \tilde{C}_{i,j+1}^{k+1} = \underbrace{\left[\frac{\tilde{C}_{i,j}^k}{\Delta \tilde{t}} + D_{Ci} \right]}_{DCT} \quad (III.27)$$

L'équation III.27 peut être présentée sous forme vectorielle :

$$[ACT]_{i,j} [\tilde{C}_{i,j-1}] + [BCT]_{i,j} [\tilde{C}_{i,j}] + [CCT]_{i,j} [\tilde{C}_{i,j+1}] = [DCT]_{i,j} \quad 1 \leq j \leq j_{\max} \quad (III.28)$$

$[\tilde{C}_{i,j}]$ sont les inconnues alors que $[ACT]_{i,j}$, $[BCT]_{i,j}$, $[CCT]_{i,j}$ et $[DCT]_{i,j}$ sont les paramètres. On définit alors la suite $[\tilde{C}_{i,j}]$:

$$[\tilde{C}_{i,j}] = [E_j] [\tilde{C}_{i,j+1}] + [F_j] \quad 1 \leq j \leq j_{\max-1} \quad (III.29)$$

avec :

$$[E_j] = \frac{-[CCT]_{i,j}}{\{ [BCT]_{i,j} + [ACT]_{i,j} [E_{j-1}] \}} \quad (III.30)$$

$$[F_j] = \frac{\{ [DCT]_{i,j} - [ACT]_{i,j} [F_{j-1}] \}}{\{ [BCT]_{i,j} + [ACT]_{i,j} [E_{j-1}] \}} \quad (III.31)$$

On a alors les conditions aux limites :

- $j=0$ ($\Leftrightarrow \tilde{x} = 0$)

* Pour les espèces gaz

$$\begin{cases} E_o = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \\ F_o = \frac{1}{1 + \alpha} \end{cases} \quad (\text{III.32})$$

Où :

$$\alpha = \frac{D_i}{k_{Gi} H_{Gi} \delta} \frac{1}{\Delta \tilde{x}} \quad (\text{III.33})$$

* Pour les espèces non gaz :

$$\begin{cases} E_o = 1 \\ F_o = 0 \end{cases} \quad (\text{III.34})$$

- $j=j_{\max}$ ($\Leftrightarrow \tilde{x} = 1$) : pour toutes les espèces considérées :

$$\tilde{C}_{i, j_{\max}} = 1 \quad \forall i \quad (\text{III.35})$$

La suite $[\tilde{C}_{i, j}]$ ainsi définie est solution de l'équation (III.27).

Pour la résolution numérique, un temps fictif est introduit. A partir des concentrations initiales, on détermine les gradients de concentrations des différentes espèces. On en déduit le terme de potentiel électrostatique, ainsi que son gradient. Ces deux termes sont introduits en tant que termes sources dans les équations de transfert qui sont alors résolues par la méthode itérative. L'arrêt de la procédure est définie par le critère de convergence suivant :

$$\text{Max}_{\substack{1 \leq i \leq \text{NC} \\ 1 \leq j \leq j_{\max}}} \left| \frac{\tilde{C}_{i, j}^n - \tilde{C}_{i, j}^{n-1}}{\tilde{C}_{i, j}^n} \right| \leq 5.10^{-6} \quad (\text{III.36})$$

où $\tilde{C}_{i, j}^n$ est la concentration de l'espèce i au point j à l'itération n .

Le temps fictif est choisi afin de réaliser un compromis. Il doit être suffisamment grand pour limiter les erreurs de troncature, mais aussi suffisamment petit pour garantir la convergence.

III-1.4. Validation de notre modèle

Une première validation a été obtenue dans le cas de l'absorption de H₂S par des solutions de monoethanolamine présentée par Danckwerts (1970). H₂S, sous une pression de 0,1 atm, est absorbé par une solution de MEA 1 M, à une température de 298 K. La valeur de la constante d'équilibre de la réaction est prise égale à 275. La solubilité de H₂S est prise égale à 0,10 gmole.l⁻¹.atm⁻¹. La diffusivité de la monoethanolamine est 0,64 fois plus grande que la diffusivité de H₂S. La réaction entre H₂S et MEA est instantanée :



On suppose que l'équilibre est établi partout dans le film, et que les concentrations des espèces HS⁻ et MDEAH⁺ sont égales dans le film. Dans ce cas, il est possible d'obtenir une solution analytique pour le flux d'absorption :

$$\varphi = k_L \left(C_{\text{H}_2\text{S},\text{in}} - C_{\text{H}_2\text{S},\text{zm}} \right) \left[1 + \frac{D_{\text{MEAH}^+}}{D_{\text{H}_2\text{S}}} \frac{\eta}{C_{\text{H}_2\text{S},\text{in}} - C_{\text{H}_2\text{S},\text{zm}}} \right] \quad (\text{III.37})$$

avec

$$\eta = \frac{1}{2} \left\{ \left[\left(\frac{D_{\text{HS}^-}}{D_{\text{MEAH}^+}} - 1 \right) \sqrt{K_{\text{III.I}} C_{\text{MEA},\text{zm}} C_{\text{H}_2\text{S},\text{zm}}} + \frac{D_{\text{HS}^-}}{D_{\text{MEA}}} C_{\text{H}_2\text{S},\text{in}} K_{\text{III.I}} \right]^2 + 4 C_{\text{H}_2\text{S},\text{in}} K_{\text{III.I}} \frac{D_{\text{HS}^-}}{D_{\text{MEA}}} \left[\frac{D_{\text{MEA}}}{D_{\text{MEAH}^+}} C_{\text{MEA},\text{zm}} + \sqrt{K_{\text{III.I}} C_{\text{MEA},\text{zm}} C_{\text{H}_2\text{S},\text{zm}}} \right] \right\}^{0.5} - \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{D_{\text{HS}^-}}{D_{\text{MEAH}^+}} + 1 \right) \sqrt{K_{\text{III.I}} C_{\text{MEA},\text{zm}} C_{\text{H}_2\text{S},\text{zm}}} + \frac{D_{\text{HS}^-}}{D_{\text{MEA}}} C_{\text{H}_2\text{S},\text{in}} K_{\text{III.I}} \right\} \quad (\text{III.38})$$

On suppose qu'il n'y a pas de H₂S dans la zone de mélange, et que les diffusivités des espèces ioniques sont égales à la diffusivité de l'amine. En utilisant les mêmes paramètres pour la résolution analytique et pour la résolution numérique, on obtient le même résultat avec moins de 0,6 % d'écart. La solution numérique nous donne 4,97×10⁻² mol.m⁻².s⁻¹ alors que la solution analytique de Danckwerts (1970) donne 5,00×10⁻² mol.m⁻².s⁻¹. Comme l'ont suggéré Glasscock et Rochelle (1989), l'équilibre chimique est traité en prenant des valeurs suffisamment grandes pour les constantes cinétiques des réactions directes et inverses afin que la réaction puisse être considérée à l'équilibre partout dans le film. Les profils de concentration des différentes espèces font apparaître le gradient de concentration de MEA à l'interface (Figure III.2).

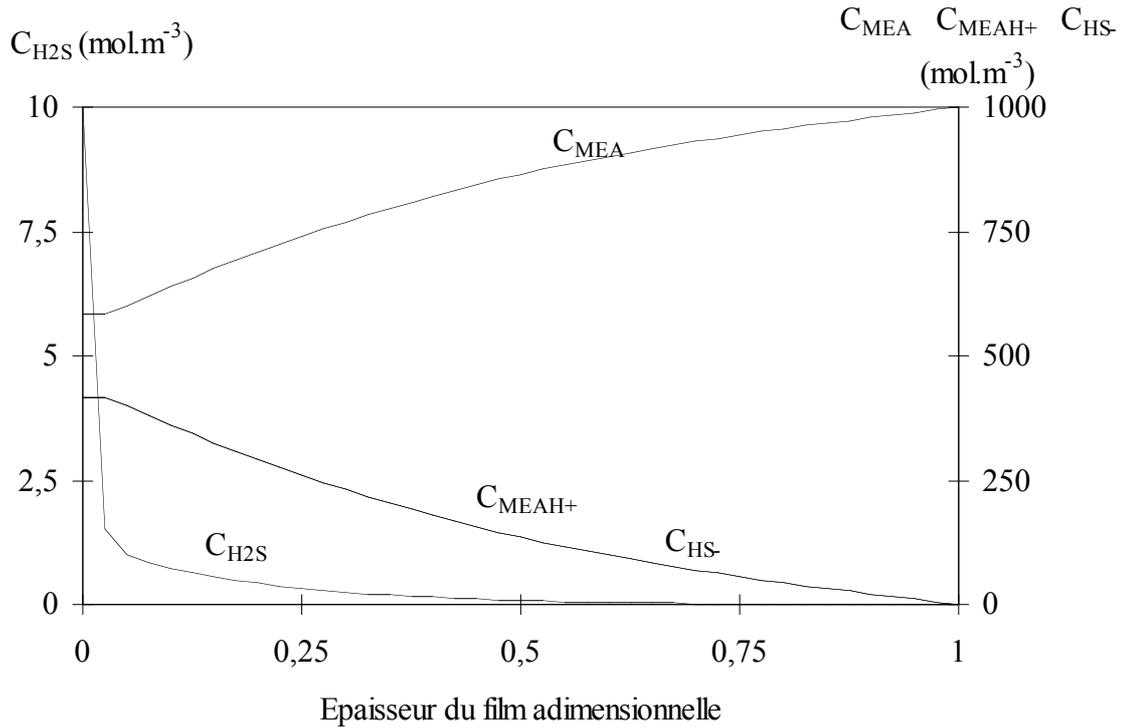
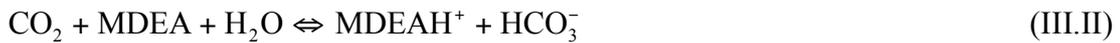


Figure III.2 : Profils de concentrations dans le cas de l'absorption de H₂S par une solution aqueuse de MEA

Une seconde vérification du modèle a été réalisée à l'aide de la solution numérique donnée par Glasscock et Rochelle (1989) pour l'absorption de CO₂ par une solution aqueuse de MDEA en utilisant la théorie du film. Ces auteurs considèrent un mécanisme à quatre réactions composé de deux réactions réversibles de vitesse déterminée, et de deux équilibres chimiques impliquant un transfert de proton.



On utilise les mêmes paramètres que Glasscock et Rochelle (1989) (Tableau III.1). La relation entre le coefficient de résistance au transfert côté liquide et l'épaisseur du film utilisée par Glasscock et Rochelle (1989) est la relation classique déjà citée lors de la présentation de la théorie du film (Equation I.27). Nous avons aussi considéré la même condition limite que Glasscock et Rochelle (1989) à l'interface gaz-liquide pour l'espèce absorbée :

$$C_{\text{CO}_2, \text{int}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{H_{\text{CO}_2}} \quad (\text{III.39})$$

| Paramètres | Value | Référence |
|-----------------|--|---------------------------------|
| $K_{III,II}$ | 132 | Critchfield and Rochelle (1987) |
| $K_{III,III}$ | $2,39 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ | Critchfield and Rochelle (1987) |
| $K_{III,IV}$ | $5,96 \cdot 10^{-4} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ | Critchfield and Rochelle (1987) |
| $K_{III,V}$ | non indépendant | Critchfield and Rochelle (1987) |
| $k_{III,II,d}$ | $10 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | Critchfield and Rochelle (1987) |
| $k_{III,III,d}$ | $3,47 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | Astarita and al. (1983) |
| H_{CO_2} | $50 \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ | Critchfield and Rochelle (1987) |
| D_{CO_2} | $1,62 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | |
| D_{MDEA} | $0,75 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | Versteeg (1986) |
| $D_{HCO_3^-}$ | $0,94 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | Kigoshi and Hashitani (1963) |
| $D_{CO_3^{2-}}$ | $0,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | Kigoshi and Hashitani (1963) |
| D_{OH^-} | $4,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | Newman (1973) |
| taux de charge | $0,005 \text{ mol}_{CO_2} / \text{mol}_{MDEA}$ | - |
| $C_{MDEA,T}$ | $2,0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ | - |

Tableau III.1 : Paramètres utilisés dans le cas de l'absorption de CO_2 par des solutions aqueuses de MDEA à 40 °C.

Les résultats en terme de profils de concentration sont en accord dans le cas des faibles pressions partielles en CO_2 (Figure III.3). Quelques différences peuvent être observées entre les deux modèles dans le cas des fortes pressions partielles (Figure III.4). Ceci peut être expliqué par le choix du critère de convergence (Equation III.36) qui semble plus sévère dans notre cas. Par ailleurs, le gradient de concentration de l'ion OH^- semble surestimé par le modèle de Glasscock et Rochelle (1989) et ainsi, leur modèle donne une sous-estimation de l'influence de la réaction entre CO_2 et OH^- . Avec ce mécanisme, nous avons vérifié que nous n'introduisons pas de perturbation en remplaçant l'équation différentielle de diffusion d'une espèce ionique par l'équation algébrique d'électroneutralité statique.

III-1.5 Identification des paramètres

Notre modèle, ainsi validé nous donne la possibilité d'identifier un ou plusieurs des paramètres physiques pris en compte. Pour cela, nous avons utilisé un programme d'optimisation utilisant la méthode des moindres carrés. L'algorithme utilisé est basé sur la méthode de Levenberg-Marquardt (Annexe C).

III-2. Absorption du CO_2 par des solutions aqueuses de MDEA

Pani et al. (1997) ont mesuré des flux d'absorption de dioxyde de carbone dans des solutions d'amines. Ils ont pour cela utilisé un réacteur agité dont l'interface gaz-liquide est fixe et connue. Les mesures de ces auteurs sont bien adaptées pour être traitées par la théorie du film modifié. La réaction entre CO_2 et MDEA a déjà fait l'objet de différentes études. Le mécanisme réactionnel proposé par Donaldson et Nguyen (1980) est généralement retenu par la plupart des auteurs. Il s'agit d'une hydratation catalysée par une base, ce qui implique que la MDEA ne réagit pas directement avec le CO_2 .

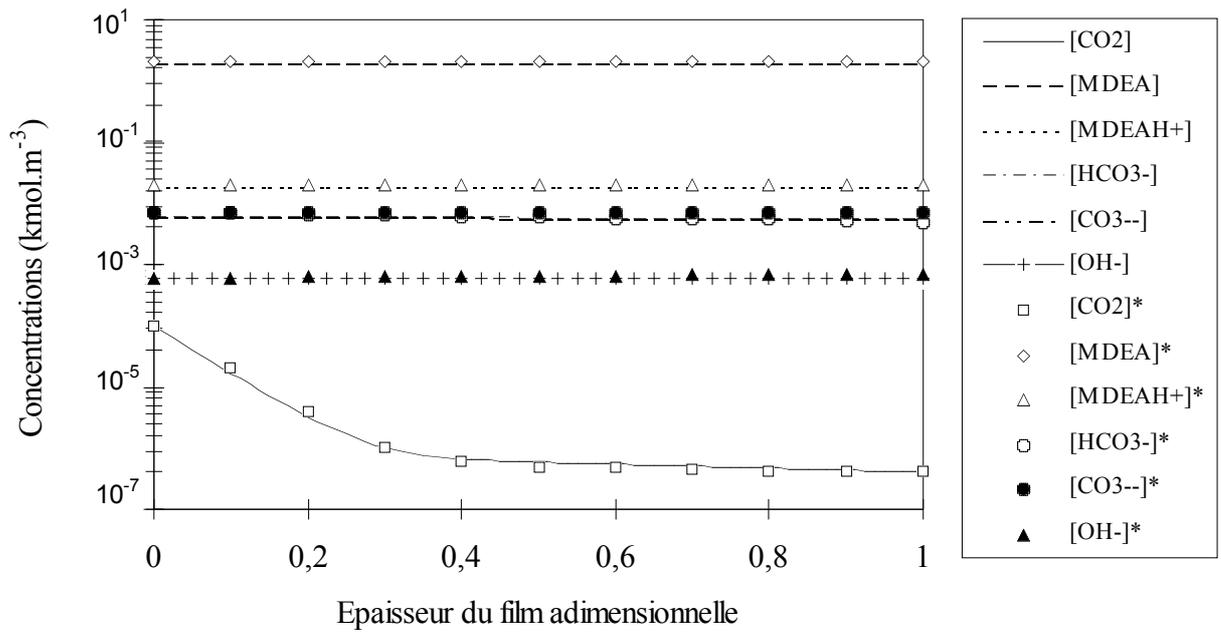


Figure III.3 : Comparaison de notre modèle, [-], avec celui de Glasscock et Rochelle (1989), [-]*, dans le cas de l'absorption de CO_2 par une solution aqueuse de MDEA : faible pression partielle en CO_2 ($C_{\text{CO}_2,\text{in}} = 10^{-4} \text{ kmol.m}^{-3}$)

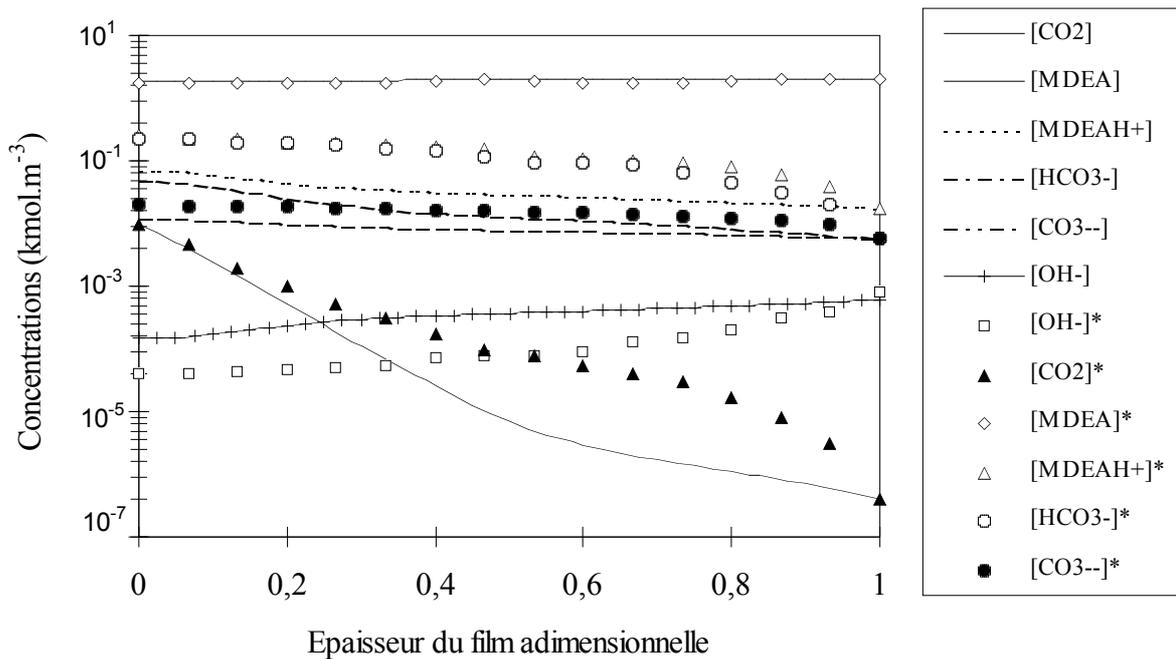


Figure III.4 : Comparaison de notre modèle, [-], avec celui de Glasscock et Rochelle (1989), [-]*, dans le cas de l'absorption de CO_2 par une solution aqueuse de MDEA : forte pression partielle en CO_2 ($C_{\text{CO}_2,\text{in}} = 10^{-2} \text{ kmol.m}^{-3}$)



Dans le cas de la MDEA, on a $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ et $\text{R}_3=\text{CH}_3$. Les premiers travaux concernant la cinétique de la réaction III.II ont été réalisés par Blauwhoff et al. (1984) et Barth et al. (1984). Leurs résultats ont été toutefois limités à 298 K. La détermination des paramètres cinétiques à différentes températures a été effectuée par Yu et al. (1985), Haimour et al. (1987), Critchfield (1988), Versteeg et van Swaaij (1988a), Toman et Rochelle (1989), Tomcej et Otto (1989), Littel et al. (1990), Rinker et al. (1995) et récemment par Pani et al. (1997). Les écarts significatifs que l'on observe entre les résultats de ces différents auteurs peuvent s'expliquer par la façon de prendre en compte l'effet de la réaction entre CO_2 et OH^- . Rinker et al. (1995) ont montré que négliger la réaction entre CO_2 et OH^- entraîne d'importantes erreurs sur la valeur de la vitesse de la réaction III.II, notamment à hautes températures. Ils ont donc pris en compte les réactions suivantes :



Cependant, contrairement au cas d'une simple réaction réversible ou irréversible, un tel mécanisme réactionnel ne peut être traité de façon analytique. Nous avons donc utilisé le modèle numérique pour estimer l'influence des différentes réactions. Pour le calcul du flux d'absorption et des paramètres cinétiques, il nous faut connaître les valeurs des coefficients de diffusion pour chaque espèce et la constante de la loi de Henry pour l'espèce absorbée. De même, les constantes d'équilibre des différentes réactions considérées sont nécessaires afin d'établir la condition à la limite de la zone de mélange liquide.

III-2.1 Paramètres du modèle

Au cours de la résolution numérique, le modèle fait appel à de nombreux paramètres physiques qui permettent de décrire le système. Il est nécessaire de connaître le coefficient de diffusion de chacune des espèces impliquées dans le processus. Dans les exploitations réalisées dans le cas des systèmes CO_2 /amines, nous avons utilisé la modification des coefficients de diffusion proposée par Chang et Rochelle (1982) (Equation I.28). Il faut aussi connaître le coefficient de résistance au transfert côté liquide pour déterminer l'épaisseur du film diffusionnel. La constante de la loi de Henry et le coefficient de résistance au transfert côté gaz sont indispensables pour déterminer la concentration du gaz transféré à l'interface gaz-liquide (Equation III.9). De même, la condition limite dans la zone de mélange correspond à l'équilibre chimique des différentes espèces (Equation III.11). Il est donc nécessaire de connaître les valeurs des constantes d'équilibres des réactions considérées pour calculer les concentrations des espèces dans la zone de mélange. Enfin, il faut connaître la valeur des vitesses des réactions considérées.

Toutes les corrélations permettant de calculer les paramètres nécessaires à l'utilisation du modèle que nous venons de présenter sont regroupées dans l'Annexe A. Les constantes d'équilibres utilisées correspondent à des constantes d'équilibres apparentes, déjà utilisées

dans la littérature (Rinker et al., 1995). Il est important de préciser que cette partie de l'étude est consacrée à l'application de l'absorption de dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses de MDEA non chargées. Dans ces conditions, ces constantes d'équilibre permettent d'obtenir une approximation correcte de la phase liquide. Dans ces conditions, l'influence des espèces ioniques est négligeable et les coefficients d'activité des différentes espèces tendent vers 1. Nous sommes donc dans le cas où les constantes d'équilibre apparentes tendent vers les constantes d'équilibre vraies. Nous avons aussi choisi des coefficients de diffusion égaux pour toutes les espèces ioniques. Ce choix nous permet de comparer nos résultats avec ceux de la littérature obtenus dans le cadre de la même hypothèse. D'autre part, les rares données concernant les coefficients de diffusion des espèces ioniques ne présentent pas une cohérence suffisante les unes avec les autres pour être considérées comme fiables.

III-2.2. Mécanisme 1 : une seule réaction réversible

Dans un premier temps, on considère uniquement la réaction III.II. On la traite comme une réaction réversible, en négligeant les effets des réactions III.III, III.IV et III.V et III.VI. Ce mécanisme, appelé par la suite mécanisme 1, a été proposé par Donaldson et Nguyen (1980) et est souvent utilisé dans les différents travaux de la littérature. Il s'agit de la catalyse basique de la réaction d'hydratation du CO₂. En utilisant notre modèle, nous avons déterminé la valeur de la constante cinétique de la réaction entre le CO₂ et la MDEA pour toutes les données expérimentales présentées par Pani et al. (1997) (Tableau III.2).

Ces résultats sont corrélés par la loi d'Arrhénius ci-dessous :

$$k_{III.II,d} = 2,96 \cdot 10^5 \times \exp\left(\frac{-5332,8}{T}\right) \quad (III.40)$$

Les valeurs obtenues pour l'énergie d'activation sur la plage de température considérée sont en accord avec celles rencontrées dans la littérature (Tableau III.3).

Tableau III.3 : Comparaison avec les énergies d'activation présentées dans la littérature.

| Références | T K | C _{MDEA} 10 ³ mol.m ⁻³ | P _{CO2} 10 ⁵ Pa | Ea kJ.mol ⁻¹ |
|---------------------------------|---------|--|--|----------------------------|
| Yu et al.(1985) | 313-333 | 0,2-2,5 | 1 | 38,5 |
| Haimour et al.(1987) | 288-308 | 0,85-1,7 | 1 | 71,6 |
| Critchfield (1988) | 282-350 | 1,7 | 1 | 56,9 |
| Versteeg and van Swaaij (1988a) | 293-333 | 0,17-2,7 | <1 | 42,3 |
| Tomcej and Otto (1989) | 298-308 | 1,7-3,47 | 0,95 | 42,7 |
| Littel et al.(1990) | 293-333 | 0,17-2,7 | <1 | 48,1 |
| Rinker et al.(1995) | 293-342 | 0,85 | 1 | 37,8 |
| Pani et al. (1997) | 296-343 | 0,84-4,4 | 1-1,7 | 45,4 |
| Nos résultats | 296-343 | 0,84-4,4 | 1-1,7 | 44,3 |

Les résultats obtenus sont particulièrement en accord avec ceux de Pani et al. (1997) qui ont utilisé un modèle analytique considérant la réaction apparente du mécanisme de Donaldson et Nguyen (1980) comme une réaction irréversible du premier ordre par rapport à l'amine et au gaz. Ceci nous permet de conclure que notre modèle peut être utilisé pour

discuter de la validité des hypothèses simplificatrices utilisées pour l'obtention de solutions concernant le transfert de matière en présence de réactions chimiques.

Tableau III.2 : Identification à partir des données de Pani et al. (1997) de la constante cinétique directe de la réaction III.II pour les mécanismes 1 et 2.

| T K | $C_{MDEA,T}$ mol.m ⁻³ | $k_{III.II,d}$ (mécanisme 1) m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹ | $k_{III.II,d}$ (mécanisme 2) m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹ |
|--------|-------------------------------------|--|--|
| 295,95 | 844,4 | 6,33 | 4,70 |
| 295,85 | 1272,6 | 5,10 | 3,85 |
| 296,15 | 1984,1 | 3,82 | 3,11 |
| 295,95 | 1984,2 | 3,96 | 3,77 |
| 295,75 | 2583,2 | 3,52 | 3,37 |
| 295,25 | 3477,4 | 3,30 | 3,14 |
| 296,45 | 4379,1 | 5,92 | 5,76 |
| 296,45 | 4379,1 | 5,77 | 5,52 |
| 296,45 | 4379,1 | 4,37 | 4,10 |
| 296,45 | 4379,1 | 4,43 | 4,14 |
| 296,45 | 4379,1 | 3,87 | 3,60 |
| 296,45 | 4379,1 | 3,13 | 2,94 |
| 296,45 | 4379,1 | 3,62 | 3,42 |
| 296,45 | 4379,1 | 4,61 | 4,35 |
| 296,45 | 4379,1 | 3,11 | 2,89 |
| 317,75 | 838,0 | 19,93 | 6,71 |
| 317,55 | 1966,6 | 13,65 | 10,25 |
| 318,35 | 2556,7 | 13,17 | 9,80 |
| 318,15 | 3435,8 | 13,59 | 10,30 |
| 317,65 | 4324,1 | 16,80 | 12,78 |
| 343,45 | 826,7 | 51,08 | 13,21 |
| 343,45 | 826,7 | 46,81 | 11,49 |
| 343,55 | 1245,0 | 50,07 | 13,45 |
| 342,55 | 1939,2 | 58,65 | 22,27 |
| 342,65 | 1939,0 | 55,14 | 18,99 |
| 342,65 | 1939,0 | 52,32 | 16,02 |
| 342,55 | 1939,2 | 49,43 | 12,19 |
| 343,55 | 1937,9 | 54,27 | 17,96 |
| 343,55 | 1937,9 | 54,32 | 17,96 |
| 342,75 | 2519,8 | 47,87 | 12,61 |
| 342,95 | 3381,4 | 51,66 | 27,92 |
| 342,25 | 4251,2 | 63,20 | 36,28 |

Rinker et al. (1995) ont considéré la réaction III.II comme une réaction irréversible du pseudo premier ordre. Utilisant leurs propres données obtenues dans un appareil à jet laminaire, ces auteurs ont calculé la constante cinétique pour chacune de leurs expériences. Ils ont pour cela utilisé un modèle numérique basé sur la théorie de la pénétration de Higbie, la résolution du système d'équations faisant appel à DDASSL (Petzold, 1983), un code de traitement de systèmes algébro-différentiels. Nous avons corrélé les valeurs des constantes cinétiques obtenues par ces auteurs pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction III.II, considérée comme irréversible et du pseudo premier ordre. Comme l'ont remarqué Rinker et al. (1995), on observe un bon accord entre les différents résultats. Seul le résultat obtenu par Haimour et al. (1987) semble surestimé. La figure III.5 montre la comparaison des vitesses de

réaction suivant trois hypothèses : une réaction du pseudo premier ordre testée par Rinker et al. (1995), une réaction irréversible du second ordre utilisée par Pani et al. (1997) et une réaction réversible du second ordre abordée ici.

Le mécanisme du pseudo premier ordre conduit à une surestimation de la constante cinétique, qui s'accroît avec la température. Cette hypothèse du pseudo premier ordre implique l'absence de profil de concentration de la MDEA dans le film diffusionnel. Or Pani et al. (1997) ont constaté des profils de concentration d'amine non négligeables à toutes les températures. Il est d'autant plus nécessaire de considérer ces profils lorsqu'on travaille avec de faibles concentrations en amine, inférieures à 25 % massique. Il faut cependant préciser que le fait de négliger la réaction inverse entraîne une surestimation des profils de concentration de MDEA.

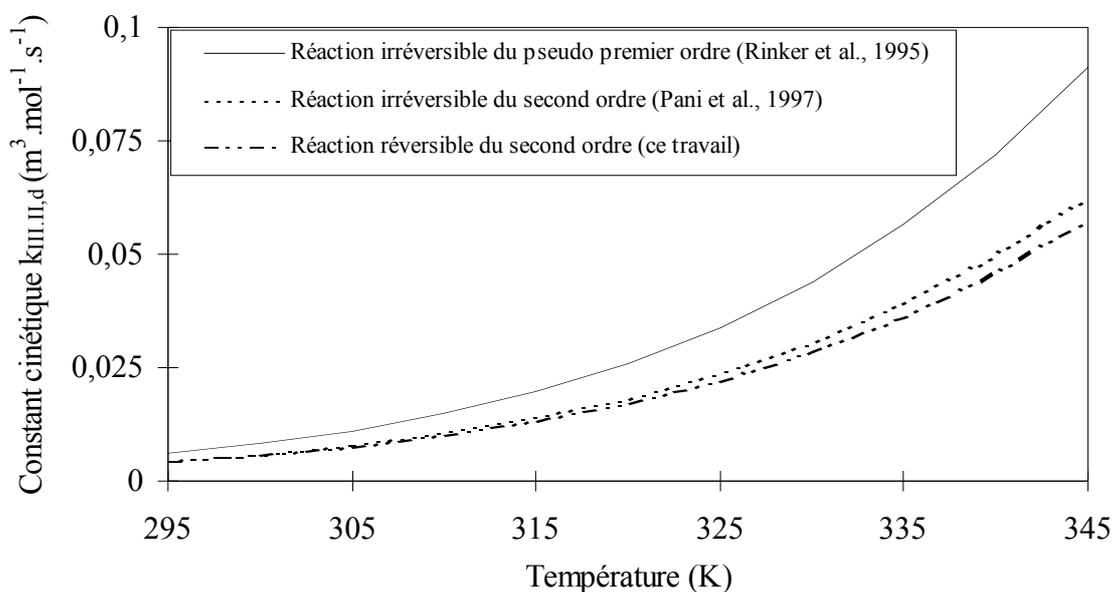


Figure II.5 : Comparaison de trois hypothèses cinétiques pour le mécanisme 1.

III-2.3. Mécanisme 2 : deux réactions réversibles et deux équilibres chimiques

Rinker et al. (1995) ont démontré l'influence des réactions négligées dans le mécanisme 1. En tenant compte de ces observations, nous avons considéré un second mécanisme, noté mécanisme 2, composé de deux réactions réversibles, réactions III.II et III.III, et de deux équilibres chimiques, réactions III.IV et III.V. Etant donné que l'on considère des solutions aqueuses de MDEA non chargées en gaz, la réaction III.VI peut être négligée, suivant l'hypothèse de Glasscock et Rochelle (1989). Nous avons alors déterminé la constante cinétique de la réaction III.II pour chacune des expériences de Pani et al. (1997) (Tableau III.3). Ces résultats sont corrélés par la loi d'Arrhénius ci-dessous :

$$k_{III,II,d} = 1,63 \cdot 10^2 \times \exp\left(\frac{-3131,1}{T}\right) \quad (III.41)$$

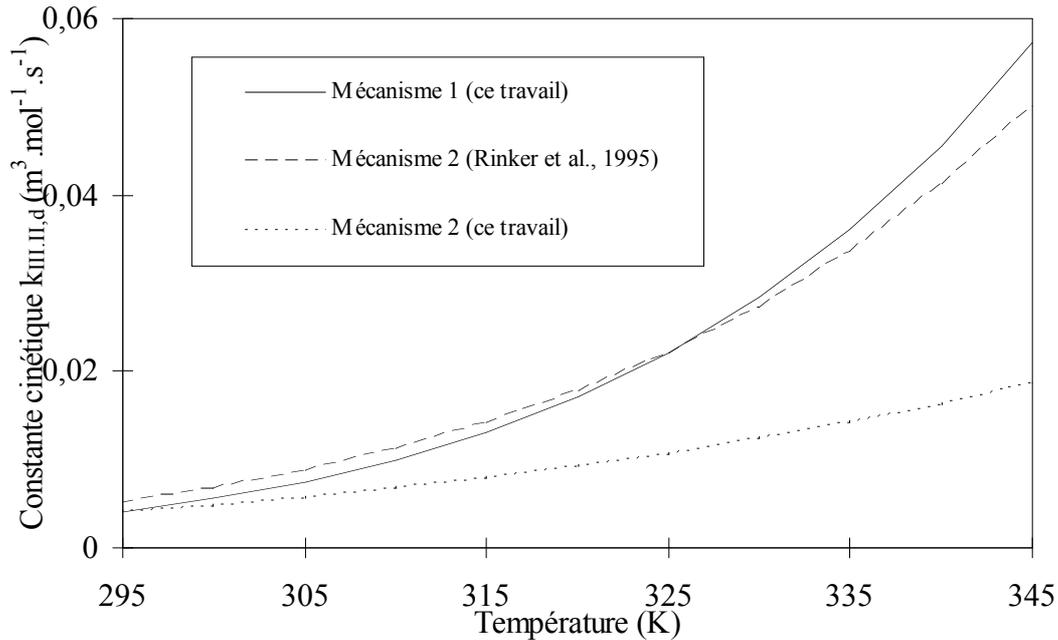


Figure III.6 : Comparaison des mécanismes cinétiques

Les résultats (tableau III.3) révèlent une influence significative des réactions III.III, III.IV et III.V. Les constantes cinétiques déterminées avec le mécanisme 2 à quatre réactions sont inférieures à celles obtenues avec le mécanisme 1. On observe aussi que l'écart augmente avec la température. On constate cependant que l'effet des réactions III.III, III.IV et III.V est plus important que celui signalé par Rinker et al. (1995). De ce fait, la constante cinétique de la réaction III.II déterminée par notre modèle est inférieure à celle déterminée par le modèle de Rinker et al. (1995) (Figure II.6).

Le fait de négliger les réactions parallèles à la réaction entre le dioxyde de carbone et la méthyl-diéthanolamine conduit à prendre en compte l'influence de ces réactions négligées par l'intermédiaire de la constante cinétique de la réaction III.II. La comparaison des constantes cinétiques de la réaction III.II obtenues avec les mécanismes 1 et 2 met clairement en évidence ce phénomène (Tableau III.2).

III-2.4. Mécanisme 3 : une réaction réversible et un équilibre chimique

A ce stade de l'étude, il nous a paru judicieux de remettre en cause l'importance du mécanisme de Donaldson et Nguyen (1980) dans le mécanisme réactionnel global intervenant dans le cas de l'absorption de CO_2 par une solution aqueuse de MDEA. Afin d'estimer l'importance des réactions III.III et III.V, nous avons considéré le mécanisme 3 composé de ces deux réactions, soit une réaction réversible et un équilibre chimique infiniment rapide devant les phénomènes de transfert. Avec ce mécanisme, nous avons calculé les flux d'absorption de CO_2 dans les conditions expérimentales décrites par Pani et al. (1997) (Tableau III.4). Pour ce calcul, la constante cinétique de la réaction inverse III.III est calculée à partir de la loi de Pinsent et al. (1956) (Annexe A).

On observe un écart important entre le modèle et l'expérience à basse température. Ceci nous amène à conclure que le mécanisme proposé par Donaldson et Nguyen (1980) ne peut être négligé à basse température. Cependant, cet écart diminue avec la température et à

343 K, le phénomène d'absorption du CO₂ par une solution aqueuse de MDEA peut être décrit uniquement par les réactions III.III et III.V.

Tableau II.4 : Comparaison des flux d'absorption mesurés par Pani et al. (1997) avec ceux obtenus avec le modèle en considérant le mécanisme 3.

| T K | C _{MDEA,T} mol.m ⁻³ | φ _{exp} 10 ⁻³ mol.m ⁻² .s ⁻¹ | φ _{cal} avec le mécanisme 3 10 ⁻³ mol.m ⁻² .s ⁻¹ | Ecart % |
|--------|--|---|---|------------|
| 295,95 | 844,4 | 3,41 | 2,16 | 36,7 |
| 295,85 | 1272,6 | 3,63 | 2,18 | 39,9 |
| 296,15 | 1984,1 | 4,01 | 2,14 | 46,6 |
| 295,95 | 1984,2 | 3,64 | 1,87 | 48,6 |
| 295,75 | 2583,2 | 3,88 | 1,84 | 52,6 |
| 295,25 | 3477,4 | 2,95 | 1,20 | 59,3 |
| 296,45 | 4379,1 | 1,75 | 0,70 | 60,0 |
| 296,45 | 4379,1 | 2,28 | 0,84 | 63,2 |
| 296,45 | 4379,1 | 1,98 | 0,82 | 58,6 |
| 296,45 | 4379,1 | 1,88 | 0,79 | 58,0 |
| 296,45 | 4379,1 | 1,89 | 0,82 | 56,6 |
| 296,45 | 4379,1 | 2,66 | 1,07 | 59,8 |
| 296,45 | 4379,1 | 2,53 | 1,00 | 60,5 |
| 296,45 | 4379,1 | 1,59 | 0,71 | 55,4 |
| 296,45 | 4379,1 | 2,32 | 1,02 | 56,0 |
| 317,75 | 838,0 | 5,32 | 4,43 | 16,7 |
| 317,55 | 1966,6 | 5,76 | 3,68 | 31,1 |
| 318,35 | 2556,7 | 5,90 | 3,77 | 36,1 |
| 318,15 | 3435,8 | 5,27 | 3,34 | 36,6 |
| 317,65 | 4324,1 | 3,03 | 1,90 | 37,3 |
| 343,45 | 826,7 | 7,28 | 7,23 | 0,7 |
| 343,45 | 826,7 | 7,57 | 7,57 | 0,0 |
| 343,55 | 1245,0 | 8,24 | 7,98 | 3,16 |
| 342,55 | 1939,2 | 8,77 | 7,80 | 11,1 |
| 342,65 | 1939,0 | 8,70 | 7,80 | 10,34 |
| 342,65 | 1939,0 | 8,51 | 7,92 | 6,93 |
| 342,55 | 1939,2 | 8,08 | 7,76 | 3,96 |
| 343,55 | 1937,9 | 9,15 | 7,19 | 21,42 |
| 343,55 | 1937,9 | 9,14 | 8,42 | 7,9 |
| 342,75 | 2519,8 | 8,75 | 7,53 | 13,9 |
| 342,95 | 3381,4 | 8,77 | 6,76 | 22,9 |
| 342,25 | 4251,2 | 5,25 | 4,14 | 21,1 |

La figure III.7 montre que les profils de concentrations du CO₂ et de la MDEA obtenus avec le mécanisme 3 tendent vers ceux obtenus avec le mécanisme 2 à 343 K. Ainsi, négliger les réactions III.III et III.V à forte température pour estimer la constante cinétique de la réaction III.II conduit à surestimer la contribution de cette réaction dans le phénomène d'absorption. Ceci apparaît clairement sur la figure III.7 : la consommation de MDEA à l'interface gaz-liquide est plus importante pour le mécanisme 1 que pour le mécanisme 3.

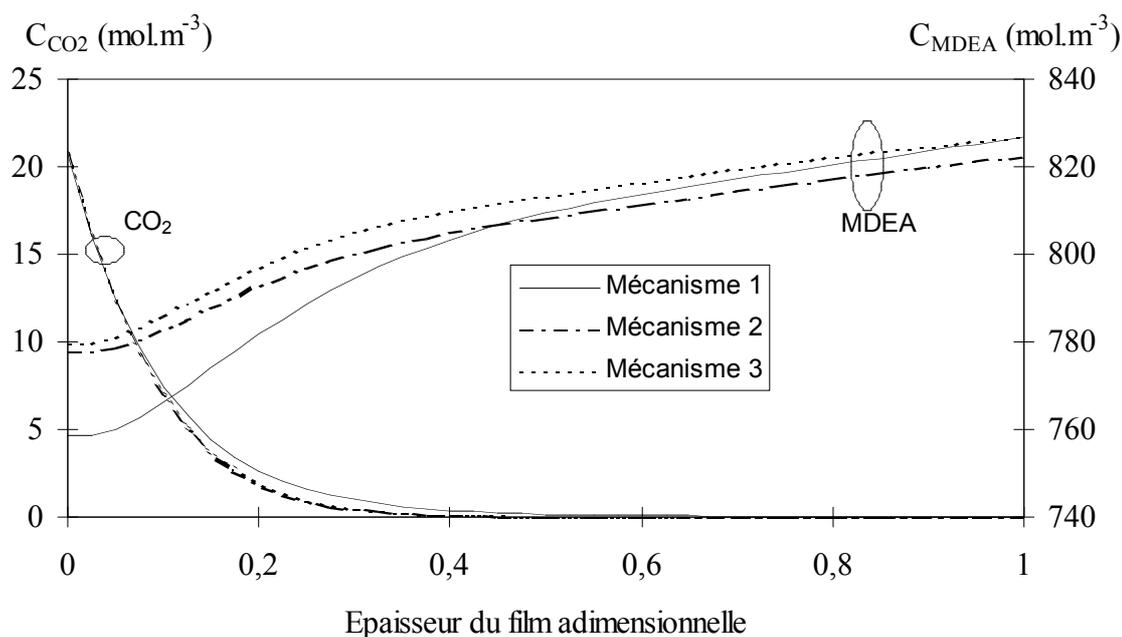


Figure III.7 : Profils de concentration du CO₂ et de la MDEA obtenus avec les différents mécanismes à 343 K.

La différence entre le modèle de Rinker et al. (1995) et le nôtre réside dans la prise en compte des réactions parallèles. La méthode numérique choisie par Rinker et al. (1995) est semblable à celle de Glasscock et Rochelle (1989). Nous avons déjà constaté quelques différences avec les résultats de ces derniers, notamment dans le cas des fortes concentrations de CO₂ à l'interface gaz-liquide. Leur modèle conduit à une consommation de OH⁻ à l'interface supérieure à celle que nous constatons. De ce fait, étant donnée la disparition de l'ion hydroxyde, l'influence de la réaction III.III entre CO₂ et OH⁻ s'en trouve diminuée.

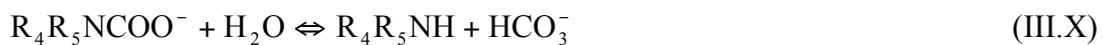
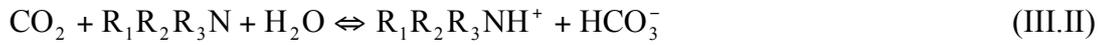
III-2.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons appliqué le modèle de transfert en présence de réactions chimiques au cas particulier de l'absorption de dioxyde de carbone par des solutions aqueuses de méthyl-diéthanolamine. Les différents mécanismes réactionnels envisagés nous permettent de conclure que :

- Le modèle de transfert en présence de réactions chimiques permet de valider les modèles analytiques de la littérature en utilisant les mêmes hypothèses.
- Le mécanisme de Donaldson et Nguyen (1980) ne peut être négligé à basse température.
- Le mécanisme de Donaldson et Nguyen (1980) doit être accompagné des réactions d'hydratation du CO₂, de la réaction de protonation de l'amine et de la deuxième acidité du dioxyde de carbone.
- L'utilisation du mécanisme de Donaldson et Nguyen (1980) en négligeant la réaction de formation du carbonate pour représenter la réaction entre le CO₂ et la MDEA conduit à une surestimation de la constante cinétique apparente de la réaction entre le dioxyde de carbone et la méthyl-diéthanolamine. Il en résulte une surestimation des profils de concentration en amine dans le film diffusionnel.

III-3. Absorption du CO₂ par des mélanges d'amines

L'ajout d'une amine primaire ou secondaire à une solution aqueuse de MDEA entraîne une augmentation du flux d'absorption de CO₂. Dans un tel cas de figure, on considère généralement les réactions chimiques suivantes :



Avec R₄=H et R₅=C₂H₄OH pour la MEA et R₄=R₅=C₂H₄OH pour la DEA et R₁=R₂=C₂H₄OH et R₃=CH₃.

L'étude de l'absorption par des mélanges aqueux d'amines passe inévitablement par l'utilisation d'une solution numérique. Nous avons donc appliqué notre modèle à ces systèmes.

Pani et al. (1996) ont réalisé différentes expériences d'absorption du CO₂ dans des mélanges d'amines, chargés en gaz ou non. Ils ont considéré deux mélanges : MDEA-MEA et MDEA-DEA. Nous avons utilisé notre modèle pour estimer la constante cinétique de la réaction III.VII à partir des données expérimentales de ces auteurs. Nous avons considéré les réactions III.II à III.V déjà évoquées lors de l'absorption du CO₂ par une solution aqueuse de MDEA et les réactions III.VII, III.VIII et III.IX. Le flux d'absorption est mesuré au début de l'expérience, donc pour un temps de contact très faible. Il semble alors raisonnable de négliger la réaction réversible III.X, dont la cinétique est très lente (Hagewiesche et al., 1995). Dans cette partie, nous nous sommes aussi limités aux expériences réalisées avec des solutions d'amines non chargées en gaz en raison du jeu de constantes d'équilibre adoptées pour la représentation de l'équilibre chimique de la phase liquide. De ce fait, nous avons aussi négligé la réaction III.VI.

Nous précisons à ce stade de l'étude que les interactions des différentes bases présentes en solution dans la réaction du dioxyde de carbone avec une amine primaire ou secondaire sont prises en compte par l'intermédiaire des différents équilibres chimiques considérés.

III-3.1. Mélange MDEA-MEA

Les corrélations nécessaires au calcul des différents paramètres sont regroupées dans l'Annexe A. Il faut cependant noter que la constante de la loi de Henry du CO₂ est calculée à partir de la relation proposée par Al-Ghawas et al. (1989) dans le cas d'une solution aqueuse de MDEA à 50 % massique.

A partir des flux d'absorption de CO₂ dans le mélange d'amines, nous avons estimé la valeur de la constante cinétique de la réaction III.VIII à 298 et 343 K. Le résultat obtenu est en accord avec les résultats de la littérature à 298 K (Tableau III.5).

Tableau II.5 : Comparaison avec les résultats de la littérature

| Références | $k_{III.VII,d}$ $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ | | |
|---------------------------|--|--------|-------|
| | 298 K | 313 K | 343 K |
| Yagi et al. (1965) | 3,99 | 6,93* | - |
| Hikita et al. (1977) | 5,87 | 13,02* | - |
| Barth et al. (1986) | 4,70 | - | - |
| Hagewiesche et al. (1995) | - | 10,09 | - |
| Ce travail | 4,85 | - | 30,01 |

(* Extrapolation des corrélations déterminées par ces auteurs).

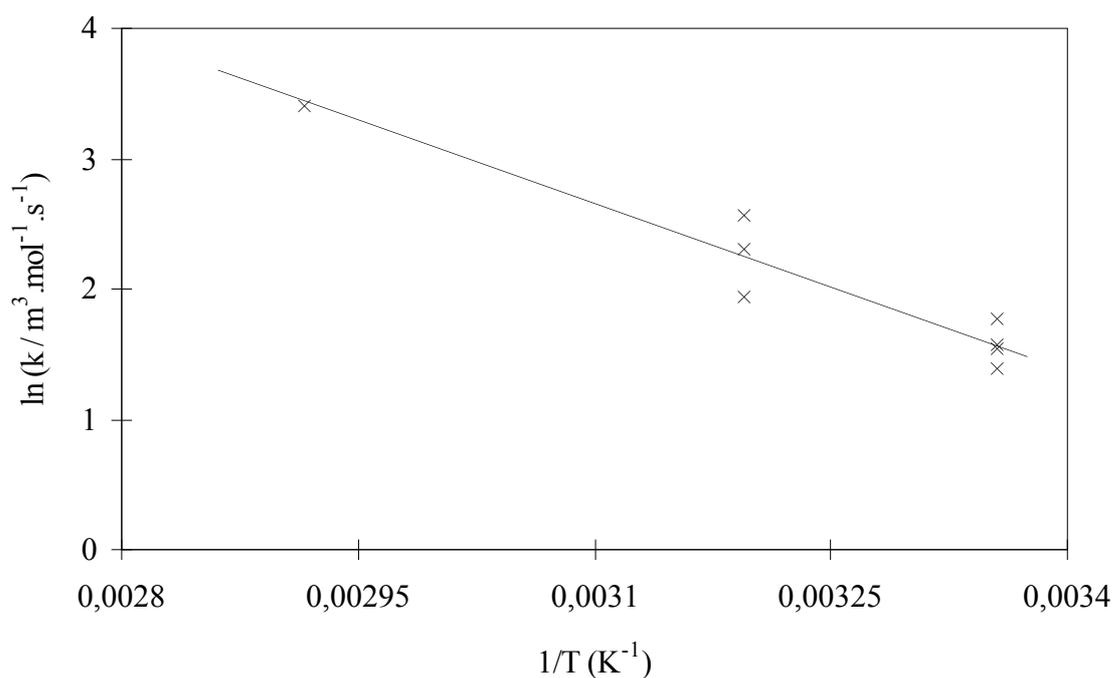


Figure III.8 : Dépendance en température de la constante cinétique de la réaction directe III.VII.

Faute de données disponibles, nous n'avons pas pu comparer notre résultat à 343 K avec des résultats de la littérature. Cependant, la figure III.8 montre que la valeur que nous avons obtenue pour $k_{III,VII,d}$ à 343 K est en accord avec les résultats obtenus aux températures inférieures : il est possible de corréliser toutes ces valeurs par une loi d'Arrhénius.

$$k_{III,VII,d} = 6,138 \cdot 10^6 \times \exp\left(-\frac{4187}{T}\right) \quad (III.42)$$

III-3.2. Mélange MDEA-DEA

Nous avons considéré les mélanges MDEA-DEA de composition 50%-5% et 45%-5%. Comme pour les mélanges MDEA-MEA, la constante de Henry du CO₂ est calculée à partir de la corrélation établie par Al-Ghawas et al. (1989) pour une solution aqueuse de MDEA à 50 % massique.

Contrairement au cas de l'absorption de CO₂ par des solutions aqueuses de MDEA ou des mélanges aqueux de MDEA-MEA, nous n'avons pas identifié de paramètres cinétiques pour l'étude de l'absorption du dioxyde de carbone dans un mélange MDEA-DEA. La comparaison des résultats obtenus par l'expérience et par le modèle révèle les possibilités de l'outil numérique développé (Figure III.9).

La Figure III.9 regroupe des expériences d'absorption de dioxyde de carbone par des mélanges aqueux de MDEA-DEA, mais aussi de MDEA-MEA. Dans le cas des mélanges MDEA-MEA, ayant procédé à l'identification d'un paramètre cinétique, il est logique d'avoir une bonne concordance entre les résultats du modèle et les mesures expérimentales. Parmi les expériences considérées pour les mélanges MDEA-DEA, on constate généralement un bon accord entre le modèle et l'expérience. Un point échappe à cette règle. Afin de cerner le problème rencontré, nous présentons dans le tableau III.6 les valeurs expérimentales et les valeurs du modèle, ainsi que les conditions opératoires pour chacune des expériences considérées.

Tableau III.6 : Comparaison des flux expérimentaux et des flux calculés dans le cas de l'absorption de CO₂ par un mélange MDEA-DEA.

| Température K | W _{MDEA} | W _{MEA} | W _{DEA} | P0 Pa | Flux mesuré mol.m ⁻² .s ⁻¹ | Flux calculé mol.m ⁻² .s ⁻¹ |
|------------------|-------------------|------------------|------------------|----------|--|--|
| 296,55 | 0,50 | 0,05 | - | 179097 | 5,25 10 ⁻³ | 5,23 10 ⁻³ |
| 296,65 | 0,50 | 0,05 | - | 175446 | 5,00 10 ⁻³ | 5,12 10 ⁻³ |
| 342,55 | 0,50 | 0,05 | - | 184252 | 9,11 10 ⁻³ | 9,11 10 ⁻³ |
| 296,65 | 0,50 | - | 0,05 | 176494 | 3,10 10 ⁻³ | 3,30 10 ⁻³ |
| 296,85 | 0,50 | - | 0,05 | 186289 | 3,61 10 ⁻³ | 3,46 10 ⁻³ |
| 296,85 | 0,45 | - | 0,05 | 184018 | 4,09 10 ⁻³ | 3,96 10 ⁻³ |
| 342,75 | 0,50 | - | 0,05 | 183017 | 5,87 10 ⁻³ | 5,91 10 ⁻³ |
| 342,75 | 0,45 | - | 0,05 | 181642 | 7,80 10 ⁻³ | 5,73 10 ⁻³ |

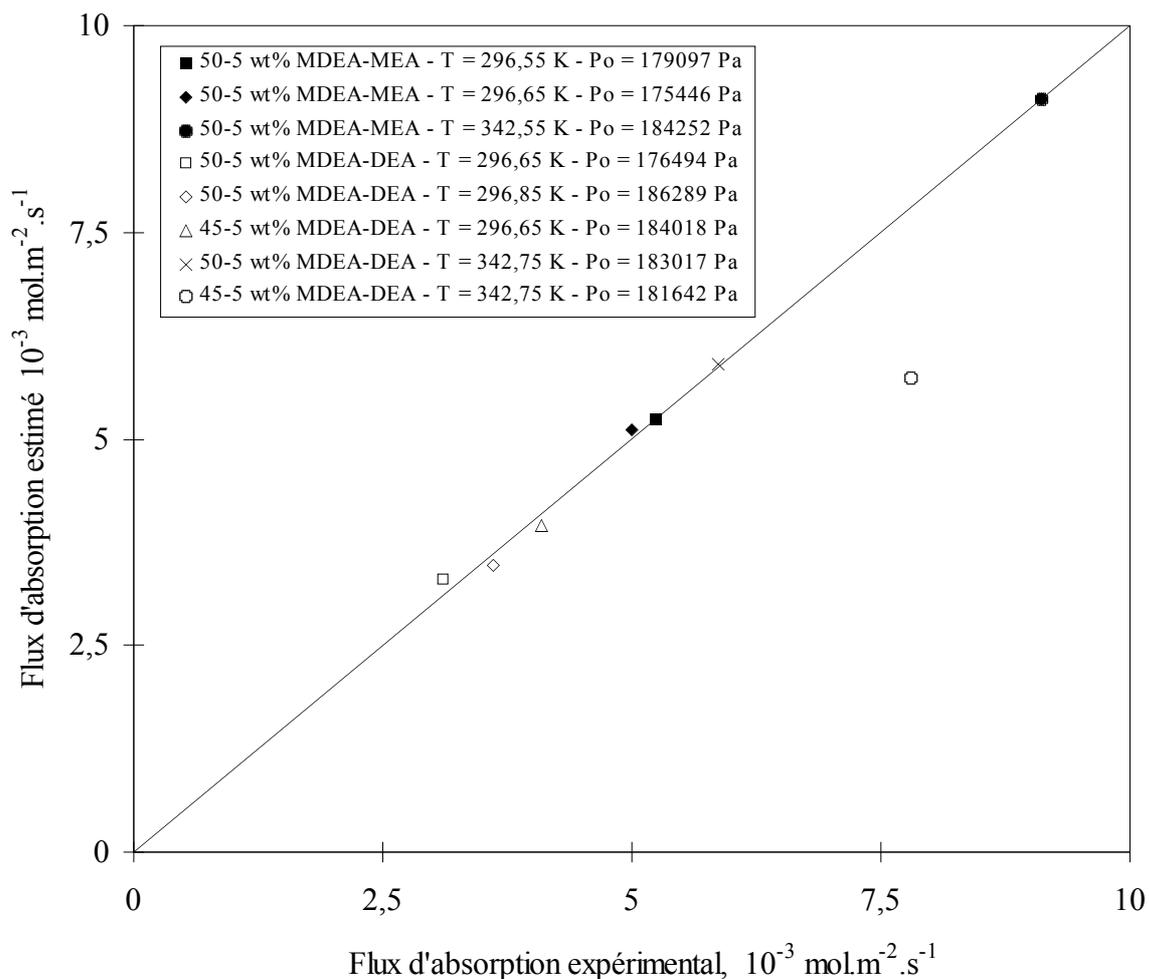


Figure III.9 : Comparaison des flux d'absorption expérimentaux et modélisés

Il apparaît alors que le problème rencontré pour la représentation de la dernière expérience est situé dans les conditions opératoires citées par Pani et al. (1996). En effet, les deux dernières expériences réalisées dans des conditions similaires conduisent à des flux d'absorption très différents.

Sur ces quelques exemples, on voit apparaître une autre des possibilités du modèle que nous avons développé. En effet, cet outil numérique peut être utilisé pour valider la cohérence de données expérimentales.

Pour une expérience, à titre d'exemple, nous avons représenté les profils de concentration des différentes espèces dans le film stagnant (Figure III.10). On constate l'existence de gradients de concentration pour les amines, ainsi que pour l'ion OH⁻. Ces observations sont en accord avec celles de Glasscock (1990) qui a étudié l'influence de la pression sur un tel système. Pour les fortes pressions partielles en gaz, les gradients de concentration des réactifs et des produits sont à prendre en compte, contrairement au cas des basses pressions partielles.

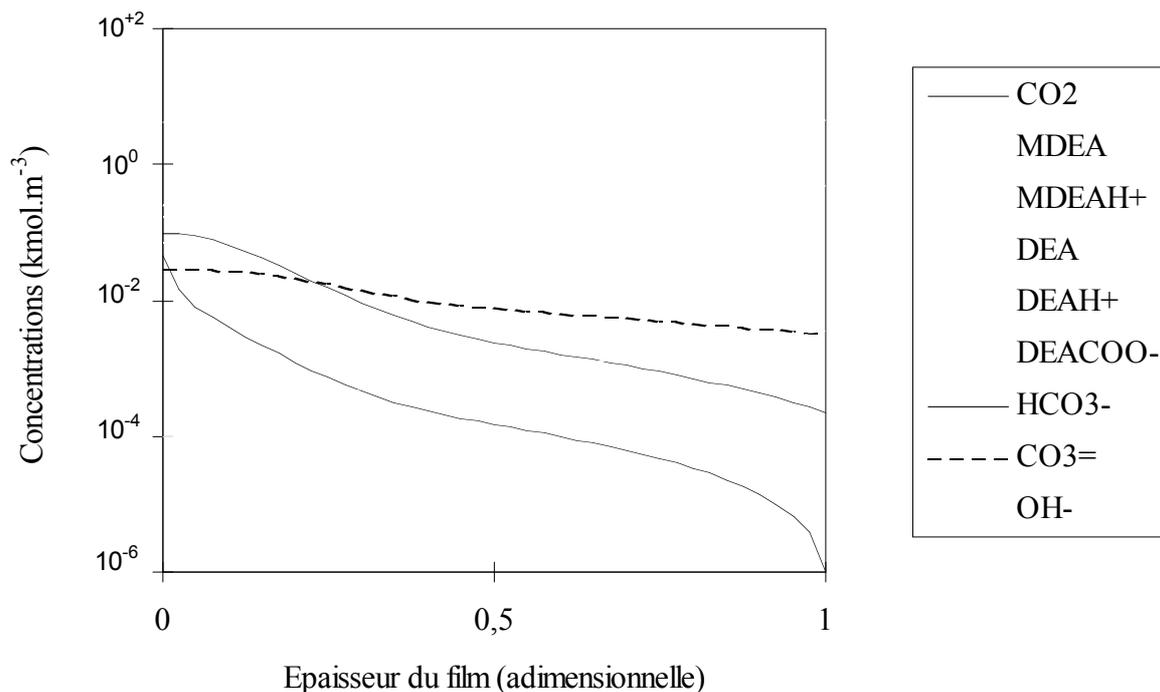


Figure III.10 : Profils de concentration dans le cas de l'absorption de CO_2 par un mélange MDEA-DEA de composition massique 50%-5% à 296,65 K ($P_0 = 176494$ Pa).

III-4. Désorption de CO_2 à partir de solutions aqueuses de MDEA

Dans cette partie, nous avons représenté les expériences de désorption de CO_2 à partir de solutions aqueuses de MDEA à l'aide de l'outil numérique que nous avons développé. Comme nous l'avons remarqué dans les paragraphes précédents, le code de calcul nécessite différents paramètres physiques et chimiques permettant de caractériser le système. Jusqu'à présent, pour la modélisation de l'absorption dans des solutions d'amines non chargées, nous avons utilisé des constantes d'équilibre apparentes pour estimer les concentrations des différentes espèces chimiques à l'équilibre dans la zone de mélange.

Dans le cas de solutions d'amines chargées en gaz, il est important d'utiliser un ensemble cohérent d'un point de vue cinétique et thermodynamique pour la représentation du phénomène de désorption. Il est d'une part nécessaire d'avoir un modèle thermodynamique donnant une bonne représentation des équilibres gaz-liquide obtenus dans la cellule de transfert, et d'avoir les constantes cinétiques associées à ce modèle thermodynamique.

Ayant déjà déterminé les constantes cinétiques avec un modèle thermodynamique utilisant des constantes apparentes, nous avons choisi les expériences de désorption dont l'état d'équilibre initial pouvait être représenté par ce modèle avec moins de 20 % d'erreur (Tableau III.7). L'influence de la force ionique a été prise en compte de la même façon qu'au chapitre II, c'est à dire en utilisant l'approximation de van Krevelen et Hoftijzer (1948b), associée aux coefficients de sel de Weiland (1996).

Pour chacune de ces expériences, en reprenant la loi cinétique établie au paragraphe III-2.3. pour la réaction entre le CO_2 et la MDEA, nous avons déterminé le flux de désorption de CO_2 à partir d'une solution aqueuse de MDEA. Les coefficients de diffusion pour chaque espèce pour laquelle il n'existe pas de données dans la littérature sont déterminés comme dans

le cas de l'absorption, c'est à dire sans prendre en compte l'influence des espèces ioniques. La comparaison des flux de désorption mesurés avec les flux de désorption prédits par le modèle numérique fait apparaître qu'un même outil peut être utilisé pour représenter aussi bien le phénomène de l'absorption que celui de la désorption.

Tableau III.7 : Estimation avec le modèle numérique des flux de désorption mesurés

| N° | Température K | $C_{MDEA,T}$ mol.m ⁻³ | α mol _{CO2} /mol _{MDEA} | V_G 10 ⁻⁶ m ³ | ΔP Pa | Flux de désorption mesuré mol.m ⁻² .s ⁻¹ | Flux de désorption calculé mol.m ⁻² .s ⁻¹ |
|-----|------------------|-------------------------------------|---|--|------------------|--|---|
| 5 | 312,3 | 2107 | 0,30 | 181,14 | 169 | 3,80 10 ⁻⁰⁶ | 3,69 10 ⁻⁰⁶ |
| 34 | 321,8 | 2086 | 0,32 | 179,76 | 387 | 1,13 10 ⁻⁰⁵ | 0,93 10 ⁻⁰⁵ |
| 35 | 321,8 | 2086 | 0,32 | 179,76 | 347 | 1,09 10 ⁻⁰⁵ | 0,82 10 ⁻⁰⁵ |
| 36 | 321,9 | 2086 | 0,32 | 179,76 | 307 | 1,23 10 ⁻⁰⁵ | 0,71 10 ⁻⁰⁵ |
| 37 | 322,2 | 2086 | 0,32 | 179,74 | 249 | 6,81 10 ⁻⁰⁶ | 5,52 10 ⁻⁰⁶ |
| 38 | 322,0 | 2086 | 0,32 | 179,75 | 393 | 1,01 10 ⁻⁰⁵ | 0,94 10 ⁻⁰⁵ |
| 39 | 322,0 | 2086 | 0,32 | 179,75 | 443 | 1,17 10 ⁻⁰⁵ | 1,08 10 ⁻⁰⁵ |
| 40 | 322,0 | 2086 | 0,32 | 179,75 | 399 | 1,12 10 ⁻⁰⁵ | 0,96 10 ⁻⁰⁵ |
| 42 | 333,6 | 2321 | 0,31 | 173,91 | 489 | 2,31 10 ⁻⁰⁵ | 1,24 10 ⁻⁰⁵ |
| 43 | 333,6 | 2321 | 0,31 | 173,91 | 686 | 2,28 10 ⁻⁰⁵ | 1,83 10 ⁻⁰⁵ |
| 44 | 333,9 | 2320 | 0,31 | 193,88 | 673 | 2,04 10 ⁻⁰⁵ | 1,80 10 ⁻⁰⁵ |
| 62 | 312,7 | 4407 | 0,20 | 175,34 | 194 | 4,48 10 ⁻⁰⁶ | 3,32 10 ⁻⁰⁶ |
| 63 | 312,7 | 4407 | 0,20 | 175,34 | 181 | 4,48 10 ⁻⁰⁶ | 3,08 10 ⁻⁰⁶ |
| 64 | 312,7 | 4407 | 0,20 | 175,34 | 173 | 3,42 10 ⁻⁰⁶ | 2,93 10 ⁻⁰⁶ |
| 73 | 313,5 | 3993 | 0,32 | 180,46 | 382 | 9,25 10 ⁻⁰⁶ | 4,69 10 ⁻⁰⁶ |
| 74 | 322,1 | 4104 | 0,28 | 173,03 | 453 | 1,42 10 ⁻⁰⁵ | 0,81 10 ⁻⁰⁵ |
| 75 | 322,1 | 4104 | 0,28 | 173,03 | 679 | 1,45 10 ⁻⁰⁵ | 1,25 10 ⁻⁰⁵ |
| 76 | 322,1 | 4104 | 0,28 | 173,03 | 703 | 1,55 10 ⁻⁰⁵ | 1,29 10 ⁻⁰⁵ |
| 86 | 332,9 | 4630 | 0,23 | 174,72 | 811 | 2,24 10 ⁻⁰⁵ | 1,98 10 ⁻⁰⁵ |
| 93 | 332,4 | 4217 | 0,22 | 176,77 | 884 | 2,35 10 ⁻⁰⁵ | 2,15 10 ⁻⁰⁵ |
| 94 | 332,4 | 4217 | 0,22 | 176,77 | 852 | 2,15 10 ⁻⁰⁵ | 2,07 10 ⁻⁰⁵ |
| 95 | 332,4 | 4217 | 0,22 | 176,77 | 840 | 2,28 10 ⁻⁰⁵ | 2,04 10 ⁻⁰⁵ |
| 96 | 332,4 | 4217 | 0,22 | 176,77 | 658 | 1,67 10 ⁻⁰⁵ | 1,58 10 ⁻⁰⁵ |
| 97 | 332,5 | 4217 | 0,22 | 176,76 | 601 | 1,53 10 ⁻⁰⁵ | 1,44 10 ⁻⁰⁵ |
| 98 | 332,5 | 4217 | 0,22 | 176,76 | 601 | 1,52 10 ⁻⁰⁵ | 1,44 10 ⁻⁰⁵ |
| 99 | 332,5 | 4217 | 0,22 | 176,76 | 422 | 1,24 10 ⁻⁰⁵ | 1,00 10 ⁻⁰⁵ |
| 100 | 332,5 | 4217 | 0,22 | 176,76 | 307 | 9,71 10 ⁻⁰⁶ | 7,10 10 ⁻⁰⁶ |
| 101 | 332,6 | 4217 | 0,22 | 176,76 | 233 | 7,69 10 ⁻⁰⁶ | 5,26 10 ⁻⁰⁶ |
| 102 | 332,3 | 4215 | 0,28 | 176,63 | 1624 | 3,34 10 ⁻⁰⁵ | 3,54 10 ⁻⁰⁵ |
| 103 | 332,4 | 4215 | 0,28 | 176,62 | 1449 | 2,98 10 ⁻⁰⁵ | 3,15 10 ⁻⁰⁵ |
| 104 | 332,4 | 4215 | 0,28 | 176,62 | 1111 | 2,97 10 ⁻⁰⁵ | 2,40 10 ⁻⁰⁵ |
| 105 | 332,4 | 4211 | 0,33 | 176,50 | 1622 | 2,66 10 ⁻⁰⁵ | 3,18 10 ⁻⁰⁵ |
| 106 | 332,5 | 4209 | 0,38 | 176,38 | 2201 | 3,86 10 ⁻⁰⁵ | 3,87 10 ⁻⁰⁵ |

Ceci rejoint les conclusions des études de la littérature : il est possible de représenter les phénomènes de transfert avec réactions chimiques lors de l'absorption ou de la désorption de la même manière en prenant simplement en compte le sens de la force motrice. En associant un modèle thermodynamique représentant les équilibres physiques et chimiques CO₂-H₂O-amines au modèle de transfert en présence de réactions chimiques, il est donc possible de représenter les phénomènes d'absorption et de désorption. Il est important dans cette optique d'utiliser un jeu de paramètres cinétiques cohérents avec la représentation thermodynamique adoptée.

A titre d'exemple, la Figure III.11 représente les profils de concentration des différentes espèces en solution dans le cas de la désorption de dioxyde de carbone à partir d'une solution aqueuse de MDEA (Expérience N° 106). On constate aisément que l'hypothèse adoptée au paragraphe II.3.1.b. est parfaitement justifiée. Il n'y a pas de profil de concentrations pour les espèces en solution, excepté pour le dioxyde de carbone. L'hypothèse cinétique du pseudo-premier ordre par rapport au CO₂ utilisé dans l'approche analytique du chapitre II est donc justifiée.

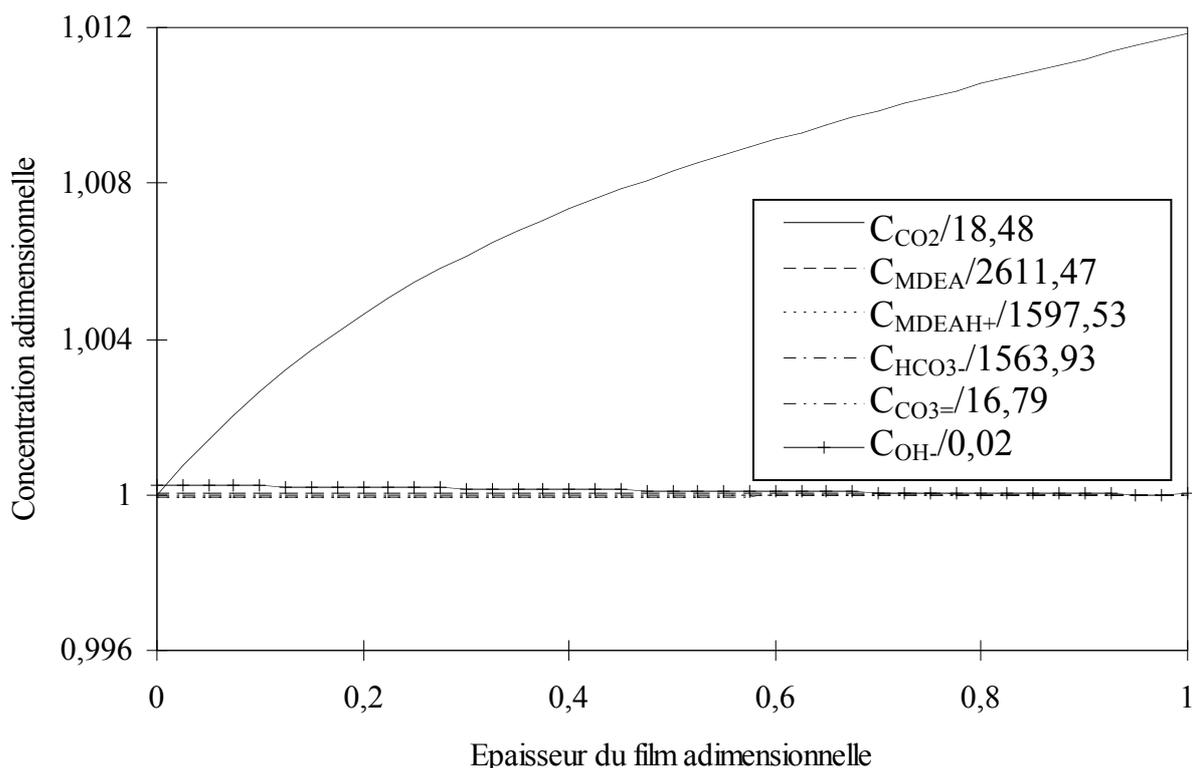


Figure III.11 : Profils de concentration adimensionnels dans le cas de la désorption de CO_2 à partir d'une solution aqueuse de méthyl-diéthanolamine : $C_{MDEA,T} = 4209 \text{ mol.m}^{-3}$, $T = 332,5 \text{ K}$, $\alpha = 0,38 \text{ mol}_{CO_2}/\text{mol}_{MDEA}$.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un modèle général de transfert en présence de réactions chimiques. Le choix de la théorie du film modifié, associé à une méthode de résolution originale, nous garantit une représentation précise des phénomènes considérés. Couplé à une méthode d'optimisation, ce modèle nous permet d'identifier les paramètres cinétiques d'un mécanisme réactionnel à partir de données expérimentales.

Dans un premier temps, l'application de ce modèle à l'absorption de dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses de méthyl-diéthanolamine a permis de mettre en évidence le rôle essentiel joué par la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ion hydroxyde. Cette réaction, généralement négligée dans la littérature doit être prise en compte pour une représentation rigoureuse du mécanisme réactionnel intervenant dans le système considéré. Les différents travaux de la littérature négligeant cette réaction prennent en compte son influence en surestimant la constante cinétique de la réaction entre la CO_2 et la MDEA. Cette hypothèse conduit à une surestimation des profils de MDEA dans le film diffusionnel.

En utilisant les résultats obtenus dans cette première phase, le modèle a été appliqué à l'étude de l'absorption de CO_2 dans des mélanges d'amines, à savoir MDEA-MEA et MDEA-DEA. Dans le cas des mélanges MDEA-MEA, l'utilisation de mesures expérimentales a permis de déterminer une loi cinétique pour la réaction apparente entre le dioxyde de carbone et la monoéthanolamine. Dans le cas des mélanges MDEA-DEA, la comparaison des flux d'absorption mesurés avec les simulations obtenues par le modèle met en évidence la précision de l'outil numérique développé.

En garantissant une relative cohérence entre les paramètres cinétiques et thermodynamiques, ce modèle a été utilisé pour représenter les flux de désorption de dioxyde de carbone à partir de solutions aqueuses de MDEA. Les résultats montrent que les phénomènes d'absorption et de désorption peuvent être représentés par un même modèle de transfert.

Ces différentes études réalisées dans le cas de l'absorption et de la désorption ont mis en évidence les différentes possibilités de notre modèle : identification de paramètres cinétiques, mise en évidence de phénomène physique, cohérence de données, validation de solutions analytiques. Les possibilités de ce modèle, associées à sa formulation générale permettant d'envisager tout système faisant intervenir un phénomène de transfert en présence de réactions chimiques, ouvrent de larges perspectives à cet outil.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude comporte deux parties. La première est dédiée à l'étude du phénomène de désorption de dioxyde de carbone à partir de solutions aqueuses d'amines. La seconde partie de ce travail est consacrée au développement d'un outil de calcul permettant de représenter les phénomènes de transfert en présence de réactions chimiques.

Le processus de désorption est étroitement lié à celui de l'absorption d'un point de vue industriel, cependant, l'étape de régénération du solvant a fait l'objet d'un nombre restreint de travaux. Les résultats alors disponibles dans la littérature sont limités à des conditions expérimentales restreintes, à savoir des taux de charge en gaz inférieures à $0,50 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{amines}}$, des concentrations d'amines inférieures à 2000 mol.m^{-3} , mais surtout, dans le cas du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-MDEA}$, à des températures inférieures à 343 K. Il apparaît que cette limitation en température est essentiellement liée au choix des appareillages utilisés pour ces études. En pratique, les régénérateurs industriels ont des températures de fonctionnement avoisinant 383 K.

Cette étude présente un montage expérimental permettant de mesurer des flux de transfert dans des conditions opératoires proches des conditions industrielles. Nous avons mesuré des flux de désorption de dioxyde de carbone à partir de différentes solutions aqueuses d'amines : solutions aqueuses massiques de MDEA de composition massique 25 % et 50 %, mélanges aqueux de MDEA-DEA de composition massiques 45%-5% et 30%-20%. Pour chaque solvant, des températures comprises entre 313 K et 383 K ont été considérées. Les taux de charges varient entre 0,05 et 0,85 mole de gaz par mole d'amines.

Si le montage est limité à une pression maximale de fonctionnement de 2 bars, il présente de nombreux avantages, à savoir la rapidité de la mesure, les faibles quantités de produits employés, l'obtention du flux de matière transférée à partir du suivi de la pression au cours de l'expérience. On évite ainsi d'utiliser des protocoles expérimentaux lourds et souvent sources d'imprécisions.

L'interprétation de nos résultats par les modèles généralement utilisés dans la littérature fait apparaître les limites de ces modèles. En effet, ils ont été établis pour des plages expérimentales restreintes masquant en partie l'influence de plusieurs paramètres, principalement les réactions parallèles toujours négligées, et la force ionique rarement prise en compte pour des taux de charge inférieurs à $0,50 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MDEA}}$. Nous montrons que l'utilisation d'une approximation permettant de corriger l'influence de la force ionique sur la constante de la loi de Henry du gaz transféré permet d'estimer les flux de désorption.

Il est cependant impossible de considérer plusieurs réactions chimiques de façon analytique sans recourir à des approximations. Nous avons donc décidé de développer un modèle général de transfert en présence de réactions chimiques. La comparaison des différentes théories nous a amené à choisir la théorie de film modifié. Cette théorie présente l'avantage d'être plus facile à mettre en œuvre que les théories de régime transitoire, tout en fournissant des résultats similaires. Dans le cas d'un système à NC composés, l'écriture des bilans de masse pour NC-1 espèces et de l'équation d'électroneutralité statique conduit à un système algèbro-différentiel, résolu par une méthode itérative implicite qui garantit la stabilité de la résolution. Couplé à un programme d'optimisation utilisant la méthode de Levenberg-

Marquardt, le modèle développé permet d'identifier les paramètres cinétiques d'un mécanisme réactionnel donné.

L'étude de différents mécanismes dans le cas de l'absorption de dioxyde de carbone par des solutions de méthyl-diéthanolamine a mis en évidence l'influence de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ion hydroxyde. Cette réaction est généralement négligée dans les méthodes analytiques les plus couramment utilisées. L'influence de cette réaction semble être implicitement prise en compte dans les approches de la littérature par la constante cinétique déterminée pour la réaction principale. Cependant, il en résulte des imprécisions sur les profils de l'amine dans le film diffusionnel. Par ailleurs, l'utilisation d'une telle loi conduit à surestimer les flux de transfert dans des conditions opératoires où la concentration en ion hydroxyde est négligeable, en particulier, pour les solutions chargées en gaz.

Quelques exemples de simulation montrent les possibilités d'extension de ce modèle. L'absorption de dioxyde de carbone par des mélanges aqueux de MDEA-DEA et de MDEA-MEA est simulée en utilisant des paramètres physico-chimiques caractérisant le système. La comparaison des résultats expérimentaux avec les simulations montre à la fois la qualité de la représentation, mais aussi la précision des mesures représentées. Le code numérique présenté dans cette étude constitue un moyen pour tester la cohérence de mesures expérimentales disponibles dans la littérature.

Ce modèle est aussi appliqué à la représentation du phénomène de désorption de dioxyde de carbone par des solutions aqueuses de méthyl-diéthanolamine. Il apparaît que le modèle développé permet de représenter les flux de désorption mesurés, à condition d'associer des paramètres cinétiques et thermodynamiques cohérents.

Cette étude fournit un ensemble de mesures de flux de désorption de dioxyde de carbone à partir de solutions aqueuses d'amines, ainsi qu'un outil de calcul cinétique permettant de représenter les phénomènes de transfert en présence de réactions chimiques. Bien que limitée à l'étude d'un appareil différentiel, ces travaux font apparaître plusieurs besoins en vue d'une modélisation au stade industriel. En effet, une grande part d'incertitude pèse sur l'estimation des coefficients de diffusion des différentes espèces. Nous ne disposons pas de méthode pour estimer les coefficients de diffusion des espèces ioniques, ni l'influence des concentrations des ions sur la diffusivité des espèces moléculaires. Un autre point essentiel soulevé par cette étude est l'importance de la cohérence entre les paramètres cinétiques et thermodynamiques utilisés pour la représentation des phénomènes de transfert en présence de réactions chimiques. Le couplage de notre modèle de transfert avec un modèle thermodynamique spécifique nécessite l'identification des paramètres cinétiques correspondant afin de représenter aussi bien l'absorption de gaz acides dans des solutions chargées que la désorption à partir de ces mêmes solutions.

La régénération des solvants d'extraction de gaz acides par stripping fait intervenir des flux de vapeur d'eau non négligeables dans les bilans matières. De ce fait, la résistance au transfert dans la phase gaz est loin d'être négligeable en pied de colonne. L'étude que nous avons réalisée se limitant à des unités différentielles, il a été possible de faire abstraction du phénomène d'évaporation de l'eau pour la représentation des mesures de désorption. D'un point de vue pratique, il est indispensable de prendre en compte ce phénomène pour dimensionner une colonne de régénération. L'outil numérique développé dans cette étude constitue donc qu'un élément pour la simulation d'un stripper.

Les outils expérimentaux et théoriques appliqués dans cette étude à l'absorption et à la désorption de dioxyde de carbone par des solutions aqueuses d'amines constituent des éléments précieux pour l'étude des systèmes de transfert en présence de réactions chimiques. Ils permettent dans un premier temps de tester différents solvants chimiques, mettant ainsi en évidence leurs avantages et leurs inconvénients. Ils constituent aussi des moyens rapides et sûrs pour prospecter de nouvelles voies comme, par exemple, l'absorption de SO_2 par des solutions aqueuses de phosphates.

ANNEXE A : Paramètres physico-chimiques

Viscosité

Pour déterminer la viscosité d'une solution aqueuse d'amine non chargée en gaz, nous avons considéré les corrélations établies par Al-ghawas et al. (1989) pour des solutions de MDEA de composition comprise entre 0 et 50 % massique, pour des températures comprises entre 288 et 333 K.

$$\mu_{\text{sol aq, } \alpha=0} = \exp\left(B_1 + \frac{B_2}{T} + B_3 T\right) \times 10^{-3} \quad (\text{A.1})$$

Avec

$$\left. \begin{aligned} B_1 &= -19,5214 - 23,3979 \times w_{\text{MDEA}} - 31,2363 \times w_{\text{MDEA}}^2 + 36,1735 \times w_{\text{MDEA}}^3 \\ B_2 &= 3912,73 + 4858,80 \times w_{\text{MDEA}} + 8477,05 \times w_{\text{MDEA}}^2 - 8357,76 \times w_{\text{MDEA}}^3 \\ B_3 &= 0,021122 + 0,033389 \times w_{\text{MDEA}} + 0,027798 \times w_{\text{MDEA}}^2 - 0,040367 \times w_{\text{MDEA}}^3 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.2})$$

Dans le cas de mélange d'amines non chargé en gaz, nous utilisons une corrélation déterminée par Glasscock (1990) à partir des données d'Al-ghawas et al. (1989), de Critchfield (1988) et de Sada et al. (1978). C'est une expression semblable par la forme à celle d'Al-ghawas et al (1989). Les paramètres B_1 , B_2 et B_3 sont obtenus à partir des fractions massiques de chaque amine présente dans le mélange. Glasscock (1990) obtient la corrélation suivante pour des températures comprises entre 290 et 320 K et des solutions contenant jusqu'à 50 % en masse d'amine :

$$\left. \begin{aligned} B_1 &= -19,52 - 23,40 \times w_{\text{am}} - 31,24 \times w_{\text{am}}^2 + 36,17 \times w_{\text{am}}^3 \\ B_2 &= 3912 + 4894 \times w_{\text{am}} + 8477 \times w_{\text{am}}^2 - 8358 \times w_{\text{am}}^3 \\ B_3 &= 0,02112 + 0,03339 \times w_{\text{am}} + 0,02780 \times w_{\text{am}}^2 - 0,04202 \times w_{\text{am}}^3 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.3})$$

où

$$w_{\text{am}} = w_{\text{MDEA}} + 0,980 \times w_{\text{DEA}} + 0,876 \times w_{\text{MEA}} \quad (\text{A.4})$$

Dans le cas d'une solution chargée en gaz, Glasscock (1990) propose la relation suivante :

$$\frac{\mu_{\text{sol aq, } \alpha \neq 0}}{\mu_{\text{sol aq, } \alpha = 0}} = 1,0 + 2,0 (u_r - 1) w_{\text{MDEA}} \quad (\text{A.5})$$

$$\mu_r = 1,000 + 0,8031 \times \alpha + 0,35786 \times \alpha^2 \quad (\text{A.6})$$

Ces corrélations ont été extrapolées jusqu'à 343 K lors de la représentation des expériences réalisées en absorption et en désorption.

Densité

La densité des solutions aqueuses de MDEA est calculée à partir de la corrélation de Al-ghawas et al. (1989) établie pour des fractions massiques en amine comprises entre 0 et 50 pour-cents et des températures comprises entre 288 et 333 K.

$$\rho = (A_1 + A_2 T + A_3 T^2) \times 1000 \quad (\text{A.7})$$

avec

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= 0,715929 + 0,395951 \times w_{\text{MDEA}} + 0,927974 \times w_{\text{MDEA}}^2 - 0,794931 \times w_{\text{MDEA}}^3 \\ A_2 &= 2,13799 \times 10^{-3} - 1,98173 \times 10^{-3} \times w_{\text{MDEA}} - 3,87553 \times 10^{-3} \times w_{\text{MDEA}}^2 + 3,04228 \times 10^{-3} \times w_{\text{MDEA}}^3 \\ A_3 &= -4,00972 \times 10^{-6} + 3,07038 \times 10^{-6} \times w_{\text{MDEA}} + 3,58483 \times 10^{-6} \times w_{\text{MDEA}}^2 - 2,70947 \times 10^{-6} \times w_{\text{MDEA}}^3 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.8})$$

Pour le calcul de la densité d'un mélange aqueux d'amines, chargé en gaz ou non, ou pour le calcul de la densité d'une solution aqueuse de MDEA chargée en CO₂, on utilise la corrélation de Glasscock et al. (1990) où T₀ = 308 K :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{w_{\text{eau}} V_{\text{eau}}^0 \exp[\beta_{\text{eau}}(T_K - T_0)] + w_{\text{A1}} V_{\text{A1}}^0 \exp[\beta_{\text{A1}}(T_K - T_0)] + w_{\text{A2}} V_{\text{A2}}^0 \exp[\beta_{\text{A2}}(T_K - T_0)] + w_{\text{CO}_2} V_{\text{CO}_2}^0 \exp[\beta_{\text{CO}_2}(T_K - T_0)]}{\quad} \quad (\text{A.9})$$

| | Eau | MDEA | DEA | MEA | CO ₂ |
|--|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| Volume spécifique V _i ⁰ (m ³ .kg ⁻¹) | 1,01×10 ⁻³ | 0,918×10 ⁻³ | 0,894×10 ⁻³ | 0,964×10 ⁻³ | 0,0636×10 ⁻³ |
| Coefficient d'expansion β _i (K ⁻¹) | 0,000344 | 0,000528 | 0,000487 | 0,000568 | 0,0036 |

Tableau A.1 : Volumes spécifiques et coefficients d'expansion

Les relations présentées ci-dessus ont été utilisées pour déterminer la densité de solution aqueuse d'amines pour des températures atteignant 343 K.

Coefficient de diffusion des espèces

La diffusivité du CO₂ dans une solution aqueuse d'amine, ou dans un mélange d'amines, est estimée en utilisant l'analogie avec N₂O présentée par Versteeg et van Swaaij (1988b) :

$$\left(D_{\text{N}_2\text{O}} \mu^{0,8} \right)_{\text{aq sol}} = \left(D_{\text{N}_2\text{O}} \mu^{0,8} \right)_{\text{water}} \quad (\text{A.10})$$

Le coefficient de diffusion du CO₂ est alors calculé par :

$$\left(\frac{D_{N_2O}}{D_{CO_2}}\right)_{solaq} = \left(\frac{D_{N_2O}}{D_{CO_2}}\right)_{eau} \quad (A.11)$$

Les coefficients de diffusion du CO₂ et de N₂O dans l'eau sont calculés en utilisant les relations de Stokes-Einstein (Versteeg and van Swaaij, 1988b) :

$$\left(D_{CO_2}\right)_{water} = 2,35 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{2119}{T}\right) \quad (A.12)$$

$$\left(D_{N_2O}\right)_{water} = 5,07 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{2371}{T}\right) \quad (A.13)$$

Le coefficient de diffusion de la MDEA est donné par la corrélation proposée par Pani et al. (1997) :

$$D_{MDEA} = \frac{D_{CO_2}}{2,43} \left(\frac{\mu_{aq\ sol}}{\mu_{water}}\right)^{0,2} \quad (A.14)$$

Les coefficients de diffusion de la DEA et de la MEA sont obtenues par des expressions semblables à celles établies pour la MDEA :

$$D_{MEA} = \frac{D_{CO_2}}{1,59} \left(\frac{\mu_{aq\ sol}}{\mu_{water}}\right)^{0,2} \quad (A.15)$$

$$D_{DEA} = \frac{D_{CO_2}}{2,20} \left(\frac{\mu_{aq\ sol}}{\mu_{water}}\right)^{0,2} \quad (A.16)$$

Dans le cas d'une solution aqueuse de MDEA, afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de la littérature, les coefficients de toutes les espèces ioniques sont supposés égaux au coefficient de diffusion de la MDEA. Dans le cas des mélanges d'amines, MDEA et une amine primaire ou secondaire R₁R₂NH, les coefficients de diffusion des espèces MDEAH⁺, HCO₃⁻, CO₃⁼ et OH⁻ sont pris égaux au coefficient de la MDEA, les coefficients de diffusion des espèces R₁R₂NCOO⁻ et R₁R₂NH₂⁺ sont pris égaux au coefficient de diffusion de R₁R₂NH.

Comme pour le calcul de la densité et de la viscosité, ces corrélations ont été extrapolées jusqu'à 343 K.

Constante de la loi de Henry

La constante de la loi de Henry pour le CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA non chargée est obtenue par la corrélation proposée par Al-ghawas et al. (1989) pour des températures comprises entre 288 et 323 K et pour des fractions massiques de MDEA allant jusqu'à 50 %.

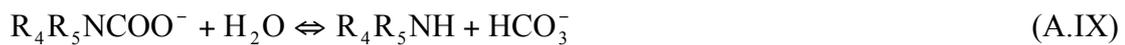
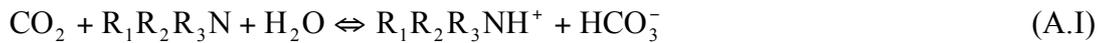
$$H_{\text{CO}_2, \alpha=0} = 101,325 \times \exp\left(B_4 + \frac{B_5}{T_K} + \frac{B_6}{T_K^2}\right) \quad (\text{A.17})$$

$$\left. \begin{aligned} B_4 &= 2,01874 - 2,37638 \cdot 10^1 \times w_{\text{MDEA}, \alpha=0} + 2,90092 \cdot 10^2 \times w_{\text{MDEA}, \alpha=0}^2 - 4,80196 \cdot 10^2 \times w_{\text{MDEA}, \alpha=0}^3 \\ B_5 &= 3,13549 \cdot 10^3 + 1,54931 \cdot 10^4 \times w_{\text{MDEA}, \alpha=0} - 1,83987 \cdot 10^5 \times w_{\text{MDEA}, \alpha=0}^2 + 3,00562 \cdot 10^5 \times w_{\text{MDEA}, \alpha=0}^3 \\ B_6 &= -8,13702 \cdot 10^5 + -2,48081 \cdot 10^6 \times w_{\text{MDEA}, \alpha=0} + 2,92013 \cdot 10^7 \times w_{\text{MDEA}, \alpha=0}^2 - 4,70852 \cdot 10^7 \times w_{\text{MDEA}, \alpha=0}^3 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.18})$$

Cette corrélation est extrapolée pour les besoins de l'étude jusqu'à 343 K.

Les réactions chimiques

Les principales réactions chimiques impliquées dans les processus d'absorption et de désorption de CO₂ par des solutions aqueuses d'amines sont résumées ci-dessous :



Avec R₄=H et R₅=C₂H₄OH pour la MEA et R₄=R₅=C₂H₄OH pour la DEA et R₁=R₂=C₂H₄OH et R₃=CH₃.

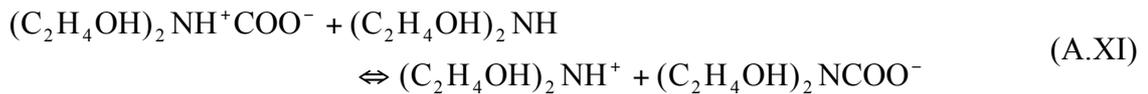
Constantes cinétiques

Quand la réaction A.II est prise en compte, la valeur de la constante cinétique de la réaction directe est calculée avec la corrélation de Pinsent et al. (1956) établie dans le domaine de température 273 -313 K :

$$\log_{10}(k_{A.II,d}) = 10,635 - \frac{2895}{T} \quad (\text{A.19})$$

Cette loi a été extrapolée jusqu'à 343 K.

Dans le cas de mélanges aqueux de MDEA et de DEA, les auteurs définissent une constante cinétique apparente de la réaction A.VI. Rinker et al. (1996) décomposent cette réaction en deux réactions réversibles correspondant à la formation d'un zwitterion et à la décomposition de ce dernier par réaction avec une autre molécule d'amine. Les réactions de décomposition du zwitterion avec les espèces OH^- , HCO_3^- et $\text{CO}_3^{=}$ sont négligées.



La constante cinétique apparente de la réaction A.VI peut être exprimée par :

$$k_{\text{app}} = \frac{1}{\frac{1}{k_{A.X,d}} + \frac{k_{A.X,i}}{k_{A.XI,d}k_{A.X,d}} \frac{1}{[\text{DEA}]}} \quad (\text{A.20})$$

avec

$$k_{A.X,d} = 1,24 \times 10^3 \exp\left(-\frac{1701}{T}\right) \quad (\text{A.21})$$

et

$$\frac{k_{A.X,d}k_{A.XI,d}}{k_{A.X,i}} = 3,18 \times 10^1 \exp\left(-\frac{3040}{T}\right) \quad (\text{A.22})$$

Ces corrélations ont été établies par Rinker et al. (1996) pour des températures comprises entre 293 et 343 K.

Constantes d'équilibre

Les constantes d'équilibre des réactions les plus connues sont calculées à partir de corrélations disponibles dans la littérature. Les autres constantes d'équilibre sont obtenues par combinaison.

Pour les constantes d'équilibre des différentes réactions A.II, A.III, A.IV et A.V, nous avons repris les corrélations utilisées par Rinker et al. (1995). Ainsi, nous avons utilisé la corrélation de Olofsson et Hepler (1975) pour estimer la constante de dissociation de l'eau dans la plage de température 293 - 573 K :

$$\log_{10}(K_{A.V}) = 8909,483 - \frac{142613,6}{T} - 4229,195 \log_{10}(T) + 9,7384 T - 0,0129638 T^2 + 1,15068 \times 10^{-5} T^3 - 4,602 \times 10^{-9} T^4 \quad (\text{A.23})$$

Dans la plage de température 273 - 523 K, Read (1975) propose une corrélation pour estimer le rapport ($K_{A.II}/K_{A.V}$) :

$$\log_{10}(K_{A.V}K_{A.II}) = 179,648 + 0,019244 T - 67,341 \log_{10}(T) - \frac{7495,441}{T} \quad (\text{A.24})$$

La constante d'équilibre de la réaction A.III est obtenue par la corrélation de Danckwerts et Sharma (1966) dans l'intervalle de température 273 - 323 K :

$$\log_{10}\left(\frac{K_{A.V}}{K_{A.III}}\right) = 6,498 - 0,0238 T - \frac{2902,4}{T} \quad (\text{A.25})$$

La corrélation de Barth et al. (1984) établie dans le domaine de température 298 - 333 K est utilisée pour calculer la constante d'équilibre de la réaction A.IV :

$$\log_{10}\left(\frac{K_{A.V}}{K_{A.IV}}\right) = -14,01 + 0,018 T \quad (\text{A.26})$$

Les constantes d'équilibre des réactions A.VII et A.IX sont calculées avec les corrélations proposées par Kent et Eisenberg (1976) :

$$\ln\left(\frac{K_{A.V}}{K_{A.VII}}\right) = C_1 + \frac{C_2}{T} \quad (\text{A.27})$$

$$\ln\left(\frac{K_{A.V}}{K_{A.IX}}\right) = C_3 + \frac{C_4}{T} \quad (\text{A.28})$$

avec

| | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|
| MEA | -3,3636 | -1,0532 | 6,69425 | -0,556349 |
| DEA | -2,5510 | -1,0174 | 4,8255 | -0,33926 |

Tableau A.2 : Paramètres des équations A.27 et A.28.

Toutes les corrélations présentées pour le calcul des constantes d'équilibre sont extrapolées jusqu'à 343 K, température maximale atteinte par Pani et al. (1997).

Les autres constantes d'équilibre sont déterminées à partir des constantes calculées par les relations ci-dessus. Ainsi, la constante d'équilibre de la réaction A.I est obtenue par le rapport des constantes d'équilibre des réactions A.IV et A.II :

$$K_{A.I} = K_{A.IV} K_{A.II} \quad (\text{A.29})$$

Les constantes d'équilibre des réactions A.VI et A.VIII sont obtenues par combinaison des autres constantes d'équilibre.

$$K_{A.VI} = \frac{K_{A.VII} K_{A.II}}{K_{A.IX}} \quad (\text{A.30})$$

$$K_{A.VIII} = \frac{K_{A.IV}}{K_{A.VII}} \quad (\text{A.31})$$

Coefficient de résistance au transfert côté liquide pour la cellule de Pani et al. (1997)

Une corrélation a été établie pour la cellule de Pani et al. (1997) à partir d'expériences d'absorption de N₂O dans des solutions aqueuses de MDEA :

$$Sh = 0,25 Re^{0,63} Sc^{0,42} \quad (\text{A.32})$$

avec

$$Sh = \frac{k_L D_T}{D_{CO_2}} \quad \text{Nombre de Sherwood} \quad (\text{A.33})$$

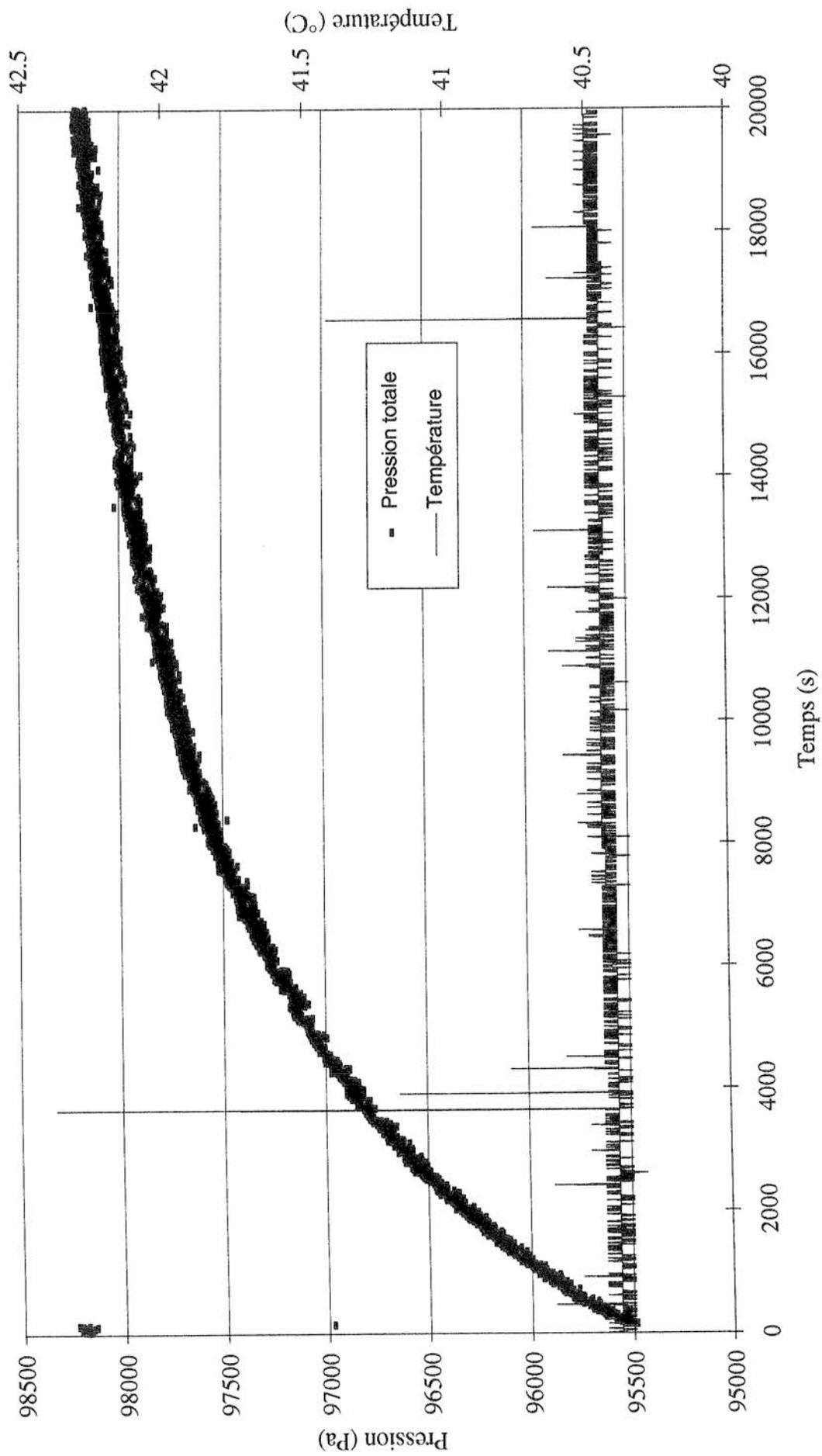
$$Re = \frac{d N D_{Ag}^2}{\mu} \quad \text{Nombre de Reynolds} \quad (\text{A.34})$$

$$Sc = \frac{\mu}{d D_{CO_2}} \quad \text{Nombre de Schmidt} \quad (\text{A.35})$$

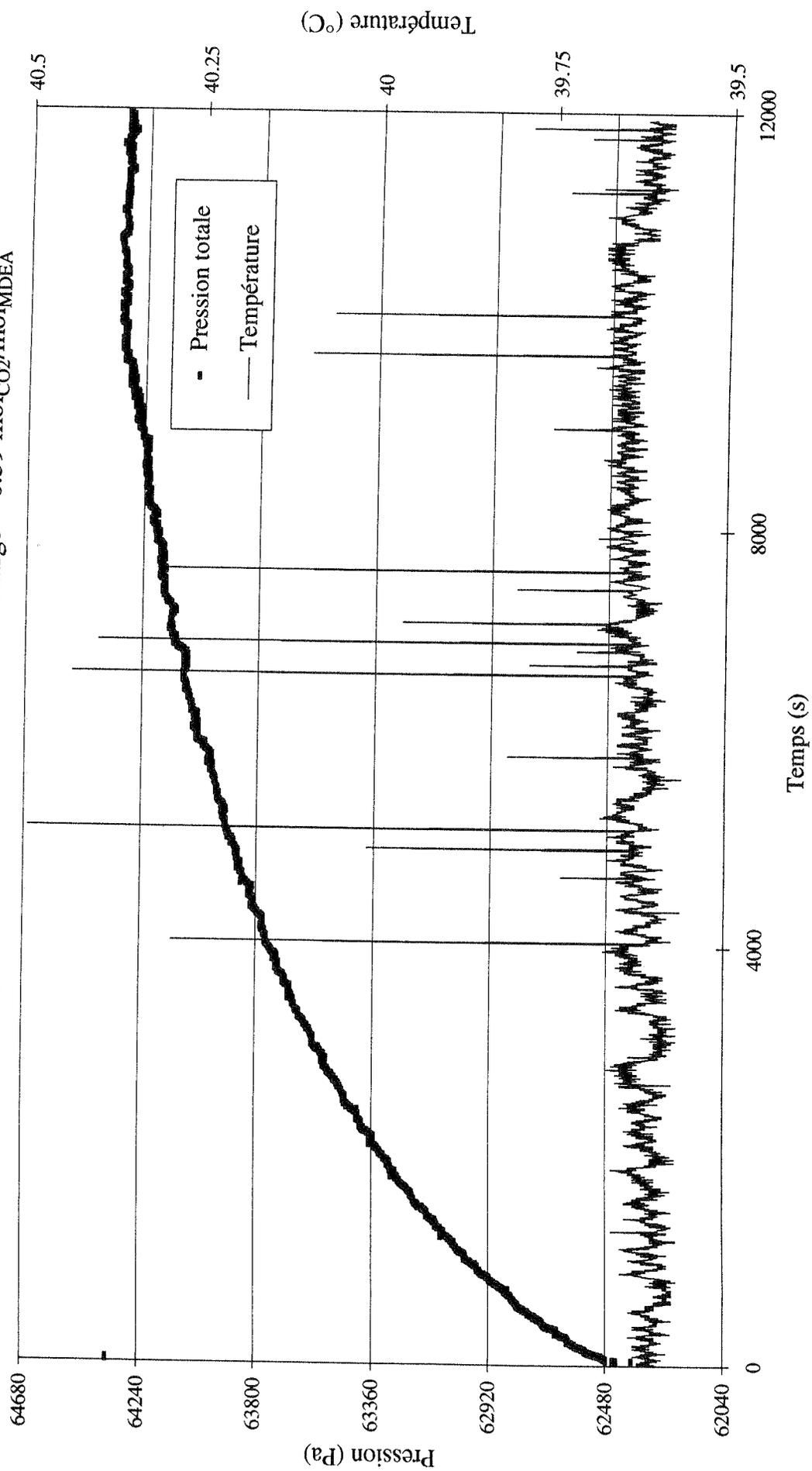
ANNEXE B : Expériences de désorption

- Exemple de courbe d'acquisition pour la désorption de CO₂ à partir d'une solution aqueuse de MDEA :
 - * Composition massique 26 % - T= 313,6 K - taux de charge = 0,83 mol_{CO₂}/mol_{MDEA}
 - * Composition massique 51 % - T= 312,7 K - taux de charge = 0,59 mol_{CO₂}/mol_{MDEA}
 - * Composition massique 48 % - T= 322,4 K - taux de charge = 0,39 mol_{CO₂}/mol_{MDEA}
 - * Composition massique 28 % - T= 333,7 K - taux de charge = 0,20 mol_{CO₂}/mol_{MDEA}
 - * Composition massique 25 % - T= 382,9 K - taux de charge = 0,10 mol_{CO₂}/mol_{MDEA}
- Exemple de courbe d'acquisition pour la désorption de CO₂ à partir d'un mélange aqueux de MDEA et de DEA :
 - * Composition massique 44%-6,7% - T= 312.4 K - taux de charge = 0,65 mol_{CO₂}/mol_{amine}
 - * Composition massique 44%-6,7% - T= 323.6 K - taux de charge = 0,38 mol_{CO₂}/mol_{amine}
 - * Composition massique 43%-5,9% - T= 333.0 K - taux de charge = 0,38 mol_{CO₂}/mol_{amine}

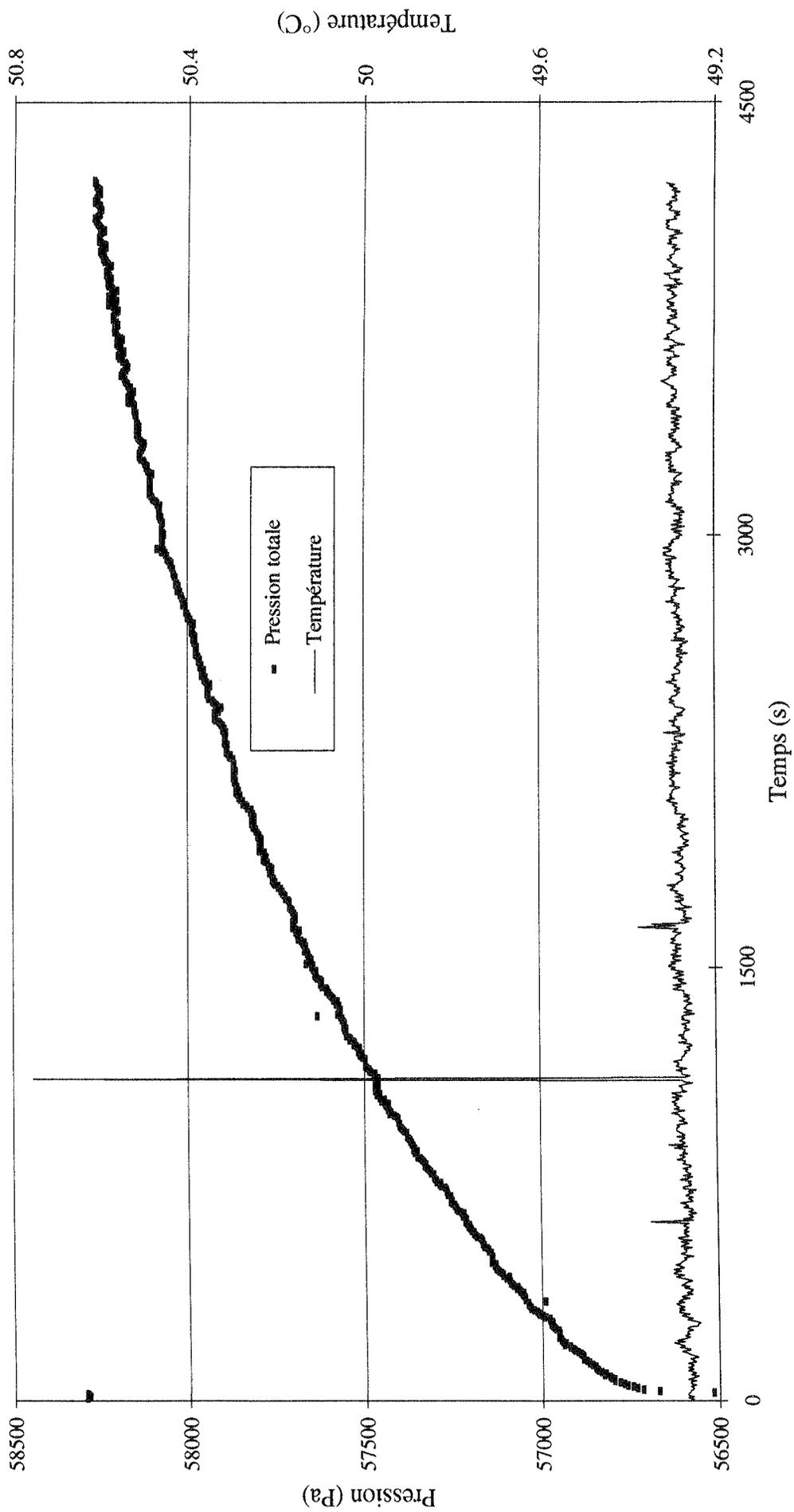
Désorption de CO_2 à partir d'une solution aqueuse de MDEA
composition massique 26 % - $T = 313.6 \text{ K}$ - taux de charge = $0.83 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MDEA}}$



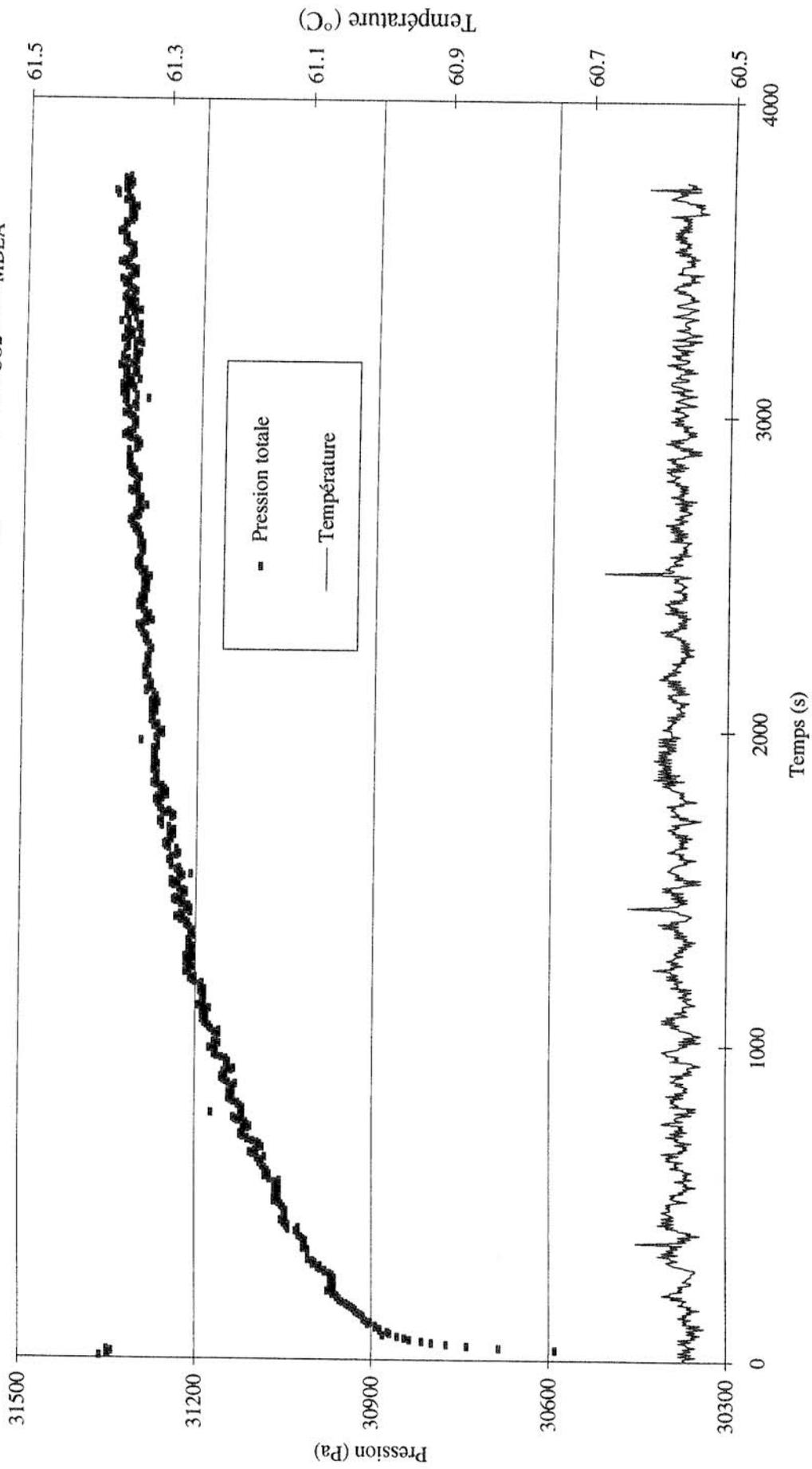
Désorption de CO₂ à partir d'une solution aqueuse de MDEA
composition massique 51 % - T = 312.7 K - taux de charge = 0.59 mol_{CO₂}/mol_{MDEA}



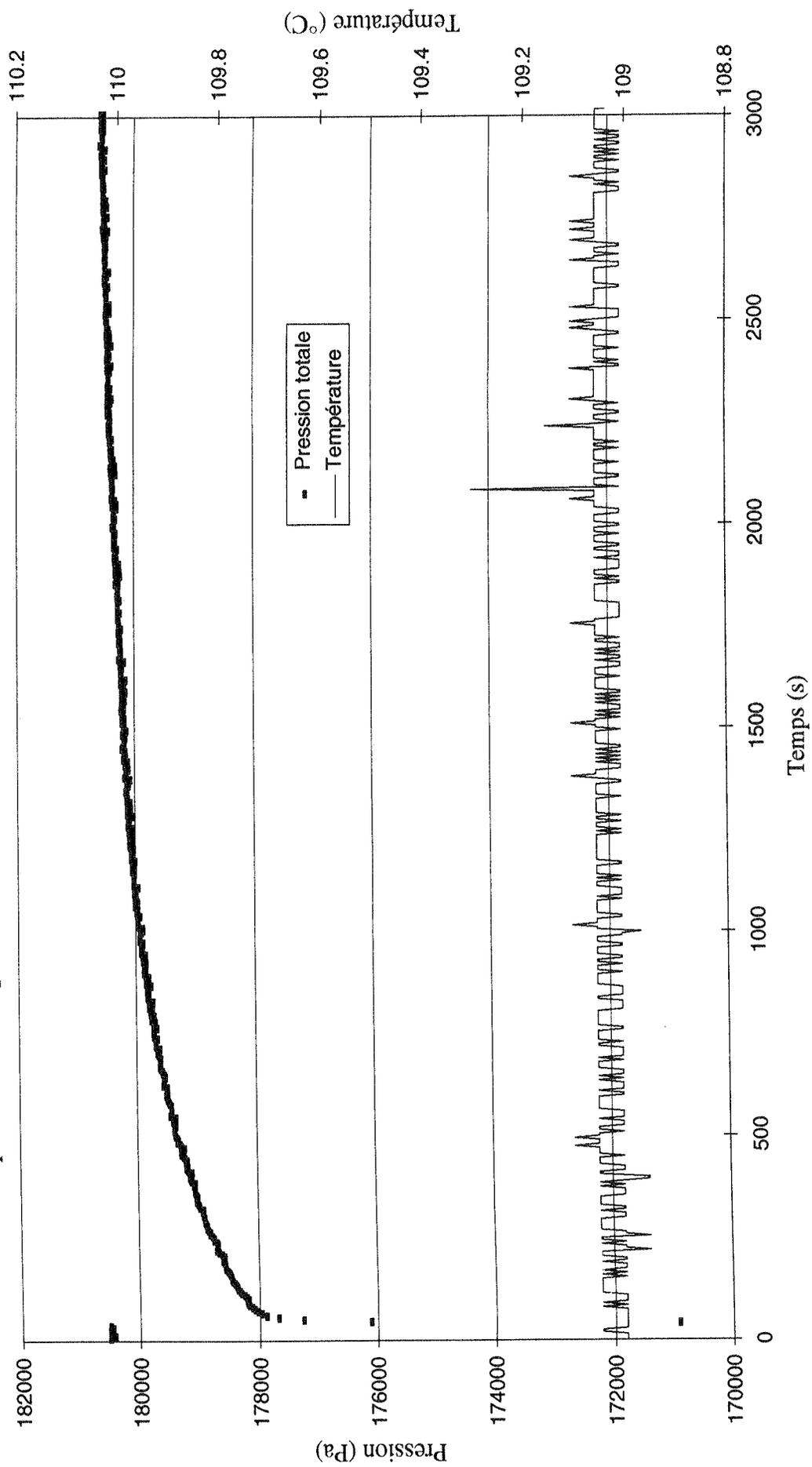
Désorption de CO₂ à partir d'une solution aqueuse de MDEA
composition massique 48 % - T = 322.4 K - taux de charge = 0.39 mol_{CO2}/mol_{MDEA}



Désorption de CO₂ à partir d'une solution aqueuse de MDEA
composition massique 28 % - T = 333.7 K - taux de charge = 0.20 mol_{CO2}/mol_{MDEA}

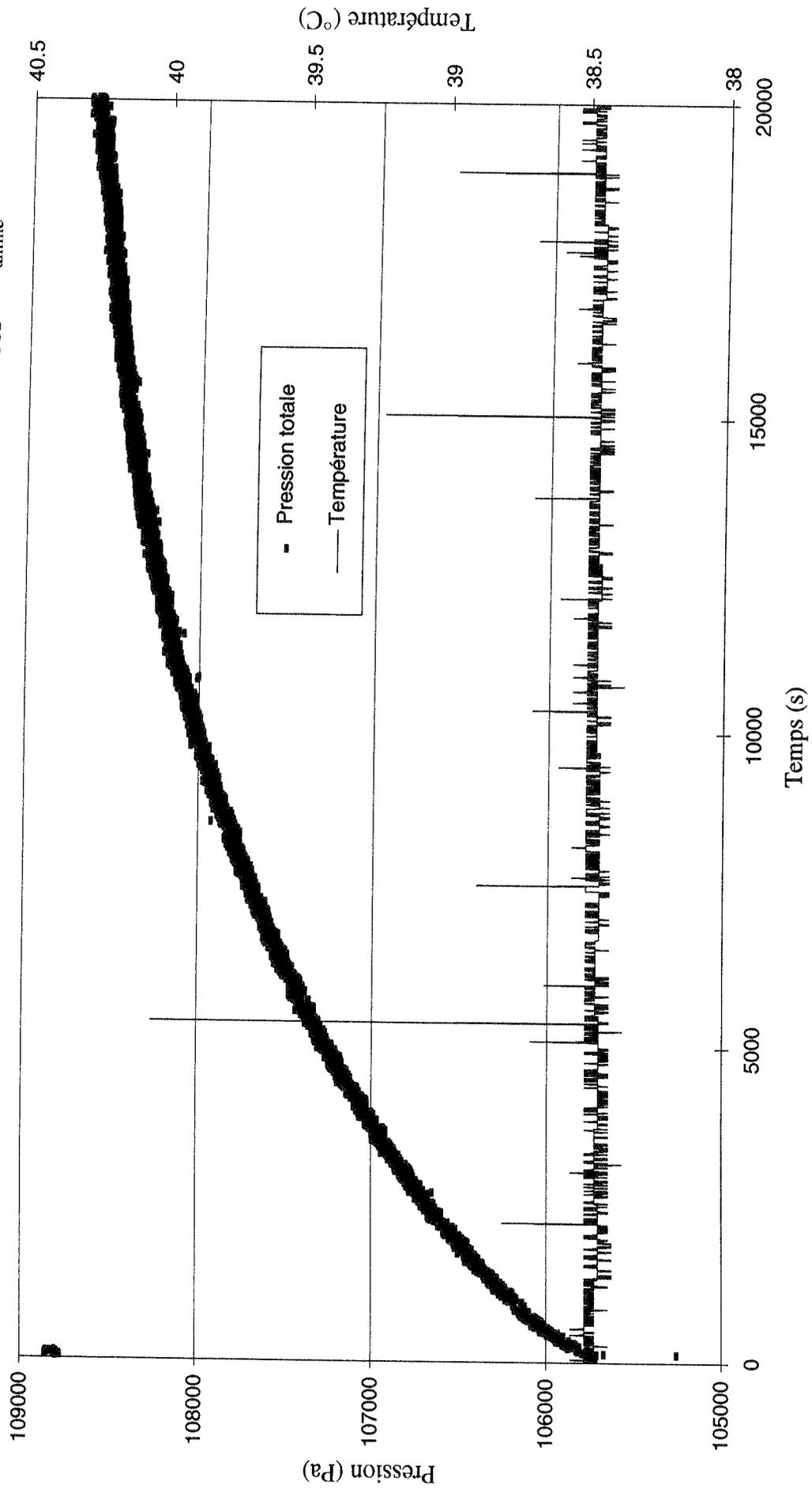


Désorption de CO₂ à partir d'une solution aqueuse de MDEA
composition massique 25 % - T = 382.9 K - taux de charge = 0.10 mol_{CO2}/mol_{MDEA}

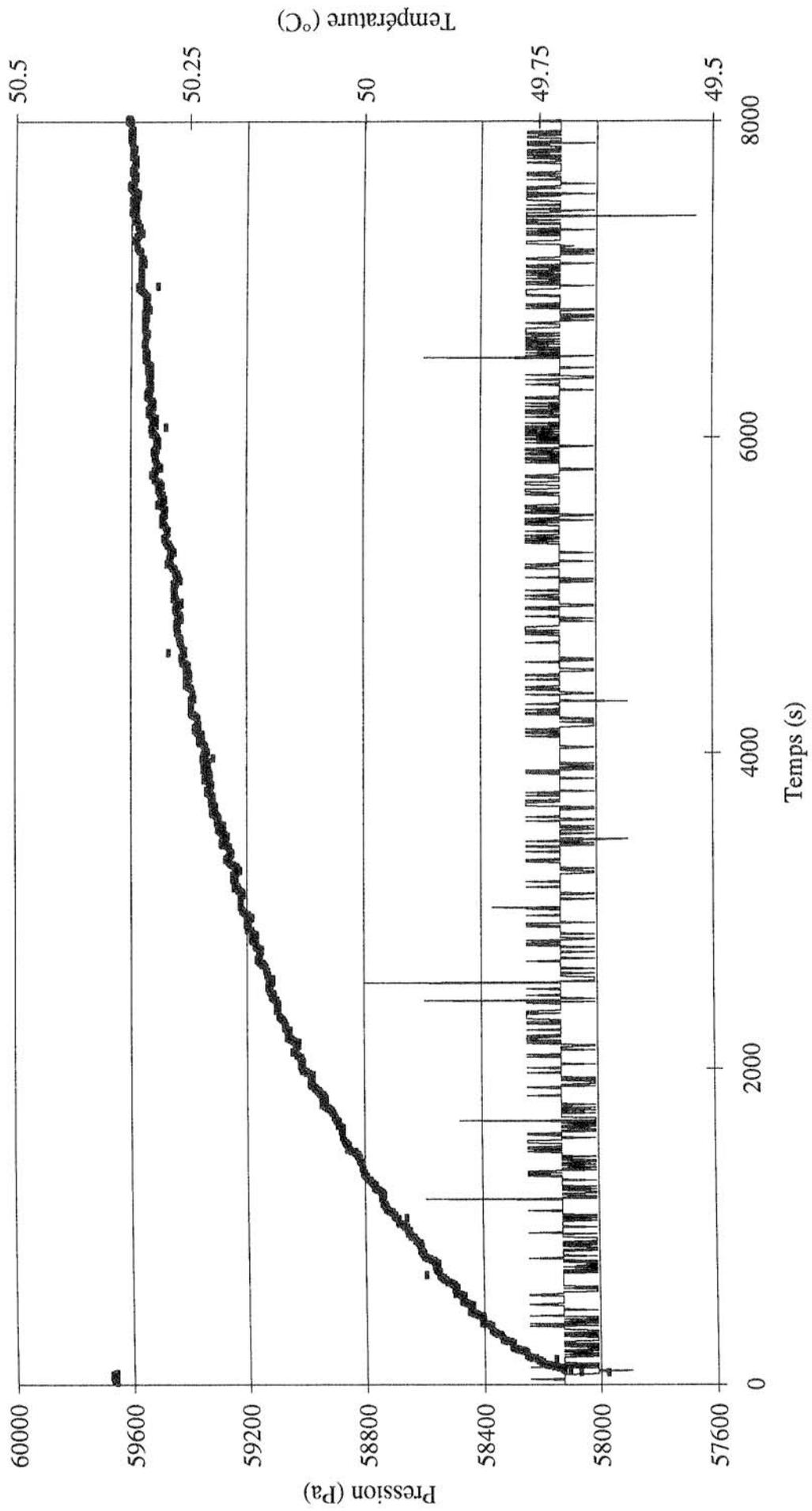


Désorption de CO₂ à partir d'un mélange aqueux de MDEA-DEA

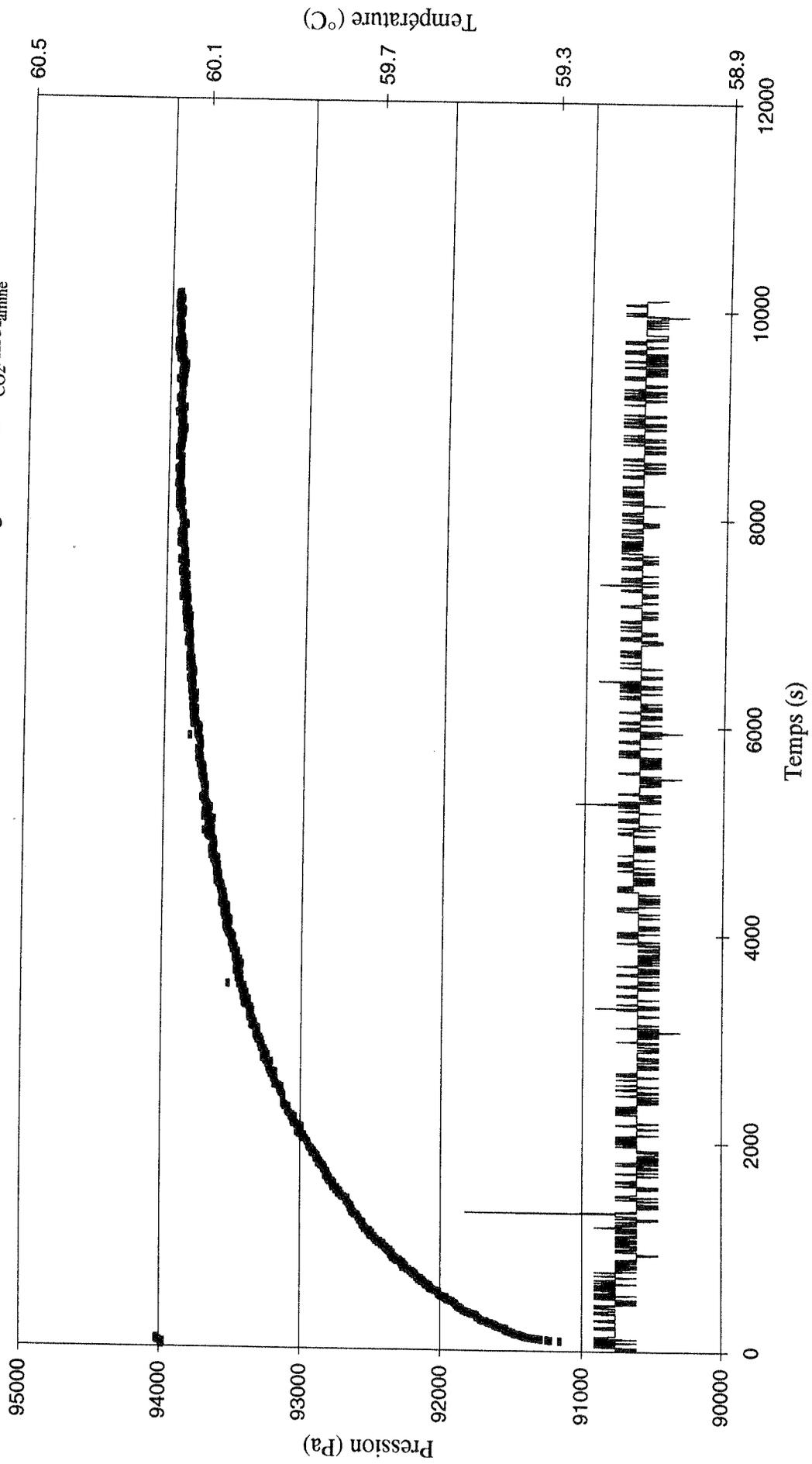
composition massique 44%-6.7% - T = 312.4 K - taux de charge = 0.65 mol_{CO₂}/mol_{amine}

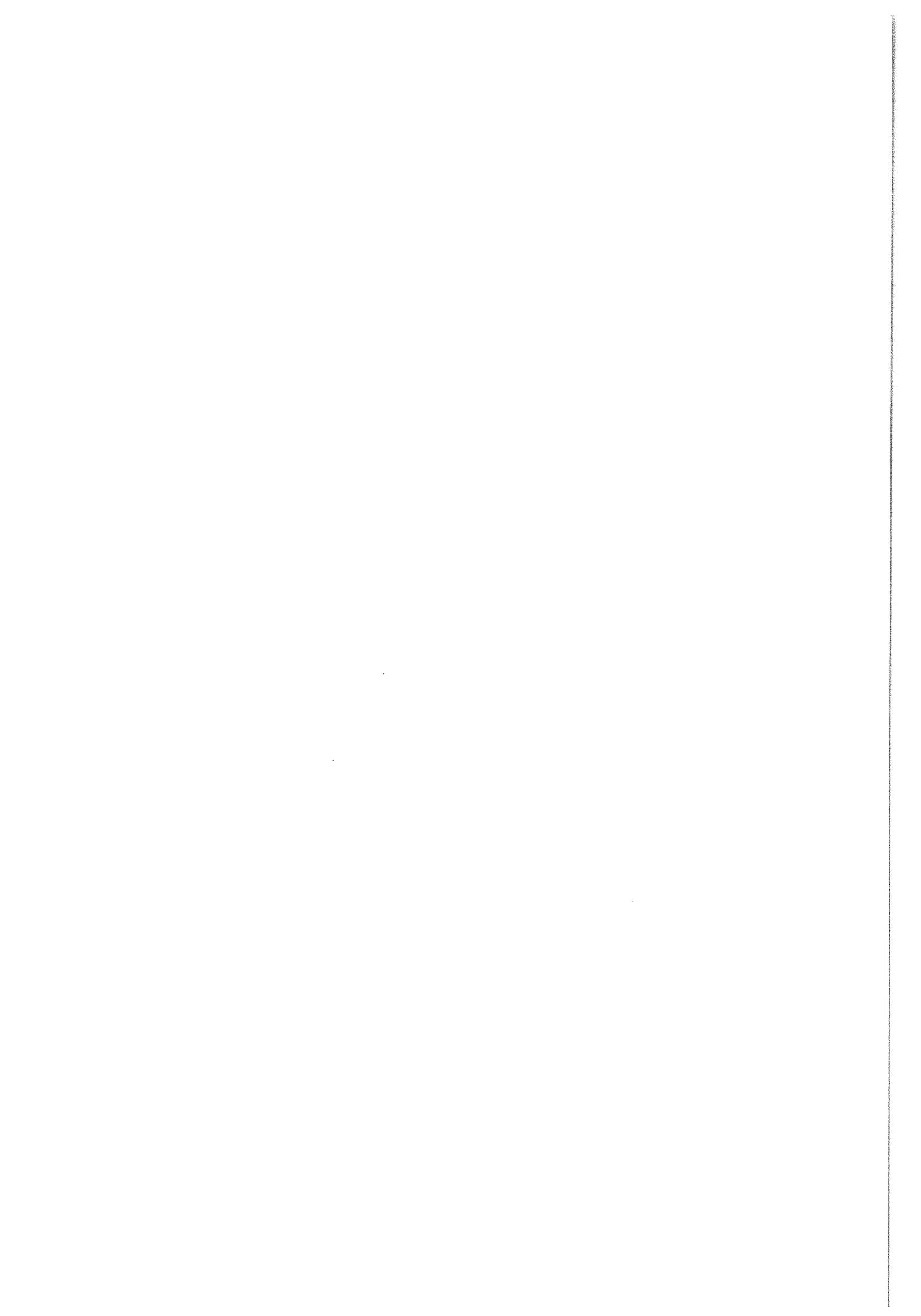


Désorption de CO₂ à partir d'un mélange aqueux de MDEA-DEA
composition massique 44%-6.7% - T = 323.6 K - taux de charge : 0.38 mol_{CO₂}/mol_{amine}



Désorption de CO₂ à partir d'un mélange aqueux de MDEA-DEA
composition massique 42.6%-5.9% - T = 333.0 K - taux de charge : 0.38 mol_{CO2}/mol_{amine}





ANNEXE C : Méthode de Levenberg-Marquardt

Considérons le cas d'un modèle dépendant de façon non linéaire de M paramètres ajustables (a_j) , $j : 1 \rightarrow M$, et un jeu de N données, (x_i, y_i) , $i : 1 \rightarrow N$. On décide de déterminer le vecteur de paramètres a afin que le modèle $y(x; a_1, a_2, \dots, a_m)$ corresponde aux données (x_i, y_i) . On définit alors une fonction objectif :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N [y_i - y(x_i; a_1, \dots, a_m)]^2 \quad (\text{C.1})$$

Le but est alors de minimiser cette fonction par un procédé itératif étant donné la non linéarité du système : pour un jeu de paramètres, on détermine χ^2 , ce qui nous permet de calculer un nouveau jeu de paramètres. On répète cette procédure jusqu'à ce que χ^2 soit minimal.

Au voisinage de la solution, on suppose que χ^2 peut être approchée par une forme quadratique :

$$\chi^2(a) \approx \gamma - da + \frac{1}{2} a^{-1} D a \quad (\text{C.2})$$

où d est un vecteur de dimension M et D une matrice carrée $(M;M)$.

Si on a une bonne approximation, on peut passer du jeu de paramètres courant a_{cur} au jeu de paramètres final a_{min} en un seul pas :

$$a_{\text{min}} = a_{\text{cur}} + D^{-1} \left[-\nabla \chi^2(a_{\text{cur}}) \right] \quad (\text{C.3})$$

Par contre, si l'approximation locale n'est pas bonne, on choisit un pas de descente suivant le gradient pour déterminer un nouveau jeu de paramètres :

$$a_{\text{next}} = a_{\text{cur}} - \text{constante} \left[\nabla \chi^2(a_{\text{cur}}) \right] \quad (\text{C.4})$$

où la constante est suffisamment petite pour ne pas dépasser la direction de descente.

Il nous faut donc être capable de calculer le gradient $\nabla \chi^2(a_{\text{cur}})$, en fonction du vecteur de paramètres a . De même, il nous faut déterminer D , matrice des dérivées secondes ou matrice hessienne de la matrice χ^2 , pour tout a .

Cependant, on a rarement les moyens d'évaluer la matrice hessienne, mais juste la possibilité d'évaluer la fonction et parfois les dérivées. Mais, la méthode itérative considérée permet de cumuler des informations sur cette matrice. Dans notre cas, on connaît la forme de χ^2 puisque nous l'avons nous même spécifiée. Nous connaissons donc la matrice hessienne. Nous sommes donc libres d'utiliser la relation (C.3) chaque fois qu'on le désire. La seule raison d'utiliser la relation (C.4) correspond à un échec de la relation (C.3) pour déterminer l'optimum, ce qui équivaut à dire que la relation (C.2) n'est pas une bonne approximation locale de notre fonction.

Le gradient de χ^2 par rapport au vecteur de paramètres \mathbf{a} , nul pour le minimum de χ^2 , a pour composantes :

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = -2 \sum_{i=1}^N [y_i - y(x_i; \mathbf{a})] \frac{\partial y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_k}, \quad k=1 \dots N \quad (\text{C.5})$$

Une dérivée de cette expression nous donne :

$$\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} = 2 \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\partial y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_k} \frac{\partial y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_l} - [y_i - y(x_i; \mathbf{a})] \frac{\partial^2 y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_k \partial a_l} \right\}, \quad k=1 \dots N, l=1 \dots N \quad (\text{C.6})$$

On pose généralement :

$$\beta_k = -\frac{1}{2} \frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} \quad \text{et} \quad \alpha_{kl} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} \quad (\text{C.7})$$

Ainsi, $\alpha = 1/2D$. On peut alors réécrire l'équation C.3 sous la forme d'un système d'équations linéaires de la forme :

$$\sum_{l=1}^M \alpha_{kl} \delta a_l = \beta_k \quad (\text{C.8})$$

On résout alors ce système afin d'obtenir les incréments δa_l . Ces derniers sont ajoutés à l'approximation courante pour déterminer l'approximation suivante. Dans le contexte de la méthode des moindres carrés, la matrice α , égale à un demi de la matrice hessienne, est généralement appelée matrice de courbure.

La relation C.4, formule du pas de descente, devient :

$$\delta a_l = \text{constante} \times \beta_l \quad (\text{C.9})$$

Il faut noter que les composants α_{kl} de la matrice hessienne dépendent à la fois des dérivées premières et des dérivées secondes des fonctions par rapport aux M paramètres. Le terme de dérivée seconde est souvent négligé devant le terme de dérivée première. De plus, ce terme peut déstabiliser le calcul. On considère donc :

$$\alpha_{kl} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_k} \frac{\partial y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_l} \right] \quad (\text{C.10})$$

Marquardt, à partir d'une suggestion de Levenberg, a défini une méthode, devenue la méthode standard des moindres carrés. Cette méthode est basée sur deux principes élémentaires :

- On peut utiliser les éléments de la matrice hessienne pour obtenir des informations sur l'ordre de grandeur de la constante de l'équation C.9.

Par définition C.1, la quantité χ^2 est adimensionnelle. β_k a la dimension de $(1/a_k)$. En fait, chaque composant β_k peut avoir une dimension différente. Ainsi, la constante de proportionnalité entre β_k et α_k doit avoir pour dimension α_k^2 . Si on examine les éléments de la matrice α , on constate que seuls les termes du type $1/\alpha_{kk}$ ont la dimension de a_k^2 , les inverses des éléments diagonaux. On obtient ainsi un ordre de grandeur pour cette constante. Mais ce dernier peut être trop important. On divise alors cette constante par un facteur adimensionnel λ , avec la possibilité d'avoir $\lambda \gg 1$ pour diminuer le pas. On remplace l'équation C.9 par :

$$\delta a_l = \frac{1}{\lambda \alpha_{ll}} \beta_l \text{ ou } \lambda \alpha_{ll} \delta a_l = \beta_l \quad (\text{C.11})$$

Il est nécessaire d'avoir α_{ll} positif, ce qui est garanti par la définition C.10; ceci nous incite encore à adopter cette équation.

• Le second principe consiste à combiner les équations C.11 et C.8 en définissant une nouvelle matrice α' :

$$\begin{aligned} \alpha'_{jj} &= \alpha_{jj} (1 + \lambda) \\ \alpha'_{jk} &= \alpha_{jk} \quad (j \neq k) \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Ainsi les équations C.8 et C.11 deviennent :

$$\sum_{l=1}^M \alpha'_{kl} \delta a_l = \beta_k \quad (\text{C.13})$$

Quand λ est très grand, la matrice α' est diagonalement dominante et l'équation C.13 tend vers l'équation C.11. Par contre, pour λ tendant vers zéro, l'équation C.13 tend vers l'équation C.8.

Pour un jeu de paramètres donnés, l'algorithme recommandé est le suivant :

- 1.) Calcul de $\chi^2(a)$.
- 2.) Choix d'une valeur de λ ($\lambda = 0.001$ par exemple).
- 3.) Résolution du système d'équations linéaires définies par C.13 et détermination de δa ; évaluation de $\chi^2(a + \delta a)$.
- 4.) Si $\chi^2(a + \delta a) \geq \chi^2(a)$, nous multiplions λ par un facteur 10 (ou un autre facteur) et retour à 3.).
- 5.) Si $\chi^2(a + \delta a) \leq \chi^2(a)$, nous divisons λ par un facteur 10, et attribuons à a la nouvelle valeur $a + \delta a$ et retour à 3.).

L'algorithme de Levenberg-Marquardt peut être amélioré en tenant compte du terme des dérivées secondes. Cette méthode est appelée méthode de type Newton complet; elle est plus robuste que la méthode standard de Levenberg-Marquardt, mais elle est plus compliquée.

Nous utilisons quatre tests d'arrêt au cours de l'identification des paramètres : Le premier test de convergence vérifie si les paramètres ne varient pas à NSIG décimales près.

Le second critère est satisfait si la fonction objectif a une différence relative inférieure à EPS sur deux itérations successives. Un troisième critère de convergence est satisfait lorsque la norme du gradient est inférieure à OMEGA. Enfin, un dernier test limite le nombre d'itérations à MAXFN.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Al-Ghawas, H.A.; Hagewiesche, D.P.; Ruiz-Ibanez, G.; Sandall, O.C. Physicochemical properties important for carbon dioxide absorption in aqueous methyldiethanolamine. *J. Chem. Eng. Data* **1989**, *34*, 385.

Al-Ghawas, H.A.; Sandall, O.C. Modelling the simultaneous transport of two acid gases in tertiary amines with reversible reactions. *Sep. Sci. Techn.* **1988**, *23*, 1523.

Allen H., S.M. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1938.

Alper, E.; Deckwer, W.D.; Danckwerts, P.V. Comparison of effective interfacial areas with the actual contact area for gas absorption in a stirred cell. *Chem. Eng. Sci.* **1980**, *35*, 1263.

Atwood, K.; Arnold, M.R.; Kindrick, R.C. Equilibria for the system ethanolamines - hydrogen sulfide - water. *Ind. Eng. Chem.* **1957**, *49*, 1439.

Austgen, D.M. A model of vapor-liquid equilibria for acid gas-alkanolamine-water systems. PhD dissertation, the university of Texas, Austin, 1989.

Austgen, D.M.; Rochelle, G.T.; Chen, C.-C. Model of a vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems. 2. representation of H₂S and CO₂ solubility in aqueous MDEA and CO₂ solubility in aqueous mixtures of MDEA with MEA or DEA, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 543.

Barth, D. Mécanismes des réactions du gaz carbonique avec des amino-alcools en solutions aqueuses : étude cinétique et thermodynamique. Thèse, université de Nancy I, Nancy, 1984.

Barth, D.; Tondre, C.; Delpuech, J.J. Stopped-flow investigations of the reaction kinetics of carbon dioxide with some primary and secondary alkanolamines in aqueous solutions. *Int. J. Chem. Kinetics* **1986**, *18*, 445.

Blauwhoff, P.M.M.; Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M. A study on the seaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions. *Chem. Eng. Sc.* **1984**, *39*, 207.

Bosch, H.; Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M. Desorption of acid gases (CO₂ and H₂S) from loaded alkanolamine solutions. *Gas Separation Technology*; Vansant, E.F., Dewolfs, R., eds.; Elsevier Science Publishers B.V.: Amsterdam, 1990, 505-512.

Bosch, H.; Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M. Gas liquid mass transfer with parallel reversible reactions - I. Absorption of CO₂ into solutions of sterically hindered amines, *Chem. Eng. Sc.* **1989a**, *44*, 2723.

Bosch, H.; Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M. Gas liquid mass transfer with parallel reversible reactions - II. Absorption of CO₂ into amine-promoted carbonate solutions, *Chem. Eng. Sc.* **1989b**, *44*, 2735.

Bosch, H.; Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M. Gas liquid mass transfer with parallel reversible reactions - III. Absorption of CO₂ into solutions of blends of amines, *Chem. Eng. Sc.* **1989c**, *44*, 2745.

Bosch, H.; Kuipers, J.A.M., van Swaaij, W.P.M.; Versteeg, G.F. Mass transfer with complex chemical reactions : simultaneous absorption of H₂S and CO₂ in solutions of alkanolamines. *Gas Sep. Purif.* **1989d**, *3*, 75.

Brian, P.L.T. Gas absorption accompanied by an irreversible reaction of general order. *AIChE J.* **1964**, *10*, 5.

Brian, P.L.T.; Beaverstock, M.C. Gas absorption accompanied by a two-step chemical reaction. *Chem. Eng. Sc.* **1965**, *20*, 47.

Brian, P.L.T.; Hurley, J.F.; Hasseltine, E.H. Penetration theory for gas absorption accompanied by a second order chemical reaction. *AIChE J.* **1961**, *7*, 226.

Bromley, L.A. Approximate individual ion values of β (or B) in extended Debye-Hückel theory for uni-univalent aqueous solutions at 298.15 K. *J. Chem. Thermo.* **1972**, *4*, 669.

Carey, T.R.; Hermes, J.E.; Rochelle, G.T. A model of acid gas absorption/stripping using methyldiethanolamine with added acid. *Gas Sep. Purif.* **1991**, *5*, 95.

Carlson T., *J. Chem. Phys.*, **9**, 222, 1911.

Carta, G.; Pigford, R.L. Absorption of nitric oxide in nitric acid and water. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1983**, *22*, 329.

Chakravarty, T. Solubility calculations for acid gases in amine blends. Ph. D. Thesis, Clarkson Univ., Postdam, N.Y., 1985.

Chakravarty, T.; Phukan, U.K.; Weiland, R.H. Reaction of acid gases with mixtures of amines, *Chem. Eng. Prog.* **1985**, *81*, 32.

Chang, S.; Rochelle, G.T. Mass transfer enhanced by equilibrium reaction. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1982**, *21*, 379.

Clegg, S.L.; Pitzer, K.S. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions : generalized equations for symmetrical electrolytes. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3513.

Cornelisse, R.; Beenackers, A.A.C.M.; van Beckum, F.P.H.; van Swaaij, W.P.M. Numerical calculation of simultaneous mass transfer of two gases accompanied by complex reversible reactions, *Chem. Eng. Sc.* **1980**, *35*, 1245.

Critchfield, J.E. CO₂ absorption/desorption in methyldiethanolamine solutions promoted with monoethanolamine and diethanolamine : mass transfer and reaction kinetics. Ph.D. Dissertation, University of Texas, Austin, 1988.

Critchfield, J.E.; Rochelle, G.T. CO₂ absorption into aqueous MDEA and MDEA/MEA solutions. Presented at the AIChE National Meeting, Houston, TX, 1987.

Critchfield, J.E.; Rochelle, G.T. CO₂ desorption from aqueous DEA and DEA-promoted MDEA Solutions. Presented at the AIChE National Meeting, New Orleans, LA, 1988.

Danckwerts, P.V. Absorption by simultaneous diffusion and chemical reaction into particles of various shapes into falling drops. *Trans. Faraday Soc.* **1951**, *47*, 1014.

Danckwerts, P.V. Gas absorption with instantaneous reactions. *Chem. Eng. Sc.* **1968**, *23*, 1045.

Danckwerts, P.V. *Gas Liquid Reaction*, McGraw-Hill : New-York, 1970, 132.

Danckwerts P.V. and Mc Neil K.M. The absorption of carbon dioxide into aqueous amine solutions and the effect of catalysis. *Trans. Inst. Chem. Eng.* **1967**, *45*, T32.

Danckwerts, P.V.; Sharma, M.M. The absorption of carbon dioxide into solutions of alkalis and amines (with some notes on hydrogen sulfide and carbonyl sulfide). *Chem. Engr.* **1966**, October, CE244-CE280.

Debye, P.; Hückel, E. Zur Theorie des Elektrolyte. *Z.* **1923**, *24*, 185.

Decoursey, W.J. Enhancement factors for gas absorption with reversible reaction. *Chem. Eng. Sc.* **1982**, *37*, 1483.

Deshmukh, R.D.; Mather, A.E. A mathematical model for equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous alkanolamine solutions. *Chem. Eng. Sc.* **1981**, *36*, 355.

Dingman, J.C.; Jackson, J.L.; Moore, T.F.; Branson, J.A. Equilibrium data for the H₂S-CO₂-diglycolamine agent-water system. Presented at the 62th Annual Gas Processors Association Convention, San Francisco, CA, 1983.

Donaldson, T.L.; Nguyen, Y.N. Carbon dioxide reaction and transport into aqueous Amine membranes. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1980**, *19*, 260.

Du Part, M.S.; Bacon, T.R.; Edwards, D.J. Understanding corrosion in alkanolamine gas treatings plants. *Hydrocarbon Processing* **1993**, 75-80.

Edwards, T.J.; Newman, J.; Prausnitz, J.M. Thermodynamics of aqueous solutions containing volatile weak electrolytes. *AIChE J.* **1975**, *21*, 248.

Emmert, R.E.; Pigford, R.L., *Chem. Eng. Prog.*, **50**, 87, 1954.

Escobillana, G.P.; Saez, J.A.S.; Perez-Correa, J.R.; Neuburg, H.J. Behaviour of absorption/stripping columns for the CO₂-MEA system; modelling and experiments. *Can. J. Chem. Eng.* **1991**, *69*, 969.

Finlaysen, B.A. Non linear analysis in chemical engineering. McGraw-Hill, Jnew-York, 1980.

Gioia, F., Astarita, G. A general solution to the problem of hydrogen sulphide absorption in alkaline solutions. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1967**, *6*, 370.

Glasscock, D.A.; Critchfield, J.E.; Rochelle, G.T. CO₂ absorption/desorption in mixtures of Methyl-diethanolamine with Monoethanolamine or Diethanolamine, *Chem. Eng. Sci.* **1991**, *4*, 2829.

Glasscock, D.A.; Rochelle, G.T. Approximate simulation of CO₂ and H₂S absorption into aqueous alkanolamines, *AIChE J.* **1993**, *39*, 1389.

Glasscock, D.A.; Rochelle, G.T. Numerical simulation of theories for gas absorption with chemical reaction. *AIChE J.* **1989**, *35*, 1271.

Glasscock, D.A. Modelling and experimental study of carbon dioxide absorption into aqueous alkanolamines. Ph.D. Dissertation. University of Texas, Austin, 1990.

Goar, B.G. Selective gas treating produces better Claus feeds. *Oil Gas J.* **1980**, *78*, 18, 239.

Grancher, P.; Blanc, C.; Mathieu, P.; Nougayrède, J.; Tellier, J. Développements récents des techniques de Claus appliquées aux gaz naturels et aux gaz de raffineries. *Information Chimie* **1980**, *199*, 145.

Guggenheim, E.A. The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes. *Phil. Mag.* **1935**, *19*, 588.

Hagewiesche, D.P.; Ashour, S.S.; Al-Ghawas, H.A.; Sandall, O.R. Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of monoethanolamine and N-methyl-diethanolamine. *Chem. Eng. Sc.* **1995**, *50*, 1071.

Haimour, N.; Bidarian, A.; Sandall, O.C. Kinetics of the reaction between carbon dioxide and methyl-diethanolamine. *Chem. Eng. Sc.* **1987**, *42*, 1393.

Haimour, N.; Bidarian, A.; Sandall, O.C. Simultaneous absorption of H₂S and CO₂ into aqueous methyl-diethanolamine, *Sep. Sc. Technol.*, **1987**, *22*, 921-947.

Haimour, N.; Sandall, O.C. Selective removal of hydrogen sulfide from gases containing hydrogen sulfide and carbon dioxide using diethanolamine. *Sep. Sci. Techn.* **1983**, *18*, 1221.

Hermes J., A mass transfer-based process model of acid gas absorption/stripping using methyl-diethanolamine, MS Thesis at the university of Texas at Austin, 1987.

Higbie, R. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **1935**, *31*, 365.

Hikita, H.; Asai, S. Gas absorption with (m,n)th order irreversible chemical reaction. *Kagaku, Kogaku* **1963**, *27*, 823; *Int. Chem. Eng.* **1964**, *4*, 332.

Hikita, H.; Asai, S.; Ishikawa, H.; Honda, M. The kinetics of reaction of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method. *Chem. Eng. Sc.* **1977**, *13*, 7.

Hikita, H.; Asai, S.; Yano, A.; Nose, H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous sodium sulfite solutions. *AIChE J.* **1982**, *28*, 1009.

Houghton, G.A.; Mc Lean, A.M.; Ritchie, P.D. Compressibility, fugacity and water solubility of CO₂ in the region 0 - 36 atm and 0 to 100 °C. *Chem. Eng. Sc.* **1957**, *6*, 132.

Huang, D.T.-J.; Carberry, J.J.; Varma, A. Gas absorption with consecutive second-order reactions. *AIChE J.* **1980**, *26*, 832.

Joosten, G.E.H.; Danckwerts, P.V. Solubility and diffusivity of nitrous oxide in equimolar potassium carbonate-potassium bicarbonate solutions at 25 °C and 1 atm. *J. Chem. Eng. Data* **1972**, *17*, 452.

Jou, F.Y.; Carroll, J.J.; Mather, A.E.; Otto, F.D. Solubility of mixtures of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous N-methyldiethanolamine solutions, *J. Chem. Eng. Data.* **1993a**, *38*, 75.

Jou, F.Y.; Carroll, J.J.; Mather, A.E.; Otto, F.D. The solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide and in a 35 wt% aqueous solution of methyldiethanolamine, *Can. J. Chem. Eng.* **1993b**, *71*, 264.

Jou, F.Y.; Mather, A.E.; Otto, F.D. Solubility of H₂S and CO₂ in aqueous methyldiethanolamine solutions, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1982**, *21*, 539.

Jou F.Y., Lal D., Mather A.E. and Otto F.D., The solubility of H₂S and CO₂ in aqueous methyldiethanolamine solutions, presented at the AIChE Spring National Meeting, Houston, 1981.

Katti, S.S.; Wolcott, R.A. Fundamental aspects of gas treating with formulated amine mixtures. Presented at the AIChE National Meeting, Minneapolis, MN, 1987.

Kent R.L.; Eisenberg, B. Better data for amine treating. *Hydrocarbon Proc.* **1976**, *55*, 87.

King, C.J. Turbulent liquid-phase mass transfer at a free gas-liquid interface. *Eng. Chem. Fund.* **1966**, *5*, 1.

Klyamer, S.D.; Kolesnikova, T.L. General mathematical description of experimental data for the thermodynamic equilibrium in carbon dioxide - monoethanolamine (diethanolamine) - water systems. *Russian J. Phys. Chem.* **1972**, *46*, 620.

Klyamer, S.D.; Kolesnikova, T.L.; Rodin, Yu.A. *Gazov. Proml* **1973**, *18*, 44.

Kohl, A.L.; Riesenfeld, F.C. Gas purification, 4th Ed. Gulf Publishing Co., Houston, TX, 1985.

Kuranov, G.; Rumpf, B.; Smirnova, N.A.; Maurer, G. Solubility of single gases carbon dioxide and hydrogen sulfide in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine in the temperature range 313-413 K at pressures up to 5 Mpa. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 1959.

Kuranov, G.; Rumpf, B.; Maurer, G.; Smirnova, N.A. VLE Modelling for Aqueous systems Containing Methyl-diethanolamine, carbon dioxide and hydrogen sulfide. *Fluid Phase Equilib.* **1997**, *136*, 147.

Kurtz, L.A.; Smith, R.E.; Parks, C.L.; Boney, L.R. A comparison of the method of lines to finite difference techniques in solving time-dependant partial differential equations. *Computers and fluids* **1978**, *6*, 49.

Lee, J.I.; Otto, F.D.; Mather, A.E. Equilibrium in hydrogen sulfide - monoethanolamine - water systems. *J. Chem. Eng. Data* **1976b**, *21*, 207.

Lee, J.I.; Otto, F.D.; Mather, A.E. Equilibrium between carbon dioxide and aqueous monoethanolamine solutions. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **1976a**, *26*, 541.

Lee, L. Thermodynamic models for natural gas sweetening units. Gas Research Institute 1992 Annual Report, Contract 5091-260-2288.

Lee, L. Thermodynamic models for natural gas sweetening units. Gas Research Institute 1994 Annual Report, Contract 5091-260-2288.

Lemoine, B. Absorption de gaz acides par des solutions aqueuses de MDEA. Acquisition de données et de paramètres cinétiques et thermodynamiques en vue d'applications industrielles. Thèse. Ecole des Mines de Paris, Paris, 1995.

Lewis, W.K.; Whitman, W.G. Principles of gas absorption. *Ind. Eng. Chem.* **1924**, *16*, 1215.

Li, M.H.; Chang, B.C. Solubility of carbon dioxide in water+monoethanolamine+2-amino-2-methyl-1-propanol. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 448.

Li, M.H.; Shen, K.P. Calculation of equilibrium solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine with methyl-diethanolamine. *Fluid Phase Equilib.* **1993**, *85*, 129.

Li, Y.-G.; Mather, A.E. The correlation and prediction of the solubility of carbon dioxide in a mixed alkanolamine solution. *Ind. Chem. Eng. Res.* **1994**, *33*, 2006.

Li, Y.-G.; Mather, A.E. Correlation and prediction of the solubility of CO₂ and H₂S in aqueous solutions of triethanolamine. *Ind. Chem. Eng. Res.* **1996**, *35*, 4804.

Li, Y.-G.; Mather, A.E. Correlation and prediction of the solubility of CO₂ and H₂S in aqueous solutions of methyl-diethanolamine. *Ind. Chem. Eng. Res.* **1997**, *36*, 2760.

Littel, R.J.; Filmer, B.; Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M. Modelling of simultaneous absorption of H₂S and CO₂ in alkanolamine solutions : the influence of parallel and consecutive reversible reactions and the coupled diffusion of ionic species. *Chem. Eng. Sc.* **1991**, *46*, 2303.

Littel, R.J.; van Swaaij, W.P.M.; Versteeg, G.F. Kinetics of carbon dioxide absorption into aqueous solutions of N-methyl-diethanolamine. *AIChE J.* **1990**, *36*, 1633.

Littel, R.J.; Versteeg, G.F., van Swaaij, W.P.M. Kinetic study of COS with tertiary alkanolamine solutions. Modeling and experiments in a stirred cell reactor. *Ind Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 1269.

Maddox, R.N.; Mains, G.T.; Rahaman, M.A. Reaction of carbon dioxide and hydrogen sulfide with some alkanolamines. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987a**, *26*, 27.

Maddox, R.N.; Bhairi, A.H.; Diers, J.R.; Thomas, P.A. Equilibrium solubility of carbon dioxide or hydrogen sulfide in aqueous solutions of monoethanolamine, diglycolamine, diethanolamine, and methyldiethanolamine. GPA Research Report RR-104, March 1987b.

MacGregor, R.J.; Mather, A.E. Equilibrium solubility of H₂S and CO₂ and their mixtures in a mixed solvent. *Can. J. Chem. Eng.* **1991**, *69*, 1357.

Mahajani, V.V.; Danckwerts, P.V. The stripping of CO₂ from amine-promoted potash solutions at 100°C. *Chem. Eng. Sci.* **1983**, *38*, 321.

Matheron, E.R.; Sandall, O.C. Gas absorption accompanied by a second order chemical reaction modeled according to the Danckwerts surface renewal theory. *AIChE J.* **1978**, *24*, 552.

Meissner, H.P.; Kusik, C.L.; Tester, J.W. Activity coefficients of strong electrolytes in aqueous solution - effect of temperature. *AIChE J.* **1972**, *18*, 661.

More, J.J.; Garbow, B.S.; Hillstrom, K.E. User guide for MINPACK-1, ANL-80-74, Applied Mathematics Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Ill., 1980.

Nicklin D.J., B. App. Sci. Thesis, University of Queensland, 1957.

Nii, S.; Iwata, Y.; Takahashi, K.; Takeuchi, H. Regeneration of CO₂-loaded carbonate Solution by reducing pressure. *J. Chem. Eng. Japan* **1995**, *28*, 148.

Nougier, J.P. Méthodes de calcul numérique. 3^{ième} Ed. Masson, Paris, 1987.

Oloffson, G.; Hepler, L.G. Thermodynamics of ionization of water over wide ranges of temperature and pressure. *J. Soln. Chem.* **1975**, *4*, 127.

Onda, K.; Sada, E.; Kobayashi, T.; Fujine, M. Gas absorption accompanied by complex chemical reactions - I Reversible chemical reactions; *Chem. Eng. Sci.* **1970a**, *25*, 753.

Onda, K.; Sada, E.; Kobayashi, T.; Fujine, M. Gas absorption accompanied by complex chemical reactions - II Consecutive chemical reactions; *Chem. Eng. Sci.* **1970b**, *25*, 761.

Onda, K.; Sada, E.; Kobayashi, T.; Fujine, M. Gas absorption accompanied by complex chemical reactions - III Parallel chemical reactions; *Chem. Eng. Sci.* **1970c**, *25*, 1023.

Onda, K.; Sada, E.; Kobayashi, T.; Fujine, M. Gas absorption accompanied by complex chemical reactions - IV Unsteady state; *Chem. Eng. Sci.* **1972**, *27*, 247.

Ozturk, S.S.; Shah, Y.T. Gas absorption with chemical reaction involving a volatile liquid reactant : penetration theory solution. *Chem. Eng. Commun.* **1986**, *46*, 65.

Pani, F.; Bouallou, C.; Cadours, R.; Gaunand, A.; Richon, D. Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine + monoethanolamine or + diethanolamine at 296 K or 343 K. *ELDATA : Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data* **1996**, *2*, 225.

Pani, F.; Gaunand, A.; Cadours, R.; Bouallou, C.; Richon, D. Kinetics of absorption of CO₂ in Concentrated Aqueous Methyldiethanolamine Solutions in the Range 296 K to 343K. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42*, 353.

Pearson, J.R.A. Diffusion of one substance into a semi-infinite medium containing another with second order reaction. *Appl. Sci. Res.* **1963**, *11*, 321.

Peng, R.H.; Robinson, D.B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Hem. Fund.* **1976**, *15*, 59.

Perry, J.H. *Chemical Engineering Handbook*, Ed. Mc Graw Hill, 1984.

Perry, J.H.; Pigford, R.L. Kinetics of gas-liquid reactions. *Ind. Eng. Chem.* **1953**, *45*, 1247.

Petzold, L.R. A description of DASSL : a differential/algebraic system solver, *Scientific Computing*, IMACS/North-Holland Publishing Co., R. Stepleman et al. (eds.), 65, 1983.

Pinsent, B.R.W.; Pearson, L.; Roughton, F.J.W. The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions. *Trans. Faraday Soc.* **1956**, *52*, 1512.

Pitzer, K.S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 268.

Planche, H.; Fürst, W. Modélisation de la thermodynamique de l'extraction des gaz acides par les amines. *Entropie* **1997**, *202/203*, 31.

Planche, H.; Renon, H. MSA Applied to a Simple but Non Primitive Model of Intercation for Electrolyte Solutions and Polar Substances. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3924.

Posey, M.L.; Rochelle, G.T. A thermodynamic model of methyldiethanolamine-CO₂-H₂S-water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 3944.

Prasher, B.D; Fricke, A.L. Mass transfer at a free gas-liquid interface in turbulent thin films. *Ind. Eng. Chem.* **1974**, *13*, 336.

Rascol, E. Modélisation des transferts entre phases en présence de réactions chimiques : application à l'absorption réactive de CO₂ et H₂S par des mélanges d'alkanolamines. Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1997.

Read, A.J. The first ionization constant of carbonic acid from 25 to 250° and to 2000 bar. *J. Soln. Chem.* **1975**, *4*, 53.

Renon, H.; Prausnitz, J.M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* **1968**, *14*, 135.

Rinker E. B.; Ashour S. S.; Sandall O. C. Kinetics and modelling of carbon dioxide absorption into aqueous solutions of N- methyl-diethanolamine. *Chem. Eng. Sci.* **1995**, *50*, 755.

Rinker, E.B.; Ashour, S.S.; Sandall, O.C. Kinetics and modelling of carbon dioxide absorption into aqueous solutions of diethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 1107.

Sada, E.; Kumazawa, H.; Butt, M.A. Solubility and diffusivity of gases in aqueous solutions of amines. *J. Chem. Eng. Data* **1978**, *23*, 161.

Savage, D.W.; Astarita, G.; Joshi, S. Chemical absorption and desorption of carbon dioxide from hot carbonate solutions. *Chem. Eng. Sci.* **1980**, *35*, 1513.

Secor, R.M.; Beutler, J.A. Penetration theory for diffusion accompanied by a reversible chemical reaction with generalized kinetics. *AIChE J.* **1967**, *13*, 365.

Shen, K.-P.; Li, M.-H. Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine with methyl-diethanolamine, *J. Chem. Eng. Data* **1992**, *37*, 96.

Smirnova, N.A.; Victorov, A.I. Thermodynamic properties of pure fluids and solutions from the hole group-contribution model. *Fluid Phase Equilib.* **1987**, *34*, 235.

Soave, G. Equilibrium Constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, *27*, 1197.

Stoddart N.T., Conversion Thesis, New South Wales University of Technology, 1954.

Thuy, L.T.; Weiland, R.H. Mechanisms of gas desorption from aqueous solution. *Ind. Eng. Chem.* **1976**, *15*.

Tomcej, R.A.; Otto, F.D. Absorption of CO₂ and N₂O into aqueous solutions of methyl-diethanolamine. *AIChE J.* **1989**, *35*, 861.

Van Krevelen, D.W.; Hofstijzer, P.J. Kinetics of gas-liquid reactions. Part 1 : General theory. *Rec. Trav. Chim.* **1948a**, *67*, 563.

Van Krevelen, D.W.; Hofstijzer, P.J. *Chimie et Industrie* : Numéro spécial du XXI^e Congrès International de Chimie Industrielle. Bruxelles. Sept. **1948b**, 168.

Van Krevelen, D.W.; Hofstijzer, P.J.; Huntjens, F.J. Composition and vapour pressures of aqueous solutions of ammonia, carbon dioxide and hydrogen sulfide. *Recueil.* **1949**, *68*, 191.

Versteeg, G.F. Mass transfer in chemical reaction kinetic in acid gas treating processes. Ph.D. Dissertation. University of Twente, The Netherlands, 1986.

Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M. On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions - II. Tertiary amines. *Chem. Eng. Sci.* **1988a**, *43*, 587.

Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M. Solubility and diffusivity of acid gases (CO₂, N₂O) in aqueous alkanolamine Solutions. *J. Chem. Eng. Data* **1988b**, *33*, 29.

Versteeg, G.F.; Kuipers, J.A.M.; van Beckum, F.P.H.; van Swaaij W.P.M. Mass transfer with complex reversible chemical reactions. *Chem. Eng. Sc.* **1989**, *44*, 2295.

Vickery, D.J.; Ferrari, J.J.; Taylor, R. An efficient continuation method for the solution of difficult equilibrium stage separation process problems. *Comput. Chem. Eng.* **1988**, *12*, 99.

Vielstich W., *Chem. Ing. Chem.*, **50**, 365, 1956.

Villadsen, J.V.; Stewart, W.E. Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation. *Chem. Eng. Sc.* **1967**, *22*, 1483.

Villadsen, J.V.; Michelson, M.L. Solution of differential equation models by polynomial approximation. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1978.

Vogel A.I., A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. 3rd ed., 1961.

Weiland, R.H. Physical properties of MEA, DEA, MDEA and MDEA-Based blends loaded with CO₂. GPA Research Report RR-152, 1996.

Weiland R.H.; Chakravarty, T.; Mather, A.E. Solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in aqueous alkanolamines. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 1419.

Weiland R.H.; Rawal M.; Rice R.G. Stripping of carbon dioxide from monoethanolamine solutions in a packed column. *AIChE J.* **1982**, *28*, 963.

Weiland, R.H.; Thuy, L.T.; Liveris, A.N. Transition from bubbling to quiescent desorption of dissolved gases. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1977**, *16*, 332.

Weiland, R.H.; Trass, O. Titrimetric determination of acid gases in alkali hydroxydes and Amines. *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1709.

Wellek, R.M.; Brunson, R.J.; Law, F.H. Enhancement factors for gas-absorption with second-order irreversible chemical reaction. *Can. J. Chem. Eng.* **1978**, *56*, 181.

Xu G-W.; Zhang C-F.; Qin S-J.; Zhu B.-C. Desorption of CO₂ from MDEA and activated MDEA solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 874.

Yagi, S.; Inoue, H.; Oshima, E.; Kobayashi, T. The rate constants measurements of liquid rapid reactions. *Kogyo Kagaku Zasshi* **1965**, *68*, 63.

Yu, W.C.; Astarita, G. Selective absorption of hydrogen sulfide in tertiary amine solutions. *Chem. Eng. Sc.* **1987**, *42*, 419.

Yu, W.-C.; Astarita, G. Kinetics of carbon dioxide absorption in solutions of methyldiethanolamine. *Chem. Eng. Sc.* **1985**, *40*, 1585.

Cette étude a donné lieu à 6 publications dans des revues à comité de lecture :

Pani, F.; Bouallou, C.; Cadours, R.; Gaunand, A.; Richon, D. Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine + monoethanolamine or + diethanolamine at 296 K or 343 K, *ELDATA : Int. Electron. J. Phys. Chem. Data* **1996**, *2*, 225-230.

Pani, F.; Gaunand, A.; Cadours, R.; Bouallou, C.; Richon, D. Kinetics of Absorption of CO₂ in Concentrated Aqueous Methyldiethanolamine Solutions in the Range 296 K to 343 K, *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42*, 353-359.

Pani, F.; Gaunand, A.; Richon, D.; Cadours, R.; Bouallou, C. Absorption of H₂S by an Aqueous Methyldiethanolamine Solution at 296 K and 343 K, *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42*, 865-870.

Cadours, R.; Bouallou, C.; Gaunand, A.; Richon, D. Kinetics of CO₂ Desorption from Highly Concentrated and CO₂-Loaded Methyldiethanolamine Aqueous Solutions in the Range 312-383 K, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 5384-5391.

Pani, F.; Bouallou, C.; Cadours, R.; Gaunand, A.; Richon, D. Kinetics of absorption of carbon dioxide in highly concentrated and CO₂ loaded N-methyldiethanolamine aqueous solutions. *ELDATA : Int. Electron. J. Phys. Chem. Data* **1997**, *3*, 77-84.

Cadours, R.; Bouallou, C. Rigorous Simulation of Gas Absorption into Aqueous Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 1063-1070.

Ces résultats ont été présentés dans 7 congrès nationaux et internationaux :

Cadours, R.; Bouallou, C. Simulation of Gas Absorption into Aqueous Solutions, AIDIC Proceedings, ECCE-1, Florence, Italie, mai **1997**, *2*, 1359-1362.

Cadours, R.; Bouallou, C.; Richon, D. Desorption of CO₂ from Aqueous MDEA Solutions, AIDIC Proceedings, ECCE-1, Florence, Italie, mai **1997**, *3*, 2267-2270.

Cadours, R.; Bouallou, C. Modélisation de l'absorption des gaz dans les solutions aqueuses. Séminaire des Ecoles des Mines, Génie des Procédés, 12 mars **1998**, Paris.

Cadours, R.; Bouallou, C.; Gaunand, A.; Richon, D. Validité et limites d'un modèle cinétique simple d'absorption/désorption avec réaction chimique. Cas du système CO₂-H₂O-MDEA. Séminaire des Ecoles des Mines, Génie des Procédés, 12 mars **1998**, Paris.

Cadours, R.; Bouallou, C.; Richon, D. CO₂ absorption by blends of amines. 3rd International Symposium of the School of Chemical Engineering, 27-29 mai **1998**, Mexico.

Cadours, R.; Bouallou, C. CO₂ absorption/desorption by blends of amines. 13th International Congress of Chemical and Process Engineering, 23-28 août **1998**, Prague.

Cadours, R.; Bouallou, C. Désorption du CO₂ à partir de solutions de méthyl-diéthanolamine. Expériences et modélisation. 3^{èmes} Journées Francophones sur les Réacteurs Gaz-Liquide et Gaz-Liquide-Solide, Saint Pierre d'Oléron, 9-11 septembre **1998**.

RESUME

Une cellule à interface gaz-liquide fixe a été conçue pour la mesure de flux de désorption de dioxyde de carbone à partir de solutions aqueuses d'amines. Les expériences ont été réalisées pour des températures comprises entre 40°C et 110°C, pour des taux de charge en gaz acide compris entre 0,05 et 0,85 mol_{CO2}/mol_{amines}, à partir de solutions aqueuses de MDEA 25 % et 50 % massiques et de mélanges MDEA-DEA de composition 45-5 et 30-20 % massiques.

L'utilisation d'une méthode analytique faisant intervenir des approximations thermodynamiques et cinétiques permet de représenter les flux de désorption expérimentaux obtenus avec les solutions aqueuses de MDEA pour des taux de charge inférieurs à 0,50 mol_{CO2}/mol_{MDEA}. Il est apparu nécessaire de coupler un modèle de transfert prenant en compte les réactions chimiques avec un modèle thermodynamique représentant les équilibres physiques et chimiques des systèmes CO₂-H₂O-Amines.

Un outil numérique a alors été développé pour représenter les phénomènes de transfert en présence de réactions chimiques. Les profils de concentration de chaque espèce et le flux de transfert de l'espèce transférée à l'interface gaz-liquide sont obtenus à partir de la résolution des équations de bilan de masses. Ce modèle cinétique, combiné avec un jeu de paramètres adéquats, a été appliqué avec succès à la représentation de l'absorption de CO₂ par des solutions aqueuses de MDEA et des mélanges aqueux de MDEA-DEA et MDEA-MEA. En couplant des paramètres cinétiques et thermodynamiques cohérents, cet outil permet de représenter les flux de désorption mesurés dans la cellule à interface constante.

ACID GASES ABSORPTION/DESORPTION BY ALKANOLAMINES AQUEOUS SOLUTIONS

SUMMARY

A constant interfacial area gas-liquid reactor was designed to measure CO₂ desorption rates from alkanolamines aqueous solutions. Experiments were achieved in an extended range of temperatures, 40°C - 110°C, with CO₂ loadings in the range 0.05 - 0.85 mol_{CO2}/mol_{amines}, and with 25 and 50 wt % MDEA aqueous solutions, 45-5 and 30-20 wt % MDEA-DEA aqueous blends.

An analytical method using thermodynamic and kinetic approximations represents the CO₂ desorption rates from MDEA aqueous solutions, with loadings lower than 0.50 mol_{CO2}/mol_{MDEA}. It has been shown that it is necessary to use a general mass transfer model taking into account chemical reactions, coupled to a thermodynamic model representing CO₂-H₂O-Amines physical and chemical equilibria.

A numerical tool was developed to represent the mass transfer phenomenon with chemical reactions. The liquid phase concentration profiles and flux rates for transferred species at the gas-liquid interface are obtained from the resolution of the material balance equations for each species. This kinetic model, combined with appropriate parameters, was successfully applied to the CO₂ absorption into MDEA aqueous solutions, MDEA-MEA and MDEA-DEA aqueous blends. By coupling consistent kinetic and thermodynamic parameters, this tool gives a good representation of the desorption rates measured in the constant interfacial reactor.

Discipline : Génie des Procédés

Mots-clés : absorption - amine - cinétique - désorption - diffusion - gaz acide- identification - modélisation réaction chimique - simulation numérique - transfert.

Centre Réacteurs et Processus
Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
60 boulevard Saint Michel
75272 Paris Cedex 6