Absorption de gaz acides par de nouveaux solvants chimiques : Expériences et modélisation

Serena Delgado

▶ **To cite this version:**

Serena Delgado. Absorption de gaz acides par de nouveaux solvants chimiques : Expériences et modélisation. Génie des procédés. Université Paris sciences et lettres, 2022. Français. NNT : 2022UPSLM056 . tel-04064941

HAL Id: tel-04064941
https://pastel.hal.science/tel-04064941

Submitted on 11 Apr 2023

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.

PSL
UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à Mines Paris

Absorption de gaz acides par de nouveaux solvants chimiques – Expériences et modélisation

Soutenue par

Serena DELGADO

Le 12 octobre 2022

École doctorale n°621

Ingénierie des systèmes, matériaux, mécanique, énergétique

Spécialité

Énergétique et génie des procédés

Composition du jury :

Pascaline PRÉ Professeure, IMT Atlantique	*Présidente*
Anne-Marie BILLET Professeure, INP Toulouse	*Rapporteure*
Diane THOMAS Professeure, Université de Mons	*Rapporteure*
Carine JULCOUR Directrice de recherche, INP Toulouse	*Examinatrice*
Renaud CADOURS Ingénieur docteur, TotalEnergies	*Examinateur*
Alain GAUNAND Ingénieur docteur, Mines Paris	*Co-directeur de thèse*
Christophe COQUELET Professeur, Mines Paris	*Directeur de thèse*

MINES PARIS | PSL

Table des matières

Nomenclature **6**

Introduction : problématique industrielle **9**

1 Contexte et état de l'art **13**
1.1 Connaissance des systèmes étudiés . . . 13
1.1.1 Mécanismes réactionnels proposés . . . 13
1.1.2 Etudes de cinétique et expressions de vitesse dans nos systèmes . . . 18
1.1.3 Expression de la vitesse de réaction en activité . . . 29
1.2 Transfert de matière gaz-liquide . . . 30
1.2.1 Représentation du transfert de matière gaz-liquide . . . 31
1.2.2 Diffusion en solution . . . 36
1.3 Modélisation de l'absorption . . . 39
1.3.1 Exemple simple . . . 39
1.3.2 Bilans locaux par espèce . . . 40
1.3.3 Bilans avec conservation par espèce apparente . . . 42
1.3.4 Introduction de l'avancement des réactions acido-basiques . . . 43
1.3.5 Gestion d'un espace semi-infini . . . 43
1.4 Dispositifs et techniques de mesure . . . 44
1.4.1 Méthodes classiques : homogènes liquide et absorption gaz-liquide . . . 44
1.4.2 Développement des techniques de spéciation dynamique en solution . . . 51
1.5 Méthodologie proposée . . . 54

2 Dispositif expérimental et protocole **57**
2.1 Cellule de Lewis . . . 57
2.2 Méthodes . . . 62
2.2.1 Produits chimiques . . . 62
2.2.2 Préparation d'un essai et chargement de liquide . . . 62
2.2.3 Chargement de gaz . . . 65
2.3 Caractérisation de l'hydrodynamique en phase liquide . . . 70
2.4 Validation de l'équipement . . . 78
2.4.1 Absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA . . . 79
2.4.2 Absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de PZ . . . 83
2.5 Conclusion . . . 87

3 Propriétés thermo-physiques des systèmes étudiés **89**
3.1 Masse volumique, viscosité, coefficients de diffusion . . . 90
3.1.1 Bilan de la littérature . . . 90
3.1.2 Représentation sélectionnée . . . 96
3.2 Thermodynamique . . . 104
3.2.1 Approche de modélisation . . . 105
3.2.2 Méthodologie . . . 106
3.2.3 Résultats . . . 107
3.3 Conclusion . . . 122

4 Modélisation cinétique **123**
4.1 Cadre de modélisation . . . 123
4.1.1 Absorption avec réactions chimiques et non idéalité . . . 123
4.1.2 En régime permanent, l'avancement des réactions . . . 124
4.1.3 Choix de modélisation thermodynamique, de transfert de matière et de diffusion . 125
4.1.4 Résolution . . . 127
4.2 Validation . . . 129
4.2.1 Application aux systèmes de sels d'alcalin-eau-CO_2 . . . 130
4.2.2 Application au système MDEA-eau-CO_2 . . . 140
4.2.3 Exploitation des mesures réalisées dans les solutions aqueuses de PZ . . . 154
4.3 Conclusion . . . 157

5 Résultats expérimentaux et de modélisation **158**
5.1 Mesures de flux d'absorption . . . 158
5.1.1 Description de la campagne expérimentale . . . 158
5.1.2 Calcul du flux d'absorption chimique de CO_2 en solutions chargées . . . 158
5.1.3 Données sélectionnées et première analyse . . . 159
5.2 Interprétation des mesures de flux . . . 166
5.2.1 Propriétés des solutions et cadre de modélisation . . . 166
5.2.2 Mécanisme le plus simple : trois réactions en régime cinétique . . . 168
5.2.3 Mécanisme avec synergie acido-basique . . . 172
5.2.4 Comportement des données de la littérature . . . 174
5.3 Conclusion . . . 176

Conclusion et perspectives **177**

A Annexes du chapitre 1 **182**
A.1 Régime d'absorption rapide de la théorie de Hatta . . . 182

B Annexes du chapitre 2 **184**
B.1 Etalonnage des capteurs . . . 184
B.2 Protocole de préparation d'un essai . . . 185
B.3 Essai d'observation de la qualité du mélange liquide . . . 192
B.4 Propriétés physico-chimiques pour la caractérisation hydrodynamique . . . 192

B.4.1 Propriétés dans l'eau pure . . . 193
B.4.2 Propriétés dans les solutions aqueuses de MDEA . . . 193

C Annexes du chapitre 3 **196**
C.1 Notions de thermodynamique utilisées . . . 196
C.2 Paramètres du modèle thermodynamique . . . 199

D Annexes du chapitre 4 **203**
D.1 Modèle en concentrations . . . 203
D.1.1 Système d'équations . . . 203
D.1.2 Concentrations linéairement indépendantes . . . 203
D.2 Thermodynamique des solutions aqueuses de sels d'alcalin et de MDEA . . . 204
D.2.1 Sels d'alcalin-eau-CO_2 . . . 205
D.2.2 MDEA-eau-CO_2 . . . 208
D.3 Paramètres thermophysiques des solutions aqueuses de sels d'alcalin . . . 209
D.3.1 Masse volumique et viscosité des solutions . . . 209
D.3.2 Coefficients de diffusion en phase liquide . . . 211
D.3.3 Solubilité apparente du CO_2 en phase liquide . . . 212

E Annexes du chapitre 5 **213**
E.1 Données de flux d'absorption sélectionnées . . . 213
E.2 Précisions sur les coefficients de diffusion des amines en solutions aqueuses de MDEA-PZ 220

Bibliographie **221**

Remerciements

Ce projet doctoral de trois ans et demi, démarré le 11 mars 2018 et soutenu le 12 octobre 2022, a été dirigé par les Pr Christophe Coquelet et Alain Gaunand et encadré par Renaud Cadours et Céline Volpi. Les travaux ont été menés en partenariat avec TotalEnergies et ont bénéficié du financement Cifre de l'ANRT. Merci tout d'abord à Jing pour son implication dans l'obtention du financement qui a rendu ce projet possible.

Je tiens tout particulièrement à remercier Christophe, Alain, Céline et Renaud de m'avoir donné l'opportunité de travailler avec eux et de m'avoir guidée tout au long de ce parcours riche en péripéties. Parallèlement à votre excellence scientifique et pédagogique, vous avez su maintenir le vaisseau à flot dans les moments les plus incertains. Vos domaines d'expertise complémentaires et vos perspectives différentes m'ont aidée à trouver un équilibre et m'ont véritablement donné une boussole. Vous avez gagné toute ma confiance et ma reconnaissance. J'ai apprécié les échanges techniques comme les opportunités d'apprendre à vous connaître. J'irai montrer mes champignons à un pharmacien avant de les manger dans le futur, promis.

Merci aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Je remercie sincèrement les Pr Diane Thomas et Anne-Marie Billet pour leur relecture attentive de mon manuscrit et les suggestions faites dans leurs rapports. J'ai tenté de les prendre en compte du mieux possible.

Un grand merci aux membres de mon comité de suivi, Pr Arnaud Delebarre, Elise El Ahmar et Moussa Dicko. Je mesure ma chance d'avoir pu rencontrer Moussa autour d'une conversation impromptue sur l'économie sociale et solidaire. Toutes mes condoléances à sa famille et à ses proches. Merci à vous trois pour l'évaluation de mon travail de thèse à chaque fin d'année.

Je tiens à remercier vivement David Marques, Hervé Legendre, Alain Valtz et Pascal Théveneau pour leur grande assistance avant et pendant mes travaux expérimentaux. Sans vous, l'équipement n'aurait certainement pas donné de résultat !

Je voudrais remercier Jocelyne Galy, Marie-Claude Watroba et Aurélie Maire pour leurs compétences indispensables d'administration mises à disposition du bon déroulement des travaux du laboratoire. Et il en faut pour orchestrer les détails d'une soutenance de thèse ! Très bonne retraite à Pascal, Jocelyne et Marie-Claude, et maintenant que c'est d'actualité, à Alain Valtz également ! Merci également à Christophe Debaque et à tout le service informatique des Mines pour votre réactivité et votre aide.

J'aimerais également remercier Antonio Conversano pour la collaboration inattendue et particulièrement enrichissante, à son initiative, avec le laboratoire LEAP de Politecnico di Milano, au Pr Manuele Gatti et à Riccardo Cremona pour leur participation et leur excellence académique à tous les trois.

Je tiens à remercier Stefano, Frederick et Marco S. pour leurs conseils, leur bienveillance et leur disponibilité tout au long de la thèse, et Elise, Frederick, Marco S. et Darwin en tant que cobayes volontaires de ma présentation de soutenance. Merci à Salaheddine pour son aide précieuse et sans compter au début du projet sur la modélisation thermodynamique.

Merci à Snaïde, Esther et les actuels et anciens doctorants du CTP que j'ai rencontrés, Gabrielly, Salem, Nicolo, Nicolas, Driss, Salaheddine, Thibault, Rémi, ainsi qu'à Dihia et Martin, pour le support moral et les discussions amicales, véritables oasis dans le désert social de la pandémie. Merci à Karen, Céline H., Marco C., Paolo et tous les collègues du CTP et de l'équipe Gaz Acides pour nos échanges et rencontres tout au long de la thèse. Je souhaite bon courage aux doctorants qui doivent soutenir prochainement : Gabrielly (je suis hyper fière de toi, tu vas y arriver !), Nicolo (bravo pour ta ténacité et ta bonne humeur à toute épreuve), Driss (j'espère que tout se passe bien à Lyon), Nicolas (ganbatte, ne) et Emilien (dernière ligne droite !).

Je remercie mes amis, avec qui j'ai eu plaisir à partager mes succès et qui m'ont prêté une oreille attentive pour me plaindre de mes échecs, voire ont réussi à me changer les idées. Merci d'avoir été à l'écoute à divers moments du parcours.

Mes plus grands remerciements vont à mes parents, mon frère et mon compagnon pour leur amour inconditionnel et leur soutien sans faille.

Nomenclature

Alphabet latin

a	activité (dimension variable)
A	aire interfaciale (m^2)
alk	alcalinité
Alk	alcalin
c	concentration molaire (mol/m^3)
$c_{\mathbf{N}}$	concentration de normalisation (mol/m^3)
C	concentration molaire normée
d	longueur caractéristique (m), diamètre (m)
D	coefficient de diffusion (m^2/s), diamètre (m)
DRA	déviation relative absolue (%)
E	facteur d'accélération
E_i	facteur d'accélération instantané
E**'**	densité de flux normée
E_A	énergie d'activation (J/mol)
f	fugacité (Pa), fréquence (Hz)
G	énergie de Gibbs (J)
H	constante de Henry (dimension variable, ici Pa ou $Pa.m^3/mol$)
Ha	nombre de Hatta
I	force ionique (mol/kg H_2O), intensité (A)
j	flux ($mol/(m^2.s)$)
k	constante de vitesse (dimension variable), paramètre d'interaction binaire d'une équation d'état
$k_{\mathbf{G}}$	coefficient de transfert de matière en phase gazeuse ($mol.(m^2.s.Pa)$ ou m/s)
$k_{\mathbf{L}}$	coefficient de transfert de matière en phase liquide (m/s)
K	constante d'équilibre (dimension variable)
$K_{\mathbf{G}}$	coefficient de transfert de matière global ($mol.(m^2.s.Pa)$ ou m/s)
$K_{\mathbf{N}}$	constante d'équilibre de normalisation (dimension variable)
l	longueur (m)
m	masse (kg), molalité (mol/kg H_2O)
M	masse molaire (kg/mol)
n	nombre de moles
$n_{\mathbf{C}}$	nombre de constituants
n_m	nombre de mesures

n_p nombre de paramètres

$n_{\mathbf{R}}$ nombre de réactions

$n_{\mathbf{R,cin}}$ nombre de réactions de vitesse finie

$n_{\mathbf{R,éq}}$ nombre de réactions à l'équilibre

N vitesse d'agitation (tr/min)

o ordre de réaction

p pression (Pa)

Q débit volumique (m^3/s)

r vitesse de réaction (mol/(m^3.s)), rayon ionique (Å)

Re nombre de Reynolds

Sc nombre de Schmidt

Sh nombre de Sherwood

u vitesse molaire moyenne dans un écoulement (m/s), incertitude

$u_{\mathbf{C}}$ incertitude standard combinée

V volume (m^3)

t temps (s)

T température (K)

x fraction molaire en phase liquide

y fraction molaire en phase gazeuse

z distance à l'interface (m), nombre algébrique de charges

Z distance à l'interface normée

$Z_{\mathbf{D}}$ rapport diffusion-concentration par rapport au gaz absorbé

Alphabet grec

α taux de charge en CO_2 en solution (mol/mol alk)

β pente de la régression linéaire lors du traitement des mesures de flux (s^{-1}), paramètre d'interaction binaire du modèle thermodynamique de Deshmukh-Mather (kg H_2O/mol)

γ coefficient d'activité

$\delta_{\mathbf{L}}$ épaisseur du film liquide dans le modèle du film stagnant (m)

δ_{ij} symbole de Kroenecker (1 si i=j, 0 sinon)

Δp pression différentielle (Pa)

$\Delta H_{\mathbf{abs}}$ enthalpie d'absorption (J/mol)

μ potentiel chimique (J/mol), viscosité dynamique (Pa.s)

ν viscosité cinématique (m^2/s), coefficient stœchiométrique

ξ avancement de réaction

ρ masse volumique (kg/m^3)

σ nombre d'onde (cm^{-1}), écart-type

τ temps caractéristique (s), temps de contact à l'interface (s)

ϕ coefficient de fugacité

Ψ potentiel électrostatique local (V)

ω fraction massique

Indices et exposants

A	gaz absorbé
app	apparent
B	base en solution
CVV	cellule à volume variable
D	direct
E	entrée
F	final
G	phase gazeuse
i	espèce
I	indirect, initial
id	idéal
j	réaction
L	phase liquide, zone de mélange
mes	cellule de mesure
P	piston
R	réserve de gaz
réf	cellule de référence
REF	état de référence
S	sortie
sat	saturation
sol	solvant
tot	total
∞	dilution infinie
0	taux de charge nul, à l'interface gaz-liquide
1	gaz absorbé
$\underset{\sim}{\underset{-}{}}^{c}$	convention thermodynamique asymétrique dans l'échelle de concentration molaire
$\underset{\cdot\cdot}{\underset{-}{}}$	convention thermodynamique asymétrique dans l'échelle de molalité

Constantes

$\mathcal{F}$	constante de Faraday (C/mol)
R	constante des gaz parfaits (J/(mol.K))

Introduction : problématique industrielle

Selon le Ministère de la transition écologique dans son rapport « [Les] chiffres clés de l'énergie », la consommation mondiale annuelle d'énergie a presque triplé entre 1971 et 2018, passant de 5,5 à 14,1 Gtep (giga-tonnes équivalent pétrole). De plus, en 2018, plus de 80% de cette énergie est produite à partir de combustibles fossiles, dont le gaz naturel. Ce dernier représente 23% de la consommation totale en 2018, et on observe une importante augmentation de son exploitation depuis les années 1970. C'est le combustible fossile dont la consommation progresse le plus fortement ces dernières années. Même si la consommation globale augmente de manière continue, les parts de charbon et de pétrole dans le mix énergétique ont diminué depuis 1971.

Cette tendance peut en partie être attribuée au fait que le gaz naturel, composé majoritairement de méthane, est vu comme un carburant pour la transition énergétique. En effet, sa combustion est plus « propre » que celle du charbon ou du pétrole, à la fois vis-à-vis de la quantité de dioxyde de carbone (CO_2) produite et des polluants de l'air (NOx, SOx, composés organiques volatiles...), de l'eau et des sols (métaux lourds, comme le mercure par exemple).

L'Agence Internationale de l'Energie (AIE) prédit l'augmentation généralisée de la demande à moyen terme, ainsi que celle du gaz naturel liquéfié (GNL). L'enjeu du gaz naturel liquéfié repose moins sur son rôle dans la transition énergétique que sur les choix stratégiques d'approvisionnement des pays consommateurs de gaz.

D'autres sources de méthane, renouvelables, émergent progressivement, en particulier en Europe et en Amérique du Nord. Toutefois, les prévisions de production de biogaz et de biométhane de l'AIE à l'horizon 2025 ne couvriraient que 0,25% de la demande mondiale. En 2021, la production de biométhane couvrait de l'ordre de 0,15% de la consommation globale, montrant la dynamique du secteur. Le biométhane est un enjeu particulièrement important en Europe, où les ressources de gaz naturel conventionnel sont limitées et la dépendance aux pays exportateurs de gaz naturel majeure.

Le traitement du gaz naturel (dont les étapes principales sont schématisées en figure 1) nécessite l'élimination des impuretés (eau, CO_2, H_2S, mercaptans...) pour maximiser le pouvoir calorifique du gaz transporté et vendu, tout en limitant les risques de corrosion et de toxicité (composés soufrés notamment, avec la formation de SOx après combustion). La réglementation en vigueur en Europe sur le gaz naturel du réseau impose des teneurs maximales de 20mg/Sm^3 en soufre total (sulfure d'hydrogène H_2S, COS et mercaptans), de 5 mg/Sm^3 en H_2S, et de 2,5vol% en CO_2 (norme EN 16726:2015+A1:2018). Les spécifications sont plus contraignantes lorsqu'il s'agit de production de gaz naturel liquéfié, pour éviter la formation de solide à très basse température : moins de 50 ppm vol en CO_2.

La technique de séparation des gaz acides la plus mature est l'absorption, physique ou chimique, par un solvant. Le type de solvant dit « chimique » a l'avantage d'accélérer le processus d'absorption par le biais des réactions. Pour de faibles pressions partielles de gaz acides (jusqu'à peu près 5 bar d'après la Gas Processors Association), la capacité d'absorption chimique est supérieure à celle d'un solvant physique. Ces solvants co-solubilisent également moins d'hydrocarbures que les solvants physiques et sont les seuls en mesure d'atteindre la spécification en CO_2 du gaz naturel liquéfié dans un contexte de minimisation

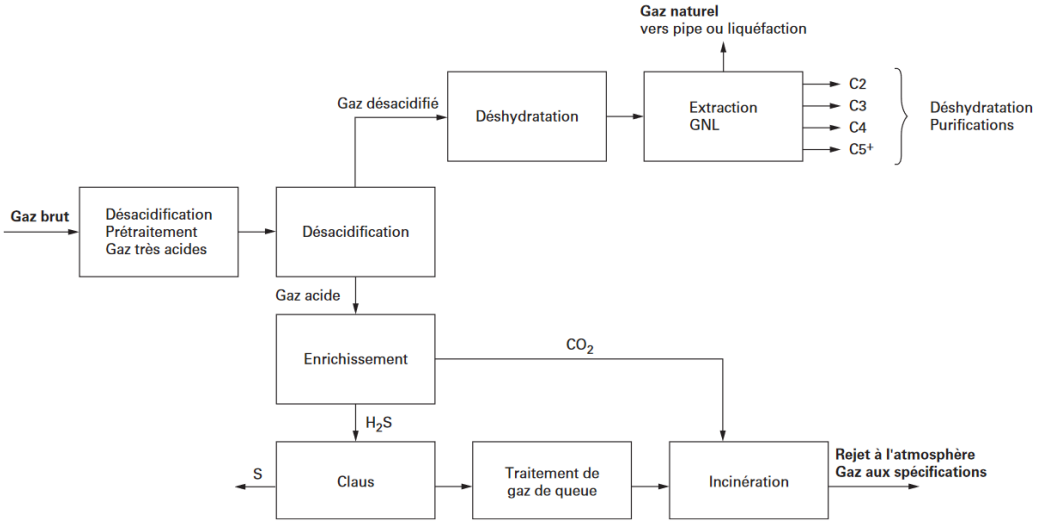


Fig. 1 – Etapes de traitement du gaz naturel (extrait de Magné-Drisch & Gonnard (2015))

des coûts (en tête de colonne d'absorption à 60 bar, 50 ppm vol correspond à 3 mbar de pression partielle de CO_2). L'utilisation d'un solvant tel qu'une solution aqueuse d'alcanolamine a été mise en avant dès le début des années 1930 (Bottoms (1931)).

Dans le procédé d'absorption, le gaz à traiter et la solution composée à 0,30-0,50 en fraction massique d'alcanolamines sont mis en contact dans une colonne à contre-courant, à basse température (40-80°C) et à 30-80 bar. Le solvant chargé en gaz acides est ensuite dirigé vers une colonne de régénération où les gaz acides sont désorbés à plus haute température (105-140°C) et faible pression ($\leq$ 2,5 bar abs). La chaleur nécessaire à la régénération du solvant est générée par un rebouilleur, qui est un échangeur de chaleur. Le solvant régénéré est ensuite renvoyé vers la colonne d'absorption et le gaz traité vers une étape ultérieure du procédé (figure 2).

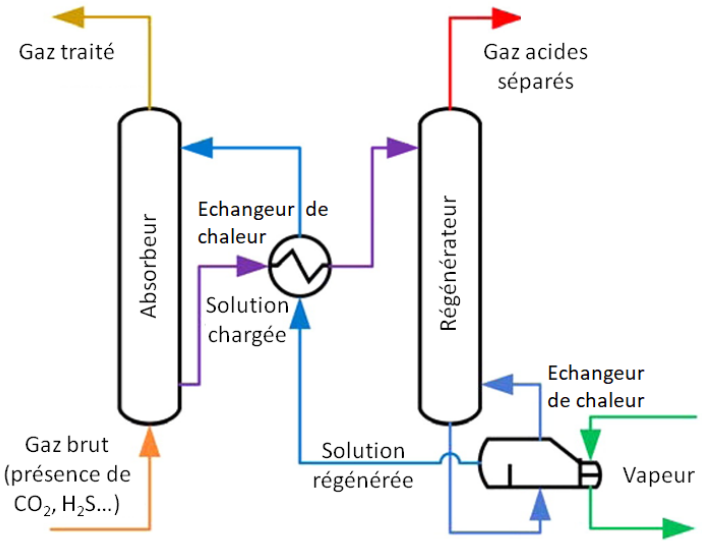


Fig. 2 – Schéma d'une unité d'absorption de gaz acides

En plus de la contrainte de respect des spécifications en sortie de la colonne d'absorption, un enjeu

économique important pour une unité de séparation des gaz acides concerne sa consommation énergétique. Celle-ci est principalement due à l'opération de régénération du solvant et l'énergie à apporter au rebouilleur. Un « bon » solvant d'absorption aura alors une grande réactivité avec les gaz acides dissous lors de l'absorption, et une énergie de régénération la plus faible possible pour la désorption.

La réaction (acido-basique) du sulfure d'hydrogène avec toutes les amines peut être considérée comme instantanée, mais pas celle du CO_2. Les amines primaires (NRH_2) et secondaires (NRR'H) réagissent rapidement avec le CO_2 pour former des carbamates stables (respectivement $^-$OOCNRH et $^-$OOCNRR', voir partie 1.1.1). Leur régénération demande alors beaucoup d'énergie. Les amines tertiaires (NRR'R") ne forment pas de liaison covalente avec le CO_2 et réagissent lentement mais ont besoin d'une faible énergie pour être régénérées.

C'est pourquoi des solutions aqueuses contenant deux amines, une tertiaire et une primaire/secondaire, sont couramment utilisées lorsque l'objectif est la production de gaz naturel liquéfié. C'est le cas du système étudié dans ce mémoire : la méthyldiéthanolamine (MDEA), une amine tertiaire, est mélangée avec une plus faible concentration de pipérazine (PZ), une diamine secondaire. Les formules topologiques sont représentées en figure 3. La PZ réagit plus rapidement avec le CO_2 que la MDEA, mais le produit majoritaire de réaction avec le CO_2 est l'ion bicarbonate HCO_3^-, ce qui abaisse l'énergie requise pour la régénération du solvant lors de la désorption. Le mélange de ces deux amines combine leurs avantages individuels : absorption rapide, désorption facilitée. De plus, la MDEA possède également une grande capacité d'absorption du CO_2 (jusqu'à 1 mol CO_2/mol MDEA). Les compositions auxquelles on s'intéresse plus particulièrement ici sont, en fractions massiques, $0{,}20 \leq \omega_{\mathrm{MDEA}} \leq 0{,}50$ et $0{,}03 \leq \omega_{\mathrm{PZ}} \leq 0{,}08$, pour les solutions de MDEA-PZ.

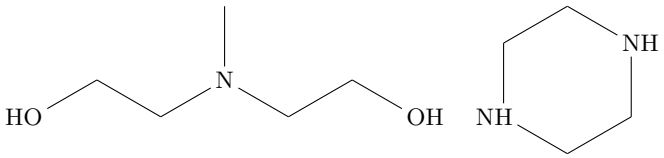


Fig. 3 – Formules topologiques de la MDEA (gauche) et de la PZ (droite)

Aujourd'hui, les recherches publiées sur ce système portent sur le mécanisme réactionnel et la cinétique d'absorption du CO_2 dans le solvant à différentes compositions et taux de charge, sur ses propriétés thermo-physiques (masse volumique, viscosité, diffusivités en solution, spéciation et équilibres...), mais aussi sur ses caractéristiques environnementales (dégradation, toxicité...).

L'objectif de la thèse est la caractérisation cinétique et la modélisation de l'absorption de CO_2 par une solution aqueuse de MDEA-PZ, en particulier pour aboutir à une meilleure compréhension du mécanisme réactionnel en solution en présence des deux amines. L'acquisition de cette connaissance vise pour l'industriel à optimiser le dimensionnement des unités de traitement aux amines et leur consommation énergétique, tout en respectant les normes citées ci-dessus.

Le premier chapitre décrit l'état des connaissances relatives à l'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ, les principaux modèles de transfert de matière gaz-liquide et la modélisation générale de l'absorption, et les dispositifs et techniques de mesure associés à son étude cinétique. La méthodologie retenue pour cette étude est ensuite présentée.

Le deuxième chapitre présente le dispositif expérimental et le protocole mis en place. Le contacteur gaz-liquide, une cellule de Lewis améliorée d'un capteur de pression différentielle précis à $\pm 0{,}3$ mbar, permet de repousser la limitation en pression de la mesure de la cinétique d'absorption dans des systèmes très réactifs. Nous y décrivons les résultats de caractérisation de l'hydrodynamique et des essais réalisés pour valider l'équipement par rapport à deux études de références (Pani et al. (1997) pour MDEA-H_2O-CO_2 et Derks et al. (2006) pour PZ-H_2O-CO_2).

Dans un troisième chapitre, nous nous intéressons aux propriétés thermo-physiques de nos systèmes, nécessaires à l'interprétation et à la modélisation de l'absorption de CO_2. D'une part, il s'agit de faire le point sur les connaissances disponibles sur la masse volumique, la viscosité des solvants et les diffusivités en solution. De nouvelles corrélations de viscosité des solutions sont développées. D'autre part, nous ajustons les paramètres d'interaction d'un modèle thermodynamique adapté aux besoins de la représentation de l'absorption.

Le quatrième chapitre décrit notre approche – nouvelle – de modélisation cinétique de l'absorption avec réactions chimiques. Celle-ci résulte d'une volonté de considérer la non-idéalité dans la représentation des phénomènes en solution intervenant dans l'absorption avec réactions chimiques : diffusion, réactions, équilibres. Le modèle est appliqué aux mesures de flux d'absorption de CO_2 par des solutions d'hydroxydes d'alcalin et de MDEA de la littérature, ainsi qu'à nos mesures de flux d'absorption dans des solutions aqueuses de PZ. Le but est d'établir des constantes de vitesse pour les réactions du CO_2 avec l'ion HO^- et avec la MDEA, en particulier pour représenter le flux d'absorption ou de désorption de CO_2 dans les solutions fortement chargées, et enfin avec la PZ.

Enfin, le cinquième chapitre présente les résultats d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ et leur interprétation par le modèle ainsi construit.

1 Contexte et état de l'art

Dans un premier temps, nous évaluons l'état des connaissances sur l'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse d'amine(s), en particulier dans le système MDEA-PZ-H_2O-CO_2. Puis, nous présentons les mécanismes proposés pour décrire les réactions en jeu et les pistes pour expliquer la synergie entre deux amines en solution (section 1.1). Nous nous intéressons ensuite aux principaux modèles de transfert de matière gaz-liquide (section 1.2). La nature des équations et la résolution des problèmes d'absorption avec réactions chimiques sont abordées dans la section 1.3. Sur le volet expérimental, nous faisons état des dispositifs et techniques de mesures pour l'étude de l'absorption du CO_2 en partie 1.4. L'objectif de ce bilan est, enfin, d'expliciter notre méthodologie pour cette étude (section 1.5).

1.1 Connaissance des systèmes étudiés

Une molécule d'amine a une structure centrée autour d'au moins un atome d'azote. Comme mentionné dans l'introduction, il existe deux types de mécanismes réactionnels selon le nombre de chaînes carbonées ramifiées sur cet atome d'azote. Avec une ou deux ramifications carbonées (amines primaires et secondaires), une liaison covalente se crée entre l'azote de l'amine et le carbone du CO_2 au cours de la réaction. Une base de la solution prend alors un proton à l'atome d'azote, produisant un carbamate et l'acide conjugué de cette base. Avec trois ramifications carbonées (amines tertiaires), la réaction avec le CO_2 et une molécule d'eau produit l'ion bicarbonate HCO_3^- et l'acide conjugué de l'amine.

Les systèmes que nous étudions sont des solutions aqueuses de MDEA (ω_{MDEA} = 0,20-0,50) et PZ ($\omega_{PZ} \leq 0{,}10$). La MDEA est une amine tertiaire et la PZ une diamine secondaire. Ces deux bases réagissent ainsi très différemment avec l'acide CO_2. La figure 1.1 représente les pKa en fonction de la température des couples acido-basiques d'une solution aqueuse de MDEA-PZ. La PZ, avec ses deux fonctions amines, possède deux pKa (9,7 et 5,4 à 25°C), ainsi que le carbamate $PZCOO^-$ (9,4 à 25°C). Le pKa de la MDEA (8,6 à 25°C) est légèrement inférieur à celui de la PZ. Les réactions acido-basiques peuvent être considérées à l'équilibre dans les applications d'absorption réactive, car leur temps caractéristique est très petit comparé aux temps caractéristiques de transfert de matière et de diffusion.

Dans un premier temps, nous exposons les mécanismes réactionnels imaginés pour l'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse contenant une seule amine, puis nous abordons le cas d'un mélange d'amines, en nous focalisant sur le mélange MDEA-PZ. Les études de cinétique portant sur les systèmes étudiés sont également décrites, ainsi que la diversité des expressions de vitesses de réaction qui en résultent.

1.1.1 Mécanismes réactionnels proposés

Réactions avec l'eau et l'ion hydroxyde

En solution aqueuse basique, telle les solutions aqueuses d'amines, le CO_2 peut réagir avec l'eau et l'ion hydroxyde pour former l'acide carbonique et l'ion bicarbonate, en équilibre acido-basique avec l'ion carbonate CO_3^{2-} (figure 1.2). Les expressions de vitesse sont données par les équations 1.1 et 1.2.

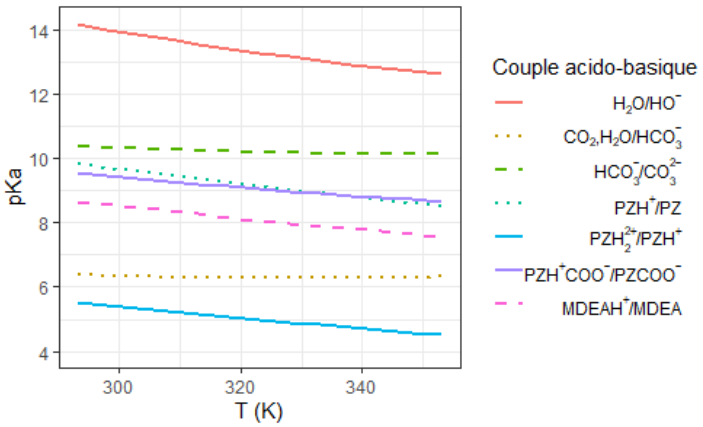


Fig. 1.1 – Echelle de pKa des couples acido-basiques d'une solution aqueuse de MDEA-PZ à 25°C (tirée de Dicko (2010), Hamborg & Versteeg (2009) et Ermatchkov et al. (2003))

$$\mathrm{H_2O} + \mathrm{CO_2} \underset{k^I_{\mathrm{H_2O}}}{\overset{k^D_{\mathrm{H_2O}}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{H_2CO_3}$$

$$\mathrm{HO^-} + \mathrm{CO_2} \underset{k^I_{(\mathrm{HO^-})}}{\overset{k^D_{(\mathrm{HO^-})}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{HCO_3^-}$$

Fig. 1.2 – Réactions du CO_2 avec l'eau et l'ion hydroxide

Où k est la constante de vitesse associée à un sens de la réaction, direct (D) ou indirect (I). Pour respecter l'équilibre, on a nécessairement $K = k^D/k^I$, avec K la constante d'équilibre. Dans la suite, on note également r une vitesse de réaction ou de production d'une espèce en solution (mol/(m^3.s)) et c est une concentration (mol/m^3).

$$r_{(\mathrm{CO_2},\mathrm{H_2O})} = k^D_{\mathrm{H_2O}} \left(c_{\mathrm{CO_2}} - \frac{c_{\mathrm{H_2CO_3}}}{K_{(\mathrm{CO_2},\mathrm{H_2O})}} \right) \tag{1.1}$$

$$r_{(\mathrm{CO_2},\mathrm{HO^-})} = k^D_{(\mathrm{HO^-})} \left(c_{\mathrm{CO_2}} c_{(\mathrm{HO^-})} - \frac{c_{(\mathrm{HCO_3^-})}}{K_{(\mathrm{CO_2},\mathrm{HO^-})}} \right) \tag{1.2}$$

Réaction avec une amine primaire ou secondaire

L'atome d'azote d'une amine primaire ou secondaire est lié à un ou deux atomes d'hydrogène. Cela permet à ces molécules de réagir avec le CO_2 pour former un ion carbamate, c'est-à-dire un ion en RR'NCOO$^-$, où R est une chaîne carbonée et R' peut être une autre chaîne carbonée ou un atome d'hydrogène. Deux mécanismes empiriques de formation de carbamate sont proposés dans la littérature, compatibles avec les mesures de flux d'absorption de CO_2 dans diverses solutions aqueuses d'alcanolamines primaires ou secondaires.

Finalement, comme expliqué ci-dessous, les deux mécanismes du zwitterion ou termoléculaire correspondent à un ordre de réaction apparent entre 1 et 2 pour l'amine, mais le mécanisme du zwitterion est soutenu par plus d'arguments expérimentaux et théoriques.

Le mécanisme du zwitterion

Ce mécanisme a été proposé par Caplow (1968) et repris par Danckwerts (1979). Il suppose la formation du carbamate en deux étapes en passant par un intermédiaire réactionnel zwitterionique, déprotoné par une base B de la solution (figure 1.3). Les bases B prises en compte dépendent du système ainsi que des concentrations de chaque espèce. Le plus souvent, l'eau et l'amine sont les seules bases considérées (Bishnoi & Rochelle (2002), Samanta & Bandyopadhyay (2011), Servia (2013), Frailie (2014)), mais dans certains cas, par exemple après addition d'un sel d'hydroxyde, l'ion HO^- est également pris en compte (Cullinane (2005)). Si l'amine produit d'autres espèces basiques (par exemple la PZ et les diamines en général), celles-ci peuvent également intervenir pour déprotoner le zwitterion (Mudhasakul et al. (2013), Saidi (2017)).

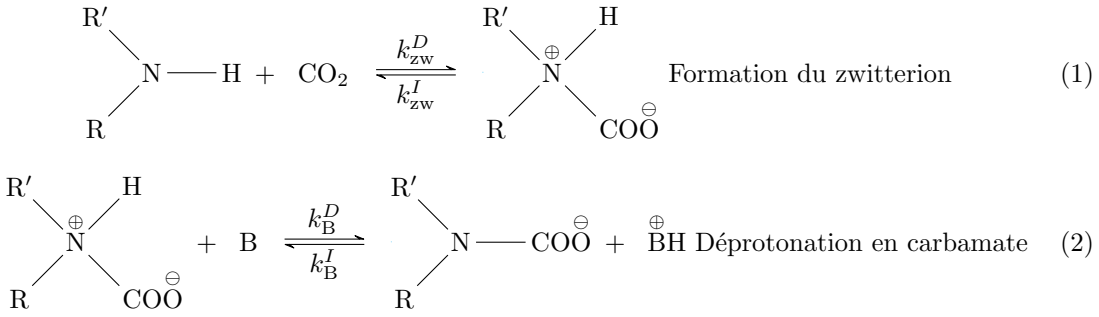


Fig. 1.3 – Mécanisme du zwitterion

Pour le mécanisme du zwitterion, les auteurs font l'hypothèse d'un état quasi-stationnaire pour le zwitterion ($r_{\mathrm{amCOO^-H^+}} \approx 0$). Dans l'équation 1.3 et dans la suite, l'amine est abrégée am, le carbamate $\mathrm{amCOO^-}$ et le zwitterion $\mathrm{amCOO^-H^+}$.

$$
\begin{aligned}
r_1 &= k^D_{\mathrm{zw}} c_{\mathrm{am}} c_{\mathrm{CO_2}} - k^I_{\mathrm{zw}} c_{(\mathrm{amCOO^-H^+})} \\
r_2 &= k^D_{\mathrm{B}} c_{(\mathrm{amCOO^-H^+})} c_{\mathrm{B}} - k^I_{\mathrm{B}} c_{(\mathrm{amCOO^-})} c_{(\mathrm{BH^+})} \\
\text{d'où } r = r_{(\mathrm{amCOO^-})} &= \frac{k^D_{\mathrm{zw}} c_{\mathrm{CO_2}} c_{am}}{1 + \dfrac{k^I_{\mathrm{zw}}}{\sum\limits_{\mathrm{B}} k^D_{\mathrm{B}} c_{\mathrm{B}}}} - \sum_{\mathrm{B}} k^I_{\mathrm{B}} c_{(\mathrm{amCOO^-})} c_{(\mathrm{BH^+})} \left(\frac{1}{1 + \dfrac{k^I_{\mathrm{zw}}}{\sum\limits_{\mathrm{B}} k^D_{\mathrm{B}} c_{\mathrm{B}}}} + 1 \right)
\end{aligned}
\tag{1.3}
$$

Loin de l'équilibre (on néglige alors la réversibilité de la deuxième étape), deux cas limites existent :

— si $k^I_{\mathrm{zw}} << \sum\limits_{\mathrm{B}} k^D_{\mathrm{B}} c_{\mathrm{B}}$, alors l'étape cinétiquement déterminante est celle de formation du zwitterion, et la loi cinétique s'écrit $r = k^D_{\mathrm{zw}} c_{\mathrm{CO_2}} c_{\mathrm{am}}$. L'ordre de réaction est de 1 pour l'amine et le CO_2,

— si $k^I_{\mathrm{zw}} >> \sum\limits_{\mathrm{B}} k^D_{\mathrm{B}} c_{\mathrm{B}}$, alors l'étape cinétiquement déterminante est celle de déprotonation du zwitterion, et la loi cinétique s'écrit $r = k^D_{\mathrm{zw}} c_{\mathrm{CO_2}} c_{\mathrm{am}} \dfrac{\sum_{\mathrm{B}} k^D_{\mathrm{B}} c_{\mathrm{B}}}{k^I_{\mathrm{zw}}}$. L'ordre de réaction demeure 1 pour le CO_2. On fait la somme des termes de chaque base, dont l'amine et l'eau, et on obtient un ordre de réaction apparent de l'amine compris entre 1 et 2.

Variante : formation de l'acide carbamique correspondant Une variante de ce mécanisme est le passage par l'acide carbamique RR'NCOOH au lieu du zwitterion. Cette variante a été proposée récemment par McCann et al. (2009), sur la base d'une plus grande stabilité de l'acide carbamique par rapport au zwitterion en solution. La deuxième étape (déprotonation de l'intermédiaire, l'acide carbamique) est

cependant une réaction acido-basique à la cinétique instantanée par rapport aux phénomènes liés au transfert. Ce mécanisme n'explique pas un ordre de réaction plus grand que 1 pour l'amine.

Le mécanisme termoléculaire

Le second mécanisme, initialement proposé par Crooks & Donnellan (1989), suppose une seule étape élémentaire entre trois molécules, d'où l'adjectif termoléculaire (figure 1.4). L'expression cinétique est donnée par l'équation 1.4.

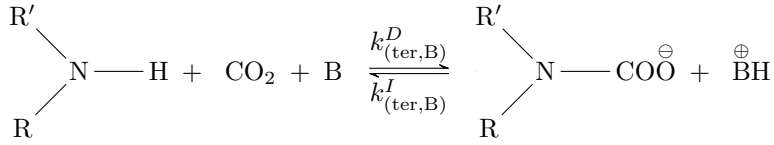


Fig. 1.4 – Mécanisme termoléculaire

$$r = c_{\mathrm{CO_2}} c_{\mathrm{am}} \sum_{\mathrm{B}} k^D_{(\mathrm{ter,B})} c_{\mathrm{B}} - \sum_{\mathrm{B}} k^I_{(\mathrm{ter,B})} c_{(\mathrm{amCOO^-})} c_{(\mathrm{BH^+})} \tag{1.4}$$

Selon l'expression cinétique de l'équation 1.4, l'ordre de réaction du CO_2 est de 1 et l'ordre de réaction apparent de l'amine est compris entre 1 et 2, comme dans le deuxième cas limite du mécanisme du zwitterion.

Cependant, un acte élémentaire impliquant l'interaction simultanée de trois molécules est peu probable. Plusieurs études récentes de simulation moléculaire (Da Silva & Svendsen (2004), Sumon et al. (2014)) apportent de nouveaux éléments pour départager les deux mécanismes par des arguments thermodynamiques, mais leurs observations sur le mécanisme le plus probable sont parfois opposées. Selon Da Silva & Svendsen (2004), une étape unique est énergétiquement favorable, alors que selon les simulations de Sumon et al. (2014), une espèce zwitterionique se forme et a une durée de vie non négligeable.

Pour l'absorption du CO_2 par une solution non aqueuse de monoéthanolamine (MEA), une amine primaire, du Preez et al. (2018*a*) développent un réacteur homogène en phase liquide. Ils mesurent *in situ* les concentrations en CO_2 moléculaire, en MEA et en $MEAH^+$ par spectroscopie infrarouge avec transformée de Fourier. En l'absence d'eau, la seule base active est l'amine elle-même. Les auteurs suivent directement les concentrations de MEA, de CO_2 et de $MEAH^+$ en fonction du temps. Pour des raisons d'électroneutralité de la solution, la quantité de $MEAH^+$ produite est égale à celle de carbamate. Par un bilan de matière de CO_2, ils mettent alors en évidence la présence d'un intermédiaire réactionnel, qui est interprété comme étant le zwitterion. Ils ne l'observent en fait pas formellement, mais calculent $c^{\mathrm{tot}}_{\mathrm{CO_2}} - c_{\mathrm{CO_2}} - c_{(\mathrm{MEACOO^-})}$ en fonction du temps.

L'étude de du Preez et al. (2018*a*) est la seule, à notre connaissance, qui tend à prouver la validité d'un mécanisme plutôt que l'autre. L'étude mécanistique par RMN en solvants non-aqueux de Kortunov et al. (2015*b*) conclut qualitativement au mécanisme du zwitterion, qui est présenté comme à l'équilibre avec l'acide carbamique correspondant.

Réaction avec une amine tertiaire

Comme mentionné précédemment, les amines tertiaires ne peuvent pas réagir directement avec le CO_2 pour former un ion carbamate. Donaldson & Nguyen (1980) proposent le mécanisme de « catalyse basique » compatible avec les observations cinétiques (ordres de réaction apparents). La présence de l'amine tertiaire accélèrerait la réaction du CO_2 avec l'eau par la formation d'un complexe eau-amine-CO_2, avec comme produit de réaction l'amine protonée et l'ion bicarbonate (figure 1.5). L'amine n'est pas

un véritable catalyseur puisqu'elle est produite sous la forme de son acide conjugué et n'est pas régénérée au cours du mécanisme.

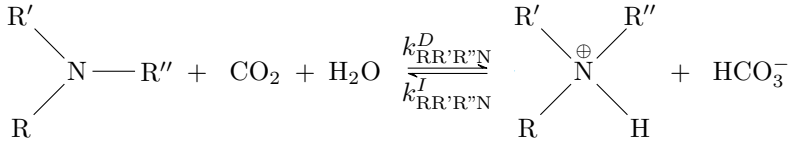


Fig. 1.5 – Mécanisme du CO_2 avec une amine tertiaire

La loi cinétique dans le sens direct est d'ordre 1 à la fois pour le CO_2 et pour l'amine tertiaire.

$$r = k^D_{\mathrm{RR'R"N}} c_{\mathrm{CO_2}} c_{\mathrm{am}} - k^I_{\mathrm{RR'R"N}} c_{(\mathrm{HCO_3^-})} c_{(\mathrm{amH^+})} \tag{1.5}$$

Réactions avec un mélange d'amines

Quand le CO_2 est absorbé dans une solution contenant plusieurs amines, le mécanisme réactionnel suivi n'est pas forcément simplement la superposition des mécanismes avec chaque amine. C'est notamment le cas pour les mélanges d'une amine tertiaire majoritaire avec une plus faible quantité d'amine primaire ou secondaire, tel le mélange MDEA-PZ. Le mécanisme peut alors être qualifié de *mécanisme d'activation* car le flux d'absorption augmente plus qu'attendu par une simple superposition des réactions (Derks (2006)). L'activation peut être définie comme la synergie cinétique entre deux amines en solution pour la réaction avec le CO_2.

Si la littérature s'accorde sur le rôle d'activateur d'une amine primaire ou secondaire ajoutée à une solution d'amine tertiaire, la forme du mécanisme ne fait pas consensus.

Astarita et al. (1981) étudient une amine primaire ou secondaire ajoutée à une solution aqueuse de K_2CO_3 (où le rôle de l'amine tertiaire est joué par l'ion hydroxyde HO^-). Même si la nature du système n'est pas la même, plusieurs autres études sur les mélanges d'amines s'y réfèrent (Rangwala et al. (1992) pour les systèmes MEA-MDEA-H_2O-CO_2 et MEA-TEA-H_2O-CO_2 ou Zhang et al. (2002) pour le système DEA-MDEA-H_2O-CO_2). Les réactions proposées sont :

— Réaction avec l'ion HO^- : $CO_2 + HO^- \leftrightarrow HCO_3^-$ (à rapprocher de la réaction du CO_2 avec une amine tertiaire, également pour former l'ion bicarbonate)

— Formation du carbamate : $am + CO_2 + B \leftrightarrow amCOO^- + BH^+$, où B est une base en solution (am, H_2O, HO^-, CO_3^{2-}), de vitesse de réaction r_F

— (Activation) Régénération de l'amine, qui est alors un véritable catalyseur : $amCOO^- + HO^- \leftrightarrow am + CO_3^{2-}$, de vitesse de réaction r_R.

L'article se place dans le cadre du modèle hydrodynamique du film (voir partie 1.2). Les auteurs définissent les temps caractéristiques des réactions de formation du carbamate ($\tau_F = (r_F/c_{\mathrm{CO_2}})^{-1}$) et de régénération de l'amine ($\tau_R = (r_R^{\mathrm{D}}/c_{(\mathrm{amCOO^-})})^{-1}$), et celui de diffusion de l'amine et du carbamate à travers le film ($\tau_D = \delta_L^2/D_{(\mathrm{amCOO^-})}$), où δ_L est l'épaisseur du film liquide (m) et $D_{(\mathrm{amCOO^-})}$ le coefficient de diffusion du carbamate (m^2/s). L'activation ne peut avoir lieu qu'en cas de formation du carbamate au sein du film ($\tau_{\mathrm{F}} << \tau_{\mathrm{D}}$). Astarita et al. (1981) distinguent alors deux comportements limites, illustrés sur le schéma 1.6 : celui du mécanisme « navette », où l'amine est régénérée en zone de mélange ($\tau_{\mathrm{D}} << \tau_{\mathrm{R}}$) et celui de « catalyse homogène », où l'amine est régénérée au sein du film ($\tau_{\mathrm{R}} << \tau_{\mathrm{D}}$).

L'hypothèse d'une réaction de régénération du carbamate, qu'elle ait lieu à travers le film liquide ou dans la zone de mélange, n'a jamais été confirmée expérimentalement, mais permet d'expliquer l'activation cinétique dans ce type de systèmes.

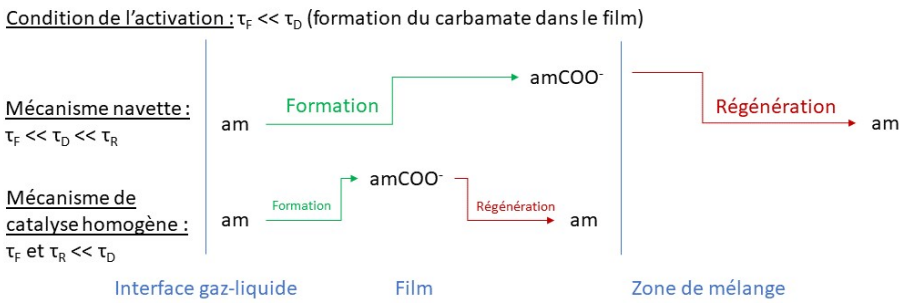


Fig. 1.6 – Comportements limites d'activation décrits dans Astarita et al. (1981)

Selon un autre point de vue (Versteeg et al. (1990)), dans un mélange d'une amine tertiaire et d'une amine primaire ou secondaire, l'interaction des amines se manifeste uniquement par une réaction acido-basique instantanément à l'équilibre : $RR'NH_2^+ + RR'R''N \leftrightarrow RR'NH + RR'R''NH^+$. Il ne s'agit pas d'une activation, dans le sens où il n'y a pas de modification du mécanisme réactionnel avec le CO_2. On est cependant certain que ce phénomène a lieu en solution, au contraire d'une hypothétique régénération du carbamate par l'action de l'amine tertiaire.

Le mécanisme peut alors être simplifié en une seule réaction de type :

$$CO_2 + (1+\beta)R_2NH + (1-\beta)R_3N \leftrightarrow R_2NCOO^- + \beta R_2NH_2^+ + (1-\beta)R_3NH^+$$

L'article développe un modèle et une méthode de résolution numérique pour un cas général d'absorption avec réactions chimiques parallèles, avec ou sans interaction. Les résultats de simulations sont ensuite comparés à des mesures de flux d'absorption de CO_2 dans des mélanges de MDEA et de MEA, MMEA et DIPA. Plusieurs études de l'absorption de CO_2 dans des mélanges d'une amine tertiaire avec une amine primaire ou secondaire modélisent l'interaction des mécanismes de la même manière. C'est par exemple le cas de Rinker et al. (2000) pour le mélange MDEA-DEA.

1.1.2 Etudes de cinétique et expressions de vitesse dans nos systèmes

Réactions avec l'eau et l'ion hydroxide

Les amines sont des bases : une solution aqueuse de MDEA avec $\omega_{MDEA} = 0{,}50$ non chargée en CO_2 a un pH de 11,5 à 23°C (Posey (1996)), tout comme une solution aqueuse de PZ avec $\omega_{PZ} = 0{,}085$ à 27°C (Bishnoi & Rochelle (2000)). Or dans ces deux solutions à 25°C, les temps caractéristiques de réaction avec le CO_2, définis pour des réactions d'ordre 2 avec $r = kc_A c_B$ en mol/(m^3.s) et $\tau = (kc_B)^{-1}$ en s, sont respectivement $(kc_{MDEA})^{-1} \approx 0{,}04$ s (Qian & Guo (2009)) et $(kc_{PZ})^{-1} \approx 1.10^{-5}$ s (Derks et al. (2006)). A 25°C, le temps de réaction du CO_2 avec l'eau est $k^{-1} \approx 30$ s (cinétique du 1^e ordre par rapport au CO_2, avec avec $r = kc_A$ en mol/(m^3.s) et $\tau = k^{-1}$ en s). Avec l'ion hydroxide, qui est une autre réaction d'ordre 2, le temps caractéristique de réaction dépend du pH ; à pH = 11,5, $(kc_{(HO^-)})^{-1} \approx 0{,}04$ s $<<$ 30 s puisque pH $>$ 9,6 (Kern (1960)). La réaction du CO_2 avec l'eau est ainsi négligeable devant la réaction avec l'ion HO^- dans les solutions aqueuses d'amines. Cette dernière doit être prise en compte dans certains systèmes, en particulier les solutions aqueuses de MDEA non chargées en CO_2. Cependant, $(kc_{MDEA})^{-1} << (kc_{(HO^-)})^{-1}$ à partir d'un taux de charge très faible de l'ordre de $1{,}2.10^{-3}$ mol/mol MDEA. L'influence de la réaction avec l'ion HO^- est alors limitée aux solutions vierges en CO_2.

Les études sur la cinétique de la réaction entre le CO_2 et l'ion hydroxide (tableau 1.1) s'intéressent très tôt à l'influence de la force ionique I (mol/kg H_2O ou mol/m^3) sur la vitesse de réaction (Pinsent

& Roughton (1951), Pinsent et al. (1956), Hikita et al. (1976) et Pohorecki & Moniuk (1988)). Les auteurs ajustent les paramètres de la constante de vitesse k, avec $\ln k = \ln k^{\infty} + bI$. k^{∞}, définie comme la constante de vitesse à dilution infinie (m^3/(mol.s)), obéit à une loi d'Arrhénius (figure 1.7). b est un paramètre qui dépend de la nature des espèces en solution, par exemple les contre-ions alcalins. Plus récemment, plusieurs études ont tenté de généraliser la loi de vitesse en utilisant un modèle thermodynamique de solution (Haubrock et al. (2005), Haubrock et al. (2007), Knuutila et al. (2010*c*), Gondal et al. (2015*b*)). Les auteurs écrivent alors la loi de vitesse avec les coefficients d'activité γ_{CO_2} et $\gamma_{(HO^-)}$: $r = k^{\infty}\gamma_{CO_2}c_{CO_2}\gamma_{(HO^-)}c_{(HO^-)}$. On constate un bon accord des études sur l'expression d'Arrhénius de k^{∞}.

TABLEAU 1.1 – Conditions opératoires des études cinétiques CO_2-HO^-

Appareil, référence (alk)	T (K)	pCO_2 (kPa)	$x_{alk,0}$	α (mol/mol alk)	E_A (kJ/mol)
Flux bloqué					
Pinsent et al. (1956) (Na)	273-313	$p = 1$ bar	$(9\text{-}90).10^{-5}$	0	55,4
Sirs (1958) (Na)	273-313	$p = 1$ bar	$(9\text{-}90).10^{-5}$	0	13,2
Cellule de Lewis					
Kucka et al. (2002) (Na, K)	293-323	≈ 30	$(1\text{-}22).10^{-3}$	0	55,0
Haubrock et al. (2007) (Na)	298	0,6-1,6	0,02-0,03	0	-
Colonne à film tombant cylindrique, et jet laminaire					
Nijsing et al. (1959) (Li, Na, K)	293	20	$(2\text{-}51).10^{-3}$	0	-
Hikita et al. (1976) (Na)	298-303	100	$(2\text{-}25).10^{-3}$	$\leq 0,7$	55,4
Colonne à film tombant : sphère (S), chapelet de disques (CD)					
Savage et al. (1980) (S) (K)	≤ 383			0,5	55,4
Knuutila et al. (2010*c*) (CD) (Li, Na, K)	298-337	?	$(4\text{-}61).10^{-3}$	0	49,3-55,6
Gondal et al. (2015*b*) (CD) (Li, Na, K)	298-337	0,2-0,3	$(2\text{-}431).10^{-4}$	0	42,0-42,3
Jet laminaire					
Pohorecki & Moniuk (1988) (Li, Na, K)	286-314	$p = 0,2$ bar	$(1\text{-}6).10^{-2}$	≤ 1	45,6

Réaction dans une solution aqueuse de MDEA

De nombreuses études de la littérature des trente dernières années se sont intéressées à l'absorption et la vitesse de réaction du CO_2 avec la MDEA (tableau 1.2). Le mécanisme réactionnel et la loi de vitesse sont donnés dans le paragraphe 1.1.1. Dans le tableau 1.2, seize études de cinétique d'absorption (A) ou de désorption (D) publiées entre 1987 et 2018 sont citées. Dans ces articles, une loi d'Arrhénius pour $k^D_{RR'R"N}$ (en référence à l'équation 1.5) est déterminée dans le domaine de températures 288-378 K, sur une large plage de concentrations en MDEA (ω_{MDEA} = 0,02-0,50) et de taux de charge (jusqu'à $\leq$ 0,85 mol/mol MDEA dans Cadours (1998)) avec des énergies d'activation comprises entre 38,1 et 51,9 kJ/mol (figure 1.8), à l'exception de celles annoncées par Haimour et al. (1987) (71,7 kJ/mol), Cadours (1998) (26,0 kJ/mol avec un mécanisme à deux réactions de vitesse finie et deux réactions acido-basiques) et de Hamborg & Versteeg (2012) (29,2 kJ/mol). Le consensus sur l'énergie d'activation se situe alors autour de 45 kJ/mol avec un écart-type de 3 kJ/mol.

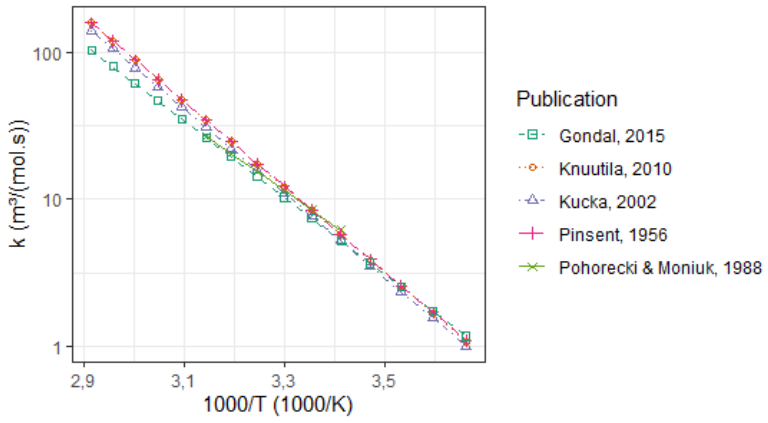


Fig. 1.7 – Lois d'Arrhénius de la constante de vitesse directe à dilution infinie k^{∞} entre le CO_2 et l'ion hydroxide

TABLEAU 1.2 – Conditions opératoires des études cinétiques CO_2-MDEA

Appareil, référence, AD	T (K)	p (bara)	y_{CO_2} ou p_{CO_2}	ω_{MDEA}	α (mol/mol MDEA)	E_A (kJ/mol)
Cellule de Lewis						
Haimour et al. (1987), A	288-308	1	1	0,10-0,19	0	71,7
Versteeg & van Swaaij (1988), A	293-333	1	1	0,02-0,34	0	42,4
Rangwala et al. (1992), A	298-333	1	1	0,09-0,29	1	48,0
Pani et al. (1997), A	296-343	≤ 2	1	0,09-0,50	0	45,4
Cadours (1998), D	313-383	≤ 2	1	0,25, 0,50	0,05-0,85	26,0-44,3
Benamor & Aroua (2007), A	293-323	1 ?	0,09-0,59	0,12-0,46	$\leq 0,16$	44,1
Camacho et al. (2009), A	288-313	1	1	0,01-0,35	0	51,9
Kierzkowska-Pawlak & Chacuk (2010), A	293-333	0,25-1,10	1	0,09-0,19	0	49,2
Hamborg & Versteeg (2012), AD	298-333	$(8\text{-}532).10^{-3}$	1	0,23	0-0,8	29,2
Colonne à film tombant : cylindre (C), sphère (S), demi-sphère (DS)						
Tomcej & Otto (1989) (S), A	298-348	0,96	1 ?	0,18-0,38	0	42,7
Rinker et al. (1995) (S), A	293-342	0,96	1	0,1-0,3	0	38,1
Ko & Li (2000) (C), A	303-313	1	1	0,11-0,29	0	44,9
Pacheco et al. (2000) (C), A	298-373	1-8	0,3-1	0,35-0,50	0,015-0,55	48,9
Jamal et al. (2006) (DS), A	293-323	1	1	0,03-0,36	0	48,2
Jamal et al. (2006) (DS), D	343-378	1 (343 K), 2	$\leq 0,02$	0,03-0,36	0,09-0,3	48,2
Qian & Guo (2009) (C), A	300-313	1	1	0,09-0,30	0	43,1
Contacteur membranaire						
Costa et al. (2018), A	298	1	0,15	0,11-0,34	$\leq 0,8$	-

« ? » : incertitude sur les conditions opératoires

En ordre de grandeur, les valeurs de constantes de vitesse proposées sont comprises entre les lois de Jamal et al. (2006)-Benamor & Aroua (2007) et Pacheco et al. (2000), et varient d'un facteur trois.

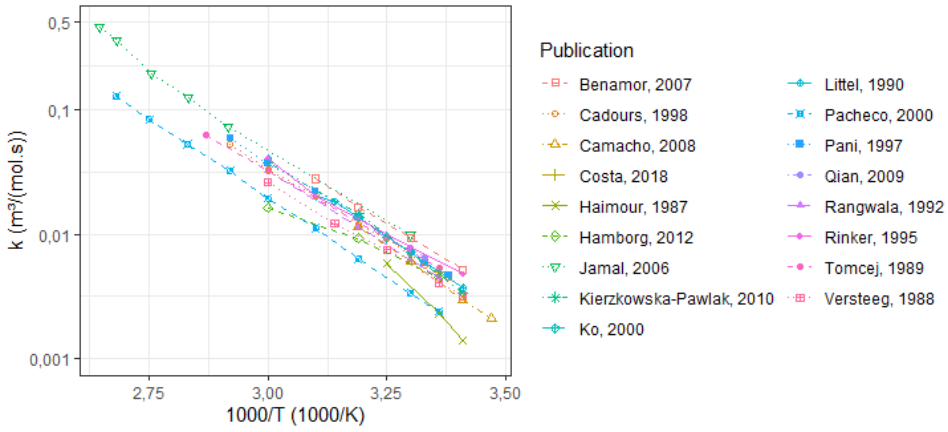


Fig. 1.8 – Graphe d'Arrhénius des valeurs de $k^{D}_{\mathrm{RR'R''N}}$ de l'équation 1.5 de la littérature pour l'absorption du CO_2 par une solution aqueuse de MDEA

Réactions dans une solution aqueuse de PZ

Quatorze études fournissent des données de flux d'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de PZ. Par ailleurs, Conway et al. (2013) réalisent une étude en flux bloqué pour accéder directement aux réaction du CO_2 dissous en solution (tableau 1.3).

La plupart des mesures sont effectuées à des pressions égales ou inférieures à la pression atmosphérique, au voisinage de la température ambiante, dans des solutions peu concentrées et initialement non chargées. Ces conditions sont choisies pour être compatibles avec l'hypothèse de régime d'absorption rapide du pseudo-premier ordre, ou de régime rapide intermédiaire [1] (Derks et al. (2006)).

La pipérazine, une *di*amine secondaire

La pipérazine possède, comme précisé précédemment, deux azotes réactifs. Il est important d'avoir des données sur leur réactivité respective avec le CO_2 : les deux azotes réagissent-ils en parallèle, ou de façon séquentielle ?

Une indication sur les réactions majoritaires peut être trouvée dans les mesures à l'équilibre. Bishnoi & Rochelle (2000), Ermatchkov et al. (2003) et Hilliard (2008) ont mesuré à l'aide de techniques de RMN ^{1}H et ^{13}C les spectres de solutions aqueuses de PZ à différents taux de charge et températures (tableau 1.4). Ce type de mesures ne permet pas de faire la différence entre les espèces d'un même couple acido-basique, mais donne les concentrations par intégration de l'aire sous les pics correspondant à chaque groupe caractéristique : ($PZ/PZH^{+}/PZH_2^{2+}$), ($PZCOO^{-}/^{+}HPZCOO^{-}$), ($PZ(COO)_2^{2-}$) et si la RMN ^{13}C est employée, (HCO_3^{-}/CO_3^{2-}).

Ces études, couplées à un modèle d'équilibre en solution, concluent à une prédominance des espèces PZH^{+} et $PZCOO^{-}$ à faible taux de charge (par exemple, $\omega_{PZ} = 0{,}05$ et $\alpha \leq 0{,}6$ mol/mol PZ à 25°C selon Bishnoi & Rochelle (2000)), et du carbamate protoné $^{+}HPZCOO^{-}$ à plus fort taux de charge, avec une coexistence des mono- et dicarbamates.

Expressions cinétiques proposées

Plusieurs mécanismes et expressions de vitesses de réaction du CO_2 dans des solutions aqueuses de PZ ont été établies dans la littérature (tableau 1.5). L'approche la plus simple consiste à considérer, pour des solutions non chargées, une seule réaction entre le CO_2 et la PZ d'ordre 1 par rapport à chacune des

1. Les régimes d'absorption et leurs critères de validité sont définis en annexe A.1)

TABLEAU 1.3 – Conditions opératoires des études cinétiques CO_2-PZ

Appareil, référence	T (K)	p (bara)	y_{CO_2}	ω_{PZ}	α (mol/mol PZ)
Cellule de Lewis					
Derks et al. (2006)	293-313	$\leq$ 0,5	1	0,05-0,13	0
Bindwal et al. (2011)	298-308	1 ?	2,1-9,2 kPa	$(2-10).10^{-3}$	0
Colonne à film tombant cylindrique					
Bishnoi & Rochelle (2000)	298-333	1-8	$<$ 0,2 (1 bar) $<$ $2{,}5.10^{-4}$ (8 bar)	0,02-0,05	0
Cullinane (2005)	298-333	3,4-4,8	$3\text{-}45.10^{-4}$	0,04-0,11	0
Dugas (2009)	313-373	1-8	$\leq$ 0,17	0,15-0,51	$\leq$ 0,9
Sun et al. (2005)	303-313	1 ?	3,2-7,8 kPa	0,02-0,08	sortie $\leq$ 0,57
Samanta & Bandyopadhyay (2007)	298-313	1	$\leq$ 0,05	0,02-0,07	0 ?
Liu et al. (2012*a*)	283-313	1 ?	13,3-29,0 kPa	0,01-0,03	0
Servia (2013)	298-330	1,5	7.10^{-3} (sec)	0,02-0,09	0-0,4
Wang et al. (2017)	303-323	1 ?	1,5-7,9 kPa	0,12	0
Contacteur membranaire					
Capannelli et al. (2013)	298	1	0,15	4.10^{-3}-0,13	0
Costa et al. (2018)	298	1	0,15	0-0,13	$\leq$ 0,8
Colonne garnie de laboratoire					
Norouzbahari et al. (2015)	300-310	1	0,03-0,09	0,03-0,10	0,87-0,96
Colonne à bulles agitée					
Heydarifard et al. (2018)	295	1	0,16-0,35	0,01-0,03	0,01-0,3
Flux bloqué					
Conway et al. (2013)	298	1	4-5 mol/m^3	$(9-50).10^{-5}$	0-2,6

« ? » : incertitude sur les conditions opératoires

deux espèces (Bishnoi & Rochelle (2000), Derks et al. (2006), Bindwal et al. (2011), Capannelli et al. (2013) et Costa et al. (2018)). Ces études n'ont porté que sur l'absorption de CO_2 dans des solutions de PZ non chargées. Elles ne prennent en compte que la première carbamatation, en accord avec les mesures de RMN présentées dans le paragraphe précédent.

Des expressions cinétiques plus complètes sont développées par Cullinane (2005), Dugas (2009), Samanta & Bandyopadhyay (2007), Servia (2013) et Conway et al. (2013). Sont additionnées les vitesses de réaction du CO_2 avec la PZ et le carbamate $PZCOO^-$ (Conway et al. (2013) ajoutent les acides conjugués PZH^+ et PZCOOH). Les réactions sont considérées comme réversibles par Samanta & Bandyopadhyay (2007), Servia (2013), Conway et al. (2013) et Cullinane (2005). Cullinane (2005) et Dugas (2009) sont les seuls à prendre en compte la non-idéalité de la solution dans les expressions de vitesses via la force ionique dans les constantes de vitesse (Cullinane (2005)) ou via l'introduction de coefficients d'activité (Dugas (2009)).

Les expressions de vitesse de réaction du CO_2 ne se réfèrent ni au mécanisme du zwitterion ni au mécanisme termoléculaire.

TABLEAU 1.4 – Conditions des expériences de RMN pour la spéciation à l'équilibre de solutions aqueuses de PZ

Référence	^{1}H	^{13}C	T (K)	ω_{PZ}	α (mol/mol PZ)
Bishnoi & Rochelle (2000)	✓		298	0,05	≤ 1
Ermatchkov et al. (2003)	✓		283-333	9.10^{-3}-0,11	$\leq 0{,}8$
Hilliard (2008)	✓	✓	300	0,08-0,15	≤ 1

TABLEAU 1.5 – Expressions cinétiques pour la réaction du CO_2 dans une solution aqueuse de PZ

Référence	Expression
Bishnoi & Rochelle (2000), Derks et al. (2006), Bindwal et al. (2011), Capannelli et al. (2013), Costa et al. (2018) (mécanisme du zwitterion où la 1^e étape est limitante)	$k_{PZ}c_{PZ}c_{CO_2}$
Samanta & Bandyopadhyay (2007), Servia (2013) (mécanisme termoléculaire avec H_2O comme base)	$\sum_X k_{(X,H_2O)}\left(c_{CO_2}c_X - \frac{c_{(XCOO^-)}c_{(H_3O^+)}}{K_{(X,H_2O)}}\right)$, avec X = PZ et $PZCOO^-$
Conway et al. (2013) (formation d'acide carbamique)	$\sum_X k_X\left(c_{CO_2}c_X - \frac{c_{XCOOH}}{K_X}\right)$, avec X = PZ, PZH^+, $PZCOO^-$ et PZCOOH
Cullinane (2005) (mécanisme termoléculaire avec prise en compte des non-idéalités par la force ionique I)	$\sum_X\sum_B k_{(X,B)}c_B\left(c_{CO_2}c_X - \frac{K_{H_2O}}{K_{(XCOO^-)}}\frac{c_{(XCOO^-)}}{c_{(HO^-)}}\right)$, avec X = PZ et $PZCOO^-$, B(PZ) = H_2O, HO^-, PZ et $PZCOO^-$ et B($PZCOO^-$) = H_2O, PZ et $PZCOO^-$, $\ln k_{(X,B)} = \ln k^\circ - \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298{,}15}\right) + 0{,}3I$ et $K_{H_2O} = c_{(H_3O^+)}c_{(HO^-)}$ et $K_{(XCOO^-)} = \frac{c_{(XCOO^-)}c_{(H_3O^+)}}{c_X c_{CO_2}}$
Dugas (2009) (expression assimilable au mécanisme termoléculaire)	$\left(k_{PZ}\gamma_{PZ}c_{PZ} + k_{(PZCOO^-)}\gamma_{(PZCOO^-)}c_{(PZCOO^-)}\right) \times\left(\gamma_{PZ}c_{PZ} + \gamma_{(PZCOO^-)}c_{(PZCOO^-)}\right)c_{CO_2}$, avec γ tirés de Hilliard (2008) pour T $\leq$ 60°C et $c_{PZ} \leq$ 3,6 mol/L, et développés par l'auteur pour T > 60°C ($\ln\gamma_{PZ} = f(\omega_{PZ},T)$ et $\gamma_{(PZCOO^-)}$ = constante)

Réactions dans une solution aqueuse de MDEA-PZ

Discussion du mécanisme d'activation

L'existence et la nature du mécanisme d'activation dans ce système font l'objet de nombreuses études. Il s'agit ici de commenter les observations et théories les plus représentatives.

Pour commencer, Zhang et al. (2001), Sodiq et al. (2014) et Derks (2006) représentent la vitesse de réaction comme la somme des vitesses de réaction individuelles, sans inclure d'interaction MDEA/PZ. Avec le même mécanisme, les flux d'absorption de CO_2 modélisés par Derks (2006) sont systématiquement sous-estimés par rapport aux flux d'absorption mesurés dans des solutions au taux de charge croissant.

Pour Puxty & Rowland (2011) et Versteeg et al. (1990), dans une solution aqueuse de MDEA-PZ, la MDEA agit uniquement comme un « tampon acido-basique » qui permet d'augmenter la concentration en PZ libre en solution (c'est-à-dire, n'ayant pas réagi), sans régénération :

$$PZH^+ + MDEA = PZ + MDEAH^+$$

Puxty & Rowland (2011) n'incluent d'ailleurs pas la cinétique de réaction du CO_2 avec la MDEA dans leur modèle.

Pour Xu et al. (1992) au contraire, l'activation par la PZ dans une solution de MDEA-PZ est une régénération totale de la PZ par la MDEA, même si cette hypothèse demeure invérifiée :

$$PZ(COO^-)_2 + 2MDEA + 2H_2O \leftrightarrow PZ + 2MDEAH^+ + 2CO_3^{2-}$$

Bishnoi & Rochelle (2002), Samanta & Bandyopadhyay (2011) et Servia (2013) considèrent la MDEA comme base de déprotonation supplémentaire pour former le carbamate $PZCOO^-$, selon les équations :

$$PZ + CO_2 + MDEA \leftrightarrow PZCOO^- + MDEAH^+$$
$$PZCOO^- + CO_2 + MDEA \leftrightarrow PZ(COO^-)_2 + MDEAH^+$$

Plus récemment, Ying et al. (2017) comparent des résultats d'absorption de CO_2 dans des solutions de MDEA ($\omega_{MDEA} = 0{,}46$) avec ou sans présence de PZ, pour des concentrations allant de 0,01 à 0,05 mol/L, et dans des solutions de PZ seule aux mêmes concentrations. Ils effectuent des expériences d'absorption dans des solutions initialement non chargées, en cellule de Lewis. Le CO_2 est introduit dans la cellule contenant la solution à pression de saturation de façon semi-ouverte, depuis un ballon à pression atmosphérique. Ils mesurent alors le débit de CO_2 entrant dans la cellule au cours du temps. Ils calculent le coefficient de transfert de matière K_G instantané (rapport flux d'absorption/(pression de CO_2.RT)). Les auteurs arrêtent leurs essais avant d'atteindre l'équilibre, puisque $K_G > 0$ à la fin des 50 minutes d'essais. Qualitativement, après 50 minutes d'absorption (figures 1.9a et 1.9b) :

— Le K_G reste plus élevé dans les mélanges MDEA-PZ que dans une solution de MDEA seule.

— Dans des solutions de PZ seule, le K_G est d'abord plus grand que dans l'eau pure, puis diminue rapidement et devient égal à celui-ci. En l'absence d'informations complémentaires, cela peut signifier que toute la PZ est consommée ou que dans les conditions d'absorption, la résistance au transfert en phase gazeuse devient prépondérante.

Une expérience similaire est menée dans des solutions aqueuses de MDEA en présence de MEA, avec $c_{MEA} \leq 0{,}05$ mol/L. Ils n'observent alors qu'une très faible accélération de l'absorption (figure 1.9c).

A la suite de ces observations, les auteurs font l'hypothèse d'une régénération du carbamate de la PZ grâce à la présence de la MDEA, par une réaction de type :

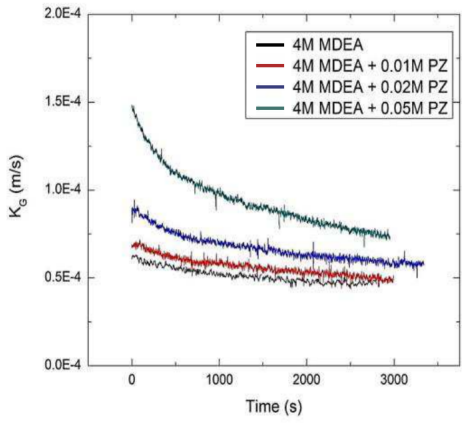
$$PZCOO^- + MDEA + H_2O \leftrightarrow PZ + MDEAH^+ + CO_3^{2-}$$

Selon cette hypothèse, dans les solutions aqueuses de MDEA-PZ, la PZ pourrait alors être régénérée après avoir réagi avec le CO_2, et contribuer à la forte cinétique observée même lorsque le taux de charge augmente.

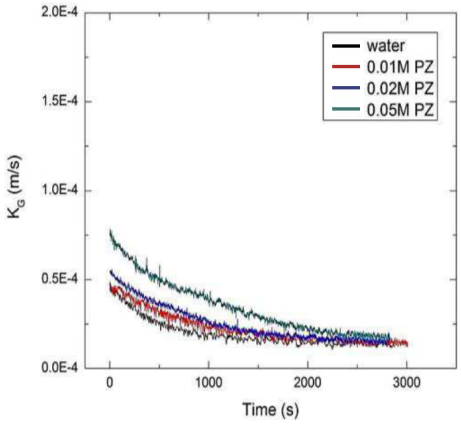
Costa et al. (2020) mènent une investigation similaire dans un contacteur membranaire à température ambiante. Le gaz est introduit dans le système de façon ouverte, et plusieurs essais dans différentes solutions aqueuses de MDEA, PZ et MDEA-PZ sont effectués. La durée de chaque essai est de plusieurs heures, ce qui permet aux auteurs d'observer plusieurs comportements limites (figure 1.10) :

— Dans les premières heures de l'expérience, le flux d'absorption de CO_2 dans le mélange d'amines est superposable au flux de CO_2 dans la solution aqueuse de PZ seule à la même concentration.

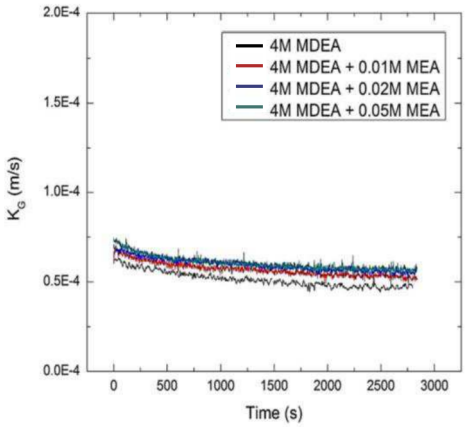
— Après 10h d'absorption, le flux d'absorption de CO_2 dans le mélange d'amines devient égal au flux d'absorption du CO_2 dans la solution aqueuse de MDEA seule à la même concentration.



(a) Eau-MDEA à 4 mol/L + 0-0,05 mol/L PZ



(b) Eau + 0-0,05 mol/L PZ



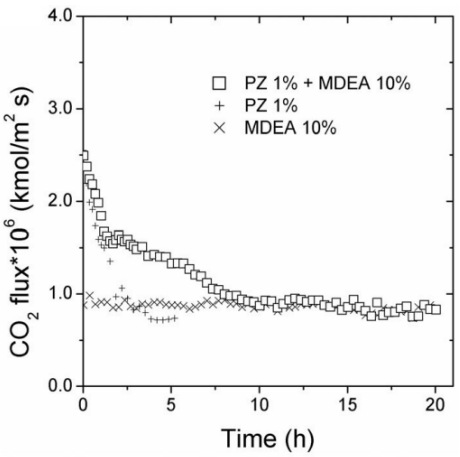
(c) Eau-MDEA à 4 mol/L + 0-0,05 mol/L MEA

Fig. 1.9 – Reproduction des résultats de Ying et al. (2017) : $K_G = j_{CO_2}/(p_{CO_2}.RT)$ à 30°C dans des solutions aqueuses de PZ, MDEA-PZ, MDEA-MEA et dans l'eau pure

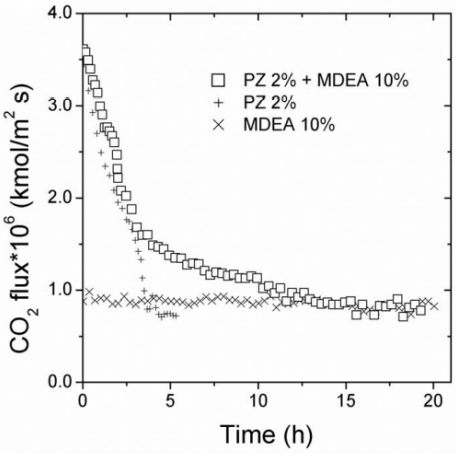
Comme Versteeg et al. (1990), les auteurs de cette étude modélisent la synergie entre les amines par un simple équilibre acido-basique : $PZH^+ + MDEA = PZ + MDEAH^+$. Dans le cadre du modèle du film et avec ce mécanisme, les auteurs obtiennent une bonne représentation de leurs essais. Ils concluent à l'absence de réaction de régénération du carbamate de la pipérazine, mais plutôt à un effet tampon-acido-basique de la MDEA. Bien que la PZ soit légèrement plus basique (pKa = 9,7 pour la PZ et 8,6 pour la MDEA à 25°C), la MDEA présente en plus grande quantité en solution se protone en partie.

Enfin, dans une étude récente de simulation moléculaire dynamique (Harun & Masiren (2017)), des simulations de l'absorption du CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA seule, de PZ seule et de MDEA-PZ à 40°C sont réalisées. Les résultats sont présentées sous la forme de fonctions de distribution radiale de plusieurs couples d'atomes. La *fonction de distrubution radiale* est définie comme suit par Wade et al. (2018) :

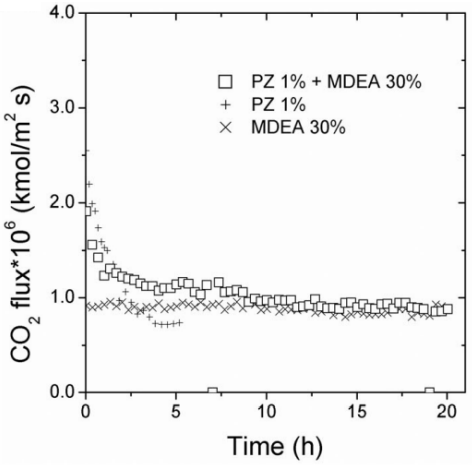
> En mécanique statistique, la fonction de distribution radiale notée $g(r)$, décrit, dans un système de particules (atomes, molécules, colloïdes, etc.), comment la densité varie en fonction de la distance par rapport à une particule de référence. Cette fonction est également utilisée



(a) Eau-MDEA avec $\omega_{\text{MDEA}} = 0{,}10$, eau-PZ avec $\omega_{\text{PZ}} = 0{,}01$ et mélange MDEA-PZ avec $\omega_{\text{MDEA}}/\omega_{\text{PZ}} = 0{,}10/0{,}01$



(b) Eau-MDEA avec $\omega_{\text{MDEA}} = 0{,}10$, eau-PZ avec $\omega_{\text{PZ}} = 0{,}02$ et mélange MDEA-PZ avec $\omega_{\text{MDEA}}/\omega_{\text{PZ}} = 0{,}10/0{,}02$



(c) Eau-MDEA avec $\omega_{\text{MDEA}} = 0{,}30$, eau-PZ avec $\omega_{\text{PZ}} = 0{,}01$ et mélange MDEA-PZ avec $\omega_{\text{MDEA}}/\omega_{\text{PZ}} = 0{,}30/0{,}01$

Fig. 1.10 – Reproduction des résultats de Costa et al. (2020) : j_{CO_2} à 25°C dans plusieurs systèmes

pour décrire la « distribution et les distances entre des paires de particules dans un volume donné ».

Les fonctions de distribution radiale, représentatives des interactions en phase liquide entre le carbone du CO_2 et les atomes d'azote et d'oxygène des deux amines, atteignent leur maximum à la même distance, en présence d'une ou deux amines. Le maximum est plus grand dans le mélange d'amines que dans chaque amine seule. Pour les auteurs, cette observation expliquerait l'activation cinétique observée dans le mélange d'amines. En particulier, l'activation se traduirait par une réaction plus rapide entre le CO_2 et la MDEA en présence de PZ. Cependant, la distance à laquelle le maximum de probabilité est atteint est un indicateur plus significatif pour caractériser des interactions en solution. La nature du système n'a pas d'influence sur cette distance dans l'étude.

En conclusion, aucune représentation de l'activation ne fait vraiment consensus. Les synergies acido-basiques sont présentes entre toutes les amines, et ni la capacité de la MDEA à régénérer la PZ à partir du carbamate $PZCOO^-$, ni celle de la PZ à accélérer la réaction du CO_2 avec la MDEA ne sont avérées.

Indication des mesures de spéciation à l'équilibre

Comme pour les solutions aqueuses de PZ, des mesures à l'équilibre donnent une indication du comportement des amines en fonction du taux de charge en CO_2 et de la température. Böttinger et al. (2008) et Derks et al. (2010) ont mesuré à l'aide de techniques de RMN ^1H et ^{13}C les spectres de solutions aqueuses de MDEA-PZ à différents taux de charge et températures (tableau 1.6). Les résultats de ces expériences ne permettent pas de différencier les espèces d'un même couple acido-basique, les concentrations de chaque groupe d'espèces sont obtenues par intégration de l'aire sous le pic correspondant : ($PZ/PZH^+/PZH_2^{2+}$), ($PZCOO^-/^+HPZCOO^-$), ($PZ(COO)_2^{2-}$), ($MDEA/MDEAH^+$) et si la RMN ^{13}C est employée, (HCO_3^-/CO_3^{2-}).

TABLEAU 1.6 – Conditions des expériences de RMN pour la spéciation à l'équilibre de solutions aqueuses de MDEA-PZ

Référence	^1H	^{13}C	T (K)	ω_{MDEA}	ω_{PZ}	α (mol/mol alk)
Böttinger et al. (2008)	✓	✓	293-333	0,28-0,30	0,10-0,13	$\leq 0{,}59$
Derks et al. (2010)	✓		298	0,46	0,08	$\leq 0{,}18$

Qualitativement, ces études concluent que l'espèce $PZCOO^-$ est le produit de réaction majoritaire avec le CO_2 à faible taux de charge ($\alpha \leq 0{,}3-0{,}5$ mol/mol alk selon les compositions et températures) et que l'ion HCO_3^- l'est à plus fort taux de charge. Il semble légitime de négliger la formation du dicarbamate $PZ(COO^-)_2$ à faible taux de charge.

Etudes de cinétique

Quatorze études cinétiques portant sur le système MDEA-PZ-H_2O-CO_2 ont été recensées (tableau 1.7), et sept types d'équipements ont été utilisés, dont une étude en flux bloqué. Six d'entre elles obtiennent des paramètres cinétiques à partir de leurs données expérimentales.

L'accès aux mesures brutes de flux est parfois difficile. Idem et al. (2009) ne les publient pas. Dubois & Thomas (2009) donnent un rendement d'absorption ($(y_{CO_2,E} - y_{CO_2,S})/y_{CO_2,E}$, où y_{CO_2} est la fraction molaire de CO_2, E l'entrée et S la sortie de leur contacteur) et Lu et al. (2005) un coefficient de transfert global $K_{ov} = j_{CO_2}/(c_{CO_2,G} - c_{CO_2,L})$, en m/s.

Expressions cinétiques développées

Plusieurs expressions de vitesse ont été développées sur la base des mécanismes identifiés pour le CO_2 avec la MDEA et la PZ, et prenant en compte (ou pas) une activation (tableau 1.8). La plus simple d'entre elles est l'addition d'expressions cinétiques irréversibles pour chaque amine (Zhang et al. (2001), Zhang et al. (2003), Lu et al. (2005), Dubois & Thomas (2009) et Sodiq et al. (2014)). A l'exception de Zhang et al. (2001) et Zhang et al. (2003), ces auteurs travaillent en solutions non chargées en CO_2.

Les autres auteurs prennent en compte la réversibilité de toutes les réactions. En général, ils additionnent les vitesses de réactions du CO_2 avec les ions HO^- et avec la MDEA (équations 1.6). Ensuite, ils ajoutent une contribution cinétique variable de la PZ.

Pour les expressions où la base considérée est l'eau, sa concentration n'apparaît pas dans l'expression.

TABLEAU 1.7 – Conditions opératoires des études cinétiques CO_2-MDEA-PZ

Appareil, référence	T (K)	p (bara)	y_{CO_2} ou p_{CO_2}	$\omega_{MDEA}/\omega_{PZ}$	α (mol/mol alk)
Cellule de Lewis					
Derks (2006)	298	0,02-0,4	1	0,46/0,04 0,46/0,08	0,04-0,31
Colonne à film tombant : cylindre (C), chapelet de disques (D), câbles verticaux (CV)					
Xu et al. (1992) (D)	303-343	1	1	0,49/3.10^{-4}-0,02 0,21-0,36/9.10^{-3}	0,09-0,55
Zhang et al. (2001) (D)	303-343	1	1 ?	0,50/0,03 0,50/0,10	0-0,47
Bishnoi & Rochelle (2002) (C)	295-343	1-8	0,02-175 kPa	0,46/0,05	1.10^{-3}-0,55
Dubois & Thomas (2009) (CV)	298	1	0,04-0,16	0,30-0,50/0,05-0,13	0 (E)
Chen (2011) (C)	313-373	1 ?	$p^{sec}_{CO_2,E} \leq 70$ kPa	0,29/0,21	0,18-0,37
Servia (2013) (C)	298-330	1,5	7.10^{-3}-0,05 (sec)	0,23-0,24/0,02-0,08 0,35/0,02-0,08	0-0,2
Gladis et al. (2017) (C)	298-328	1 ?	1 ?	0,30/0,05	0,07-0,37
Samanta & Bandyopadhyay (2011), (C)	298-313	1	0,02-0,14	0,28/0,02 0,25/0,05 0,22/0,08	0
Contacteur membranaire					
Lu et al. (2005)	292-298	1	0,06-0,11	0,24/0,04	$\leq 8.10^{-4}$ (E)
Jet laminaire					
Idem et al. (2009)	313-333	1 ?	1 ?	0,27/0,03 0,24/0,06 0,21/0,09	7.10^{-3}-0,29
Flux bloqué					
Sodiq et al. (2014)	298-313	1	$c_{CO_2,0} < c_{am,0}/10$	0,02/4.10^{-4}-4.10^{-3} 0,11/4.10^{-4}-4.10^{-3}	0
Colonne garnie de laboratoire					
Zhang et al. (2003)	333	2-6,3	1	0,50/0,05	9.10^{-3}-0,51
Khan et al. (2017*a*)	298-313	1 ?	10-15 kPa	0,28/0,02 0,25/0,05 0,22/0,08 0,20/0,10	0 à $t = 0$?

E : entrée de contacteur, « ? » : incertitude sur les conditions opératoires

$$
\begin{aligned}
r_{(HO^-)} &= k_{(HO^-)}\left(c_{CO_2}c_{(HO^-)} - \frac{c_{(HCO_3^-)}}{K_{(HO^-)}}\right) \\
r_{MDEA} &= k_{MDEA}\left(c_{MDEA}c_{CO_2} - \frac{c_{(MDEAH^+)}c_{(HCO_3^-)}}{K_{MDEA}}\right)
\end{aligned}
\tag{1.6}
$$

L'étude de Frailie (2014) est la seule qui exprime les vitesses de réaction en fonction des activités. La forme particulière de la vitesse de réaction $r_{(PZ,PZ)}$ s'explique peut-être par une volonté de conserver un ordre de réaction de 1 pour la PZ en sens direct.

Comme pour les expressions de cinétique du CO_2 dans une solution de PZ seule, les mécanismes du zwitterion ou termoléculaire ne sont jamais vraiment appliqués tels quels, mais sont soit simplifiés en une seule réaction ou ne prennent pas en compte toutes les bases disponibles.

TABLEAU 1.8 – Expressions cinétiques pour la réaction du CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA-PZ

Référence	Expression
Zhang et al. (2001), Zhang et al. (2003), Lu et al. (2005), Dubois & Thomas (2009), Sodiq et al. (2014) (MDEA : « catalyse » basique & PZ : zwitterion où la 1^e étape est limitante)	$k_{\mathrm{MDEA}} c_{\mathrm{MDEA}} c_{\mathrm{CO_2}} + k_{\mathrm{PZ}} c_{\mathrm{PZ}} c_{\mathrm{CO_2}}$
Bishnoi & Rochelle (2002), Samanta & Bandyopadhyay (2011), Servia (2013) ($r_{(\mathrm{HO}^-)} + r_{\mathrm{MDEA}}$, PZ : termoléculaire rév.)	$r_{(\mathrm{HO}^-)} + r_{\mathrm{MDEA}} + \sum_{\mathrm{X,B}} k_{\mathrm{X}} \left(c_{\mathrm{CO_2}} c_{\mathrm{X}} c_{\mathrm{B}} - \frac{c_{(\mathrm{XCOO}^-)} c_{(\mathrm{BH}^+)}}{K_{(\mathrm{X,B})}} \right)$, avec X = PZ et PZCOO^- et B = $\mathrm{H_2O}$ et MDEA
Derks (2006) ($r_{(\mathrm{HO}^-)} + r_{\mathrm{MDEA}}$, PZ : 1^e carbamatation « apparente » avec PZ comme base, réversible)	$r_{(\mathrm{HO}^-)} + r_{\mathrm{MDEA}} + k_{\mathrm{PZ}} \left(c_{\mathrm{CO_2}} c_{\mathrm{PZ}} - \frac{c_{(\mathrm{PZCOO}^-)} c_{(\mathrm{PZH}^+)}}{K_{\mathrm{PZ}} c_{\mathrm{PZ}}} \right)$
Idem et al. (2009) ($r_{(\mathrm{HO}^-)} + r_{\mathrm{MDEA}}$, PZ : 1^e carbamatation termoléculaire avec $\mathrm{H_2O}$ comme base, réversible)	$r_{(\mathrm{HO}^-)} + r_{\mathrm{MDEA}} + k_{\mathrm{PZ}} \left(c_{\mathrm{CO_2}} c_{\mathrm{PZ}} - \frac{c_{(\mathrm{PZCOO}^-)} c_{(\mathrm{H_3O}^+)}}{K_{\mathrm{PZ}}} \right)$
Mudhasakul et al. (2013) ($r_{(\mathrm{HO}^-)}$, PZ : 2 carbamatations termoléculaires avec $\mathrm{H_2O}$ comme base, réversibles)	$r_{(\mathrm{HO}^-)} + \sum_{\mathrm{X}} k_{\mathrm{X}} \left(c_{\mathrm{CO_2}} c_{\mathrm{X}} - \frac{c_{(\mathrm{XCOO}^-)} c_{(\mathrm{H_3O}^+)}}{K_{\mathrm{X}}} \right)$, avec X = PZ et PZCOO^-
Frailie (2014) (r_{MDEA}, PZ : mécanisme termoléculaire, réversible, en activités)	$r_{\mathrm{MDEA}} + \sum_{\mathrm{X,B}} k_{\mathrm{X}} \left(a_{\mathrm{CO_2}} a_{\mathrm{X}} a_{\mathrm{B}} - \frac{a_{(\mathrm{XCOO}^-)} a_{(\mathrm{BH}^+)}}{K_{(\mathrm{X,B})}} \right)$, avec X = PZ et PZCOO^- et B = PZ, MDEA et $\mathrm{H_2O}$ Exception : $r_{(\mathrm{PZ,PZ})} = k_{(\mathrm{PZ,PZ})} \left(\frac{a_{\mathrm{PZ}} a_{\mathrm{CO_2}}}{a_{(\mathrm{PZCOO}^-)}} - \frac{a_{(\mathrm{PZH}^+)} a_{(\mathrm{PZCOO}^-)}}{a_{\mathrm{PZ}} K_{(\mathrm{PZ,PZ})}} \right)$
Saidi (2017) ($r_{(\mathrm{HO}^-)} + r_{\mathrm{MDEA}}$, PZ : 2 carbamatations termoléculaires avec $\mathrm{H_2O}$ comme base, réversibles)	$r_{(\mathrm{HO}^-)} + r_{\mathrm{MDEA}} + \sum_{\mathrm{X}} k_{\mathrm{X}} \left(c_{\mathrm{CO_2}} c_{\mathrm{X}} - \frac{c_{(\mathrm{XCOO}^-)} c_{(\mathrm{H}^+)}}{K_{\mathrm{X}}} \right)$, avec X = PZ et PZCOO^-

$r_{(\mathrm{HO}^-)}$ et r_{MDEA} : voir équations 1.6

1.1.3 Expression de la vitesse de réaction en activité

Les vitesses de réaction du CO_2 en solution sont parfois écrites en fonction des activités des espèces. Haubrock et al. (2005) constatent que dans la littérature, la constante de vitesse de réaction du CO_2 avec l'ion HO^- ($k_{(\mathrm{HO}^-)}$) dépend de la température, de la force ionique, mais aussi de la nature du cation (Li^+, Na^+ ou K^+). En effet, la non-idéalité du mélange varie avec ce dernier. Ils introduisent alors dans l'expression de vitesse les coefficients d'activité fournis par un modèle de solution de Pitzer-Debye-Hückel (PDH). Ils obtiennent une constante de vitesse $k^{\gamma}_{(\mathrm{HO}^-)}$ uniquement fonction de la température qui permet de représenter les données à ± 30% près pour une force ionique supérieure à 2 mol/L. Plusieurs études sur les systèmes hydroxide d'alcalin-H_2O-CO_2 ont suivi : Haubrock et al. (2007) exploitent des mesures de flux avec les activités fournies par le modèle de PDH ; Knuutila et al. (2010*c*) ne développent pas de modèle thermodynamique mais calculent les coefficients d'activité de l'ion hydroxide et du CO_2 à partir de mesures de pH et de solubilité physique, respectivement ; Gondal et al. (2016*a*) développent quant à eux un modèle de solution de type e-NRTL (Chen & Evans (1986)).

L'utilisation d'activités existe aussi pour modéliser l'absorption de CO_2 par dans des solutions aqueuses d'amines, principalement sur la MEA (Monteiro et al. (2013), Putta et al. (2014), Luo et al. (2015) et

Putta et al. (2017*b*)), mais aussi sur la PZ (Dugas (2009), tableau 1.5) et sur le mélange MDEA-PZ (Frailie (2014), tableau 1.8).

Putta et al. (2014) et Putta et al. (2017*b*) emploient des activités dans le cadre du modèle de pénétration. Ils observent une meilleure précision de la représentation des flux expérimentaux qu'en utilisant des concentrations : sur le domaine de températures 293-343 K et de taux de charge en CO_2 0,2-0,5 mol/mol MEA, la déviation relative absolue de représentation des mesures de flux d'absorption étudiées passe de 15 à 11%.

Haubrock et al. (2007) choisissent des activités exprimées dans l'échelle de compositions des molalités, et Knuutila et al. (2010*c*) et Gondal et al. (2016*a*) semblent utiliser la fraction molaire du CO_2, mais toutes les autres études restent en concentrations molaires. Par définition, les coefficients d'activité sont sans dimension, quelle que soit l'échelle de composition sélectionnée pour exprimer les activités. A part dans Haubrock et al. (2007), la dimension des vitesses de réaction (en mol/(m^3.s)) et des constantes de vitesse reste inchangée.

A retenir

Mécanismes :

Ion hydroxyde $CO_2 + HO^- \leftrightarrow HCO_3^-$

Amine I/II $CO_2 + RR'NH \leftrightarrow RR'NH^+COO^- + B \leftrightarrow RR'NCOO^- + BH^+$ (zwitterion)
vs. $CO_2 + RR'NH + B \leftrightarrow RR'NCOO^- + BH^+$ (termoléculaire)

— Compatibles avec un ordre de réaction de l'amine entre 1 et 2 observé

Amine III $CO_2 + RR'R''N + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + RR'R''NH^+$

— De 1^e ordre par rapport au CO_2 et à l'amine

Mesures cinétiques :

— Réactions directes du CO_2 avec l'ion HO^- et la MDEA étudiée de manière approfondie
$r_{(HO^-,d)} = k^{\gamma}_{(HO^-)} c_{(HO^-)} c_{CO_2} \times f(I,\gamma)$, E_A = 45,6-55,6 kJ/mol
$r_{(MDEA,d)} = k_{MDEA} c_{MDEA} c_{CO_2}$, E_A = 37,8-49,2 kJ/mol

— Mécanisme plus compliqué avec la PZ du fait de ses deux fonctions amine

— Synergie ou superposition des réactions des deux amines MDEA et PZ : débat ouvert

1.2 Transfert de matière gaz-liquide

Plusieurs modèles hydrodynamiques ont émergé au XX^{ème} siècle pour représenter le transfert physique au voisinage d'une interface gaz-liquide. Le plus simple d'entre eux est le modèle du film de Whitman (Whitman (1923)). C'est un modèle en régime permanent à une dimension où toutes les espèces progressent par diffusion moléculaire au travers du film, d'épaisseur fixée par la turbulence de l'écoulement liquide. Avec ce modèle, le flux d'absorption avec réactions chimiques de cinétiques connues a dans certains cas une expression analytique. Celles-ci ont été particulièrement utilisées avant le développement des ordinateurs et des méthodes de résolution numérique. Le modèle du film continue d'être employé car ses prédictions sont souvent « voisines » de celles des modèles plus complexes, tels les modèles en régime transitoire de pénétration (Roizard et al. (1994)), développés respectivement par Higbie (1935) et par Danckwerts (1951). Ceux-ci nécessitent une résolution numérique dans la plupart des cas, sauf à employer des approximations (comme le fait DeCoursey (1974)). L'étude de Glasscock & Rochelle (1989)

compare les modèles de transfert du film, de pénétration, de diffusivité turbulente (King (1966)) et de film approché (Chang & Rochelle (1982)) pour plusieurs systèmes, dont celui du CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA. Ils obtiennent un accord de prédiction du flux film/pénétration supérieur à 90% dans le cas d'une réaction irréversible. Celui-ci se détériore pour une force motrice d'absorption croissante lorsque les auteurs prennent en compte la réversibilité de la ou des réaction(s), alors que le film approché comportant une correction des coefficients de diffusion en solution, reste compatible avec la théorie de pénétration.

1.2.1 Représentation du transfert de matière gaz-liquide

Transfert physique et accélération du transfert par la réaction chimique

Le transfert physique (c'est-à-dire sans réaction chimique) d'une espèce A d'une phase gazeuse vers une phase liquide mises en contact dans un absorbeur peut être représenté par le franchissement de deux résistances en série correspondant à deux différences de potentiel (équation 1.7)

$$j_A = k_{G,A}\Big(p_{A,G} - p_{A,0}\Big) = k_{L,A}\Big(c_{A,0} - c_{A,L}\Big) \tag{1.7}$$

Dans l'équation 1.7, $c_{A,0}$ (mol/m^3) et $p_{A,0}$ (Pa) sont respectivement la concentration de A à l'interface et la pression partielle de A à l'interface. $k_{L,A}$ et $k_{G,A}$ sont respectivement le coefficient de transfert de matière de A en phase liquide (m/s) et en phase gazeuse (mol/(s.m^2.Pa)), abrégés en k_L et k_G si on ne considère le transfert que d'une seule espèce. Les différences $p_{A,G} - p_{A,0}$ et $c_{A,0} - c_{A,L}$ sont les *forces motrices* d'absorption en phase gazeuse et liquide, respectivement.

Une hypothèse importante de cette représentation est que l'équilibre physique est atteint à l'interface gaz-liquide. En l'absence d'écarts à l'idéalité des phases gazeuse et liquide, l'égalité des potentiels chimiques de l'espèce A de part et d'autre de l'interface s'écrit par une relation de Henry apparente :

$$c_{A,0} = \frac{p_{A,0}}{H_A} \tag{1.8}$$

La constante de Henry H_A, exprimée ici en Pa/(mol/m^3) est une fonction de la température et de la composition de la phase liquide (notamment en présence d'électrolytes, via l'effet de *salting out*, c'est-à-dire de diminution de la solubilité lorsque la force ionique d'une solution augmente (Weisenberger & Schumpe (1996))).

Une réaction au sein de la phase liquide impliquant le composé absorbé A et d'autres réactifs a le plus souvent pour effet d'augmenter le flux d'absorption ainsi que la capacité d'absorption de la phase liquide. Aussi ce phénomène est représenté par l'introduction d'un *facteur d'accélération* E, tel que

$$j_A = E k_{L,A} c_{A,0} \tag{1.9}$$

Selon cette définition, le facteur d'accélération peut être vu comme un flux d'absorption normé par $k_{L,A}c_{A,0}$. L'effet de la réaction chimique sur le transfert est représenté schématiquement (ici pour le modèle du film) en figure 1.11 (Roizard et al. (1994)).

Les modèles cités ci-dessous sont illustrés et comparés dans le tableau 1.9.

Modèle du film de Whitman

Le modèle du film postule que la résistance au transfert se situe dans un film liquide stagnant à l'interface gaz-liquide, d'épaisseur δ_L (m). Dans ce modèle, le transfert de matière du côté liquide a lieu uniquement par diffusion moléculaire de A dans le solvant à travers l'épaisseur du film (Roizard et al. (1994)), ici selon la loi de Fick, avec z (m) la dimension d'espace perpendiculaire à l'interface ($z = 0$ se

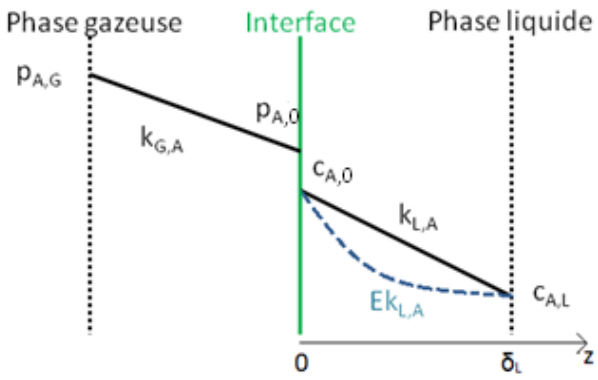


Fig. 1.11 – Illustration du transfert avec réaction chimique pour le modèle du double film

situe au niveau de l'interface) et $D_{A,L}$ le coefficient de diffusion de A en phase liquide (m^2/s, abrégé en D_A par la suite) :

$$j_A(z) = -D_{A,L}\frac{dc_A}{dz} \tag{1.10}$$

Au-delà de la distance δ_L, la *zone de mélange* est considérée de composition et température uniformes. Par intégration à travers le film et avec la loi de Fick, le flux d'absorption physique d'un gaz A s'écrit :

$$j_A = \frac{D_{A,L}}{\delta_L}(c_{A,0} - c_{A,L}) \tag{1.11}$$

Modèle de pénétration

Les deux variantes présentées ci-dessous font l'hypothèse d'un renouvellement des éléments de fluide à l'interface. Dans ce modèle, on considère que le fluide à l'interface peut se faire remplacer par des tourbillons provenant de l'intérieur de la phase liquide (ou « paquets », de profondeur infinie). C'est pendant le séjour de chaque élément de fluide à l'interface qu'a lieu le transfert de matière par diffusion moléculaire en régime transitoire.

La diffusion du gaz absorbé n'a plus lieu sur une distance δ_L comme dans le modèle du film, mais dans un milieu semi-infini à partir de l'interface. Cette représentation est justifiée lorsque la profondeur de pénétration, où les gradients de concentration apparaissent, est très petite devant l'épaisseur de la phase liquide, comme expliqué dans Bird et al. (2006) pour un contacteur de type film tombant.

Variante de Higbie

Le modèle de pénétration de Higbie fait l'hypothèse que tous les éléments de fluide de la phase liquide restent un même temps de contact τ à l'interface. On évalue alors $k_{L,A}$ à partir du flux spécifique d'absorption moyen $\overline{j}_A$:

$$\overline{j}_A = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau j_A(t)dt = 2\sqrt{\frac{D_{A,L}}{\pi\tau}}(c_{A,0} - c_{A,L}) \tag{1.12}$$

Variante de Danckwerts

Le modèle de Danckwerts repose sur une distribution des temps de séjour à l'interface $\Psi(t)$ caractérisée par l'équation différentielle $\frac{d\Psi}{dt} = -s\Psi$, où s (s^{-1}) représente la fraction de surface renouvelée par unité

de temps. C'est l'inverse du temps de séjour à l'interface moyen τ. On en déduit que $\Psi(t) = s.\exp(-st)$ et le flux moyen $\overline{j}_A$

$$\overline{j}_A = \sqrt{D_{A,L}s}\left(c_{A,0} - c_{A,L}\right) \tag{1.13}$$

Le modèle film-pénétration

Toor & Marchello (1958) proposent une réconciliation des modèles du film et de pénétration. Ils supposent l'existence d'un film d'épaisseur finie δ_L à la surface qui subit des renouvellements d'éléments de fluide depuis la zone de mélange. Le profil dans le film dépend de la durée d'exposition à l'interface de chaque élément de fluide (figure 1.12a). Lorsque le temps de contact τ est petit devant celui de diffusion de A ($\tau << \delta_L^2/D_{A,L}$), le flux d'absorption est celui de l'expression 1.12. A l'inverse, pour des temps de contact longs ($\tau >> (\pi\delta_L)^2/D_{A,L}$), il s'exprime selon 1.11. Des temps de contact intermédiaires donnent un comportement hybride entre les deux modèles. Ce modèle donne une dépendance de $k_{L,A}$ en $(D_{A,L})^m$ avec $0{,}5 \leq m \leq 1$ (figure 1.12a).

Le modèle de diffusivité turbulente de King

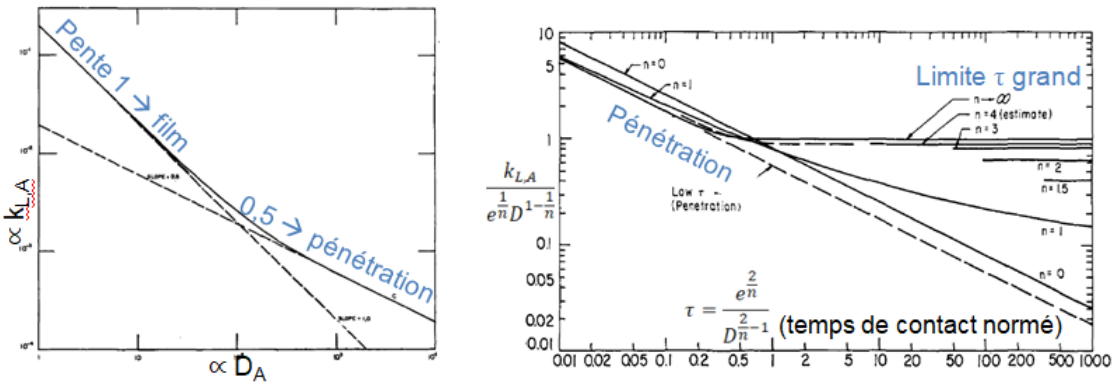
Le modèle d'absorption avec réactions chimiques présenté par King (1966) est un modèle en régime transitoire, mais il trouve une application en régime permanent dans la littérature récente pour un contacteur gaz-liquide de type colonne à film tombant (Bishnoi & Rochelle (2002), Cullinane (2005)).

Dans ce modèle, on suppose que le transport de matière au voisinage de l'interface est dû à la diffusion moléculaire ainsi qu'à des tourbillons de taille comparable ou inférieure à la longueur caractéristique de pénétration à partir de l'interface. Les tourbillons de plus grande taille ne renouvellent pas les éléments de fluide à l'interface à cause de l'effet de la tension de surface. Cela se traduit par la superposition d'un flux de diffusion turbulente au flux de diffusion moléculaire (voir tableau 1.9).

Versteeg et al. (1987) pointent deux comportements asymptotiques (figure 1.12b) :

— Lorsque le facteur de diffusion turbulente et/ou le temps de contact moyen sont petits, le comportement du modèle se rapproche du modèle de pénétration : $k_{L,A} \propto (D_{A,L})^{0,5}$.

— A l'inverse, à fort temps de contact et/ou forte influence de la diffusion turbulente, $k_{L,A}$ devient proportionnel à $(D_{A,L})^{1-1/n}$.

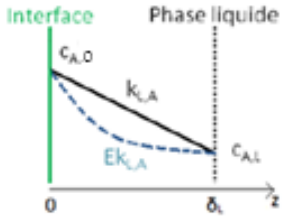
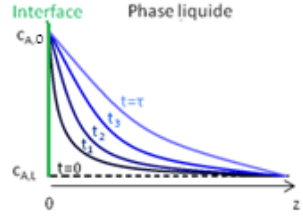
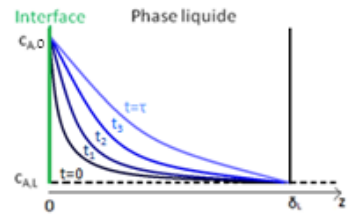
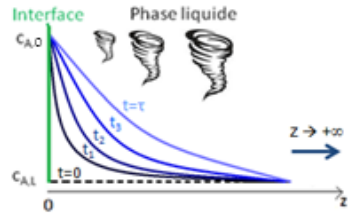


(a) Modèle de film-pénétration (tiré de Toor & Marchello (1958))

(b) Modèle de King (tiré de King (1966))

Fig. 1.12 – Evolution du coefficient de transfert de matière de film-pénétration (a) et de King (b) en fonction du temps de contact moyen

TABLEAU 1.9 – Principaux modèles de transfert de matière gaz-liquide et équations du transfert avec réactions chimiques

Modèle	Film (Whitman (1923))	Pénétration (Higbie (1935) et Danckwerts (1951))	Film-pénétration (Toor & Marchello (1958))	Diffusivité turbulente (King (1966))
				
Grandeurs caractéristiques	Epaisseur du film δ_L (m)	Temps de contact moyen à l'interface τ (s)	δ_L et τ	Paramètre hydrodynamique e ($m^{n-2}.s$), exposant de diffusion turbulente n et τ
$k_{L,A}$ (m/s) =	$\frac{D_A}{\delta_L}$	$2\sqrt{\frac{D_A}{\pi\tau}}$ ou $\sqrt{\frac{D_A}{\tau}}$	Figure 1.12a : $\tau << \delta_L^2/D_{A,L}$: pénétration $\tau >> (\pi\delta_L)^2/D_{A,L}$: film	Figure 1.12b : $\tau << D_{A,L}^{2/n-1}/e^{2/n}$: pénétration $\tau >> D_{A,L}^{2/n-1}/e^{2/n}$: $\frac{n}{\pi}\sin\frac{\pi}{n}D_A^{1-1/n}e^{1/n}$
Domaines	$z = [0;\delta_L]$	$z = [0;+\infty[$ et $t = [0;\tau]$	$z = [0;\delta_L]$ $t = [0;\tau]$	$z = [0;+\infty[$ et $t = [0;\tau]$
Equations-bilans avec réactions	$D_i\frac{d^2c_i}{dz^2} = r_i$	$D_i\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} = \frac{\partial c_i}{\partial t} + r_i$		$\frac{\partial}{\partial z}\left((D_i + ez^n)\frac{\partial c_i}{\partial z}\right) = \frac{\partial c_i}{\partial t} + r_i$
CAL interface	$c_A = c_{A,0} = \frac{p_{A,0}}{H_A}$ et $j_A = k_{G,A}(p_{A,G} - p_{A,0})$ et $\frac{dc_{i\neq A}}{dz} = 0$ ou $\frac{\partial c_{i\neq A}}{\partial z} = 0$			
CAL mélange	$c_i = c_{i,L}$	$c_i \to c_{i,L}$ ou $\frac{\partial c_i}{\partial z} \to 0$	$c_i = c_{i,L}$	$c_i \to c_{i,L}$ ou $\frac{\partial c_i}{\partial z} \to 0$
CI $t = 0$	-	$c_i = c_{i,L}$		
+	Modèle le plus simple, approximations analytiques existantes, utilisation répandue	Représentatif des écoulements de type film tombant et jet laminaire, utilisation répandue	Combinaison des deux premières approches	Représentatif des écoulements de type cellule agitée (Versteeg et al. (1987)), modèle flexible (exposant n)
-	Non représentatif de la plupart des écoulements	Non représentatif des écoulements de type cellule agitée	Utilisation peu répandue	Utilisation peu répandue

CAL : conditions aux limites, CI : conditions initiales, r_i la vitesse de production de l'espèce i (mol/(m^3.s))

Lien avec l'hydrodynamique du réacteur

Dans les modèles proposés, l'hydrodynamique du réacteur est caractérisée par l'aire interfaciale et les coefficients de transfert de matière côté liquide et côté gaz. Ces derniers sont déterminés expérimentalement par des essais d'absorption sans réaction ou avec des réactions de cinétique connue.

En faisant varier la vitesse d'agitation, la viscosité et la diffusivité du gaz absorbé dans chaque phase (via la température et la composition du solvant), les auteurs proposent des corrélations entre plusieurs nombres adimensionnels du type : $\mathrm{Sh} = C.\mathrm{Re}^{a_1}.\mathrm{Sc}^{a_2}$ ou $\mathrm{Sh} = C_1 + C_2.\mathrm{Re}^{a_1}.\mathrm{Sc}^{a_2}$.

TABLEAU 1.10 – Définition des nombres adimensionnels Re, Sc et Sh côtés liquide et gaz

Nom	Sens	Définition côté liquide	Définition côté gaz
Reynolds	$\frac{\text{forces d'inertie}}{\text{forces visqueuses}}$	$\mathrm{Re_L} = \frac{v_\mathrm{L} d_{\mathrm{L,agitation}} \rho_\mathrm{L}}{\mu_\mathrm{L}}$	$\mathrm{Re_G} = \frac{v_\mathrm{G} d_{\mathrm{G,agitation}} \rho_\mathrm{G}}{\mu_\mathrm{G}}$
Schmidt	$\frac{\text{diffusion de quantité de mouvement}}{\text{diffusion moléculaire}}$	$\mathrm{Sc_L} = \frac{\mu_\mathrm{L}}{\rho_\mathrm{L} D_{A,L}}$	$\mathrm{Sc_G} = \frac{\mu_\mathrm{G}}{\rho_\mathrm{G} D_{A,G}}$
Sherwood	$\frac{\text{transfert par convection}}{\text{transfert par diffusion}}$	$\mathrm{Sh_L} = \frac{k_{L,A} d_{\mathrm{L,réacteur}}}{D_{A,L}}$	$\mathrm{Sh_G} = \frac{k_{G,A} d_{\mathrm{G,réacteur}}}{D_{A,G}}$
Avec	v : vitesse caractéristique de l'écoulement (m/s) d : longueur caractéristique de l'écoulement (m) k_L et k_G en m/s (par rapport à l'équation 1.7, k_G est converti en m/s en multipliant par RT)		

La caractérisation de l'hydrodynamique d'un contacteur gaz-liquide suppose la connaissance de propriétés thermo-physiques du solvant telles que masse volumique et viscosité, ainsi que du coefficient de diffusion du gaz absorbé dans la phase gazeuse et dans la phase liquide.

Selon la valeur de l'exposant a_2, le coefficient de transfert de matière est proportionnel à $(D_A)^m = (D_A)^{1-a_2}$. L'exposant m peut être différent de 1 (modèle du film) ou 0,5 (modèle de pénétration). Un exposant m compris entre 0 et 1 est compatible avec le modèle de King, et, entre 0,5 et 1 avec le modèle film-pénétration. Réciproquement, c'est cette dépendance expérimentale du coefficient de transfert de matière en D_A qui devrait orienter le choix d'un modèle de transfert. Après compilation de données de la littérature, Cussler (2009) constate un exposant m plus proche de 0,5 que de 1 expérimentalement dans les colonnes garnies industrielles et les contacteurs de type film tombant (Cussler (2009), tableau 8.3-2). Il conclut à une plus grande pertinence des modèles de pénétration (tout comme, par exemple, Danckwerts (1970)). Une différence entre la théorie et l'expérience serait due selon Cussler à des hétérogénéités hydrodynamiques macroscopiques, qui limiteraient la fraction de phase liquide effectivement en contact avec la phase gazeuse.

Si on compare plusieurs corrélations développées dans la littérature pour caractériser le coefficient de transfert en phase liquide de cellules agitées de type Lewis (tableau 1.11), on constate la diversité des exposants des nombres de Reynolds (a_1) et de Schmidt (a_2). Dans la majorité des cas cependant, la tendance est $k_L \propto D_{A,L}^m = D_{A,L}^{1-a_2}$ où m est supérieur ou égal à 1/2. L'hydrodynamique en phase liquide ne semble pas être compatible avec le modèle du film dans ces cellules.

Versteeg et al. (1987) ont effectué la caractérisation du transfert en phase gaz et en phase liquide d'une cellule de Lewis. Ils ont trouvé un exposant en $D^{0,5}$ pour le k_G, et un exposant qui varie entre 2/3 aux faibles nombres de Sherwood et 0,5 aux grands nombres de Sherwood. Ils en déduisent que pour leur cellule, le modèle de pénétration est adapté à la représentation du transfert de matière en phase gazeuse, et que le modèle de King avec $n = 3$ est adapté à la phase liquide, aux conditions étudiées.

TABLEAU 1.11 – Corrélations de transfert de matière en phase liquide de plusieurs cellules de Lewis

Référence	a_1	a_2	$m = 1 - a_2$
Versteeg et al. (1987)	0,72	1/3 à 1/2	1/2 à 2/3
Pani et al. (1997)	2/3	1/3	2/3
Kucka et al. (2002)	0,66	0,11	0,89
Amararene (2003)	0,618	0,434	0,566
Cadours et al. (2007)	0,661	0,430	0,570
Amann & Bouallou (2009)	0,643	0,346	0,654
Jing et al. (2012)	0,588	-	-
Hamborg & Versteeg (2012)	0,694	0,517	0,483
Garcia et al. (2018)	0,4367	1/2	1/2
Citées par Versteeg et al. (1987) :			
Davies et al. (1964)	-	1/3 à 1/2	1/2 à 2/3
Kozinski & King (1966)	-	1/3	2/3
Tavares de Silva & Danckwerts (1968)	-	1/2	1/2
Hikita & Ishikawa (1969)	0,7	1/3	2/3
Linek et al. (1970)	-	1/3 à 1/2	1/2 à 2/3
Machoň & Linek (1974)	1,01	0,64	0,36
Kafarov et al. (1978)	-	0 à 1	0 à 1

$\mathrm{Sh} = C.\mathrm{Re}^{a_1}.\mathrm{Sc}^{a_2}$

1.2.2 Diffusion en solution

Tous les modèles hydrodynamiques introduits jusqu'ici font intervenir la diffusion moléculaire des constituants à travers un film d'épaisseur finie ou infinie. Les différentes approches de diffusion moléculaire sont l'objet de ce paragraphe. Le nombre de constituants du système est noté n_C. Le solvant est l'eau dans les solutions aqueuses d'amine(s) (espèce d'indice $i = n_C$). Dans une phase dont l'écoulement a une vitesse moyenne nulle, on définit la densité de flux molaire de chaque constituant i comme $j_i = c_i u_i$, en mol/(m^2.s), avec c_i la concentration molaire (mol/m^3), u_i la vitesse molaire moyenne du constituant i (m/s) (Taylor & Krishna (1993)).

Loi de Fick

Les modèles de transfert font en général intervenir la loi de Fick avec une hypothèse de dilution infinie. Dans le cas particulier du modèle de King, un terme de diffusion turbulente est ajouté (tableau 1.9).

La loi de Fick est une loi phénoménologique qui s'écrit dans un mélange binaire $j_1 = -D_{12}\nabla c_1$ et $j_2 = -D_{12}\nabla c_2$, car par construction, le coefficient de diffusion est ici symétrique. Taylor & Krishna (1993) soulignent que, dans les mélanges non idéaux, le coefficient de diffusion D_{12} peut dépendre fortement de la concentration de chaque constituant. De plus, il est observé que dans les systèmes à n_C constituants, chaque flux diffusionnel dépend de l'ensemble des gradients de concentration des espèces présentes :

$$j_i = -\sum_{j=1}^{n_C-1} D_{ij}\nabla c_j \tag{1.14}$$

Dans la loi de Fick généralisée aux systèmes multiconstituants (équation 1.14), les coefficients de diffusion binaires peuvent être positifs ou négatifs et ne sont pas symétriques (Ahmadi (2011)).

Dans la plupart des modèles de transfert de matière avec ou sans réactions chimiques, on simplifie

le flux diffusionnel d'une espèce i. On fait l'hypothèse de dilution infinie, où chaque espèce i interagit uniquement avec le solvant n_C dans le cadre de la loi de Fick phénoménologique : $j_i = -D_{i,n_C} \nabla c_i$.

Formulation de Maxwell-Stefan

Taylor & Krishna (1993) affirment que le vrai moteur de diffusion d'une espèce i dans une phase non idéale est son gradient de potentiel chimique ($\nabla_{T,P}\mu_i$) plutôt que le gradient de sa concentration. Ils se basent sur l'accroissement de la quantité de mouvement dû aux collisions entre les espèces d'un mélange afin d'établir une expression des flux diffusifs. Dans un système isotherme et isobare, on a :

$$\frac{x_i}{RT}\nabla_{T,P}\mu_i = \sum_{j=1}^{n_C} \frac{x_i j_j - x_j j_i}{c_{tot} D_{ij}} \tag{1.15}$$

L'expression d'interaction multiconstituant, le membre de droite de l'équation 1.15, correspond à la somme des accroissements de quantité de mouvement de tous les couples (i,j) (développement détaillé notamment dans Ahmadi (2011)).

Dans l'équation 1.15 $c_{tot} = \sum_i c_i$ est la concentration molaire globale (mol/m^3) et D_{ij} est le coefficient de diffusion de Maxwell-Stefan de i par rapport à j (m^2/s). L'accès aux densités de flux molaire se fait par inversion matricielle.

Lorsque la diffusion implique des espèces ioniques, à la force motrice de diffusion s'ajoute la force électrique due à la présence d'ions de mobilités ioniques différentes : $F_i = -z_i \mathcal{F} \nabla \Psi$ en N/mol, avec z_i le nombre de charges du composé i, $\mathcal{F}$ la constante de Faraday (C/mol) et Ψ est le potentiel électrostatique local (V). On obtient alors, après un bilan entropique décrit notamment dans Taylor & Krishna (1993), la loi plus générale :

$$\frac{x_i}{RT}\Big(\nabla_{T,P}\mu_i + z_i \mathcal{F} \nabla \Psi\Big) = \sum_{j=1}^{n_C} \frac{x_i j_j - x_j j_i}{c_{tot} D_{ij}} \tag{1.16}$$

L'emploi de cette loi suppose de connaître tous les coefficients de diffusion binaire D_{ij} dans le mélange.

Limite à dilution infinie : la loi de Nernst-Planck

Lorsqu'on s'approche de la dilution infinie, où $x_i \to 0 \quad \forall i \neq n_C$ et $x_{n_C} \to 1$, plusieurs simplifications s'opèrent. La force motrice de diffusion de i ne dépend plus que du coefficient de diffusion de i dans le solvant à dilution infinie, D^{∞}_{i,n_C}. D'après un exemple de Taylor & Krishna (1993), pour une solution aqueuse de HCl à 25°C, la loi de Nernst-Planck est valable jusqu'à 10 mol/m^3 environ.

Le potentiel chimique de l'espèce i s'écrit $\ln \mu_i = \ln \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln(\gamma_i x_i)$, et ($\gamma_i \to$ constante) à dilution infinie.

$$\frac{x_i}{RT}\nabla_{T,P}\mu_i = \sum_{j=1}^{n_C} \Big(\delta_{ij} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j}\Big)\nabla x_j \approx \nabla x_i \tag{1.17}$$

$$\sum_{j=1}^{n_C} \frac{x_i j_j - x_j j_i}{c_{tot} D_{ij}} \approx -\frac{j_i}{c_{tot} D^{\infty}_{i,n_C}} \tag{1.18}$$

Finalement, on déduit des relations 1.17 et 1.18 l'expression du flux molaire de i selon la loi de Nernst-Planck :

$$j_i = -c_{tot} D^{\infty}_{i,n_C} \nabla x_i - c_i z_i D^{\infty}_{i,n_C} \frac{\mathcal{F}}{RT} \nabla \Psi \tag{1.19}$$

Comme souligné par Taylor & Krishna (1993), l'électroneutralité de la solution implique que $\sum_{i=1}^{n_C-1} z_i x_i = 0$ (car $z_{n_C} = 0$), qui implique $\sum_{i=1}^{n_C-1} z_i \nabla x_i = 0$. Ainsi, la loi de Nernst-Planck est associée à $n_C - 2$ gradients indépendants de fraction molaire.

Chaque espèce i génère un courant $\mathcal{F} z_i j_i$ (Taylor & Krishna (1993)). Le courant total s'écrit alors

$$I_{\text{tot}} = -\mathcal{F} c_{\text{tot}} \sum_{j=1}^{n_C-1} z_j D_{j,n_C}^{\infty} \nabla x_j - \sum_{j=1}^{n_C-1} \frac{\mathcal{F}^2}{RT} c_j z_j^2 D_{j,n_C}^{\infty} \nabla \Psi \tag{1.20}$$

Le gradient de potentiel électrique peut s'exprimer :

$$\nabla \Psi = -\frac{1}{\sum_{j=1}^{n_C-1} \frac{\mathcal{F}^2}{RT} c_j z_j^2 D_{j,n_C}^{\infty}} \left(I_{\text{tot}} + \mathcal{F} c_{\text{tot}} \sum_{j=1}^{n_C-1} z_j D_{j,n_C}^{\infty} \nabla x_j \right) \tag{1.21}$$

Si, comme dans notre cas, où aucun courant ne traverse le milieu ($I_{\text{tot}} = 0$), $\nabla \Psi$ peut tout de même être non nul :

$$\nabla \Psi = -\frac{RT}{\mathcal{F}} \frac{\sum_{j=1}^{n_C-1} z_j D_{j,n_C}^{\infty} \nabla x_j}{\sum_{j=1}^{n_C-1} x_j z_j^2 D_{j,n_C}^{\infty}} \tag{1.22}$$

Les approches de Maxwell-Stefan et de Nernst-Planck ne sont pertinentes que dans la mesure où on dispose d'informations sur les coefficients de diffusion des espèces mises en jeu. Dans la pratique, pour l'absorption du CO_2 dans des solutions aqueuses d'amine(s), les réactions en solution empêchent la détermination du coefficient de diffusion du CO_2 et de tous les produits de réactions par les techniques telles que les cellules à diaphragme et de dispersion de Taylor (voir notamment Derks (2006) et Dugas (2009)). On doit alors s'appuyer sur des approximations et des analogies, et la plupart du temps, les modèles d'absorption du CO_2 fixent une même valeur pour les coefficients de diffusion de toutes les espèces ioniques en solution. Cette valeur est souvent décidée égale au coefficient de diffusion de l'amine par rapport au solvant. Ceci est approximatif en particulier pour les ions HO^-, HCO_3^- et CO_3^{2-}.

Avec cette hypothèse, la loi de Fick peut suffire car le gradient de potentiel électrique s'annule. Cela dit, dans une solution aqueuse contenant plusieurs amines (comme dans nos solutions de MDEA-PZ), il serait intéressant d'évaluer l'impact sur le modèle de la différenciation des coefficients de diffusion des ions issus de chaque amine avec la loi de Nersnt-Planck.

A retenir

Modèles de transfert de matière :

Régime permanent Film stagnant (Whitman (1923))

Régime transitoire Pénétration (Higbie (1935), Danckwerts (1951)), Film-pénétration (Toor & Marchello (1958)) et diffusion turbulente (King (1966))

— Limite en régime permanent du modèle de King apte à représenter toutes les hydrodynamiques de contacteurs gaz-liquide

$$\frac{d}{dz}\left((D_i + ez^n)\frac{dc_i}{dz}\right) = r_i, \quad \text{avec } k_{L,A} \propto D_{A,L}^{1-1/n}$$

Diffusion en solution :

Fick Force motrice de diffusion : ∇c_i

Maxwell-Stefan Force motrice de diffusion : $\nabla \mu_i$

— Matrice des $[D_{ij}]$: connaissance approfondie des diffusivités requise

Nernst-Planck Hypothèse de dilution infinie : D_i

— Electrolyte (solution aqueuse) : potentiel électrostatique

1.3 Modélisation de l'absorption

De nombreux modèles de transfert de matière gaz-liquide avec résolution numérique ont été développés depuis la fin des années 1980. Nous nous intéressons en premier lieu aux équations des modèles, au nombre de variables et à la nature du problème différentiel à résoudre.

Dans tous les cas, en régime permanent comme en transitoire, à travers un espace semi-infini ou fini, on a affaire à un problème aux limites, avec des conditions d'équilibre physique ou de non-volatilité à l'interface gaz-liquide, et une contrainte d'équilibre chimique atteint en zone de mélange ou à l'infini. Cependant, la formulation du problème influence le nombre et la nature des équations et des variables du problème.

Dans la comparaison qui suit, nous présentons les équations-bilans du modèle du film en régime permanent avec la loi de diffusion de Fick (le flux diffusif s'écrit alors $j_i = -D_i \frac{dc_i}{dz}$). L'hypothèse d'absorption en régime permanent permet un couplage des équations, comme nous le verrons dans le paragraphe 1.3.1.

Comme précédemment, A est le gaz absorbé et B l'amine. n_C est le nombre de constituants en phase liquide, et le $n_C^{\text{ème}}$ constituant est le solvant, l'eau. n_R est le nombre de réactions considérées, réparties en $n_{R,cin}$ réactions de vitesse finie et $n_{R,éq}$ réactions instantanément à l'équilibre.

1.3.1 Exemple simple

Dans les modèles en régime permanent, les flux des espèces en solution sont couplés par le mécanisme réactionnel et les vitesses de réaction. Dans le cas de l'absorption du composé A avec une réaction en solution de type $A + mB \leftrightarrow P$, de vitesse de réaction r, les bilans de matière à travers une épaisseur dz du film stagnant s'écrivent :

$$\begin{aligned} j_A(z+dz) - j_A(z) &= -r dz \\ j_B(z+dz) - j_B(z) &= -m r dz \\ j_P(z+dz) - j_P(z) &= r dz \end{aligned} \tag{1.23}$$

Autrement dit :

$$\begin{aligned} \frac{dj_A}{dz} &= -r \\ \frac{dj_B}{dz} &= -mr = m\frac{dj_A}{dz} \\ \frac{dj_P}{dz} &= r = -\frac{dj_A}{dz} \end{aligned} \tag{1.24}$$

Par intégration entre l'interface, $z = 0$, et z dans le film, on obtient une relation linéaire explicite entre les flux de A, de B et de P (1.25). La condition de non-volatilité de B et P leur impose un flux nul à l'interface.

$$\begin{aligned} j_A(0) - j_A(z) = \frac{j_B(0) - j_B(z)}{m} &= -\frac{j_B(z)}{m} \\ &= -\big(j_P(0) - j_P(z)\big) = j_P(z) \end{aligned} \tag{1.25}$$

Par une deuxième intégration, on obtient une relation explicite des concentrations $c_B(z)$ et $c_P(z)$ en fonction de $c_A(z)$ à travers le film, comme on connait les concentrations en zone de mélange $c_{A,L}$, $c_{B,L}$ et $c_{P,L}$:

$$\begin{aligned} c_B(z) &= c_{B,L} + \frac{m}{D_B}\left(j_A(0)\Big(z - \delta_L\Big) + D_A\Big(c_A(z) - c_{A,L}\Big)\right) \\ c_P(z) &= c_{P,L} - \frac{1}{D_P}\left(j_A(0)\Big(z - \delta_L\Big) + D_A\Big(c_A(z) - c_{A,L}\Big)\right) \end{aligned} \tag{1.26}$$

Il suffit alors de résoudre les deux équations différentielles concernant la concentration et le flux du composé A où r devient une fonction explicite en $c_A(z)$:

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dz} &= -\frac{j_A}{D_A} \\ \frac{dj_A}{dz} &= -r \end{aligned} \tag{1.27}$$

On note que c'est l'hypothèse de stationnarité qui permet de tirer parti de ce couplage. S'agissant des travaux avec le modèle de pénétration, de film-pénétration ou de diffusivité turbulente en régime transitoire, les bilans locaux par espèces ne donnent pas de couplage exploitable.

1.3.2 Bilans locaux par espèce

Certains auteurs, même dans le cadre d'un modèle hydrodynamique en régime permanent, écrivent des bilans de diffusion-réaction à travers le film liquide de chaque espèce. C'est le cas de Glasscock & Rochelle (1989) à la fois pour les modèles en régime permanent du film et de King avec $n = 2$ et du modèle de pénétration, et la loi de diffusion de Nernst-Planck. Versteeg et al. (1989), Versteeg et al. (1990) et

Littel et al. (1991), et plus récemment Derks (2006) et Luo et al. (2015), adoptent la même représentation dans le cadre du modèle de pénétration et les lois de diffusion de Fick et de Nernst-Planck. Les n_C bilans s'écrivent dans ce cas selon l'équation 1.28 :

$$D_i \frac{d^2 c_i}{dz^2} = \sum_{j \text{ réactions}} \nu_{ij} r_j \tag{1.28}$$

Où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i (m^2/s), c_i est la concentration de i (mol/m^3), z est la variable d'espace dans l'épaisseur du film liquide (m), r_j est la vitesse de réaction de la réaction j ($mol/(m^3.s)$) et ν_{ij} est le coefficient stoechiométrique de i dans la réaction j.

Pour la résolution numérique du problème, les auteurs choisissant cette approche représentent les réactions supposées instantanément à l'équilibre – en ce qui nous concerne, les réactions acido-basiques – comme des réactions réversibles de vitesse finie avec une constante de vitesse en sens direct artificiellement grande. Cette astuce numérique permet d'écrire des vitesses de réaction pour les réactions acido-basiques et de conserver l'écriture de l'équation 1.28 mais peut exposer à des instabilités numériques au cours de la résolution du problème.

Ils résolvent un problème aux limites à n_C équations différentielles ordinaires du 2^{nd} ordre (film, modèle de King en régime permanent) ou équations aux dérivées partielles (pénétration, film-pénétration, modèle de King en régime transitoire). Le nombre de variables dans ce problème s'élève à $2n_C$ (concentrations et flux de chaque espèce).

Pour résoudre numériquement ce système, Glasscock & Rochelle (1989) utilisent une méthode de collocation orthogonale (Villadsen & Stewart (1967), Villadsen & Michelsen (1978) et Finlayson (1980)). Dans le cas des théories en régime transitoire, le *package* DASSL sous Fortran résout le système algébro-différentiel résultant (Petzold (1983)). DASSL met en œuvre une méthode des lignes pour résoudre les équations différentielles ordinaires selon la variable d'espace, et calcule les dérivées temporelles par différences finies retardées avec une taille de pas variable et un ordre supérieur à 5 (Ahmadi et al. (2010)). Ils tirent parti de la structure à bande de la matrice jacobienne, calculée analytiquement, pour accélérer la résolution.

Versteeg et al. (1989) et Versteeg et al. (1990) emploient un schéma numérique similaire à celui de Cornelisse et al. (1980) : ils linéarisent les termes de production et les équations d'équilibre chimique par une méthode de Newton-Raphson et mettent en œuvre une discrétisation par différences finies avec une formule retardée en 3 points pour la variable d'espace (en 2 points à l'interface). Ainsi, ils peuvent découpler les équations aux dérivées partielles, et résoudre le système comme un système d'équations linéaires. De plus, ils implémentent une transformation dépendante des variables de temps et d'espace pour réduire le temps de calcul et obtenir une grille spatiale comprise entre 0 et 1. Cette fonction tend vers 0 lorsque t tend vers 0, ce qui garantit un gradient de concentration du gaz dissous A fini à l'instant initial. Derks (2006) reprend ce schéma de résolution pour son modèle.

Littel et al. (1991) utilisent une méthode similaire, mais prennent aussi en compte le gradient de potentiel électrostatique dû aux diffusivités ioniques différentes. Ils réécrivent ce terme sous forme de flux de diffusion avec un coefficient de diffusion équivalent non constant et le discrétisent.

Luo et al. (2015) ont exclu l'utilisation de techniques de discrétisation par différences finies à cause de la raideur des gradients de concentration, en particulier proche de l'interface. Alternativement, ils ont mis en place une méthode basée sur la collocation orthogonale, accompagnée d'un algorithme d'adaptation de grille non-uniforme (Schiesser (2012)).

1.3.3 Bilans avec conservation par espèce apparente

Une autre approche consiste à combiner les bilans de plusieurs espèces d'un même couple acido-basique au même degré de carbamatation. Dans le cadre du système MDEA-PZ-H_2O-CO_2, les bilans des espèces monocarbamates $PZCOO^-$ et $PZCOO^-H^+$ sont alors groupés. Le système d'équations comporte également, dans cette approche, un bilan de chaque espèce « apparente » : les formes de carbone (CO_2, HCO_3^-, CO_3^{2-} et carbamates de la PZ), les formes de la MDEA (MDEA et $MDEAH^+$ et de la PZ (PZ, PZH^+, PZH_2^{2+} et carbamates de la PZ), et l'électroneutralité en tout point.

Cette approche a notamment été adoptée dans Bishnoi & Rochelle (2002) et Cullinane (2005) dans le cadre du modèle de de King en régime permanent avec $n = 2$ et la loi de diffusion de Fick, et par Rinker et al. (1995), Samanta & Bandyopadhyay (2007), Samanta & Bandyopadhyay (2011), Idem et al. (2009) et Servia (2013) dans le cadre du modèle de pénétration avec la loi de diffusion de Fick.

Le système d'équations différentielles pour ces représentations suit les équations du tableau 1.12. z_i est le nombre de charges de l'espèce i, et K_j est la constante d'équilibre de la réaction j (dans le tableau 1.12, en mol/m^3).

Dans cette approche, les équilibres acido-basiques sont représentés par des équations algébriques supplémentaires au système d'équations différentielles. Le bilan d'électroneutralité est également parfois représenté par une équation algébrique (Bishnoi & Rochelle (2002)).

Tableau 1.12 – Bilans de diffusion-réaction groupés et équilibres acido-basiques

	Bilans
Carbone	$\frac{d^2c_{CO_2}}{dz^2} + \frac{d^2c_{(HCO_3^-)}}{dz^2} + \frac{d^2c_{(CO_3^{2-})}}{dz^2} + \frac{d^2c_{(PZCOO^-)}}{dz^2} + \frac{d^2c_{(PZCOO^-H^+)}}{dz^2} + 2\frac{d^2c_{PZ(COO^-)_2}}{dz^2} = 0$
MDEA	$\frac{d^2c_{MDEA}}{dz^2} + \frac{d^2c_{(MDEAH^+}}{dz^2} = 0$
PZ	$\frac{d^2c_{PZ}}{dz^2} + \frac{d^2c_{(PZH^+)}}{dz^2} + \frac{d^2c_{(PZH_2^{2+})}}{dz^2} + \frac{d^2c_{(PZCOO^-)}}{dz^2} + \frac{d^2c_{(PZCOO^-H^+)}}{dz^2} + \frac{d^2c_{PZ(COO^-)_2}}{dz^2} = 0$
Espèce CO_2	$D_{CO_2}\frac{d^2c_{CO_2}}{dz^2} = r_{CO_2}$
Electroneutralité	$\sum_i z_i \frac{d^2c_i}{dz^2} = 0$
Monocarbamates	$D_{(PZCOO^-)}\frac{d^2c_{(PZCOO^-)}}{dz^2} + D_{(PZCOO^-H^+)}\frac{d^2c_{(PZCOO^-H^+)}}{dz^2} = r_{monocarbamate}$
Dicarbamate	$D_{PZ(COO^-)_2}\frac{d^2c_{PZ(COO^-)_2}}{dz^2} = r_{dicarbamate}$
	Equilibres
$\forall\ i/iH^+$	$K_j = \frac{c_{(iH^+)}c_{(HO^-)}}{c_i}$

On doit alors résoudre un système d'équations algébro-différentielles avec des conditions aux limites, avec des méthodes différentes que les problèmes purement différentiels.

Ce type de formulation ne peut pas être généralisé : pour chaque système étudié, on doit réécrire le système d'équations à résoudre selon ses spécificités. Si toutes les espèces du système MDEA-PZ-H_2O-CO_2 sont considérées, en tout 12 espèces, et 7 équations différentielles du 2nd ordre en z, plus 5 équations algébriques d'équilibre acido-basique. Dans cette formulation, les auteurs remplacent les bilans

de diffusion-réaction de certaines espèces par les équations d'équilibre acido-basique, réduisant le nombre total d'équations.

Pour résoudre numériquement le système d'équations, Rinker et al. (1995) utilisent une méthode des lignes après avoir transformé les équations aux dérivées partielles en équations différentielles ordinaires (Brenan et al. (1995)). Ils utilisent une formule de différences finies à 3 points en avant couplée à une grille plus serrée vers l'interface. Ils résolvent ensuite le système d'équations algébro-différentiel par le biais de l'intégrateur DDASSL sous Fortran – version améliorée de DASSL mentionné précédemment (Petzold (1983)).

Bishnoi & Rochelle (2002) et Cullinane (2005) discrétisent également la variable d'espace selon une formule de différences finies à 3 points, et mettent en place une grille dans le film liquide de plus en plus resserrée quand on s'approche de l'interface (Liu et al. (1995)).

Samanta & Bandyopadhyay (2007) et Samanta & Bandyopadhyay (2011) utilisent une méthode similaire, mais en espaçant les nœuds de manière uniforme.

Idem et al. (2009) et Servia (2013) implémentent une méthode d'éléments finis dans le logiciel COMSOL. Servia (2013) choisit d'approximer, dans chaque maille, les concentrations des espèces en solution par des polynômes d'ordre 2.

1.3.4 Introduction de l'avancement des réactions acido-basiques

Ahmadi (2011) écrit ses bilans de diffusion-réaction à travers le film, dans le cadre du modèle du film avec la loi de diffusion de Nernst-Planck en solution électrolytique. Dans les systèmes non ioniques, il emploie la loi de diffusion de Maxwell-Stefan. Il fait apparaître une variable qu'il définit comme « l'avancement des réactions instantanément à l'équilibre » ξ_j dans ses bilans (ici avec la loi de diffusion de Fick) :

$$D_i \frac{d^2 c_i}{dz^2} = \sum_{j \text{ réactions cin}} \nu_{ij} r_j + \sum_{j \text{ réactions éq}} \nu_{ij} \xi_j \tag{1.29}$$

Il doit ajouter $n_{\text{R,éq}}$ équations algébriques pour contraindre les équilibres acido-basiques.

Les avancements des réactions acido-basiques de l'équation 1.29 ont un rôle similaire à celui des vitesses des réactions de vitesse finie (même dimension). Ce concept d'avancement de réaction n'est cependant jamais défini clairement dans le travail d'Ahmadi (2011).

1.3.5 Gestion d'un espace semi-infini

Lorsque le choix des auteurs se porte sur le modèle de pénétration ou le modèle de King, le milieu où a lieu le transfert de matière est semi-infini $[0; +\infty[$. Dans la résolution numérique, un changement de variables est souvent opportun pour se ramener à un milieu fini, souvent $[0; 1]$. Pour le modèle de pénétration, Versteeg et al. (1989) procèdent par analogie avec la solution analytique du problème d'absorption physique dans le cadre du modèle de pénétration avec la loi de diffusion de Fick :

$$z' = \text{erf}\left(\frac{z}{(4D_A t)^{1/2}}\right) \text{ et } \tau = \left(\frac{t}{\theta}\right)^{1/2} \tag{1.30}$$

Où θ est le temps de contact moyen des éléments de fluides à l'interface. De cette manière, z' est sans dimension, et varie entre 1 et 0 lorsque z varie entre 0 et $+\infty$.

Pour le modèle de King, le changement de variables adapté dépend de la valeur de l'exposant n. Glasscock & Rochelle (1989), pour $n = 2$ et en régime permanent, optent pour :

$$z' = \frac{2}{\pi}\text{Arctan}\left(z\sqrt{\frac{e}{D_A}}\right) \tag{1.31}$$

Ce changement de variables découle également de la solution analytique du problème d'absorption physique. z' est également sans dimension, et varie entre 0 et 1 lorsque z varie entre 0 et $+\infty$. Le problème à résoudre dans l'espace des z' se rapproche du modèle du film, dans la mesure où l'absorption physique y est décrite comme une fonction affine.

A retenir

Bilans de diffusion-réaction :

- Ecriture des bilans du 2nd ordre par rapport à z de chaque espèce
- Formulation particulière à chaque système (bilans par espèce apparente, par couple acido-basique, d'électroneutralité)

Prise en compte des équilibres acido-basiques :

- Réactions de vitesse finie, constante de vitesse très grande
- Système supplémentaire d'équations algébriques

1.4 Dispositifs et techniques de mesure

Plusieurs types de dispositifs et méthodes de mesures existent pour étudier la cinétique d'absorption gaz-liquide. Il s'agit dans cette partie de déterminer lesquels sont plus adaptés pour suivre la cinétique d'absorption du CO_2 dans nos systèmes.

1.4.1 Méthodes classiques : homogènes liquide et absorption gaz-liquide

Deux catégories d'appareils de mesure existent : d'une part, les réacteurs homogènes, où une solution contenant du gaz dissous est mise en contact avec le solvant, et d'autre part, les contacteurs gaz-liquide. Les réacteurs homogènes s'affranchissent du transfert gaz-liquide, limitation principale des contacteurs, mais ne sont pas pour autant sans inconvénient.

Les réacteurs homogènes

Les réacteurs de cinétique homogène utilisent généralement la technique de flux bloqué (ou *stopped-flow*), en mélangeant rapidement ($\sim$ 1 ms) une solution aqueuse d'amine et une solution aqueuse de CO_2 dissous (tableau 1.13), ce qui permet d'observer des réactions de temps caractéristique $\geq$ 10 ms (Couchaux et al. (2014)). Les réactions sont suivies par le biais d'une grandeur globale en phase liquide, conductivité ou pH (mesure directe ou indicateur coloré). Cette technique suppose des concentrations en amine faibles par rapport aux concentrations d'intérêt industriel, elles-mêmes en large excès par rapport au CO_2 dissous (Gordesli & Alper (2011), Sodiq et al. (2014)). Ces conditions de composition garantissent une interprétation dans le cadre du régime du pseudo-premier ordre avec une réaction irréversible (Couchaux et al. (2014)). La revue de Couchaux et al. (2014) rapporte une incertitude de $\approx$ 5% sur la vitesse de réaction mesurée par ces méthodes.

Outre les concentrations très diluées des réactifs, on remarque dans le tableau 1.13 l'intervalle de températures restreint exploré, par rapport aux températures rencontrées dans une colonne d'absorption

(typiquement $\geq$ 40°C). Ces limitations sont non seulement dues à la nécessité de travailler en régime cinétique du pseudo premier ordre, mais aussi à la faible solubilité du CO_2 dans l'eau, d'autant plus à température élevée (le constat est le même dans l'éthanol et le n-propanol quand utilisés comme solvants).

Les études mettant en oeuvre des techniques de spectroscopie en phase liquide (techniques infra-rouge ou RMN) mentionnées dans le tableau 1.13 sont discutées ultérieurement (partie 1.4.2).

TABLEAU 1.13 – Etudes récentes de systèmes CO_2-amines en réacteurs homogènes

Publication	Suivi	T (K)	Amine (solvant)	c_{Amine} (mol/m^3)	$c_{CO_2,aq}$ (mol/m^3)
Gordesli & Alper (2011)	Conductivité	278-298	PZ (H_2O) PZ (éthanol) NMP (éthanol)	10-100 100-250 50-250	$\frac{c_{\text{Amine,tot}}}{20} \pm 1$
Conway et al. (2011)	Colorimétrie-pH RMN ^{1}H	288-318 298	MEA (H_2O)	1-16 50 (chargée) 50 (chargée)	3-6 + HCl, $c_{(H^+)}$=40-65 + NaOH, $c_{(HO^-)}$=10-40
Conway et al. (2013)	Colorimétrie-pH	298	PZ (H_2O)	1-6 50 (chargée)	4-5 + HCl, $c_{(H^+)}$=90-100
Sodiq et al. (2014)	Conductivité	298-313	MDEA (H_2O) AMP (H_2O) MDEA (H_2O) + PZ AMP (H_2O) + PZ	200-800 51-351 200-900 5-41 6-24 7-48	$\leq \frac{c_{\text{Amine,tot}}}{15}$
du Preez et al. (2018*b*) et du Preez et al. (2018*a*)	FTIR-ATR	293-308	MEA (n-propanol)	$\leq$ 500	$\approx$ 50

Les contacteurs gaz-liquide

Les écoulements dans les contacteurs gaz-liquide de laboratoire sont en règle générale plus simples que ceux dans les colonnes industrielles. Les contacteurs gaz-liquide de laboratoire possèdent même pour la plupart une aire interfaciale stable et définie géométriquement. La caractérisation préalable des écoulements nécessite alors uniquement de mesurer les coefficients de transfert de matière.

Les contacteurs de type *cellule de Lewis* (figure 1.13) sont des cellules agitées fermées d'interface gaz-liquide plane dans lesquelles une quantité connue de solvant est introduite. Lorsque l'équilibre thermique est atteint à la température souhaitée, une quantité connue de gaz est injectée ponctuellement dans le ciel de la cellule. La variation de la pression est suivie au cours du temps. Des essais de désorption à partir de solution chargée peuvent également être effectués dans ce type de contacteur (Cadours (1998)).

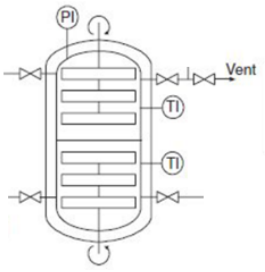


Fig. 1.13 – Cellule de Lewis de Derks (2006)

Les *contacteurs membranaires* (figure 1.14) sont des cellules agitées semi-ouvertes d'interface gaz-liquide dépendant des caractéristiques de la membrane immergée dans la phase liquide, dans lesquelles une quantité connue de solvant est introduite. Lorsque l'équilibre thermique est atteint à la température souhaitée, le gaz à absorber est balayé à travers la cellule. Les concentrations du gaz à absorber entrant et sortant de la cellule sont mesurées en fonction du temps pour calculer le flux d'absorption (ou de désorption).

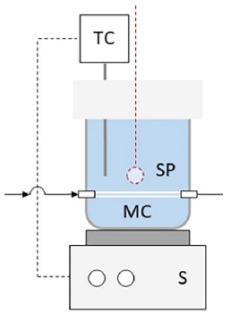


Fig. 1.14 – Contacteur membranaire de Costa et al. (2018)

Les contacteurs de type *jet laminaire* (figure 1.15) sont des contacteurs ouverts d'interface gaz-liquide cylindrique dans lesquels le solvant et le gaz à absorber sont mis en contact à contre-courant. Le solvant s'écoule de manière laminaire entre deux embouts ajustés. Le débit de gaz à absorber entrant et sortant de la cellule est suivi au cours du temps pour déterminer le flux d'absorption ou de désorption.

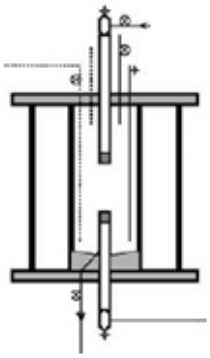


Fig. 1.15 – Contacteur à jet laminaire de Aboudheir et al. (2003)

Les contacteurs de type *film tombant* (figure 1.16) sont des contacteurs ouverts d'interface gaz-liquide de forme variable (cylindrique, chapelet de disques, sphérique, hémisphérique...) dans lesquels le solvant et le gaz à absorber sont mis en contact à contre-courant. Le solvant s'écoule de manière laminaire sur un support de forme variable. Le débit de gaz à absorber entrant et sortant de la cellule est suivi au cours du temps pour déterminer le flux d'absorption ou de désorption.

Des contacteurs d'aire interfaciale non géométriquement connue sont également parfois utilisés (par exemple la colonne à bulles agitée de Heydarifard et al. (2018) et la colonne à garnissage de Zhang et al. (2003), voir le tableau 1.14). Ils nécéssitent une caractérisation de l'aire interfaciale gaz-liquide et sont opérés comme les colonnes d'absorption industrielles.

Le tableau 1.14 regroupe les contacteurs utilisés pour l'étude cinétique des systèmes MDEA-H_2O-CO_2, PZ-H_2O-CO_2 et MDEA-PZ-H_2O-CO_2.

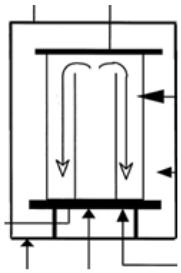


Fig. 1.16 – Contacteur à film tombant de Bishnoi & Rochelle (2000)

Contacteurs gaz-liquide milli- et micrométriques

Les longueurs caractéristiques des contacteurs du tableau 1.14 sont de l'ordre du décimètre ; or il existe une deuxième catégorie de contacteurs gaz-liquide de longueur caractéristique de l'ordre de 100 μm à 1 mm, relevant ainsi de la *microfluidique*.

Les études de cinétique en microfluidique emploient le plus souvent un contacteur tubulaire de section constante dans lequel sont mis en contact à co-courant une phase liquide continue et une phase gazeuse discontinue sous forme de bulles. Le suivi de l'absorption est assuré le long du contacteur par une mesure visuelle du volume des bulles (Yang et al. (2014), Zheng et al. (2015)).

Les transferts de matière et de chaleur sont avantagés dans ces contacteurs par rapport à des contacteurs classiques (1-3.10^{-4} m/s rapportés par Yang et al. (2014)). De plus, ils possèdent une grande aire interfaciale spécifique (Haase et al. (2016)). Ils font l'objet d'un intérêt industriel accru pour leur potentiel d'intensification de procédés à cinétique rapide, d'habitude contrôlés par le phénomène de transfert.

Cependant, les écoulements dans ces contacteurs nécessitent une vaste caractérisation : non seulement les coefficients de transfert de matière gaz-liquide, mais aussi l'aire interfaciale spécifique, la vitesse superficielle d'écoulement des bulles de gaz, les longueurs de bulle et de liquide, la fraction de vide, l'épaisseur du film liquide entre la paroi du contacteur et une bulle de gaz, la nature des écoulements au sein du gaz et du liquide. Selon la revue de Haase et al. (2016), tous ces paramètres font l'objet de corrélations empiriques et/ou de simulation de CFD (Computational Fluid Dynamics) dans différentes configurations (section du contacteur, régime d'écoulement...). De plus, le transfert de matière est différent dans les deux zones interfaciales du film central, dominé par la diffusion, et du sommet des bulles, dominé par la convection (figure 1.17). Les deux contributions au transfert de matière s'ajoutent alors.

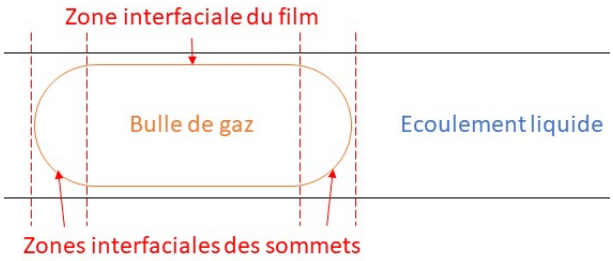
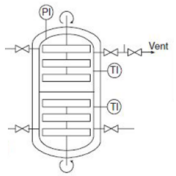
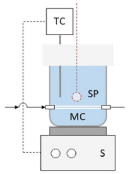
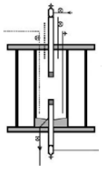
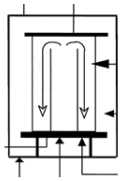
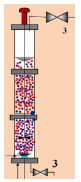
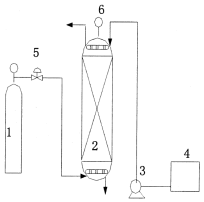


Fig. 1.17 – Illustration des deux zones de transfert de matière dans des écoulements de microfluidique

Au-delà de l'étendue de caractérisation de ces contacteurs, comme expliqué ci-dessous, nous avons fait le choix d'un contacteur « classique » de taille décimétrique pour nous appuyer sur les compétences existantes de l'atelier et du laboratoire du Centre Thermodynamique des Procédés dans ce domaine (Cadours (1998), Lemoine et al. (2000), Amararene (2003), Amann (2007)).

TABLEAU 1.14 – Caractériques des principaux contacteurs gaz-liquide de laboratoire

	Aire interfaciale connue, géométrique				Aire interfaciale inconnue, mesure	
Appareil	Cellule de Lewis (Derks (2006)) 	Contacteur membranaire (Costa et al. (2018)) 	Jet laminaire (Aboudheir et al. (2003)) 	Film tombant (Bishnoi & Rochelle (2000)) 	Colonne à bulles agitée (Heydarifard et al. (2018)) 	Colonne à garnissage (Zhang et al. (2003)) 
A (m^2)	(1,2-12).10^{-3}	6,5.10^{-4}	3,4.10^{-5}	(3,9-26).10^{-3}	0,17-0,18	(2,4 ± 0,1).10^{-2}
τ (s)			(5-84).10^{-3}	(1,3-6,0).10^{-3}		
diamètre (m)	0,06				0,1	0,02
V_L (m^3)		1.10^{-3}			3.10^{-3}	
T (K)	≤ 343	295	≤ 333	≤ 373	295	333
P (bar)	≤ 1	1	≤ 1(?)	≤ 8	1	2-6,25
y_{CO_2}	0,08-1	0,15	1	0-1	0,16-0,35	1
Mode L (Q_L, m^3/h)	fermé	fermé	ouvert	ouvert ((2,9-14).10^{-3})	ouvert (0,5-5,0)	ouvert
Mode G (Q_G, Nm^3/h)	fermé, entrée ouverte ou ouvert (0,03)	ouvert (2,5-4,0 m/s ?)	ouvert	ouvert (0,2-3,6)	ouvert (0,3)	ouvert
+	Pression uniforme dans la phase gazeuse, faible consommation de solvant, larges conditions accessibles	Stabilité de l'interface gaz-liquide	Ecoulement simple, temps de contact court et grand k_L (intérêt pour les cinétiques rapides)	Ecoulements proches de contacteurs industriels	Adaptabilité (volume de liquide, débits)	Proche des contacteurs et des conditions industriels
-	Risque d'instabilité de l'interface	Résistance de transfert membranaire, matériau hydrophobe et risque de mouillage des pores par les amines (Lv et al. (2016))	Risque de discontinuité, de phénomènes de turbulence, consommation importante de solvant, régime transitoire	Risque de turbulence, géométries compliquées, gradient de pression, conso. importante de solvant, régime transitoire	Interface non définie géométriquement, difficile à utiliser pour accéder à des grandeurs cinétiques	Interface non définie géométriquement, difficile à utiliser pour accéder à des grandeurs cinétiques

Mesure des coefficients de transfert de matière

Deux caractéristiques importantes des contacteurs gaz-liquide sont les coefficients de transfert de l'espèce absorbée côté gaz (k_G) et liquide (k_L). Ils contraignent le régime d'absorption, et ainsi les conditions opératoires permettant l'accès aux vitesses de réactions chimiques. Pour pouvoir observer une réaction rapide de l'espèce absorbée par rapport à sa diffusion, une grande valeur de k_L est préférable.

Si l'espèce est diluée en phase vapeur, afin que le flux d'absorption ne soit pas limité par le transfert du côté gaz, k_G doit lui-même être suffisamment grand.

L'estimation des coefficients de transfert de matière (en particulier k_L) est un pré-requis important de l'utilisation d'un contacteur gaz-liquide pour des études de cinétique d'absorption avec réaction. Celle-ci consiste en une caractérisation expérimentale du contacteur avec un système connu (Roizard et al. (1994)) :

k_L **:** On réalise une expérience d'absorption physique (N_2O dans la solution d'amine étudiée par exemple). Roizard et al. (1994) notent également la possibilité de réaliser des expériences d'absorption avec réactions chimiques en régime lent dans le film mais rapide en zone de mélange dans des systèmes amine-eau-CO_2.

k_G **:** On réalise un essai d'absorption avec réactions chimiques considérée comme instantanée en phase liquide, tel que le transfert de matière côté gaz contrôle l'absorption (par exemple l'absorption d'H_2S dans une solution d'amine ou dans une base forte de type NaOH).

La figure 1.18a compile les valeurs de k_L et k_G communiquées dans 34 publications. Pour les jets laminaires, la théorie de la pénétration de Higbie et les caractéristiques de chaque appareil ont été utilisées pour convertir le temps de contact en coefficient de transfert en phase liquide. La figure 1.18b donne les intervalles de k_L et k_G de plusieurs de ces contacteurs cités dans Villermaux et al. (1997). Les valeurs de k_G sont converties en m/s en prenant la température de référence de 25°C.

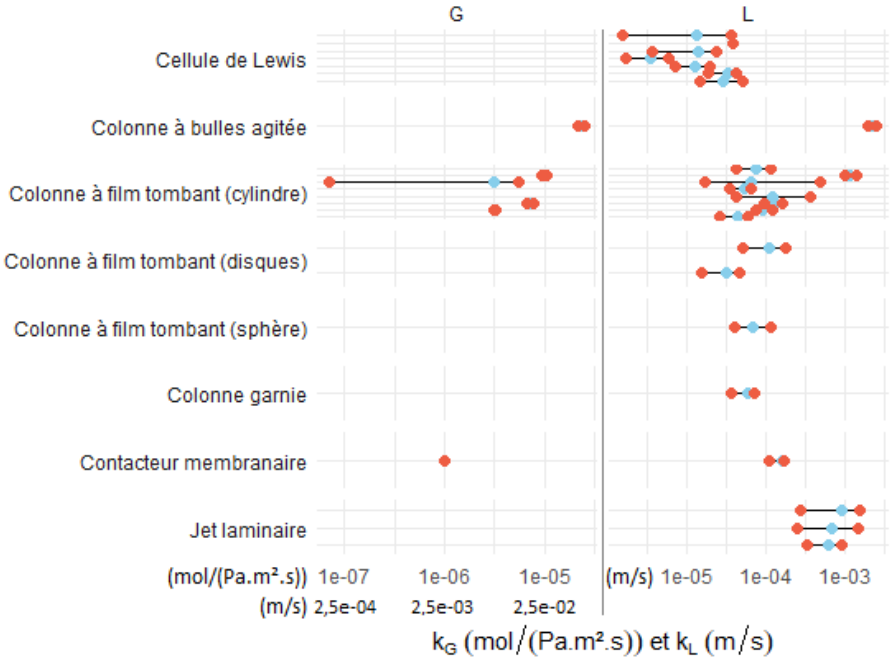
Parmi les appareils recensés, la colonne à bulles agitée de Heydarifard et al. (2018) et les jets laminaires présentent les plus grandes valeurs de k_L. La colonne à bulles agitée présente aussi la plus grande valeur de k_G. Cependant, ces valeurs sont grandement supérieures à celles citées dans Villermaux et al. (1997) pour le même contacteur sans agitation. Ils donnent les ordres de grandeur de $k_L = (1-4).10^{-4}$ m/s au lieu de $(1-2).10^{-3}$ m/s et de $k_G = (0{,}5-2).10^{-6}$ mol/(Pa.m^2.s) au lieu de $(2-3).10^{-5}$ mol/(Pa.m^2.s). Il semble difficile d'attribuer une multiplication par 10 du transfert à l'agitation mécanique. De plus, l'aire interfaciale de la colonne à bulles n'est pas connue géométriquement et doit être caractérisée. Une aire interfaciale corrélative décuple l'incertitude de mesure des flux d'absorption et des coefficients de transfert.

Des deux contacteurs les plus utilisés, les colonnes à film tombant ont un k_L légèrement plus avantageux que la cellule de Lewis. Dans ces deux contacteurs, on va se trouver limités en force motrice comparés aux deux précédents, du fait du k_L moins élevé.

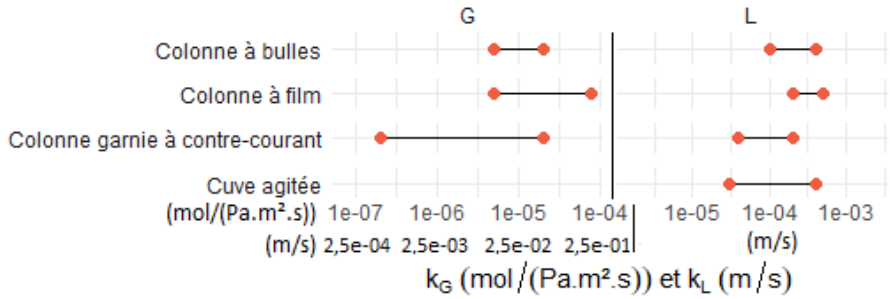
Les valeurs de k_L du contacteur membranaire se trouvent à peu près au milieu du spectre, mais ce contacteur est pénalisé par la résistance de transfert supplémentaire du gaz à travers la membrane. L'aire interfaciale membrainaire est fixée précisément au prix d'une résistance au transfert supplémentaire. Costa et al. (2018) rapportent une résistance en phase gazeuse négligeable par rapport à la résistance membrainaire, à laquelle celle-ci est assimilée en figure 1.18a.

Méthodes de suivi en phase gazeuse

Dans les contacteurs gaz-liquide, le suivi de l'absorption se fait classiquement via une mesure de variation de pression (ou de débit de gaz entrant dans le fonctionnement semi-ouvert à pression constante de Derks et al. (2006)), ou une analyse de la composition de la phase gazeuse à l'entrée et à la sortie en



(a) Compilation de contacteurs de la littérature



(b) Intervalles donnés dans Villermaux et al. (1997)

Fig. 1.18 – Coefficients de transfert de matière en phase gazeuse et liquide de différents types de contacteurs (points rouges : minimum et maximum indiqués, points bleus : valeur moyenne)

système ouvert. Ce sont des mesures indirectes de l'avancement des réactions en solution. C'est par le biais d'un bilan de matière qu'on accède au flux d'absorption.

Le tableau 1.15 recense les méthodes globales de suivi de l'absorption en phase gazeuse.

La cellule de Lewis de Derks (2006)

La configuration développée au cours de la thèse de Derks (2006) (dont le schéma est reproduit en figure 1.19) permet de dépasser en partie les limitations dues aux k_L intermédiaires des cellules de Lewis. Celui-ci veut pouvoir effectuer des mesures de flux d'absorption de CO_2 dans des solutions de PZ sur un plus large intervalle de pression qu'avec les cellules de Lewis traditionnelles. Pour ce faire, il place deux cellules identiques en parallèle. La première contient la solution de PZ dans laquelle est effectué l'essai d'absorption de CO_2 : c'est la cellule de mesure. La deuxième est une cellule de référence, contenant la même solution de PZ à l'équilibre liquide-vapeur pendant toute la durée de l'essai. Cette configuration permet de mesurer simultanément la pression de vapeur saturante du solvant tout en suivant la pression

TABLEAU 1.15 – Description des méthodes de mesure globales en phase gazeuse

Méthode de suivi, Mode (gaz)	Caractéristiques	Incertitude de mesure ou reproductibilité
Variation de la pression totale ou débit de gaz entrant, Fermé	Derks (2006), cellule de Lewis : suivi de l'absorption du CO_2 jusqu'à p_{CO_2} = 400 Pa ; 2 cellules en parallèle : jusqu'à p_{CO_2} = 150 Pa	Kanawade et al. (2016), Salvi et al. (2014) et Patil et al. (2012), cellules de Lewis : incertitude de mesure de $j_{CO_2} \pm$ 3%
Mesure de spectroscopie infrarouge, Ouvert	Limite : CO_2 nécessairement dilué Université du Texas, colonne à film tombant : 3 capteurs IR de sensibilités différentes (0-25, 0-1 et 0-0,025 vol%), jusqu'à y_{CO_2} = 100-200 ppm	Université du Texas (Cullinane (2005)), colonne à film tombant : précision sur $y_{CO_2} \pm 0{,}2\%$ de l'échelle Luo et al. (2015), colonne à film tombant et chapelet de disques) : incertitude annoncée sur $j_{CO_2} \pm 0{,}01\%$
Chromatographie en phase gazeuse, Ouvert	Combinaison possible de plusieurs méthodes en système ouvert (Costa et al. (2018) utilisent un débitmètre à l'entrée et la chromatographie en phase gaz à la sortie)	Costa et al. (2018), contacteur membranaire : incertitude de mesure de $j_{CO_2} \pm 1.10^{-5}$ mol/(m^2.s)
Débitmètre massique ou à film de savon, Ouvert		Edali et al. (2009), jet laminaire et Jing et al. (2012), cellule de Lewis : incertitude de mesure de $j_{CO_2} \pm 3\%$ Zhang et al. (2001), colonne à garnissage expérimentale : reproductibilité $< 5\%$ Aboudheir et al. (2003), jet laminaire : précision du débitmètre $\pm 3\%$

dans la cellule de mesure. Ce dispositif permet de réduire l'incertitude de mesure de la pression partielle de CO_2, surtout lorsque $p_{CO_2} << p_{sol}^{sat}$. Derks (2006) valide son équipement par des mesures de flux d'absorption du CO_2 dans des solutions de soude. Ses mesures sont satisfaisantes jusqu'à p_{CO_2} = 150 Pa.

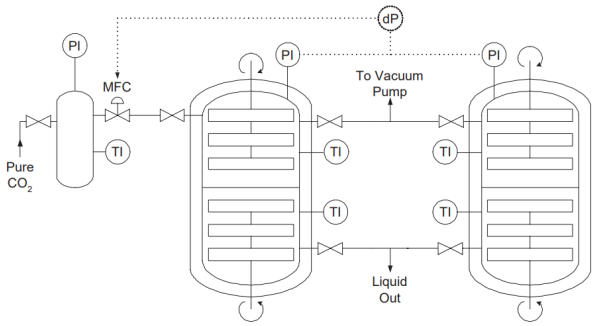


Fig. 1.19 – Configuration expérimentale de deux cellules de Lewis utilisée par Derks (2006)

Dans les perspectives de son travail, Derks (2006) recommande la mise en place d'un capteur de pression différentielle entre les deux cellules de son équipement, pour que la mesure de la pression partielle de CO_2 soit directe. Des mesures de pressions partielles de CO_2 et d'H_2S à l'équilibre au-dessus de solutions aqueuses de MDEA ont déjà été réalisées au laboratoire du CTP (Lemoine et al. (2000)).

1.4.2 Développement des techniques de spéciation dynamique en solution

Les grandeurs associées à la spéciation en phase liquide dans une solution d'amine(s) chargée en CO_2 sont d'abord mesurées à l'équilibre. Par exemple Bishnoi & Rochelle (2000) et Ermatchkov et al. (2003)

utilisent des techniques de RMN à l'équilibre pour analyser une solution chargée de PZ et développer un modèle thermodynamique.

Récemment, les groupes de recherche sur l'absorption du CO_2 ont commencé à utiliser plusieurs techniques de spectroscopie pour une spéciation en phase liquide *in situ*. Une des avancées de ces techniques est de pouvoir suivre l'avancement des réactions sans passer par une variable globale. Celles-ci ont été appliquées aux deux types d'appareils présentés plus haut et dans le tableau 1.16 :

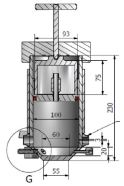
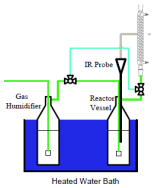
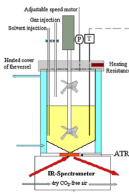
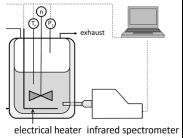
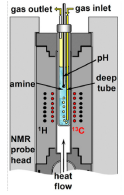
— les réacteurs homogènes en flux bloqué (Conway et al. (2011)) ou à injection continue (du Preez et al. (2018*a*)) ;

— les contacteurs gaz-liquide (Jackson et al. (2009), Souchon et al. (2011), Archane et al. (2011) et Diab et al. (2012), Kortunov et al. (2015*a*) et Kortunov et al. (2015*b*), Zanone et al. (2018)).

Les techniques de spéciation sont majoritairement utilisées pour étudier la solution à l'équilibre ou la nature du mécanisme réactionnel, sans avoir accès aux vitesses de réaction (c'est le cas des études de Kortunov et al. (2015*a*) et Kortunov et al. (2015*b*)). A partir des spectres dynamiques d'absorption de spectroscopie FTIR-ATR, Jackson et al. (2009) et Zanone et al. (2018) assignent certains nombres d'ondes à des espèces ou des groupes fonctionnels pour le suivi de leur formation ou consommation au cours du temps. Cependant, les contacteurs ne sont pas conçus pour fournir des informations sur la cinétique : en particulier, les auteurs ne caractérisent pas l'hydrodynamique de leurs réacteurs.

L'étude de du Preez et al. (2018*a*) est la plus intéressante dans le sens où en plus de spectres dynamiques d'absorption, ils quantifient les concentrations de MEA, CO_2 moléculaire et $MEAH^+$ au cours du temps. Le solvant utilisé est le n-propanol à la place de l'eau pour simplifier le système et permettre une observation spectroscopique à certaines nombres d'onde saturés par la présence d'eau. Dans leur solution, pour conserver l'électroneutralité, $c_{(MEAH^+)} = c_{(MEACOO^-)}$. Leurs résultats, mentionnés en partie 1.1 constituent un des arguments les plus concrets en faveur du mécanisme du zwitterion de la littérature. Ce type de technique et d'équipement sont prometteurs pour l'étude plus fondamentale des phénomènes dynamiques dans les systèmes CO_2-amines.

TABLEAU 1.16 – Caractériques des appareils de spéciations *in situ* avec mesure continue (pas d'échantillonnage manuel) en phase liquide

Technique	Spectroscopie FTIR-ATR					Spec. Raman	RMN ^{1}H et ^{13}C	
Référence	du Preez et al. (2018*b*) et du Preez et al. (2018*a*)	Jackson et al. (2009)	Archane et al. (2011) et Diab et al. (2012)	Richner & Puxty (2012)	Zanone et al. (2018)	Souchon et al. (2011)	Conway et al. (2011)	Kortunov et al. (2015*b*) et Kortunov et al. (2015*a*)
Illustration								
Système (solvant)	MEA (n-propanol)	MEA, MDEA, AMP (eau)	DEA, DEA + PEG400 (eau)	MEA, DEA, AMP (eau)	AMP + PZ (eau)	MEA, DEA, MDEA (eau)	MEA (eau) +HCO_3^-, et +HCl	Diverses amines (eau, solvants organiques)
Mode	Homogène L	Contacteur GL	Contacteur GL	Contacteur GL	Contacteur GL	Contacteur GL	Homogène L	Contacteur GL
Cristal ATR/Sonde Raman	ZnSe, guides de lumière en or	Composite diamant et ZnSe	Diamant serti d'une plaque d'inox	Diamant	Diamant	Sonde hastelloy immergée, laser 785 nm		
σ (cm^{-1})	2400-800	3000-700	4000-1000	4000-650	1800-650	3425-100		
Résolution (cm^{-1})	32			1,5	4	1,5		
f_{RMN} (MHz)								400
$f_{acquisition}$ (s^{-1})	12,5			Spectre : 0,03 (16 scans)	$1{,}7.10^{-2}$		$(2\text{-}9).10^{-3}$	0,2-0,5
Résultats	Suivi dynamique de c_{MEA}, c_{CO_2} et $c_{(MEAH^+)} = c_{(MEACOO^-)}$, bilan de matière : zwitterion	Spectres dynamiques d'absorption, nombres d'onde pour chaque espèce	Spéciation à l'équilibre (CO_2, carbamate), loi de Henry	Spéciation à l'équilibre (amine, amineH^+, carbamate, HCO_3^-+CO_3^{2-} et CO_2), modèle thermodynamique	Spectres dynamiques d'absorption, spéciation apparente (AMP, PZ et CO_2)	K_{eq} de formation du carbamate (MEA, DEA), spéciation à l'équilibre (MDEA)	Spectres dynamiques (RMN ^{1}H), suivi de la formation du carbamate avec HCO_3^- et de la régénération de l'amine ($\tau > 1.10^3$ s)	Mécanisme réactionnel du CO_2 dans chaque système à P_{atm}

A retenir

Principaux types d'équipements et limites :

Réacteurs homogènes Cinétique observée plus lente que le mélange initial et le temps d'acquisition de la grandeur observée
Conditions pratiques restreintes (T, c : régime du pseudo-premier ordre et solubilité du CO_2 dans l'eau)

Contacteurs gaz-liquide Limite de l'observation de la cinétique d'absorption par la résistance en phase liquide (phase gazeuse diluée)

- Jet laminaire plus avantageux pour observer des cinétique rapides d'absorption (k_L grand)
- Cellule de Lewis de Derks (2006) : accès à de faibles pressions de CO_2 ($p_{CO_2} = p_{mes} - p_{ref}$), possibilité d'étudier les cinétiques très rapides

Développement de techniques d'analyse dynamique de spéciation en phase liquide :

- Techniques de spectroscopie infra-rouge, Raman ou de RMN
- Meilleure compréhension des mécanismes (du Preez et al. (2018*a*) et du Preez et al. (2018*b*))

1.5 Méthodologie proposée

Quel équipement ?

Parmi les contacteurs gaz-liquide étudiés, le jet laminaire présente les plus grands coefficients de transfert de matière en phase liquide. Par ailleurs, de nouvelles méthodes de suivi de l'absorption par spectrométrie et RMN se développent. Elles sont particulièrement prometteuses pour la détermination dynamique de la spéciation en solution (du Preez et al. (2018*a*)).

Nous avons constaté les limitations des cellules de Lewis dues à leurs coefficients de transfert de matière en phase liquide k_L relativement faibles. Cependant, la cellule de Lewis du CTP est spécialement conçue pour les mesures de flux d'absorption à très faibles pressions partielles de CO_2 grâce à un capteur de pression différentielle précis entre la cellule de mesure et la cellule de référence, ce qui permet de lever une partie de ces limitations. Elle s'appuie sur le développement expérimental de Derks (2006) et sur l'expérience précédente du CTP d'utilisation de capteurs de pression différentielle (Lemoine et al. (2000)).

Quelles mesures cinétiques ?

Nous avons tout d'abord procédé à la mise en route de l'équipement et à sa caractérisation hydrodynamique : il a principalement été question de construire une corrélation donnant le coefficient de transfert de matière en phase liquide k_L. Ensuite, des mesures de flux d'absorption de CO_2 dans des solutions non chargées ont été réalisées pour valider l'équipement par comparaison avec la littérature. Dans des solutions aqueuses de MDEA avec $\omega_{MDEA} = 0{,}45$, nous avons confronté nos mesures entre 45 et 70°C avec la méthode et l'expression de vitesse de Pani et al. (1997). Dans des solutions aqueuses de PZ avec $\omega_{PZ} = 0{,}052$ et $0{,}085$ entre 25 et 41°C, nous avons pris comme étude de référence le travail de Derks et al. (2006) et avons validé le fonctionnement du capteur de pression différentielle pour mesurer la cinétique d'absorption du CO_2 dans des solvants très réactifs. Enfin, toujours en mettant à profit le capteur de pression différentielle nous avons procédé à une campagne de mesures de flux d'absorption de CO_2 dans

des solutions aqueuses de MDEA-PZ avec $\omega_{\mathrm{MDEA}}/\omega_{\mathrm{PZ}} = 0{,}38/0{,}06$ entre 36 et 65°C pour des taux de charge croissants.

Quels besoins de propriétés physiques ?

Comme le verrons dans le chapitre 3, l'analyse des propriétés thermo-physiques des solutions aqueuses de PZ et MDEA-PZ a dévoilé un manque de données de masse volumique et viscosité des solutions aqueuses de PZ chargées en CO_2 à des fractions massiques $\omega_{\mathrm{PZ}} \leq 0{,}15$, et de masse volumique des solutions aqueuses de MDEA-PZ chargées en CO_2. Avec les données disponibles dans la littérature, nous avons développé une corrélation pour la viscosité dynamique des solutions et établi la validité des corrélations de Frailie (2014) pour la masse volumique.

Vu les connaissances actuelles de coefficients de diffusion en phase liquide, nous pensons que la loi de Fick, ou éventuellement la loi de Nernst-Planck en différenciant les coefficients de diffusion des ions issus de la PZ et de la MDEA, sont adaptées. L'utilisation de l'analogie CO_2-N_2O associée à une relation de type Stokes-Einstein pour calculer le coefficient de diffusion du CO_2 en phase liquide semble inévitable.

Quel modèle thermodynamique ?

Nous avons sélectionné une approche de type Deshmukh-Mather (Deshmukh & Mather (1981)) pour représenter l'équilibre liquide-vapeur de nos systèmes, ainsi que la spéciation et les non-idéalités en solution. Ce sont les écarts à l'équilibre qui pilotent le transfert de matière et qui nécessitent d'être modélisés. Le modèle choisi découple les interactions à longue distance (terme de Debye-Hückel) et à courte distance pour corriger la solubilité du CO_2 (terme corrélatif dont nous avons ajusté les paramètres d'interaction à partir des mesures à l'équilibre disponibles dans la littérature). Nous avons validé le modèle en le confrontant à des mesures d'enthalpie d'absorption du CO_2 de la littérature ; il s'agit d'une propriété importante pour la conception du procédé qui conditionne le coût énergétique de la régénération du solvant.

Quel modèle de transfert de matière et quelle loi de diffusion ?

Le modèle de transfert de matière le plus adapté varie en fonction de l'hydrodynamique de chaque réacteur établie par la corrélation du coefficient de transfert de matière en phase liquide k_L. Dans une cellule de Lewis, le modèle de pénétration, ou le modèle de King avec $n = 3$ (selon Versteeg et al. (1987)), ressortent comme les modèles les plus adaptés pour les cellules de la littérature. Cependant, comme nous le verrons dans le chapitre 2, l'hydrodynamique en phase liquide de notre contacteur n'est compatible avec aucun modèle de transfert. Dans le cadre de ce travail, du fait de notre volonté de travailler avec un modèle en régime permanent, c'est le modèle du film de Whitman (1923) qui a été sélectionné, plutôt que le modèle de pénétration. Le modèle de King en régime permanent avec $n = 2$ permet de représenter le même comportement hydrodynamique que le modèle de pénétration ($k_{\mathrm{L,A}} \propto (D_{\mathrm{A,L}})^{0,5}$), et le même modèle avec $n = 3$ est compatible avec la plupart des corrélations de transfert obtenues dans des cellules de Lewis. Ainsi, l'adaptation de notre modèle d'absorption au modèle de King en régime permanent est une perspective de notre travail et peut être réalisée par des changements de variable judicieux.

Par ailleurs, notre démarche de modélisation cinétique comprend trois objectifs principaux : tirer parti des couplages entre les flux en conservant une formulation générale, simplifier le système d'équations, et notamment la prise en compte des équilibres acido-basiques considérés comme instantanés, et rendre compatible la représentation des phénomènes en phase liquide. Nous avons fait l'hypothèse de profils de concentration stationnaires et introduit la variable d'avancement de chaque réaction à travers le film liquide. De plus, nous avons concilié les représentations thermodynamique et cinétique en écrivant les vitesses de réaction en activités, et en considérant la loi de diffusion de Nernst-Planck (la connaissance des coefficients de diffusion en solution étant insuffisante pour toute représentation plus complète).

Quels mécanismes réactionnels ?

Pour le système PZ-H_2O-CO_2, le mécanisme du zwitterion semble avoir été identifié dans la littérature récente comme plus probable que le mécanisme termoléculaire, par des arguments expérimentaux (du Preez et al. (2018*a*), Kortunov et al. (2015*b*)) et théoriques (la réaction simultanée de trois molécules étant peu réaliste). Cependant, en pratique, les deux mécanismes permettent d'expliquer un ordre cinétique de l'amine compris entre 1 et 2. C'est l'ordre de réaction apparent de la PZ observé par e.g., Derks et al. (2006), que nous avons cherché à respecter, par le mécanisme termoléculaire avec l'amine comme base, équivalent au mécanisme du zwitterion où l'étape cinétiquement déterminante est l'étape de formation du zwitterion. En effet, la représentation d'un ordre de réaction adéquat est suffisante, considérant que les données traitées, des flux d'absorption de CO_2, ne permettent pas de faire la différence entre les deux mécanismes. Seules les données de spéciation dynamique (du Preez et al. (2018*b*)) permettent un tel raffinement.

Le mécanisme réactionnel du CO_2 avec les amines tertiaires (en particulier la MDEA) est bien caractérisé. Cependant, des incertitudes demeurent quant à la synergie entre PZ et MDEA dans une solution aqueuse contenant le mélange de ces deux amines. Une perspective encore peu explorée dans la littérature est l'expression des vitesses de réactions en fonction des activités des réactifs et produits, pour rendre plus générales les constantes cinétiques.

Nos efforts expérimentaux et de modélisations visent à caractériser cette synergie MDEA/PZ.

Une approche de « package » de modélisation

Au cours de ce travail, l'attention est portée sur chaque aspect de la modélisation de l'absorption avec réactions chimiques. C'est un « package » qui est développé, qui se veut cohérent dans la représentation de chaque phénomène et de chaque propriété impliqués dans l'absorption. En effet, la revue de Putta et al. (2017*a*) souligne l'importance du choix des éléments d'un modèle d'absorption de manière cohérente : par exemple, si les paramètres cinétiques ont été obtenus dans un cadre thermodynamique précis, ils ne sont valables que dans la mesure où on se place dans ce cadre.

C'est également l'occasion d'un état de l'art de la représentation des phénomènes et propriétés importantes et de l'évaluation des besoins d'améliorations et/ou des manques.

2 Dispositif expérimental et protocole

2.1 Cellule de Lewis

Le volet expérimental s'articule autour d'une cellule de Lewis construite au laboratoire du CTP. La cellule de Lewis est un contacteur gaz-liquide agité qui possède une interface plane stable d'aire géométriquement connue.

Des versions précédentes de l'équipement développé au cours de cette thèse ont été conçues et construites dans ce laboratoire pour des travaux antérieurs (e.g., Lemoine (1995), Amann (2007)). Mais il en diffère d'abord par l'emploi de deux cellules, comme le dispositif développé dans la thèse de Derks (2006) : une cellule de mesure où l'absorption physique (de N_2O) ou chimique (de CO_2) dans un solvant a lieu, et une cellule de référence à la même température qui contient le même solvant à l'équilibre liquide-vapeur. La pression de vapeur saturante du solvant est alors mesurée en même temps que la pression totale de la cellule de mesure. C'est leur différence $p_{CO_2} = p_{mes} - p_{réf}$ que l'on suit au cours d'une expérience d'absorption grâce à l'installation d'un capteur de pression différentielle. Cela réduit l'incertitude de mesure associée à la mesures de p_{CO_2}, $u_C(p_{CO_2})$ [1]. Dans la configuration avec un capteur de pression absolue, $p_{CO_2} = p_{mes} - p_{sat}$, où p_{sat} est mesurée avant de débuter l'essai d'absorption par le même capteur. Par propagation d'erreur, $u_C(p_{CO_2}) = (u_C(p_{mes})^2 + u_C(p_{sat})^2)^{1/2}$, alors qu'avec un capteur de pression différentielle, $p_{CO_2} = p_{mes} - p_{réf} = \Delta p$, et $u_C(p_{CO_2}) = u_C(\Delta p)$. La précision d'étalonnage $u_{étal}(\Delta p) = 0{,}3$ mbar $< \sqrt{2} u_{étal}(p) = 0{,}4$ mbar rend plus avantageux d'avoir un capteur de pression différentielle.

Ainsi, la cellule est opérable à de très faibles pressions partielles en CO_2 (quelques mbar), domaine d'intérêt pour faciliter l'interprétation des mesures de flux d'absorption dans les systèmes très réactifs. Ces faibles pressions partielles de CO_2 sont favorables à un contrôle de l'absorption par la cinétique des réactions en solution, et non par la diffusion des réactifs (gaz dissous, amine) en solution. Notre objectif est précisément d'identifier des vitesses de réaction à partir des mesures de flux d'absorption de CO_2. Celles-ci sont particulièrement grandes pour des solutions aqueuses non chargées en CO_2 de PZ ou de MDEA-PZ.

La nouveauté de notre équipement par rapport aux dispositifs précédents du CTP et à celui de Derks (2006), consiste en un capteur de pression différentielle Keller PD-33X étalonné à $\pm 0{,}3$ mbar (voir l'annexe B.1) qui relie les deux cellules (figure 2.1), d'étendue de mesure 0-1 bar. Au cours d'un essai, lorsque la pression partielle du gaz absorbé est inférieure à 1 bar, celle-ci est directement mesurée par le capteur de pression différentielle.

Les deux cellules sont également équipées de capteurs de pression absolue Keller PAA-35XHTC d'étendues de mesure 0-3 et 0-10 bar, et sont placées dans une étuve à air thermostatée.

La cellule de mesure (figure 2.2), de volume interne étalonné à $293{,}1 \pm 0{,}2$ mL, est composée de deux brides en titane et de deux tubes, l'un en titane et l'autre situé au niveau de la zone d'interface, en quartz,

1. u_C d'une variable est l'incertitude combinée standard, qui additionne les différentes sources d'incertitude, comme développé au paragraphe 2.2.2.

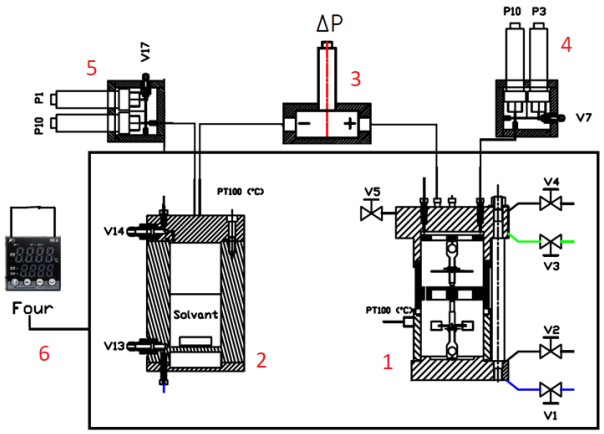


Fig. 2.1 – Schéma des éléments principaux de l'équipement
1 : Cellule de mesure
2 : Cellule de référence
3 : Capteur de pression différentielle
4 et 5 : Capteurs de pression des cellules de mesure et de référence
6 : Etuve à air thermostatée

d'épaisseur 5 mm et résistant à une pression absolue de 10 bar.

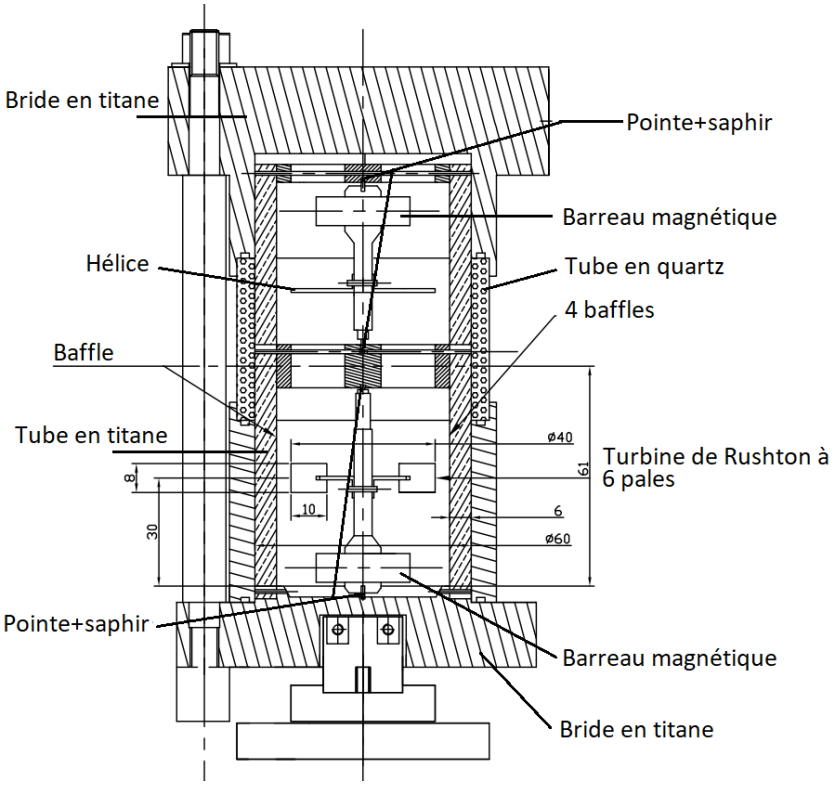


Fig. 2.2 – Cotes de la cellule de mesure et de la turbine de Rushton (en mm)

Le titane est choisi pour minimiser la corrosion. L'étanchéité entre les différents éléments est assurée par des joints toriques en PTFE. Le diamètre intérieur de la cellule de mesure est de 60,0±0,1 mm. Elle est équipée de deux agitateurs indépendants. Les axes d'agitation sont maintenus au niveau de leurs pointes sur de petits supports de saphir. En phase liquide, l'agitateur est une turbine de Rushton à 6 pales de diamètre $40{,}0 \pm 0{,}1$ mm. La phase gazeuse est agitée par une hélice à 4 pales de même diamètre. Quatres baffles de Téflon ont pour rôle de limiter la formation de vortex dans la solution agitée, et l'interface est en outre stabilisée par un anneau de Téflon de diamètre intérieur $40{,}0 \pm 0{,}1$ mm et un élément central en PEEK de diamètre $10{,}0 \pm 0{,}1$ mm qui soutient également les agitateurs (schéma de la zone d'interface vu du dessus en figure 2.3). La possibilité de contrôler visuellement la stabilité de l'interface est assurée par

le tube en quartz (transparent), ainsi que par un hublot à la même hauteur sur la paroi de l'étuve.

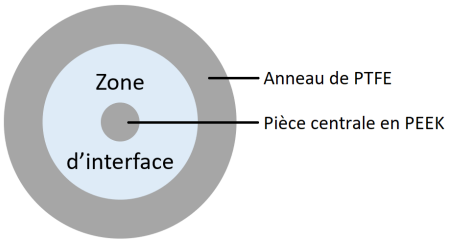


Fig. 2.3 – Schéma de la zone d'interface de la cellule de mesure vue de dessus

La cellule de référence, de volume interne 188,5 ± 0,1 mL est construite entièrement en titane. L'étanchéité entre la bride supérieure et le reste de la cellule est assurée par un joint torique en PTFE. L'agitateur en phase liquide est un simple barreau aimanté.

Pour charger le solvant dans les deux cellules, nous nous servons d'une cellule à volume variable (CVV) de diamètre intérieur 55,02 ± 0,01 mm. Ainsi, la mesure du déplacement du piston avant et après le chargement de liquide nous permet de calculer le volume de liquide introduit dans chaque cellule au début d'un essai. Pour les chargements de gaz dans la cellule de mesure, nous utilisons une réserve de gaz de volume connu étalonné à 194,8 ± 0,1 mL (figure 2.4), équipée d'une sonde de température PT100 et d'un capteur de pression absolue Keller PAA-35XHTC d'étendue de mesure 0-40 bar. On mesure la température et la pression dans la réserve de gaz avant et après chaque chargement. Ceci nous permet de calculer la quantité de gaz introduite dans la cellule de mesure par le calcul de la masse volumique du gaz avec une équation d'état appropriée. La cellule liquide et la réserve de gaz sont maintenues à température ambiante (voir paragraphe 2.2.3).

Fig. 2.4 – Cellule à volume variable (CVV, gauche), réserve de gaz (milieu) et cellule de mesure (droite)

Le schéma de principe de l'équipement est représenté en figure 2.5. Les blocs de capteurs ainsi que le capteur de pression différentielle sont situés en dehors de l'étuve thermostatée et sont surchauffés à une température constante de 100°C par des cartouches chauffantes isolées (par un revêtement en Téflon ou en fibre de verre). Les deux intérêts principaux de cette surchauffe sont 1) le maintien des capteurs à la température d'étalonnage, ce qui permet de ne pas s'appuyer sur le mécanisme de compensation en température du capteur en cas de variation de température, et 2) la limitation des risques de condensation du solvant hors de l'étuve. Pour réduire ce risque dans les divers tubes sortant de l'étuve, nous les avons

également surchauffés à l'aide de cartouches chauffantes au niveau de la paroi de l'étuve : cela concerne les tubes vers les capteurs de pression différentielle et vers la vanne V5 utile au lavage-séchage de la cellule de mesure. Des cartouches chauffantes réglées à chaque essai sont également présentes dans la bride supérieure de la cellule de mesure et sur celle de la cellule de référence, pour éviter un point froid et le risque de condensation locale. Nous avons par ailleurs placé un support sous la cellule de mesure, afin de limiter les vibrations des moteurs d'agitation transmises à la zone d'interface qui pourraient affecter sa stabilité et la détermination géométrique de son aire.

Les dimensions des cellules mentionnées dans les paragraphes ci-dessus sont récapitulées dans le tableau 2.1.

TABLEAU 2.1 – Dimensions importantes de l'équipement

Cellule	Grandeur	
Mesure	Diamètre intérieur de la cellule D_{Cell}	60,0 ± 0,1 mm
Mesure	Diamètre de l'agitateur D_{Ag}	40,0 ± 0,1 mm
Mesure	Diamètre de l'anneau de stabilisation de l'interface	40,0 ± 0,1 mm
Mesure	Diamètre de l'élément central de la zone d'interface	10,0 ± 0,1 mm
Mesure	Aire interfaciale A	11,78 ± 0,07 cm^2
Mesure	Volume de la cellule V_{Cell}	293,1 ± 0,2 mL
Référence	Volume de la cellule $V_{\mathrm{Réf}}$	188,5 ± 0,1 mL
Réserve	Volume de la cellule $V_{\mathrm{Rés}}$	194,8 ± 0,1 mL
CVV	Diamètre intérieur d	55,02 ± 0,01 mm

A retenir

Adaptation de l'instrumentation d'une cellule agitée d'étude cinétique :

- Cellule de mesure : contacteur gaz-liquide de type cellule de Lewis
- Cellule de référence contenant la solution étudiée à la température de l'essai
- Capteur de pression différentielle étalonné à ±0,3 mbar mesurant directement la pression partielle du gaz absorbé

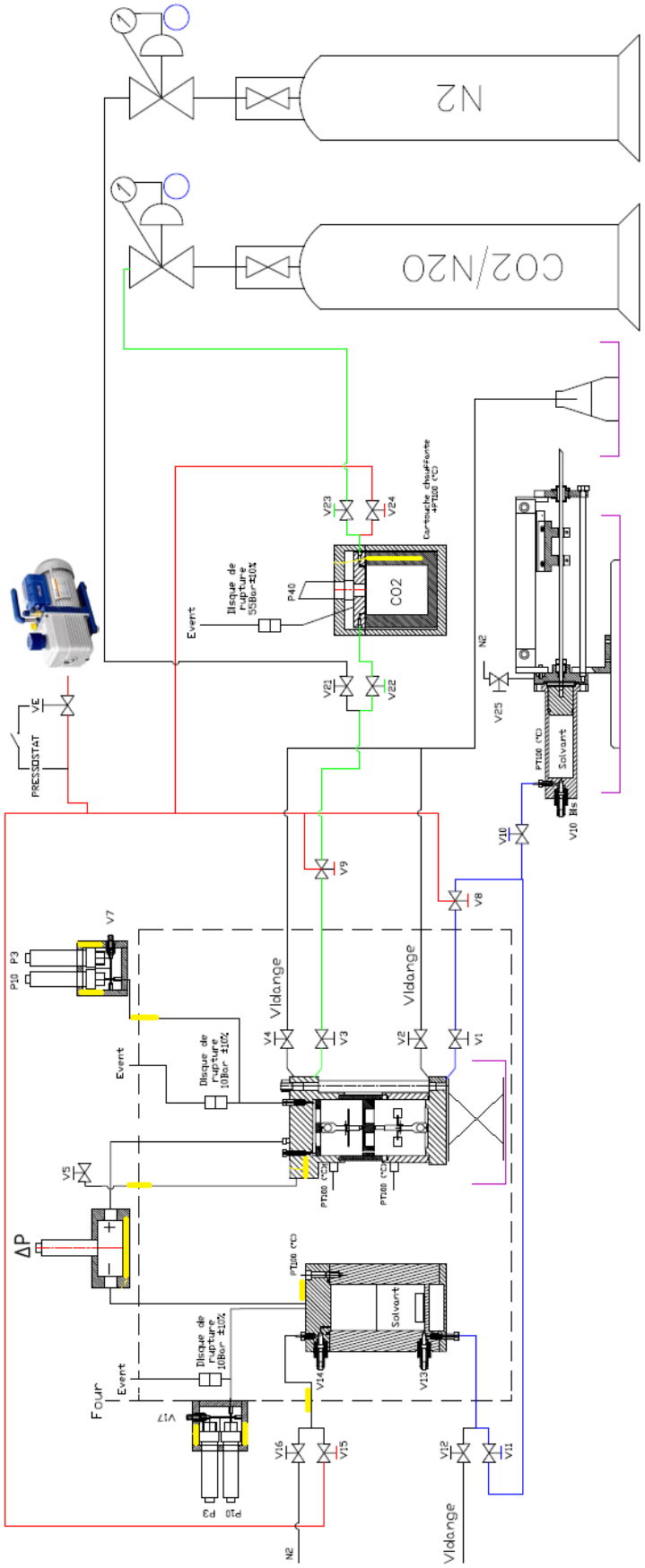


Fig. 2.5 – Schéma de principe de la cellule de Lewis (en jaune : cartouches chauffantes régulées en température, en rouge : circuit de vide, en bleu : circuit de chargement de liquide, en vert : circuit de chargement de gaz)

2.2 Méthodes

2.2.1 Produits chimiques

Les caractéristiques des produits utilisés sont récapitulées dans le tableau 2.2. Aucun traitement de purification des amines n'a été réalisé, tous les produits ont été utilisés tels quels.

TABLEAU 2.2 – Origine et pureté des produits chimiques utilisés

Produit	CAS	Fournisseur	Pureté	Technique (fournisseur)
Eau	7732-18-5	-	$\sigma < 0{,}056$ μS/cm	-
MDEA	105-59-9	Sigma-Aldrich	≥ 99 mol%	CPG
PZ	110-85-0	Sigma-Aldrich	99 mol%	CPG
N_2O	10024-97-2	Air Liquide	$\geq 99{,}998$ vol%	CPG
CO_2	124-38-9	Messer	$\geq 99{,}998$ vol%	CPG

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse, σ : conductivité
Appareil de purification de l'eau : Millipore Direct Q5 (osmose inverse, résine échangeuse d'ion, UV, membrane)

2.2.2 Préparation d'un essai et chargement de liquide

Protocole

La préparation d'un essai est décrite ci-dessous, et schématiquement à l'annexe B.2 :

1. Pressurisation des cellules à l'azote et vidange par les canaux V2 et V13-V12.
2. Pour chaque cellule, deux nettoyages à l'eau suivis d'un nettoyage à l'éthanol.
3. Séchage par balayage d'azote à 70°C.
4. Mise au vide des deux cellules et des circuits de chargement de liquide ($\rightarrow$ V10bis) et de gaz ($\rightarrow$ V22).
5. Mise en température de l'étuve. Cartouches chauffantes des brides supérieures régulées 1°C au-dessus de la température de l'étuve.
6. Pressurisation de la cellule à volume variable et introduction de la solution jusqu'aux vannes d'entrée des deux cellules (V1 et V13). Enregistrement de la position du piston et de la température de la cellule.
7. Chargement de la cellule de mesure jusqu'à la zone d'interface. Enregistrement de la position du piston et de la température de la cellule. Démarrage de l'agitation dans la cellule de mesure, en phase liquide, et en phase gazeuse le cas échéant.
8. Chargement du volume de solution visé dans la cellule de référence, tel que le volume de solution chargé rapporté au volume de chaque cellule soit équivalent (égal à 0,55). Enregistrement de la position du piston et de la température de la cellule.
9. Dégazage préalable des deux cellules pour limiter le plus possible la présence d'air.
10. Arrêt du tirage au vide du raccord V22-V3 et ouverture de la vanne V22. Lancement de l'acquisition à la fréquence maximale d'acquisition, soit toutes les 1-2 s, et attente de l'équilibre de température et de pression dans chaque cellule chargée. Critères : capteurs de pression absolue, ≤ 1 mbar de variation sur 10 min, capteur de pression différentielle, $\leq 0{,}2$ mbar de variation sur 10 min.

Calcul de l'incertitude liée au chargement de liquide

L'incertitude exprime les doutes sur une quantité **mesurée** donnée ; elle est quantifiée par un intervalle à l'intérieur duquel la valeur vraie a une forte probabilité de résider. Cet intervalle issu d'un exercice statistique est calculé selon les recommandations du NIST (Taylor et al. (1994)). Pour une quantité y mesurée, on exprime un intervalle d'incertitude qui combine les sources d'incertitude perçues comme non négligeable (à l'appréciation de l'expérimentateur).

$$u_{\mathrm{C}}(y) = \sqrt{\sum_i u_i(y)^2} \tag{2.1}$$

Dans l'équation 2.1, $u_{\mathrm{C}}(y)$ est l'incertitude combinée standard, qui additionne les différentes sources d'incertitude $u_i(y)$ discutées ci-dessous.

L'incertitude des grandeurs mesurées telles que les masses, températures et pressions est la somme d'une incertitude u_{A} de type A, liée à la dispersion des mesures réalisées, et une incertitude u_{B} de type B, donnée par les constructeurs ou par le résultat d'un étalonnage.

Les n_m mesures de la grandeur étudiée ont une dispersion qu'on interprète comme suivant une loi normale, de variance $\sigma(y)^2$. L'incertitude de répétabilité $u_{\mathrm{rép}}$ est $u_{\mathrm{rép}} = \sigma(y)/\sqrt{n_m}$.

Dans cette étude, l'erreur d'étalonnage u_B est déterminée de manière conservative comme le résidu maximal obtenu avec la fonction d'étalonnage (voir annexe B.1). On suppose que cette incertitude suit une distribution uniforme de variance ${u_B}^2/3$. On pose $u_{\mathrm{étal}} = u_B/\sqrt{3}$. Les sondes de température sont étalonnées à $u_B(T) = 0{,}03$ K, les capteurs de pression absolue sont étalonnés entre 0 et 5 bar à $u_B(p) = 0{,}3$ mbar et le capteur de pression différentielle sur toute son étendue de mesure à $u_B(\Delta p) = 0{,}3$ mbar. Le comparateur de masses CC3000 utilisé pour peser les constituants des mélanges est précis à $u_B(m) = 0{,}01$ g. Une autre source d'erreur des masses concerne la pureté des produits chimiques utilisés. La part d'impureté dans l'eau osmosée utilisée est négligée, mais pas celle des amines. Les fabricants précisent une pureté molaire de $p \geq 99$ mol%. Nous transformons cette valeur en incertitude de type B supplémentaire par la formule 2.2.

$$u_{B,\mathrm{pureté}} = \frac{1-p}{\sqrt{3}} \tag{2.2}$$

L'équation 2.3 donne l'expression de l'incertitude associée à la mesure de la variable **mesurée** y (pression, température ou masse).

$$u_{\mathrm{C}}(y) = \left(\overbrace{\frac{\sigma(y)^2}{n_m}}^{\text{type A}} + \overbrace{\frac{u_B(y)^2}{3}}^{\text{type B}} \right)^{1/2} \tag{2.3}$$

Pour les variables **calculées**, on procède par propagation d'erreur (équation 2.4).

$$u_{\mathrm{C}}(y(x_1,..,x_n)) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \times u_{\mathrm{C}}(x_i) \right)^2} \tag{2.4}$$

Où les $(x_1,..,x_n)$ sont les variables indépendantes entrant dans le calcul de y.

Le volume de liquide chargé dans une cellule au cours d'un essai (V_{CVV}, en m^3) est calculé à partir de la lecture du déplacement du piston (d_p, en m) avant (I) et après (F) chargement. La précision de la réglette, dont le déplacement est lu sur un moniteur de résolution 0,1 μm, est estimée à $u_{\mathrm{B}}(d_p) = 9.10^{-2}$ mm.

$$l = d_p^{\mathrm{I}} - d_p^{\mathrm{F}} \quad \text{et} \quad u_{\mathrm{C}}(l) = u_{\mathrm{C}}(d_p)\sqrt{2} \tag{2.5}$$

$$V_{\mathrm{CVV}} = \pi l \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad \text{et} \quad \left(\frac{u_{\mathrm{C}}(V_{\mathrm{CVV}})}{V_{\mathrm{CVV}}}\right)^2 = \left(\frac{u_{\mathrm{C}}(l)}{l}\right)^2 + 4\left(\frac{u_{\mathrm{C}}(d)}{d}\right)^2 \tag{2.6}$$

Où d est le diamètre du piston de la cellule à volume variable (m).

On mesure la température dans la cellule au cours du chargement et on connaît par ailleurs la composition de la solution (en fraction massique, ω_{MDEA} et ω_{PZ} et en fraction molaire, x_{MDEA} et x_{PZ}) ainsi que l'incertitude associée ($u_{\mathrm{C}}(\omega_{\mathrm{MDEA}})$, $u_{\mathrm{C}}(\omega_{\mathrm{PZ}})$, $u_{\mathrm{C}}(x_{\mathrm{MDEA}})$ et $u_{\mathrm{C}}(x_{\mathrm{PZ}})$). On dispose d'une corrélation de masse volumique de la solution pour calculer ρ_{CVV}, en kg/m^3. La masse de solution introduite dans la cellule m_{CVV} (en kg) s'écrit alors selon l'équation 2.7. Les corrélations utilisées pour représenter la masse volumique de l'eau et des solutions aqueuses de MDEA sont présentées dans l'annexe B.4. Comme nous le verrons dans le chapitre 3, la corrélation de Frailie (2014) est la plus adaptée pour représenter la masse volumique des solutions aqueuses de PZ. Sur l'ensemble des données de la littérature, les corrélations de masse volumique des solutions aqueuses d'amine ont une précision relative inférieure ou égale à $\pm 1\%$.

$$m_{\mathrm{CVV}} = \rho_{\mathrm{CVV}} V_{\mathrm{CVV}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{u_{\mathrm{C}}(m_{\mathrm{CVV}})}{m_{\mathrm{CVV}}}\right)^2 = \left(\frac{u_{\mathrm{C}}(\rho_{\mathrm{CVV}})}{\rho_{\mathrm{CVV}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\mathrm{C}}(V_{\mathrm{CVV}})}{V_{\mathrm{CVV}}}\right)^2 \tag{2.7}$$

La « quantité d'alcalinité » chargée dans la cellule de mesure s'écrit selon l'équation 2.8.

$$n_{\mathrm{alk}} = n_{\mathrm{MDEA}} + 2n_{\mathrm{PZ}} = (x_{\mathrm{MDEA}} + 2x_{\mathrm{PZ}})\frac{m_{\mathrm{CVV}}}{M} = (x_{\mathrm{MDEA}} + 2x_{\mathrm{PZ}})\frac{\rho_{\mathrm{CVV}} V_{\mathrm{CVV}}}{M} \tag{2.8}$$

Où M est la masse molaire de la solution (kg/mol), qui est la somme des masses molaires d'amines et d'eau pondérées par leur fraction molaire (équation 2.9).

$$\begin{aligned} M &= (1 - x_{\mathrm{MDEA}} - x_{\mathrm{PZ}})M_{\mathrm{H_2O}} + x_{\mathrm{MDEA}} M_{\mathrm{MDEA}} + x_{\mathrm{PZ}} M_{\mathrm{PZ}} \\ u_{\mathrm{C}}(M) &= \left((M_{\mathrm{MDEA}} - M_{\mathrm{H_2O}})^2 u_{\mathrm{C}}(x_{\mathrm{MDEA}})^2 + (M_{\mathrm{PZ}} - M_{\mathrm{H_2O}})^2 u_{\mathrm{C}}(x_{\mathrm{PZ}})^2\right)^{1/2} \end{aligned} \tag{2.9}$$

Pour calculer le volume de gaz dans la cellule à la température de l'essai (V_{G}, en m^3), on mesure la pression de saturation au-dessus de la solution et la température en phase gazeuse toutes les 1 à 2 s pendant au moins 60 s. On calcule la masse volumique de la solution à la température de l'essai, ρ_{L}. En toute rigueur, le volume V_{G} laissé libre au gaz est augmenté du volume de solution évaporée, assimilée à de l'eau pure (équation 2.10). Finalement, cette correction n'a pas un grand impact sur les valeurs de volumes de gaz et de liquide dans la cellule de mesure, et il serait légitime de ne pas la prendre en compte.

$$V_{\mathrm{G}} = \frac{V_{\mathrm{Cell}} - \dfrac{\rho_{\mathrm{CVV}}}{\rho_{\mathrm{L}}} V_{\mathrm{CVV}}}{1 - \dfrac{M_{\mathrm{H_2O}} p_{\mathrm{sat}}}{\rho_{\mathrm{L}} R T_{\mathrm{G}}}} \tag{2.10}$$

L'incertitude associée au volume de gaz dans la cellule de mesure est également calculée par propagation d'erreur (équation 2.11).

$$\left(\frac{u_{\mathrm{C}}(V_{\mathrm{G}})}{V_{\mathrm{G}}}\right)^2$$
$$= \left(V_{\mathrm{Cell}} - \frac{\rho_{\mathrm{CVV}}}{\rho_{\mathrm{L}}}V_{\mathrm{CVV}}\right)^{-2} \times \left(u_{\mathrm{C}}(V_{\mathrm{Cell}})^2 + \left(\frac{\rho_{\mathrm{CVV}}}{\rho_L}u_{\mathrm{C}}(V_{\mathrm{CVV}})\right)^2 + \left(\frac{V_{\mathrm{CVV}}}{\rho_L}u_{\mathrm{C}}(\rho_{\mathrm{CVV}})\right)^2\right)$$
$$+ \left(\left(V_{\mathrm{Cell}} - \frac{\rho_{\mathrm{CVV}}}{\rho_{\mathrm{L}}}V_{\mathrm{CVV}}\right)^{-1}\frac{\rho_{\mathrm{CVV}}V_{\mathrm{CVV}}}{(\rho_{\mathrm{L}})^2} - \left(1 - \frac{M_{\mathrm{H_2O}}p_{\mathrm{sat}}}{\rho_{\mathrm{L}}RT_{\mathrm{G}}}\right)^{-1}\frac{M_{\mathrm{H_2O}}p_{\mathrm{sat}}}{(\rho_{\mathrm{L}})^2RT_{\mathrm{G}}}\right)^2 \times u_{\mathrm{C}}(\rho_{\mathrm{L}})^2$$
$$+ \left(1 - \frac{M_{\mathrm{H_2O}}p_{\mathrm{sat}}}{\rho_{\mathrm{L}}RT_{\mathrm{G}}}\right)^{-2} \times \left(\left(\frac{M_{\mathrm{H_2O}}}{\rho_{\mathrm{L}}RT_{\mathrm{G}}}u_{\mathrm{C}}(p_{\mathrm{sat}})\right)^2 + \left(\frac{M_{\mathrm{H_2O}}p_{\mathrm{sat}}}{\rho_{\mathrm{L}}R(T_{\mathrm{G}})^2}u_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{G}})\right)^2\right) \quad (2.11)$$

Le volume de liquide (V_{L}, en m^3) est ensuite calculé par différence entre le volume total de la cellule de mesure et le volume de gaz (équation 2.12).

$$V_{\mathrm{L}} = V_{\mathrm{Cell}} - V_{\mathrm{G}} \quad \text{et} \quad u_{\mathrm{C}}(V_{\mathrm{L}}) = \sqrt{u_{\mathrm{C}}(V_{\mathrm{Cell}})^2 + u_{\mathrm{C}}(V_{\mathrm{G}})^2} \quad (2.12)$$

2.2.3 Chargement de gaz

Protocole

Le protocole de chargement de gaz dans la cellule de mesure est différent selon la nature de l'essai réalisé. Il est spécifié dans le tableau 2.3.

TABLEAU 2.3 – Protocole de chargement de gaz dans la cellule de mesure

Essai	Gaz	Pression maximale cible (bar)
Caractérisation hydrodynamique liquide	N_2O	2,5
Absorption dans une solution aqueuse de MDEA	CO_2	2,0
Absorption dans une solution aqueuse de PZ/de MDEA-PZ	CO_2	0,2

Au cours des essais d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de PZ et de MDEA-PZ, nous procédons à plusieurs chargements successifs de CO_2 et nous utilisons le capteur de pression différentielle.

La pression de vapeur saturante du solvant est supposée constante avant et après injection de N_2O ou de CO_2. Dans la mesure où nos essais ont été effectué à basse pression, la validité de la loi de Dalton n'est pas remise en question.

Calcul de l'incertitude liée au chargement de gaz

Le calcul de la quantité de gaz chargée lors d'un essai s'appuie sur la connaissance du volume de la réserve de gaz, étalonné à $(194{,}8 \pm 0{,}1).10^{-6}$ m^3. Ce volume prend en compte le volume du tube capillaire reliant la réserve de gaz à la cellule de mesure.

La réserve de gaz contient du N_2O pur ou du CO_2 pur. La connaissance des conditions de pression et de température avant et après chargement nous permet de calculer la masse volumique du gaz dans la réserve avec le logiciel Refprop (version 10.0, Lemmon et al. (2007)) et les équations d'état de Lemmon & Span (2006) pour le N_2O et de Span & Wagner (1996) pour le CO_2. Par différence entre la quantité initiale (I) et finale (F) dans la réserve, on calcule la quantité chargée dans la cellule de mesure (équation 2.13). On enregistre les conditions initiales dans la réserve toutes les 1 à 2 s pendant au moins 60 s. La fréquence d'acquisition utilisée est la fréquence maximale atteignable entre la centrale d'acquisition et l'ordinateur.

$$n_{\mathrm{R}} = \frac{V_{\mathrm{R}}}{M_{\mathrm{G}}}\left(\rho_{\mathrm{R}}^{\mathrm{I}} - \rho_{\mathrm{R}}^{\mathrm{F}}\right) \quad \text{et} \quad \left(\frac{u_{\mathrm{C}}(n_{\mathrm{R}})}{n_{\mathrm{R}}}\right)^2 = \left(\frac{u_{\mathrm{C}}(V_{\mathrm{R}})}{V_{\mathrm{R}}}\right)^2 + \frac{u_{\mathrm{C}}(\rho_{\mathrm{R}}^{\mathrm{I}})^2 + u_{\mathrm{C}}(\rho_{\mathrm{R}}^{\mathrm{F}})^2}{(\rho_{\mathrm{R}}^{\mathrm{I}} - \rho_{\mathrm{R}}^{\mathrm{F}})^2} \tag{2.13}$$

Où $M_{\mathrm{G}} = 44.10^{-3}$ kg/mol est la masse molaire du gaz utilisé. L'incertitude sur la masse volumique est la somme de l'incertitude associée à l'équation d'état de chaque espèce ($\frac{u_{\mathrm{B}}(\rho)}{\rho} = 0{,}1\%$ pour le N_2O et 0,05% pour le CO_2) et de la propagation d'erreur sur les mesures de pression et température (équation 2.14).

$$u_{\mathrm{C}}(\rho_{\mathrm{R}}) = \left(u_{\mathrm{B}}(\rho)^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} u_{\mathrm{C}}(p)\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} u_{\mathrm{C}}(T)\right)^2\right)^{1/2} \tag{2.14}$$

L'influence du chargement de gaz sur les volumes de gaz et de liquide dans la cellule de mesure est prise en compte par le biais de la variation de température qu'elle entraîne, dans les intervalles de temps analysés.

Pour les essais d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ où on effectue de nombreux chargements successifs, on calcule le taux de charge en CO_2 (α, en mol/mol alk) selon l'équation 2.15.

$$\begin{gathered} \alpha = \frac{n_{\mathrm{CO_2}}}{n_{\mathrm{alk}}} = \frac{n_{\mathrm{CO_2}}}{x_{\mathrm{MDEA}} + 2x_{\mathrm{PZ}}} \times \frac{M}{\rho_{\mathrm{CVV}} V_{\mathrm{CVV}}} \quad \text{et} \\ \left(\frac{u_{\mathrm{C}}(\alpha)}{\alpha}\right)^2 = \left(\frac{u_{\mathrm{C}}(n_{\mathrm{CO_2}})}{n_{\mathrm{CO_2}}}\right)^2 + \frac{u_{\mathrm{C}}(x_{\mathrm{MDEA}})^2 + 4u_{\mathrm{C}}(x_{\mathrm{PZ}})^2}{(x_{\mathrm{MDEA}} + 2x_{\mathrm{PZ}})^2} + \left(\frac{u_{\mathrm{C}}(M)}{M}\right)^2 \end{gathered} \tag{2.15}$$

Essais d'absorption physique de N_2O : calcul du k_{L}

Pour interpréter les données des essais d'absorption physique, on a tout d'abord besoin de calculer les propriétés thermo-physiques du système (sur la base des corrélations présentées en annexe B.4) :

- la masse volumique ρ_{L} (kg/m^3) et la viscosité dynamique μ_{L} (Pa.s) du solvant (donc sa viscosité cinématique $\nu_{\mathrm{L}} = \mu_{\mathrm{L}}/\rho_{\mathrm{L}}$),
- la constante de Henry apparente du N_2O dans le solvant $H_{\mathrm{N_2O}}$ (Pa.m^3/mol),
- le coefficient de diffusion du N_2O dans le solvant $D_{\mathrm{N_2O,L}}$ (m^2/s).

Ces propriétés sont calculées en fonction de la température moyenne dans la phase liquide de la cellule de mesure durant chaque essai.

Nous mesurons à chaque essai la variation de la pression totale dans la cellule de mesure. La pression de N_2O dans la cellule est calculée par différence avec la pression de vapeur saturante mesurée avant le chargement de gaz. En effet, nous travaillons ici en dehors de l'étendue de mesure du capteur de pression différentielle. A partir de la chute de pression de N_2O, nous procédons à un bilan de matière entre N_2O en phase gazeuse et déjà absorbé en phase liquide.

$$n_{\mathrm{N_2O,tot}} = n_{\mathrm{N_2O,L}} + n_{\mathrm{N_2O,G}} \tag{2.16}$$

Ensuite, on reprend l'expression du flux d'absorption physique, et on obtient l'équation 2.17 avec l'équation des gaz parfaits et en négligeant la résistance de transfert en phase gazeuse. Vu la gamme de pressions de N_2O et la pression de saturation de la solution, on peut considérer la phase gazeuse comme du N_2O pur. Comme exposé par la suite, la plupart des essais d'absorption physique de N_2O ont été réalisés sans agitation en phase gazeuse. Les mesures du coefficient de transfert en phase liquide avec

agitation de la phase gazeuse ne divergent pas significativement des mesures sans agitation de la phase gazeuse (augmentation du k_L entre 0 et 12%, en moyenne +6%, alors que l'incertitude sur les valeurs de k_L varie entre 4 et 10%, en moyenne 7% de la valeur calculée). Ces résultats nous confortent dans la non-prise en compte de la résistance en phase gazeuse.

$$\begin{aligned} j_{N_2O} &= -\frac{V_G}{RT_G A}\frac{dp_{N_2O}}{dt} = -\frac{1}{A}\frac{dn_{N_2O,G}}{dt} \\ &= k_L\left(c_{N_2O,0} - c_{N_2O,m}\right) = k_L\left(\frac{n_{N_2O,G}RT_G}{V_G H_{N_2O}} - \frac{n_{N_2O,tot} - n_{N_2O,G}}{V_L}\right) \end{aligned} \tag{2.17}$$

Où T_G est la température de la phase gazeuse dans la cellule de mesure (K), V_G est le volume de gaz dans la cellule de mesure (m^3), H_{N_2O} est la constante de Henry du N_2O en solution ($Pa.m^3/mol$).

La concentration de N_2O à l'interface est directement reliée à la pression partielle de N_2O, puisqu'on néglige la résistance au transfert en phase gazeuse : $c_{N_2O,0} = \frac{p_{N_2O}}{H_{N_2O}}$.

On obtient alors une équation différentielle à coefficients constants du premier ordre en $n_{N_2O,G}$:

$$\frac{dn_{N_2O,G}}{dt} + \overbrace{k_L A\left(\frac{RT_G}{V_G H_{N_2O}} + \frac{1}{V_L}\right)}^{-\beta} n_{N_2O,G} = \overbrace{k_L A\frac{n_{N_2O,tot}}{V_L}}^{\alpha} \tag{2.18}$$

Une solution particulière de cette équation est $f_0(t) = -\frac{\alpha}{\beta}$ et la solution générale est de la forme $f_1(t) = Ce^{\beta t}$, où C est une constante.

La condition initiale que nous utilisons est la quantité totale de N_2O chargée $n_{N_2O,tot}$. On obtient alors $C = n_{N_2O,tot} + \frac{\alpha}{\beta}$, et :

$$n_{N_2O,G}(t) = -\frac{\alpha}{\beta} + \left(n_{N_2O,tot} + \frac{\alpha}{\beta}\right)e^{\beta t} \tag{2.19}$$

On linéarise l'expression, et avec $\frac{\alpha}{\beta} = -n_{N_2O,tot}\left(1 + \frac{V_L}{V_G}\frac{RT_G}{H_{N_2O}}\right)^{-1} = -n_{N_2O,G,éq}$, la quantité de N_2O en phase gazeuse à l'équilibre dictée par la solubilité de N_2O dans la solution, on obtient l'équation 2.20.

$$\ln\left(n_{N_2O,G}(t) - n_{N_2O,tot}\left(1 + \frac{V_L}{V_G}\frac{RT_G}{H_{N_2O}}\right)^{-1}\right) = \ln\left(n_{N_2O,G}(t) - n_{N_2O,G,éq}\right) = \alpha' + \beta t \tag{2.20}$$

La détermination de β, et donc du k_L, se réduit alors à une régression linéaire. L'incertitude du terme $\ln\left(n_{N_2O,G}(t) - n_{N_2O,G,éq}\right)$ augmente lorsqu'on s'approche de l'équilibre (équation 2.21).

$$u\left(\ln(n_{N_2O,G}(t) - n_{N_2O,G,éq})\right) = \frac{u_C(n_{N_2O,G}(t))^2 + u_C(n_{N_2O,G,éq})^2}{(n_{N_2O,G}(t) - n_{N_2O,G,éq})^2} \tag{2.21}$$

On prend en compte cette variation en pondérant la régression linéaire par

$$\frac{1}{u\left(\ln(n_{N_2O,G}(t) - n_{N_2O,G,éq})\right)^2}$$

L'incertitude associée à $n_{N_2O,G,éq}$ est calculée selon l'équation 2.22.

$$\left(\frac{u_C(n_{N_2O,G,éq})}{n_{N_2O,G,éq}}\right)^2 = \left(\frac{u_C(n_{N_2O,tot})}{n_{N_2O,tot}}\right)^2 + R^2\left(1+\frac{V_L}{V_G}\frac{RT_G}{H_{N_2O}}\right)^{-2} \times \left(\left(\frac{T_G}{V_G H_{N_2O}}u_C(V_L)\right)^2 + \left(\frac{V_L}{V_G H_{N_2O}}u_C(T_G)\right)^2 + \left(\frac{V_L T_G}{(V_G)^2 H_{N_2O}}u_C(V_G)\right)^2 + \left(\frac{V_L T_G}{V_G (H_{N_2O})^2}u_C(H_{N_2O})\right)^2\right) \quad (2.22)$$

Finalement, on calcule la matrice de variance-covariance v des paramètres et l'écart-type de la régression linéaire. L'incertitude liée à la pente β est obtenue par l'équation 2.23 et le coefficient de transfert en phase liquide k_L (en m/s) dans l'équation 2.24.

$$u_C(\beta) = \sqrt{\frac{v_{\beta,\beta}}{\sigma^2}} \quad (2.23)$$

$$k_L = -\frac{\beta}{A}\left(\frac{RT_G}{V_G H_{N_2O}} + \frac{1}{V_L}\right)^{-1} \quad \text{et}$$

$$\left(\frac{u_C(k_L)}{k_L}\right)^2 = \left(\frac{u_C(\beta)}{\beta}\right)^2 + \left(\frac{u_C(A)}{A}\right)^2 + \left(\frac{RT_G}{V_G H_{N_2O}} + \frac{1}{V_L}\right)^{-2} \times \left(\left(\frac{R}{V_G H_{N_2O}}u_C(T_G)\right)^2 + \left(\frac{RT_G}{(V_G)^2 H_{N_2O}}u_C(V_G)\right)^2 + \left(\frac{RT_G}{V_G (H_{N_2O})^2}u_C(H_{N_2O})\right)^2 + \left(\frac{u_C(V_L)}{V_L}\right)^2\right) \quad (2.24)$$

L'analyse dimensionnelle nous conduit à rechercher une corrélation de transfert entre les critères adimensionnels Re (nombre de Reynolds, équation 2.25), Sc (nombre de Schmidt, équation 2.26) et Sh (nombre de Sherwood, équation 2.27).

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho_L N_L D^2_{\text{agitateur}}}{60 \times \mu_L} = \frac{\tau_{(\text{conductivité de quantité de mouvement})}}{\tau_{(\text{convection})}} \quad \text{et}$$
$$\left(\frac{u_C(\mathrm{Re})}{\mathrm{Re}}\right)^2 = \left(\frac{u_C(\rho_L)}{\rho_L}\right)^2 + \left(\frac{u_C(N_L)}{N_L}\right)^2 + 4\left(\frac{u_C(D_{\text{agitateur}})}{D_{\text{agitateur}}}\right)^2 + \left(\frac{u_C(\mu_L)}{\mu_L}\right)^2 \quad (2.25)$$

$$\mathrm{Sc} = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{N_2O,L}} = \frac{\tau_{(\text{conductivité moléculaire})}}{\tau_{(\text{conductivité de quantité de mouvement})}} \quad \text{et}$$
$$\left(\frac{u_C(\mathrm{Sc})}{\mathrm{Sc}}\right)^2 = \left(\frac{u_C(\mu_L)}{\mu_L}\right)^2 + \left(\frac{u_C(\rho_L)}{\rho_L}\right)^2 + \left(\frac{u_C(D_{N_2O,L})}{D_{N_2O,L}}\right)^2 \quad (2.26)$$

$$\mathrm{Sh} = \frac{k_L D_{\text{Cell}}}{D_{N_2O,L}} = \frac{\tau_{(\text{transport par diffusion moléculaire})}}{\tau_{(\text{transport par convection})}} \quad \text{et}$$
$$\left(\frac{u_C(\mathrm{Sh})}{\mathrm{Sh}}\right)^2 = \left(\frac{u_C(k_L)}{k_L}\right)^2 + \left(\frac{u_C(D_{\text{Cell}})}{D_{\text{Cell}}}\right)^2 + \left(\frac{u_C(D_{N_2O,L})}{D_{N_2O,L}}\right)^2 \quad (2.27)$$

Où $D_{\text{agitateur}} = (4{,}00 \pm 0{,}01).10^{-2}$ m est le diamètre de l'agitateur en phase liquide et $D_{\text{Cell}} = (6{,}00 \pm 0{,}01).10^{-2}$ m est le diamètre intérieur de la cellule de mesure. On estime à ± 2 tour/min l'incertitude liée à la mesure de la vitesse d'agitation, en se basant sur des mesures au tachymètre. Par ailleurs, τ signifie ici « temps caractéristique ».

Essais d'absorption chimique de CO_2 en cinétique initiale : calcul du flux d'absorption de CO_2

Le bilan en CO_2 dans la phase gazeuse, toujours avec une hypothèse de gaz idéal, s'écrit selon l'équation 2.28, pour l'absorption chimique de CO_2 en cinétique initiale, c'est-à-dire dans une solution initialement non chargée en CO_2.

Comme pour les essais d'absorption physique de N_2O, on néglige la résistance au transfert en phase gazeuse. Cette hypothèse est moins pertinente ici, en particulier avec les solutions aqueuses de PZ et de MDEA-PZ. En effet, en raison de la forte réactivité de la PZ, la pression partielle initiale de CO_2 est volontairement faible, et jamais très grande devant la pression de vapeur saturante du solvant. Dans cette étude, l'effet que peut avoir la dilution du CO_2 dans la phase gazeuse est malgré tout négligé.

Toutes les études cinétiques de la littérature en cellule de Lewis négligent l'existence d'une résistance de transfert en phase gazeuse. Cependant, sans nous lancer dans une caractérisation hydrodynamique en phase gazeuse, nous nous sommes posé la question de cette résistance de transfert dans les essais de validation de l'équipement (au paragraphe 2.4).

$$\begin{aligned} j_{CO_2} &= -\frac{V_G}{RT_G A}\frac{dp_{CO_2}}{dt} \\ &= k_L E c_{CO_2,0} = k_L \frac{E}{H_{CO_2}} p_{CO_2} \end{aligned} \tag{2.28}$$

Où $c_{CO_2,0}$ est la concentration de CO_2 libre à l'interface (mol/m^3), estimée via la loi de Henry apparente, H_{CO_2} est la constante de Henry apparente du CO_2 en solution (Pa.m^3/mol). E est le flux d'absorption normé par $k_L c_{CO_2,0}$, appelé facteur d'accélération.

Comme dans le traitement d'un essai d'absorption physique, on obtient une équation différentielle à coefficients constants du 1^e ordre (équations 2.29 et 2.30).

$$\frac{dp_{CO_2}}{dt} + \overbrace{\frac{k_L E}{H_{CO_2}}\frac{RT_G A}{V_G}}^{-\beta} p_{CO_2} = 0 \tag{2.29}$$

$$\ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO_2,max}}\right) = \beta t \tag{2.30}$$

Où $p_{CO_2,max}$ est la pression partielle de CO_2 maximale suite à un chargement (Pa). L'incertitude de la pente β de la régression linéaire est calculée par analyse de variance-covariance. On calcule ensuite le flux d'absorption de CO_2 selon l'équation 2.31.

$$\begin{aligned} j_{CO_2} &= \frac{k_L E}{H_{CO_2}} p_{CO_2} = -\frac{\beta V_G}{RT_G A} p_{CO_2} \quad \text{et} \\ \left(\frac{u_C(j_{CO_2})}{j_{CO_2}}\right)^2 &= \left(\frac{u_C(\beta)}{\beta}\right)^2 + \left(\frac{u_C(A)}{A}\right)^2 + \left(\frac{u_C(V_G)}{V_G}\right)^2 + \left(\frac{u_C(T_G)}{T_G}\right)^2 + \left(\frac{u_C(p_{CO_2})}{p_{CO_2}}\right)^2 \end{aligned} \tag{2.31}$$

A retenir

Interprétation des données d'un essai d'absorption : régression linéaire

Hypothèse importante : résistance au transfert en phase gazeuse négligée

— Essai d'absorption physique de N_2O :

$$\ln\left(n_{N_2O,G}(t) - n_{N_2O,G,éq}\right) = \alpha' + \beta t, \text{ et } k_L = -\frac{\beta}{A}\left(\frac{RT_G}{V_G H_{N_2O}} + \frac{1}{V_L}\right)^{-1}$$

— Essai d'absorption chimique de CO_2 en cinétique initiale :

$$\ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO_2,max}}\right) = \beta t, \text{ et } j_{CO_2} = -\frac{\beta V_G}{RT_G A} p_{CO_2}$$

2.3 Caractérisation de l'hydrodynamique en phase liquide

La caractérisation de l'hydrodynamique du contacteur est un pré-requis pour l'étude cinétique de l'absorption gaz-liquide avec réactions chimiques. En plus de mesures du coefficient de transfert de matière en phase liquide dans la cellule de mesure, nous avons contrôlé visuellement la stabilité de l'interface en fonction de la viscosité du solvant et de la vitesse d'agitation, et vérifié qualitativement la qualité du mélange en phase liquide par l'injection d'une goutte de colorant dans la cellule contenant un solvant de viscosité 3,5 mPa.s à température ambiante. Cet essai nous a permis de constater que le temps caractéristique de mélange en phase liquide est au maximum de l'ordre de la seconde (voir l'annexe B.3 pour plus de précisions).

Des essais d'absorption physique de N_2O dans l'eau et dans des mélanges eau-MDEA avec ω_{MDEA} = 0,30 et 0,50 ont été réalisés entre 25 et 61°C. Les propriétés des solutions sont données dans le tableau 2.4. La masse volumique et la viscosité dynamique des solutions, ainsi que la constante de Henry apparente du N_2O sont représentées par les corrélations en annexe B.4. Les diffusivités du N_2O et de la MDEA en solution sont estimées par l'approche de Stokes-Einstein modifiée présentée dans Versteeg & Van Swaaij (1988) (voir annexe B.4 et chapitre 3). Les solutions aqueuses de MDEA-PZ n'ont pas été sélectionnées pour mesurer le coefficient de transfert de matière en phase liquide de la cellule de mesure, car les propriétés du N_2O dans le mélange d'amines sont beaucoup moins disponibles que dans l'eau et les solutions aqueuses de MDEA seule.

TABLEAU 2.4 – Propriétés utilisées pour l'eau et les solutions aqueuses de MDEA des essais d'absorption physique de N_2O

ω_{MDEA}	T (°C)	$\rho \pm u_C$ (kg/m^3)	$\mu \pm u_C$ (mPa.s)	$D_{N_2O} \pm u_C$ (m^2/s)	$H_{N_2O} \pm u_C$ (Pa.m^3/mol)
0	300	994 ± 5.10^{-3}	0,87 ± 0,02	$(18 \pm 3).10^{-10}$	$(4,2 \pm 0,1).10^3$
0	315	990 ± 5.10^{-3}	0,64 ± 0,01	$(26 \pm 4).10^{-10}$	$(6,1 \pm 0,1).10^3$
0,30	309	1019 ± 2	2,3 ± 0,2	$(9 \pm 2).10^{-10}$	$(5,9 \pm 0,3).10^3$
0,30	324	1010 ± 2	1,6 ± 0,1	$(14 \pm 2).10^{-10}$	$(7,8 \pm 0,5).10^3$
0,30	305	1022 ± 2	2,6 ± 0,2	$(8 \pm 1).10^{-10}$	$(5,4 \pm 0,3).10^3$
0,45	319	1025 ± 2	3,4 ± 0,3	$(7 \pm 1).10^{-10}$	$(7,4 \pm 0,8).10^3$
0,45	333	1015 ± 2	3,3 ± 0,2	$(11 \pm 2).10^{-10}$	$(9 \pm 1).10^3$
0,50	310	1035 ± 2	6,0 ± 0,5	$(4,2 \pm 0,7).10^{-10}$	$(6,7 \pm 0,8).10^3$
0,50	324	1025 ± 2	3,8 ± 0,3	$(7 \pm 1).10^{-10}$	$(8 \pm 1).10^3$

Les conditions ont été choisies en fonction des nombres de Reynolds et de Schmidt de l'écoulement liquide attendus dans les essais d'absorption de CO_2 (figure 2.6 et tableau 2.5). Les nombres de Reynolds

des essais avec la PZ seule sont élevés, proches du régime turbulent, en raison de la faible viscosité des solutions. En revanche, ceux des essais avec la MDEA et le mélange MDEA-PZ sont faibles, proches du régime laminaire.

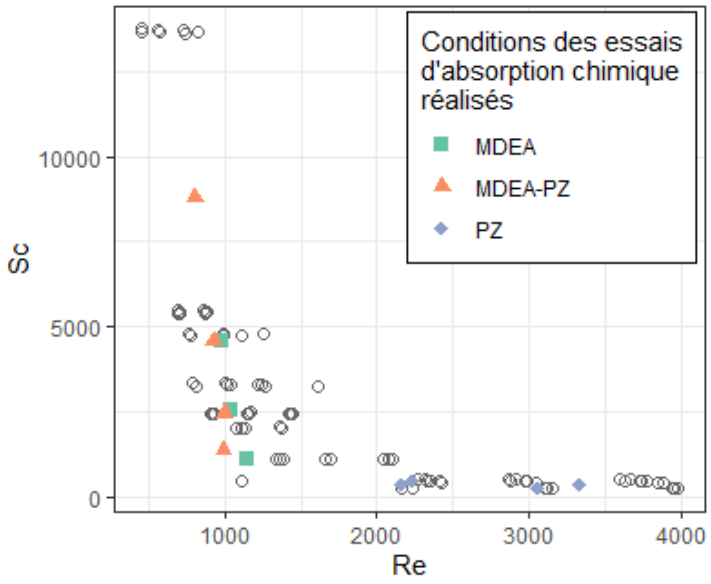


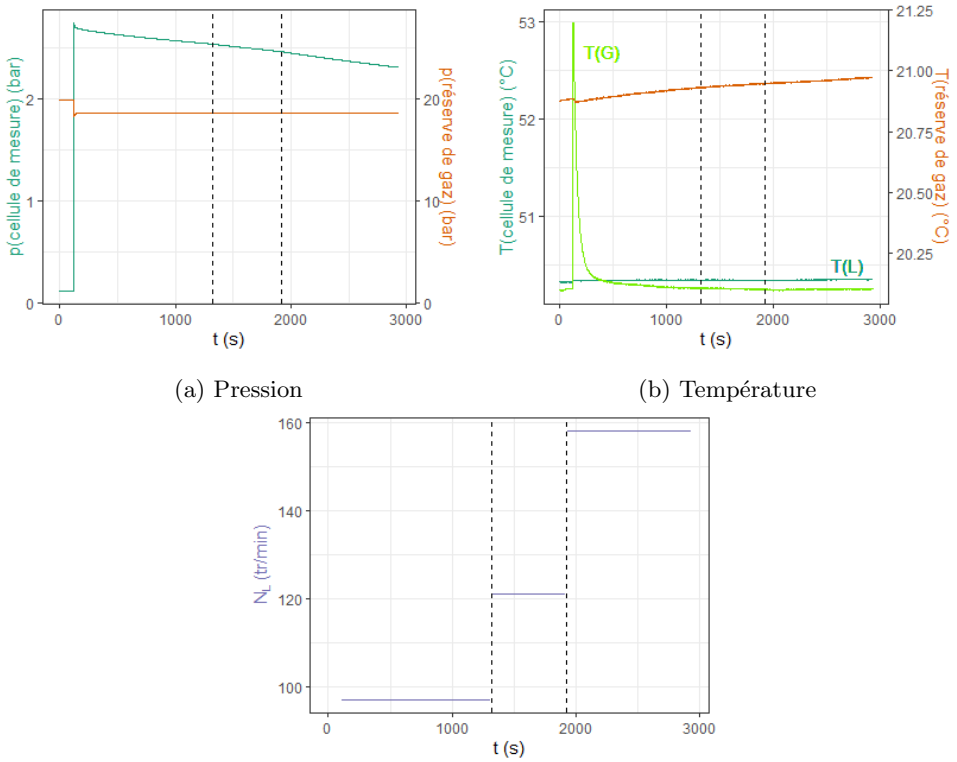
Fig. 2.6 – Nombres de Reynolds et de Schmidt des essais d'absorption physique de N_2O dans l'eau et les solutions aqueuses de MDEA, et de PZ (∘ gris) et des essais d'absorption chimique de CO_2 dans les solutions aqueuses de MDEA, de PZ et de MDEA-PZ

Au cours des essais d'absorption de N_2O, nous avons fait varier séquentiellement la vitesse d'agitation en phase liquide. Jusqu'à quatre vitesses d'agitation en phase liquide différentes (et donc quatre nombres de Reynolds différents) ont pu être testées au cours d'un même essai. La figure 2.7 montre l'évolution typique de la pression et de la température dans la cellule de mesure et dans la réserve de gaz en fonction du temps. Dans le tableau 2.6, sauf précision contraire, $N_G = 0$ tr/min.

La figure 2.7b montre que la température de la phase gazeuse est grandement affectée par le chargement du N_2O : un pic de plus de 2,5°C par rapport à la température initiale apparaît et se dissipe au cours des quelques minutes suivant le chargement. Cela est dû à la compression soudaine dans la phase gazeuse. Lors de l'interprétation des mesures de flux, nous avons retiré les 5 à 10 premières minutes d'absorption pour s'assurer que la température soit revenue à sa valeur initiale. Les températures données dans le tableau 2.5 sont les températures moyennes sur chaque essai.

Comme mentionné plus haut, les propriétés physico-chimiques de l'eau pure et des solutions aqueuses de MDEA ont été représentées par des corrélations (voir annexe B.4).

Les résultats expérimentaux sont récapitulés dans le tableau 2.6.



(a) Pression

(b) Température

(c) Agitation en phase liquide

Fig. 2.7 – Pression et température de la cellule et de la réserve de gaz et vitesse d'agitation en phase liquide typiques d'un essai d'absorption physique

TABLEAU 2.5 – Fraction massique de MDEA, température et pression maximale de N_2O lors des essais d'absorption physique de N_2O

Essai	$\omega_{\mathrm{MDEA}} \pm u_{\mathrm{C}}$	T (K)	p_{sat} (bar)	$p_{\mathrm{N_2O}}^{\mathrm{max}}$ (bar)
1	0	298,80	0,0390	2,6032
2	0	299,48	0,0335	2,8553
3	0	299,60	0,0421	2,4168
4	0	300,74	0,0357	2,4731
5	0	301,17	0,0399	2,8071
6	0	302,58	0,0368	3,0328
7	0	314,46	0,1066	2,5582
8	0	314,65	0,0934	2,2921
9	0	314,68	0,0869	2,1168
10	$0{,}2996 \pm 5.10^{-4}$	309,41	0,0551	2,7146
11	$0{,}2996 \pm 5.10^{-4}$	309,46	0,0548	2,7729
12	$0{,}2996 \pm 5.10^{-4}$	323,71	0,1169	2,6998
13	$0{,}2999 \pm 5.10^{-4}$	304,94	0,0419	2,5855
14	$0{,}3002 \pm 5.10^{-4}$	304,13	0,0408	2,2403
15	$0{,}3002 \pm 5.10^{-4}$	305,08	0,0445	2,6131
16	$0{,}3002 \pm 5.10^{-4}$	323,52	0,1182	2,4192
17	$0{,}3002 \pm 5.10^{-4}$	323,97	0,1200	2,6690
18*	$0{,}3003 \pm 5.10^{-4}$	309,41	0,0545	2,7366
19	$0{,}4499 \pm 5.10^{-4}$	318,84	0,0862	2,5726
20	$0{,}4499 \pm 5.10^{-4}$	333,33	0,1754	2,8929
21	$0{,}4501 \pm 5.10^{-4}$	318,98	0,0851	2,6187
22	$0{,}4501 \pm 5.10^{-4}$	333,26	0,1773	2,2286
23	$0{,}4501 \pm 5.10^{-4}$	333,43	0,1770	2,0598
24	$0{,}5004 \pm 5.10^{-4}$	309,68	0,0517	2,3010
25	$0{,}5004 \pm 5.10^{-4}$	309,79	0,0505	2,3859
26	$0{,}5004 \pm 5.10^{-4}$	323,33	0,1087	2,5422
27	$0{,}5004 \pm 5.10^{-4}$	323,43	0,1188	2,6235
28	$0{,}5004 \pm 5.10^{-4}$	323,53	0,1113	2,6279
29	$0{,}5004 \pm 5.10^{-4}$	323,67	0,1106	2,5493
30*	$0{,}5010 \pm 5.10^{-4}$	323,73	0,1084	2,5005

$u_{\mathrm{C}}(T) = 0{,}02$ K et $u_{\mathrm{C}}(p_{\mathrm{N_2O}}^{\mathrm{max}}) = 0{,}4$ mbar

TABLEAU 2.6 – Essais d'absorption physique de N_2O : résultats

Essai	N_L	$(-\beta \pm u_C).10^4$	$(k_L \pm u_C).10^5$	$(Re \pm u_C)/1000$	$(Sc \pm u_C)/1000$	$(Sh \pm u_C)/1000$
1	76	3,3 ± 0,1	2,6 ± 0,1	2,27 ± 0,08	0,50 ± 0,08	0,9 ± 0,1
1	96	3,9 ± 0,2	3,1 ± 0,1	2,87 ± 0,09	0,50 ± 0,08	1,0 ± 0,2
1	120	4,9 ± 0,2	3,8 ± 0,2	3,6 ± 0,1	0,50 ± 0,08	1,3 ± 0,2
2	77	3,4 ± 0,1	2,68 ± 0,09	2,33 ± 0,08	0,49 ± 0,08	0,9 ± 0,1
2	95	3,9 ± 0,1	3,1 ± 0,1	2,87 ± 0,09	0,49 ± 0,08	1,0 ± 0,2
2	120	4,9 ± 0,2	3,9 ± 0,1	3,6 ± 0,1	0,49 ± 0,08	1,3 ± 0,2
3	77	3,4 ± 0,1	2,7 ± 0,1	2,31 ± 0,08	0,50 ± 0,08	0,9 ± 0,2
3	97	4,1 ± 0,2	3,3 ± 0,1	2,9 ± 0,1	0,50 ± 0,08	1,1 ± 0,2
3	122	5,2 ± 0,2	4,1 ± 0,2	3,7 ± 0,1	0,50 ± 0,08	1,4 ± 0,2
4	36	2,1 ± 0,7	1,7 ± 0,5	1,11 ± 0,07	0,47 ± 0,08	0,5 ± 0,2
4	76	3,4 ± 0,4	2,7 ± 0,3	2,35 ± 0,09	0,47 ± 0,08	0,9 ± 0,2
4	96	4,1 ± 0,5	3,3 ± 0,4	3,0 ± 0,1	0,47 ± 0,08	1,1 ± 0,2
4	122	5,3 ± 0,6	4,2 ± 0,5	3,8 ± 0,1	0,47 ± 0,08	1,4 ± 0,3
5	78	3,7 ± 0,1	3,0 ± 0,1	2,42 ± 0,09	0,46 ± 0,08	1,0 ± 0,2
5	96	4,6 ± 0,2	3,7 ± 0,1	3,0 ± 0,1	0,46 ± 0,08	1,2 ± 0,2
5	120	6,4 ± 0,2	5,1 ± 0,2	3,7 ± 0,1	0,46 ± 0,08	1,7 ± 0,3
5	120[a]	7,1 ± 0,3	5,7 ± 0,3	3,7 ± 0,1	0,46 ± 0,08	1,8 ± 0,3
6	76	3,7 ± 0,1	3,0 ± 0,1	2,43 ± 0,09	0,43 ± 0,07	0,9 ± 0,2
6	95	4,7 ± 0,2	3,8 ± 0,1	3,0 ± 0,1	0,43 ± 0,07	1,2 ± 0,2
6	120	6,5 ± 0,2	5,3 ± 0,2	3,8 ± 0,1	0,43 ± 0,07	1,7 ± 0,3
6	121[b]	7,2 ± 0,3	5,8 ± 0,2	3,9 ± 0,1	0,43 ± 0,07	1,8 ± 0,3
7	54	3,3 ± 0,1	2,9 ± 0,1	2,2 ± 0,1	0,25 ± 0,04	0,7 ± 0,1
7	75	4,4 ± 0,2	4,0 ± 0,2	3,1 ± 0,1	0,25 ± 0,04	0,9 ± 0,1
7	95	6,0 ± 0,3	5,4 ± 0,3	4,0 ± 0,1	0,25 ± 0,04	1,2 ± 0,2
8	54	3,7 ± 0,3	3,4 ± 0,4	2,2 ± 0,1	0,25 ± 0,04	0,8 ± 0,1
8	75	4,8 ± 0,2	4,3 ± 0,2	3,1 ± 0,1	0,25 ± 0,04	1,0 ± 0,2
8	95	7,1 ± 0,4	6,3 ± 0,3	3,9 ± 0,1	0,25 ± 0,04	1,5 ± 0,2
9	52	3,8 ± 0,5	3,4 ± 0,4	2,2 ± 0,1	0,25 ± 0,04	0,8 ± 0,2
9	76	4,6 ± 0,4	4,2 ± 0,3	3,2 ± 0,1	0,25 ± 0,04	1,0 ± 0,2
9	96	5,2 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,0 ± 0,1	0,25 ± 0,04	1,1 ± 0,2
10	78	1,9 ± 0,2	1,7 ± 0,2	0,93 ± 0,08	2,5 ± 0,5	1,1 ± 0,2
10	97	2,3 ± 0,2	2,1 ± 0,2	1,2 ± 0,1	2,5 ± 0,5	1,4 ± 0,3
10	121	3,2 ± 0,3	2,8 ± 0,2	1,5 ± 0,1	2,5 ± 0,5	1,9 ± 0,4
10	121[c]	3,3 ± 0,3	2,9 ± 0,3	1,5 ± 0,1	2,5 ± 0,5	2,0 ± 0,4
11	76	1,8 ± 0,2	1,6 ± 0,2	0,91 ± 0,08	2,5 ± 0,5	1,1 ± 0,2
11	96	2,1 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1,2 ± 0,1	2,5 ± 0,5	1,3 ± 0,3
11	119	2,9 ± 0,3	2,6 ± 0,2	1,4 ± 0,1	2,5 ± 0,5	1,7 ± 0,3
11	120[d]	2,9 ± 0,3	2,6 ± 0,3	1,4 ± 0,1	2,5 ± 0,5	1,7 ± 0,4
12	79	2,7 ± 0,4	2,6 ± 0,4	1,4 ± 0,1	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,3
12	97	3,3 ± 0,4	3,2 ± 0,4	1,7 ± 0,1	1,1 ± 0,2	1,4 ± 0,3
12	120	4,3 ± 0,3	4,1 ± 0,3	2,1 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1,8 ± 0,3

Unités : N_L en tr/min, β en s^{-1}, k_L en m/s, Re, Sc et Sh sans dimension

$u_C(N_L) = u_C(N_G) = 2$ tr/min

a : $N_G = 430$ tr/min, b : $N_G = 250$ tr/min, c : $N_G = 388$ tr/min, d : $N_G = 260$ tr/min

TABLEAU 2.6 – Essais d'absorption physique de N_2O : résultats (suite)

Essai	N_L	$(-\beta \pm u_C).10^4$	$k_L.10^5$	Re/1000	Sc/1000	Sh/1000
13	98	2,0 ± 0,2	1,8 ± 0,2	1,02 ± 0,09	3,3 ± 0,7	1,4 ± 0,3
13	121	2,4 ± 0,2	2,1 ± 0,2	1,3 ± 0,1	3,3 ± 0,7	1,6 ± 0,3
13	155	3,5 ± 0,2	3,1 ± 0,2	1,6 ± 0,1	3,3 ± 0,7	2,4 ± 0,5
14	76	1,4 ± 0,2	1,2 ± 0,2	0,79 ± 0,07	3,3 ± 0,7	0,9 ± 0,2
14	97	1,9 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,00 ± 0,09	3,3 ± 0,7	1,3 ± 0,3
14	118	2,1 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1,2 ± 0,1	3,3 ± 0,7	1,4 ± 0,3
15	78	1,5 ± 0,3	1,3 ± 0,2	0,81 ± 0,07	3,3 ± 0,7	1,0 ± 0,3
15	100	1,8 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,04 ± 0,09	3,3 ± 0,7	1,2 ± 0,3
15	120	2,3 ± 0,2	2,0 ± 0,2	1,3 ± 0,1	3,3 ± 0,7	1,5 ± 0,3
16	77	2,4 ± 0,3	2,3 ± 0,3	1,3 ± 0,1	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,2
16	96	2,8 ± 0,3	2,7 ± 0,3	1,7 ± 0,1	1,1 ± 0,2	1,2 ± 0,2
16	120	3,9 ± 0,4	3,7 ± 0,4	2,1 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1,6 ± 0,3
17	78	2,5 ± 0,3	2,4 ± 0,3	1,4 ± 0,1	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,2
17	95	3,0 ± 0,3	2,9 ± 0,3	1,7 ± 0,1	1,1 ± 0,2	1,2 ± 0,3
17	117	4,0 ± 0,4	3,8 ± 0,4	2,0 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1,7 ± 0,3
18	77	1,8 ± 0,3	1,6 ± 0,2	0,92 ± 0,08	2,5 ± 0,5	1,0 ± 0,2
18	98	2,4 ± 0,2	2,2 ± 0,2	1,2 ± 0,1	2,5 ± 0,5	1,4 ± 0,3
18	120	3,1 ± 0,3	2,8 ± 0,2	1,4 ± 0,1	2,5 ± 0,5	1,8 ± 0,4
19	97	1,7 ± 0,4	1,7 ± 0,4	0,77 ± 0,06	4,8 ± 0,9	1,4 ± 0,4
19	125	2,4 ± 0,4	2,3 ± 0,3	1,00 ± 0,08	4,8 ± 0,9	2,0 ± 0,5
19	140	2,8 ± 0,2	2,7 ± 0,2	1,12 ± 0,09	4,8 ± 0,9	2,3 ± 0,4
20	95	3,1 ± 0,6	3,1 ± 0,6	1,13 ± 0,09	2,0 ± 0,4	1,7 ± 0,4
20	115	4,1 ± 0,4	4,1 ± 0,5	1,4 ± 0,1	2,0 ± 0,4	2,2 ± 0,5
21	96	1,7 ± 0,4	1,6 ± 0,4	0,76 ± 0,06	4,8 ± 0,9	1,4 ± 0,4
21	125	2,5 ± 0,4	2,4 ± 0,3	1,00 ± 0,08	4,8 ± 0,9	2,0 ± 0,5
21	157	3,2 ± 0,5	3,1 ± 0,5	1,3 ± 0,1	4,8 ± 0,9	2,6 ± 0,6
22	93	2,8 ± 0,6	2,8 ± 0,6	1,11 ± 0,09	2,0 ± 0,4	1,5 ± 0,4
22	115	3,8 ± 0,4	3,7 ± 0,5	1,4 ± 0,1	2,0 ± 0,4	2,0 ± 0,4
23	91	2,4 ± 0,6	2,4 ± 0,6	1,08 ± 0,09	2,0 ± 0,4	1,3 ± 0,4
23	115	3,3 ± 0,5	3,3 ± 0,5	1,4 ± 0,1	2,1 ± 0,4	1,8 ± 0,4
24	98	2,4 ± 0,4	2,3 ± 0,4	0,45 ± 0,04	14 ± 3	3,2 ± 0,8
24	121	2,5 ± 0,4	2,3 ± 0,4	0,56 ± 0,05	14 ± 3	3,3 ± 0,8
24	158	3,1 ± 0,5	2,8 ± 0,5	0,73 ± 0,06	14 ± 3	4 ± 1
24	177	3,9 ± 0,6	3,6 ± 0,5	0,82 ± 0,07	14 ± 3	5 ± 1
25	98	2,7 ± 0,4	2,0 ± 0,3	0,45 ± 0,04	14 ± 3	2,9 ± 0,7
25	123	2,2 ± 0,4	2,0 ± 0,4	0,57 ± 0,05	14 ± 3	2,9 ± 0,8
25	160	2,9 ± 0,5	2,7 ± 0,4	0,74 ± 0,06	14 ± 3	3,9 ± 0,9
26	98	2,1 ± 0,4	2,0 ± 0,4	0,71 ± 0,06	5 ± 1	1,8 ± 0,5
26	121	2,7 ± 0,5	2,6 ± 0,5	0,88 ± 0,07	5 ± 1	2,3 ± 0,6
27	97	2,0 ± 0,4	1,9 ± 0,4	0,70 ± 0,06	5 ± 1	1,7 ± 0,5
27	121	2,6 ± 0,5	2,6 ± 0,5	0,88 ± 0,07	5 ± 1	2,3 ± 0,6

Unités : N_L en tr/min, β en s^{-1}, k_L en m/s, Re, Sc et Sh sans dimension

$u_C(N_L) = u_C(N_G) = 2$ tr/min

a : $N_G = 430$ tr/min, b : $N_G = 250$ tr/min, c : $N_G = 388$ tr/min, d : $N_G = 260$ tr/min

TABLEAU 2.6 – Essais d'absorption physique de N_2O : résultats (suite)

Essai	N_L	$(-\beta \pm u_C).10^4$	$k_L.10^5$	Re/1000	Sc/1000	Sh/1000
28	98	2,1 ± 0,4	2,1 ± 0,4	0,71 ± 0,06	5 ± 1	1,8 ± 0,5
28	122	2,8 ± 0,4	2,7 ± 0,4	0,88 ± 0,07	5 ± 1	2,4 ± 0,6
29	96	2,0 ± 0,4	1,9 ± 0,4	0,70 ± 0,06	5 ± 1	1,7 ± 0,5
29	120	2,6 ± 0,5	2,5 ± 0,5	0,87 ± 0,07	5 ± 1	2,2 ± 0,6
30	97	1,9 ± 0,4	1,9 ± 0,4	0,70 ± 0,06	6 ± 1	1,7 ± 0,5
30	119	2,6 ± 0,4	2,6 ± 0,4	0,86 ± 0,07	6 ± 1	2,3 ± 0,5

Unités : N_L en tr/min, β en s^{-1}, k_L en m/s, Re, Sc et Sh sans dimension
$u_C(N_L) = u_C(N_G) = 2$ tr/min
a : $N_G = 430$ tr/min, b : $N_G = 250$ tr/min, c : $N_G = 388$ tr/min, d : $N_G = 260$ tr/min

Pour obtenir une représentation adéquate des données issues de nos trente essais à neufs nombres de Schmidt différents, nous avons dû distinguer les essais réalisés à $Sc < 3250$ et ceux à $Sc \geq 3250$. En effet, on observe expérimentalement une variation de la pente de $\ln Sh \propto \ln Re$ avec le nombre de Schmidt. Une corrélation « conventionnelle » unique de forme $Sh = aRe^bSc^c$ n'était pas à même de rendre compte de ce comportement.

De plus, si on trace $\frac{Sh}{Re^{0,8}Sc^{1/3}}$ en fonction de $Sc^{1/2}$, on se rend compte d'un changement de comportement autour de $Sc \approx 3000$, c'est-à-dire $Sc^{1/2} \approx 55$ (figure 2.8).

Nous avons alors construit deux corrélations distinctes de forme présentée dans l'équation 2.32.

$$y = \frac{Sh}{Re^{0,8}Sc^{1/3}} = a + bSc^{1/2} \tag{2.32}$$

La fonction objectif à minimiser est la somme des carrés des écarts entre valeurs calculées et valeurs observées (régression linéaire) : $f_{obj} = \sum_i (y_{i,calc} - y_{i,exp})^2$.

Les paramètres a et b ajustés dans les deux intervalles de nombres de Schmidt, ainsi que leur erreur standard, se trouvent dans le tableau 2.7. Nous avons choisi la valeur pivot de $Sc = 3250$ car à cette valeur les deux expressions sont compatibles si on considère les barres d'erreur : celles-ci se croisent, avec $\frac{u_C(Sc)}{Sc} = 0{,}15$, qui est l'incertitude relative minimale obtenue lors de nos mesures (figure 2.8). La figure 2.8 montre tout de même la discontinuité des deux expressions. La cause la plus probable de ce comportement est, selon nous, l'instabilité constatée de la rotation du mobile d'agitation lorsque la viscosité du solvant varie et/ou que la vitesse d'agitation de consigne augmente. Il est important de considérer ces corrélations de transfert uniquement comme des fonctions mathématiques qui réconcilient au mieux les mesures effectuées, et de ne pas les extrapoler en dehors de leur domaine de validité.

TABLEAU 2.7 – Paramètres des corrélations de transfert de matière en phase liquide

	a	b
$Sc < 3250$	(0,16 ± 0,01)	$(5{,}1 \pm 0{,}4).10^{-3}$
$Sc \geq 3250$	(-0,14 ± 0,03)	$(8{,}9 \pm 0{,}3).10^{-3}$

La performance des deux corrélations de transfert par rapport aux valeurs mesurées sur les trente essais retenus est illustrée par la figure 2.9.

Les indicateurs de performance des corrélations sont définis dans l'équation 2.33 : déviation relative ($dév_i$), la DRA et le biais (en %).

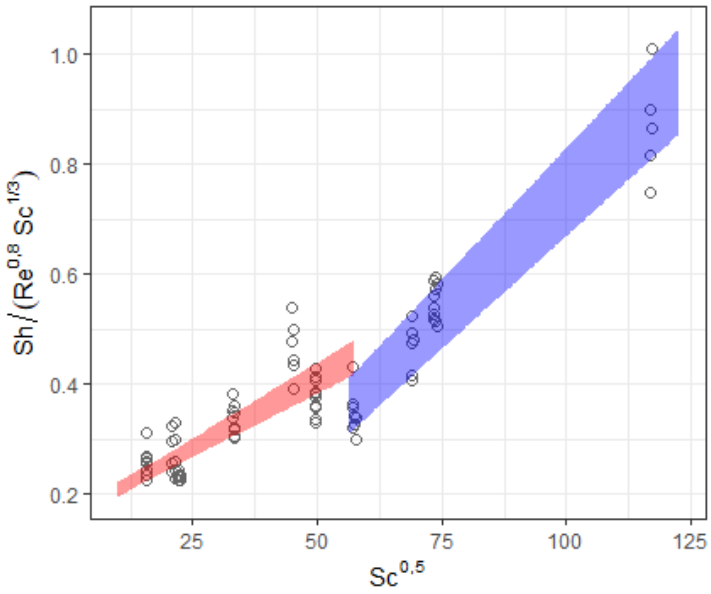


Fig. 2.8 – Caractérisation hydrodynamique liquide : deux tendances différentes des valeurs mesurées, et croisement des barres d'erreur des deux expressions de transfert à Sc = 3250 ($Sc^{1/2} = 57$)

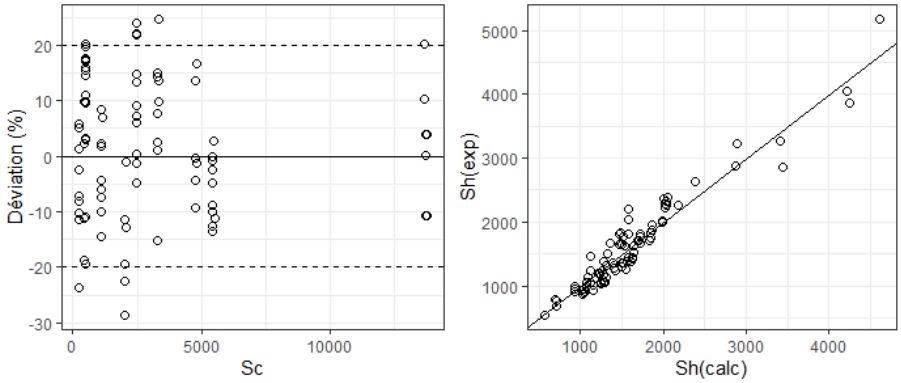


Fig. 2.9 – Diagramme des déviations relatives $dév_i$ et de parité du nombre de Sherwood calculé par rapport au nombre de Sherwood expérimental des essais d'absorption physique de N_2O

$$\begin{aligned} \text{dév}_i &= \frac{x_{\text{calc},i} - x_{\text{exp},i}}{x_{\text{exp},i}}.100 \\ \text{DRA} &= \frac{1}{n_m}\sum_i |\text{dév}_i| \\ \text{biais} &= \frac{1}{n_m}\sum_i \text{dév}_i \end{aligned} \tag{2.33}$$

Avec ces deux corrélations, quasiment tous les points se situent dans l'intervalle de ±20% de déviation relative. La déviation relative absolue (DRA) est de 10,4%, et le biais de 1,7%. Les déviations relatives minimale et maximale (en valeur absolue) sont, respectivement, de 0,08% et 28,5%.

De telles corrélations de transfert ne sont certes pas des plus conventionnelles, mais elle permettent de rendre compte du comportement de notre équipement. De plus, nous ne sommes pas les premiers à

traduire le comportement hydrodynamique d'une cellule de Lewis en plusieurs corrélations en fonction des conditions opératoires : par exemple, Versteeg et al. (1987) ont conclu à une dépendance allant de $Sh \propto Sc^{1/2}$ aux faibles nombres de Schmidt ($Sc < 700$) à $Sh \propto Sc^{1/3}$ aux grands nombres de Schmidt ($Sc > 3800$).

Cependant, les corrélations de transfert de notre équipement sont difficiles à relier à un modèle hydrodynamique particulier à travers la dépendance du coefficient de transfert au coefficient de diffusion du gaz absorbé en solution. Comme on peut le voir sur la figure 2.10, les valeurs prédites par chaque corrélation sont cohérentes avec les mesures en tenant compte des incertitudes de mesure.

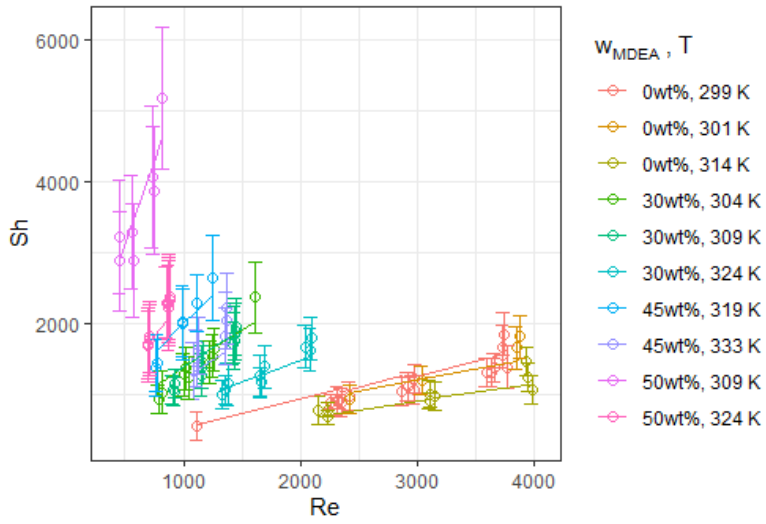


Fig. 2.10 – Représentation des mesures de Sh par les corrélations de transfert établies

A retenir

— Essais d'absorption physique de N_2O dans l'eau pure et dans des solutions aqueuses de MDEA avec $\omega_{MDEA} = 0{,}30\text{-}0{,}50$, $T = 25\text{-}61°C$

— Corrélations de transfert : $\dfrac{Sh}{Re^{0,8}Sc^{1/3}} = a + bSc^{1/2}$

	a	b
$Sc < 3250$	$(0{,}16 \pm 0{,}01)$	$(5{,}1 \pm 0{,}4).10^{-3}$
$Sc \geq 3250$	$(-0{,}14 \pm 0{,}03)$	$(8{,}9 \pm 0{,}3).10^{-3}$

— Réconciliation des données à $\pm 20\%$

2.4 Validation de l'équipement

Deux types de mesures d'absorption avec réactions chimiques ont été effectués pour valider l'équipement. Dans chacun des deux systèmes testés (MDEA-H_2O-CO_2 et PZ-H_2O-CO_2), les mesures de flux d'absorption ont été confrontées à une étude de référence traitant du même système dans une cellule de Lewis, spécifiquement Pani et al. (1997) et Derks et al. (2006). Pour que les comparaisons soient réalisées sur les mêmes bases, les méthodologies employées par les auteurs ont été reproduites : calcul des propriétés thermo-physiques et hypothèses sur le régime d'absorption, en particulier. Nous avons par ailleurs estimé

les incertitudes associées aux corrélations de chaque étude de référence par analyse de variance-covariance sur les données disponibles pour chaque propriété. Le coefficient de transfert de matière en phase liquide, lui, est estimé avec la corrélation de transfert déterminée au paragraphe 2.3.

Les deux études de référence ont effectué des essais d'absorption en cinétique initiale, c'est-à-dire dans des solutions initialement non chargées en CO_2. Cela leur permet de justifier les hypothèses suivantes :

— La concentration de CO_2 en zone de mélange de la phase liquide est négligeable ;

— La réaction du CO_2 avec l'amine du solvant est considérée irréversible.

C'est également l'approche adoptée ici, pour pouvoir réaliser des mesures de reproductibilité. Dans les essais suivants, le taux de charge en solution à l'instant initial de traitement est ainsi compris entre 2.10^{-3} et 1.10^{-2} mol/mol alk.

Les paragraphes 2.4.1 et 2.4.2 sont organisés comme suit : d'abord, la méthodologie de l'étude de référence est explicitée, ensuite, les essais réalisés sont présentés, et enfin, nos résultats sont discutés.

2.4.1 Absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA

Méthodologie de Pani et al. (1997)

Pani et al. (1997) ont étudié l'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA non chargées dans le domaine ω_{MDEA} = 0,10-0,50 et 23-70°C, dans une cellule de Lewis quasi-identique à notre cellule de mesure (voir chapitre 1). Seule la réaction considérée irréversible du CO_2 avec la MDEA en solution aqueuse (CO_2 + MDEA + $H_2O \rightarrow HCO_3^-$ + $MDEAH^+$) est prise en compte par Pani et al. (1997) : elle est d'ordre 1 par rapport au gaz dissous et 1 également par rapport à l'amine ($r = kc_{MDEA}c_{CO_2}$, en mol/(m^3.s)).

Les conditions opératoires sont choisies pour que le flux d'absorption soit indépendant de l'hydrodynamique en phase liquide : dans la mesure du possible, les auteurs tentent d'opérer leur cellule de Lewis dans le régime d'absorption du « pseudo-premier ordre » (présenté dans l'annexe A.1). Dans ce régime d'absorption, la consommation du gaz absorbé par l'amine est très rapide par rapport à sa diffusion depuis l'interface et à celle de l'amine depuis la zone de mélange. Les auteurs effectuent une injection ponctuelle de CO_2 jusqu'à une pression initiale de 1,5 à 2 bar. Ils interprètent le flux d'absorption dans le cadre du modèle du film approché de Brian et al. (1961) selon la théorie de Hatta en régime du pseudo-premier ordre. Ils prennent en compte la concentration de MDEA à l'interface $c_{MDEA,0}$ dans le nombre de Hatta, et non pas la concentration totale de MDEA en zone de mélange $c_{MDEA,tot}$, en mol/m^3 (équations 2.34 et 2.35).

$$E = \frac{j_{CO_2} H_{CO_2}}{k_L p_{CO_2}} = \mathrm{Ha}_0 = \frac{\sqrt{k c_{MDEA,0} D_{CO_2}}}{k_L} \tag{2.34}$$

$$c_{MDEA,0} = c_{MDEA,tot}\left(1 - \frac{E-1}{E_i - 1}\right) = c_{MDEA,tot}\left(1 - \frac{p_{CO_2}}{H_{CO_2} c_{MDEA,tot}}\left(\frac{D_{CO_2}}{D_{MDEA}}\right)^{1/2}(E-1)\right) \tag{2.35}$$

Où E est le facteur d'accélération, Ha_0 est le nombre de Hatta à l'interface, p_{CO_2} la pression de CO_2 à l'instant initial de l'intervalle considéré (Pa), H_{CO_2} la constante de Henry apparente du CO_2 dans la solution (Pa.m^3/mol), et le rapport D_{CO_2}/D_{MDEA} des coefficients de diffusion du CO_2 et de la MDEA en solution (chacun en m^2/s). La régression linéaire de détermination du facteur d'accélération (et donc du flux d'absorption) est effectuée sur 30-60 min, au cours desquelles les auteurs font l'hypothèse d'un facteur d'accélération constant.

Essais réalisés

Nous avons mesuré le flux d'absorption du CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA avec $\omega_{MDEA} = 0{,}45$ à trois températures : 45, 55 et 70°C. Les propriétés des solutions à chaque température sont données dans le tableau 2.8. La masse volumique et la viscosité dynamique des solutions sont estimées par les corrélations en annexe B.4. La méthode de Pani et al. (1997) est reprise pour l'exploitation de nos essais. Ainsi, les diffusivités du N_2O et de la MDEA en solution sont estimées par l'approche de Stokes-Einstein modifiée présentée dans Versteeg & Van Swaaij (1988) (voir annexe B.4 et chapitre 3). De même, la constante de Henry apparente du N_2O est représentée par la corrélation de Al-Ghawas et al. (1989). Ensuite, on applique l'analogie N_2O-CO_2 pour obtenir la diffusivité du CO_2 et la constante de Henry apparente du CO_2 en solution (voir chapitre 3). La corrélation de Al-Ghawas et al. (1989) a été invalidée par la suite (Penttilä et al. (2011), en particulier au-dessus de 50°C). Nous l'utilisons ici pour l'objectif de validation par rapport à Pani et al. (1997).

Les conditions opératoires ainsi que les pressions partielles de CO_2 maximale et initiale de l'intervalle de temps de régression de chaque essai se trouvent dans le tableau 2.9a. Le tableau 2.9b consigne pour chaque essai la pente β (équation 2.28), le flux d'absorption, le coefficient de transfert global K_G mesurés et le flux d'absorption calculé selon les relation 2.34 et 2.35 et l'expression de cinétique chimique de Pani et al. (1997). Le coefficient de transfert global n'est autre que le flux d'absorption de CO_2 normé par la pression partielle de CO_2 $\dfrac{j_{CO_2}}{p_{CO_2}}$, et est noté K_G du fait de son unité (mol/(m^2.s.Pa)). Il n'a dans ce cas aucun lien avec le coefficient de transfert en phase gazeuse, k_G, dont nous négligeons ici l'influence sur le transfert.

TABLEAU 2.8 – Propriétés des solutions aqueuses de MDEA avec $\omega_{MDEA} = 0{,}45$ aux trois températures étudiées

T (°C)	$\rho \pm u_C$ (kg/m^3)	$\mu \pm u_C$ (mPa.s)	$D_{CO_2} \pm u_C$ (m^2/s)	$H_{CO_2} \pm u_C$ (Pa.m^3/mol)
45	1025 ± 2	3,4 ± 0,3	$(8 \pm 2).10^{-10}$	$(5{,}7 \pm 0{,}6).10^3$
55	1019 ± 2	2,6 ± 0,2	$(10 \pm 2).10^{-10}$	$(6{,}7 \pm 0{,}7).10^3$
70	1009 ± 2	1,8 ± 0,1	$(15 \pm 3).10^{-10}$	$(8{,}1 \pm 0{,}8).10^3$

TABLEAU 2.9A – Composition de la solution, température, agitation, coefficient de transfert de matière en phase liquide et pression maximale de CO_2 lors des essais d'absorption de CO_2 dans MDEA-eau

Essai	$\omega_{MDEA} \pm u_C$	T (K)	N_L (tr/min)	$k_L \pm u_C$ (m/s)	p_{sat} (bar)	$p^{max}_{CO_2}$ (bar)	p_{CO_2} (bar)
1	$0{,}4501 \pm 5.10^{-4}$	318,91	124	$(2{,}3 \pm 0{,}2).10^{-5}$	0,0845	1,4104	0,7042
2	$0{,}4501 \pm 5.10^{-4}$	318,88	124	$(2{,}3 \pm 0{,}2).10^{-5}$	0,0848	1,3814	0,6616
3	$0{,}4509 \pm 5.10^{-4}$	318,81	125	$(2{,}3 \pm 0{,}2).10^{-5}$	0,0928	1,9438	1,1004
4	$0{,}4509 \pm 5.10^{-4}$	318,86	124	$(2{,}3 \pm 0{,}2).10^{-5}$	0,0916	2,0439	1,0440
5	$0{,}4498 \pm 5.10^{-4}$	328,43	99	$(2{,}4 \pm 0{,}2).10^{-5}$	0,1439	1,4426	0,5598
6	$0{,}4498 \pm 5.10^{-4}$	328,39	98	$(2{,}4 \pm 0{,}2).10^{-5}$	0,1411	1,4289	0,5604
7	$0{,}4499 \pm 4.10^{-4}$	341,93	77	$(2{,}5 \pm 0{,}3).10^{-5}$	0,2612	1,4247	0,4789
8	$0{,}4499 \pm 4.10^{-4}$	341,86	75	$(2{,}4 \pm 0{,}2).10^{-5}$	0,2634	1,2955	0,4273
9	$0{,}4499 \pm 4.10^{-4}$	341,94	76	$(2{,}4 \pm 0{,}2).10^{-5}$	0,2702	1,1811	0,4313
10	$0{,}4499 \pm 4.10^{-4}$	341,91	74	$(2{,}4 \pm 0{,}2).10^{-5}$	0,2719	1,1511	0,3802
11	$0{,}4509 \pm 5.10^{-4}$	342,00	73	$(2{,}4 \pm 0{,}2).10^{-5}$	0,2687	2,0974	0,6461
12	$0{,}4509 \pm 5.10^{-4}$	341,91	73	$(2{,}4 \pm 0{,}3).10^{-5}$	0,2688	2,0186	0,6301
13[a]	$0{,}4420 \pm 7.10^{-6}$	342,44	75	$(2{,}5 \pm 0{,}7).10^{-5}$	0,2733	1,9118	0,5719

$u_C(T) = 0{,}02$ K, $u_C(N_L) = u_C(N_G) = 2$ tr/min et $u_C(p^{max}_{CO_2}) = u_C(p_{CO_2}) = 0{,}4$ mbar

a : $N_G = 204$ tr/min, sinon $N_G = 0$ tr/min

TABLEAU 2.9B – Résultats des essais d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA avec ω_{MDEA} = 0,45

Essai	$(-\beta \pm u_C).10^3$	$K_G \pm u_C$	$(j_{CO_2} \pm u_C).10^3$	Ha_0	E_i	$j^{calc}_{CO_2} \pm u_C$
1	0,9496 ± 1.10^{-4}	(4,02 ± 0,03).10^{-8}	2,83 ± 0,02	8,7	186	(2,8 ± 0,4).10^{-3}
2	0,9655 ± 1.10^{-4}	(4,12 ± 0,03).10^{-8}	2,72 ± 0,02	8,7	197	(2,6 ± 0,4).10^{-3}
3	0,84943 ± 2.10^{-5}	(3,62 ± 0,03).10^{-8}	3,98 ± 0,03	8,6	119	(4,3 ± 0,7).10^{-3}
4	0,92933 ± 3.10^{-5}	(3,96 ± 0,03).10^{-8}	4,13 ± 0,03	8,7	126	(4,1 ± 0,6).10^{-3}
5	1,2337 ± 2.10^{-4}	(5,15 ± 0,04).10^{-8}	2,88 ± 0,02	13,4	265	(2,8 ± 0,4).10^{-3}
6	1,2220 ± 2.10^{-4}	(5,11 ± 0,04).10^{-8}	2,86 ± 0,02	13,5	264	(2,8 ± 0,4).10^{-3}
7	1,5776 ± 2.10^{-4}	(6,19 ± 0,04).10^{-8}	2,97 ± 0,02	22,3	358	(3,3 ± 0,5).10^{-3}
8	1,3244 ± 2.10^{-4}	(5,27 ± 0,04).10^{-8}	2,25 ± 0,02	22,7	400	(2,9 ± 0,4).10^{-3}
9	1,2645 ± 2.10^{-4}	(5,00 ± 0,04).10^{-8}	2,16 ± 0,02	22,5	397	(3,0 ± 0,4).10^{-3}
10	1,3982 ± 2.10^{-4}	(5,53 ± 0,04).10^{-8}	2,10 ± 0,01	23,0	450	(2,6 ± 0,4).10^{-3}
11	1,4345 ± 2.10^{-4}	(5,61 ± 0,04).10^{-8}	3,63 ± 0,03	23,3	266	(4,5 ± 0,7).10^{-3}
12	1,3477 ± 1.10^{-4}	(5,33 ± 0,04).10^{-8}	3,36 ± 0,02	23,3	273	(4,3 ± 0,6).10^{-3}
13	1,2323 ± 1.10^{-4}	(4,75 ± 0,03).10^{-8}	2,72 ± 0,02	22,7	294	(4,0 ± 0,6).10^{-3}

Unités : β en s^{-1}, K_G en mol/(m^2.s.Pa), j_{CO_2} et $j^{calc}_{CO_2}$ en mol/(m^2.s), Ha_0 et E_i sans dimension
$u_C(p_{CO_2}) = 0,4$ mbar, Ha_0 calculé à partir de la loi cinétique fournie par Pani et al. (1997)

D'après le teableau 2.9b et les valeurs de Ha_0 et E_i, on constate que nos essais et notre interprétation sont compatibles avec l'hypothèse de régime d'absorption rapide du pseudo-premier ordre (voir l'annexe A.1). Autrement dit, la chute de la concentration de MDEA à l'interface gaz-liquide peut être considérée négligeable, $Ha_0 \approx Ha$ et $c_{MDEA,0} \approx c_{MDEA,L} \approx c_{MDEA,tot}$.

Le diagramme de parité des flux d'absorption mesurés par rapport aux flux calculés par la méthode de Pani et al. (1997) est présenté en figure 2.11. Les lignes pointillées sont placées à ±8%.

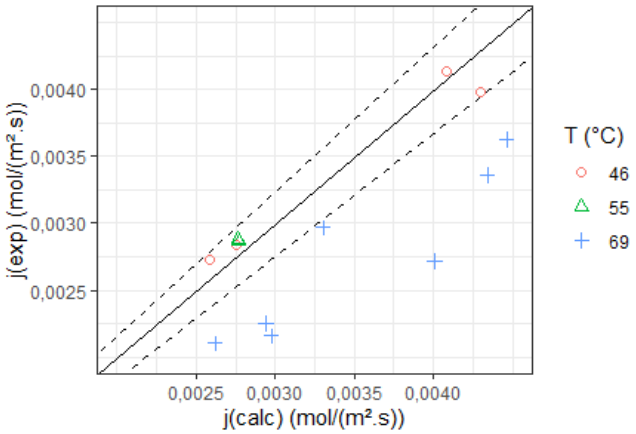
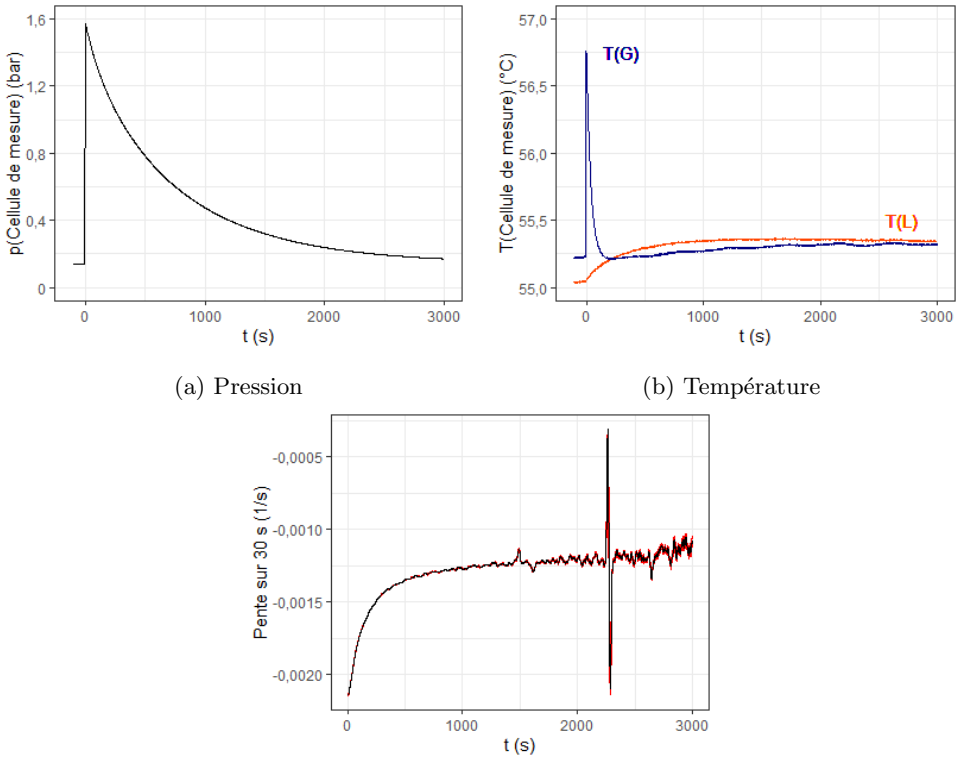


Fig. 2.11 – Diagramme de parité des mesures de flux d'absorption de CO_2 avec la méthode de Pani et al. (1997)

Discussion

Lors de nos essais, nous avons observé que la valeur de la pente β n'était pas stable pendant les 5-10 minutes suivant l'injection de CO_2. C'est ce qui est illustré par la figure 2.12 pour l'essai 6 : nous avons calculé la pente sur 30 s tout au long de l'essai. La valeur de la pente β ne devient pas constante immédiatement après l'injection de CO_2. Or, Pani et al. (1997) ont publié la valeur de la pression au cours du temps pour un de leurs essais, et dans leur cellule ce délai de stabilisation n'existe pas. Les

auteurs calculent alors la pente dès l'injection de CO_2. Nous faisons ici un constat différent. Cela pourrait être dû au choix de réguler la température de la cellule à l'aide d'une étuve et non d'un bain liquide avec double enveloppe à circulation. En effet, la compression provoquée par le chargement de CO_2 provoque une augmentation transitoire de la température dans la phase gazeuse de l'ordre de 2-3°C (figure 2.12). La température dans la phase liquide augmente aussi de plusieurs dizièmes de degrés du fait de l'exothermicité de la réaction. Cela dit, ce délai de stabilisation pourrait être expliqué par l'influence initiale de l'ion HO^- dans l'absorption du CO_2, dont la concentration diminue à mesure que le taux de charge en CO_2 augmente en solution.



(a) Pression

(b) Température

(c) Pente sur 30 s (barre d'erreur en rouge)

Fig. 2.12 – Pression et températures de la cellule et pente calculée sur 30 s typiques d'un essai d'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA avec $\omega_{MDEA} = 0{,}45$ et 55°C

De ce fait, notre méthode de traitement diverge légèrement de celle de Pani et al. (1997) : nous ne prenons pas en compte les premières minutes d'essai, lorsque la température dans la phase gazeuse n'est pas encore revenue à la valeur initiale et que la valeur de la pente β n'est pas comprise entre le premier et le troisième quartile (sauf pics instantanés dûs à des instabilités thermiques, comme sur la figure 2.12). Même si la pression maximale dans nos essais est du même ordre que celle des essais de Pani et al. (1997), la pression partielle de CO_2 initiale de l'intervalle de régression est plus faible (entre 0,4 et 1,1 bar).

On observe une bonne cohérence des flux d'absorption de CO_2 mesurés à 45 et 55°C avec l'étude de Pani et al. (1997), mais pas à 70°C (essais 7 à 13). A cette température, à part l'essai 7, le coefficient de transfert global mesuré des essais 8 à 13 présente une bonne répétabilité, avec une moyenne à $5{,}25.10^{-8}$ mol/(m^2.s.Pa) et un écart-type de $0{,}32.10^{-8}$ mol/(m^2.s.Pa). La déviation relative maximale à la moyenne est de -9,5%.

Cet écart observé entre nos mesures à 70°C et l'étude de Pani et al. (1997) nous a fait nous poser la question de l'existence d'une résistance au transfert en phase gazeuse. En effet, la pression de saturation de

la solution (0,271 ± 0,002 bar sur les sept essais) devient non négligeable par rapport à la pression partielle de CO_2 au cours de l'essai, d'autant plus en filtrant les premières minutes d'absorption. Les essais 7 à 12 ont été réalisés sans agitation de la phase gazeuse ; pour l'essai 13, nous avons fixé $N_G = 204$ tr/min. En présence d'une résistance au transfert en phase gazeuse, agiter la phase gazeuse devrait diminuer l'influence de celle-ci sur le flux d'absorption. Or, nous n'avons pas observé d'augmentation sensible du flux d'absorption (c'est même le contraire). Une explication possible de ce manque de cohérence avec l'étude de Pani et al. (1997) à 70°C pourrait résider dans la différence de traitement (dès l'instant initial d'absorption selon Pani et al. (1997), après 5-10 minutes pour nos essais) et à l'influence initiale de l'ion HO^- dans l'absorption de CO_2, négligée dans la modélisation de Pani et al. (1997).

A 70°C, au cours des essais, nous avons observé de nombreuses instabilités thermiques dans la mesure de pression dans la cellule, avec des sauts de pression inexplicables. Ces instabilités sont certainement dues à une condensation d'eau indésirable dans les tubes capillaires des capteurs de pression. Elles peuvent constituer un élément de réponse. Malgré nos efforts (surchauffes locales, maximisation du diamètre intérieur des tubes), nous n'avons pas réussi à les éliminer au cours de la campagne expérimentale. Nous n'avons alors aucune assurance concernant les mesures effectuées à des températures supérieures à 55°C.

2.4.2 Absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de PZ

Méthodologie de Derks et al. (2006)

Derks et al. (2006) ont réalisé des essais d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de PZ avec ω_{PZ} entre 0,052 et 0,129 et entre 20 et 40°C. Ces solutions sont beaucoup plus réactives que les solutions aqueuses de MDEA. Dans leur cellule de Lewis, les mesures de flux n'ont pas pu être mises en œuvre dans un domaine de conditions opératoires où le flux d'absorption est indépendant de l'hydrodynamique en phase liquide. Pour une hypothèse d'une réaction irréversible, c'est dans le régime d'absorption « rapide intermédiaire » qu'est faite l'interprétation de leurs mesures de flux d'absorption. Cela signifie que la consommation de gaz dissous est à la fois limitée par la cinétique proche de l'interface et par le transport par diffusion de l'amine vers l'interface (voir l'annexe A.1).

Les auteurs se placent dans le cadre du modèle de pénétration avec une réaction irréversible : celle du CO_2 et de la PZ (CO_2 + 2PZ → PZH^+ + $PZCOO^-$), supposée d'ordre 1 par rapport au CO_2 et 1 également par rapport à la PZ ($v = k c_{CO_2} c_{PZ}$, en mol/(m^3.s)).

Les essais d'absorption sont interprétés avec l'approximation de DeCoursey (1974) (équation 2.36), qui permet d'obtenir une relation explicite entre E et Ha. Les hypothèses simplificatrices de DeCoursey (1974) sont de deux ordres : elles posent le coefficient de diffusion de l'amine égal à celui du gaz dissous, et une concentration nulle de gaz dissous loin de l'interface (absorption initiale).

$$E = -\frac{\mathrm{Ha}^2}{2(E_i - 1)} + \left(\frac{\mathrm{Ha}^4}{4(E_i - 1)^2} + \frac{E_i \mathrm{Ha}^2}{E_i - 1} + 1 \right)^{1/2} \tag{2.36}$$

Où Ha est le nombre de Hatta et E_i le facteur d'accélération instantané dans le cadre du modèle de pénétration (équations 2.37).

$$\begin{aligned} \mathrm{Ha} &= \frac{\sqrt{k c_{PZ} D_{CO_2}}}{k_L} \\ E_i &= \left(\frac{D_{CO_2}}{D_{PZ}} \right)^{1/2} \times \left(1 + \frac{D_{PZ} c_{PZ} H_{CO_2}}{2 D_{CO_2} p_{CO_2}} \right) \end{aligned} \tag{2.37}$$

Où p_{CO_2} est la pression de CO_2 à l'instant initial de l'intervalle considéré (Pa), H_{CO_2} la constante de Henry apparente du CO_2 dans la solution (Pa.m^3/mol), et le rapport D_{CO_2}/D_{PZ} des coefficients de

diffusion du CO_2 et de la PZ en solution (chacun en m^2/s). Comme pour exploiter l'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA, les auteurs font l'hypothèse d'un facteur d'accélération constant sur l'ensemble de l'intervalle de régression. Les auteurs ne spécifient pas l'intervalle de temps appliqué pour la régression linéaire de détermination du facteur d'accélération (et donc du flux d'absorption). Le facteur 2 dans l'expression du facteur d'accélération instantané vient de l'équation de réaction choisie par Derks et al. (2006). Il correspond au coefficient stoechiométrique de la PZ dans la réaction avec le CO_2.

Essais réalisés

Nous avons mesuré le flux d'absorption du CO_2 dans des solutions aqueuses de PZ avec $\omega_{PZ} = 0{,}052$ à 25 et 40°C et $\omega_{PZ} = 0{,}085$ à 30°C. Nous avons mis en œuvre le capteur de pression différentielle, avec des injections de CO_2 très inférieures à 1 bar.

Les propriétés des solutions à chaque température sont données dans le tableau 2.10. La masse volumique et la viscosité des solutions sont représentées par les corrélations présentées au chapitre 3. La méthode de Derks et al. (2006) est reprise pour l'exploitation de nos essais. Ainsi, les diffusivités du N_2O et de la PZ en solution sont estimées par l'approche de Stokes-Einstein modifiée présentée dans Versteeg & Van Swaaij (1988) (voir annexe B.4 et chapitre 3). De même, la constante de Henry apparente du N_2O est représentée directement par les mesures de Derks et al. (2005) et de Sun et al. (2005). On applique ensuite l'analogie N_2O-CO_2 pour obtenir la diffusivité du CO_2 et la constante de Henry apparente du CO_2 en solution (voir chapitre 3).

Les conditions opératoires ainsi que les pressions partielles de CO_2 maximale et initiale de l'intervalle de temps de régression de chaque essai sont indiquées dans le tableau 2.11a. Le tableau 2.11b consigne pour chaque essai la pente β, le flux d'absorption mesuré j_{CO_2} et le coefficient de transfert global $K_G = \dfrac{j_{CO_2}}{p_{CO_2}}$, ainsi que le flux d'absorption calculé selon les relations 2.36 et 2.37 et l'expression cinétique de Derks et al. (2006). Dans la plupart des essais, nous avons réalisé deux injections successives de CO_2 en négligeant le taux de charge de CO_2 dans la solution à l'issue de la première injection, d'où la numérotation à deux chiffres dans la colonne « Essai » des tableaux 2.11a et 2.11b.

TABLEAU 2.10 – Propriétés utilisées pour les solutions aqueuses de PZ avec $\omega_{PZ} = 0{,}052$ et 0,085 aux trois températures étudiées

ω_{PZ}	T (°C)	ρ (kg/m^3)	μ (mPa.s)	D_{CO_2} (m^2/s)	H_{CO_2} (Pa.m^3/mol)
0,052	25	998 ± 3	1,12 ± 0,08	(1,61 ± 4).10^{-9}	(3,1 ± 0,2).10^3
0,052	40	993 ± 3	0,78 ± 0,05	(2,40 ± 6).10^{-9}	(4,4 ± 0,3).10^3
0,085	30	998 ± 6	1,12 ± 0,08	(1,67 ± 4).10^{-9}	(3,6 ± 0,2).10^3

La pression partielle de CO_2 maximale est dans tous les essais très inférieure à 1 bar, ce qui nous permet de mettre à profit le capteur de pression différentielle.

Le diagramme de parité des flux d'absorption mesurés par rapport aux flux calculés par la méthode de Derks et al. (2006) est représenté en figure 2.13. Les lignes pointillées sont placées à ±15%.

Discussion

Contrairement aux essais d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA, nous n'observons pas de stabilisation de la pente calculée sur 30 s. En effet, la phase d'absorption est très rapide et dure seulement quelques minutes (comme le montre la figure 2.14 pour l'essai 2-1), et le « régime d'absorption » évolue au cours de l'essai, avec la diminution de la pression partielle de CO_2 (et donc de sa concentration à l'interface). Nous avons alors considéré pour ces essais un intervalle de régression de 30 s

TABLEAU 2.11A – Composition de la solution, température, agitation, coefficient de transfert de matière en phase liquide et pression maximale de CO_2 lors des essais d'absorption de CO_2 dans PZ-eau

Essai	ω_{PZ}	T (K)	N_L (tr/min)	k_L (m/s)	p_{sat} (bar)	$p_{CO_2}^{max}$ (bar)	p_{CO_2} (bar)
1-1[a]	0,0848	304,17	67	$(2,6 \pm 0,8).10^{-5}$	0,0507	0,4327	0,0277
2-1[b]	0,0848	303,97	66	$(2,5 \pm 0,8).10^{-5}$	0,0497	0,6345	0,0273
2-2[b]	0,0848	304,04	66	$(2,5 \pm 0,8).10^{-5}$	0,0497	0,5889	0,0267
3-1	0,0848	304,02	66	$(2,5 \pm 0,8).10^{-5}$	0,0493	0,6768	0,0281
3-2	0,0848	304,06	66	$(2,5 \pm 0,8).10^{-5}$	0,0493	0,6092	0,0279
4-1[b]	0,0848	303,93	66	$(2,5 \pm 0,8).10^{-5}$	0,0493	0,3304	0,0267
4-2[b]	0,0848	304,03	66	$(2,5 \pm 0,8).10^{-5}$	0,0493	0,3011	0,0278
5-1	0,0851	304,14	99	$(4 \pm 1).10^{-5}$	0,0505	0,2060	0,0372
5-2	0,0851	304,14	99	$(4 \pm 1).10^{-5}$	0,0505	0,2185	0,0383
6-1	0,0851	304,03	99	$(4 \pm 1).10^{-5}$	0,0510	0,1870	0,0379
6-2	0,0851	304,08	99	$(4 \pm 1).10^{-5}$	0,0510	0,1738	0,0373
7-1	0,0851	304,01	99	$(4 \pm 1).10^{-5}$	0,0509	0,1630	0,0377
7-2	0,0851	304,01	99	$(4 \pm 1).10^{-5}$	0,0509	0,2146	0,0370
8-1	0,0520	313,91	75	$(4 \pm 1).10^{-5}$	0,0808	0,2324	0,0236
8-2	0,0520	313,94	75	$(4 \pm 1).10^{-5}$	0,0808	0,1938	0,0246
9-1	0,0849	304,11	99	$(4 \pm 1).10^{-5}$	0,0495	0,2054	0,0388
10-1	0,0849	304,13	100	$(4 \pm 1).10^{-5}$	0,0496	0,2145	0,0376
10-2	0,0849	304,16	100	$(4 \pm 1).10^{-5}$	0,0496	0,2233	0,0393
11-1	0,0520	297,82	75	$(2,8 \pm 0,8).10^{-5}$	0,0352	0,1997	0,0229
11-2	0,0520	297,83	75	$(2,8 \pm 0,8).10^{-5}$	0,0352	0,2238	0,0234
12-1	0,0520	314,24	75	$(4 \pm 1).10^{-5}$	0,0823	0,2783	0,0255
12-2	0,0520	314,26	75	$(4 \pm 1).10^{-5}$	0,0823	0,2003	0,0243
13-1	0,0849	304,11	99	$(4 \pm 1).10^{-5}$	0,0506	0,1997	0,0371
13-2	0,0849	304,12	99	$(4 \pm 1).10^{-5}$	0,0506	0,2260	0,0288
14-1	0,0519	297,72	75	$(2,8 \pm 0,8).10^{-5}$	0,0343	0,2044	0,0233
14-2	0,0519	297,73	75	$(2,8 \pm 0,8).10^{-5}$	0,0343	0,1972	0,0228

$u_C(\omega_{PZ}) = 6.10^{-4}$, $u_C(T) = 0,02$ K, $u_C(N_L) = u_C(N_G) = 2$ tr/min et $u_C(p_{CO_2}^{max}) = u_C(p_{CO_2}) = 0,3$ mbar
$u_C(p_{sat}) = 0,4$ mbar ; a : $N_G = 0$ tr/min, b : $N_G = 150$ tr/min, sinon $N_G = 200$ tr/min

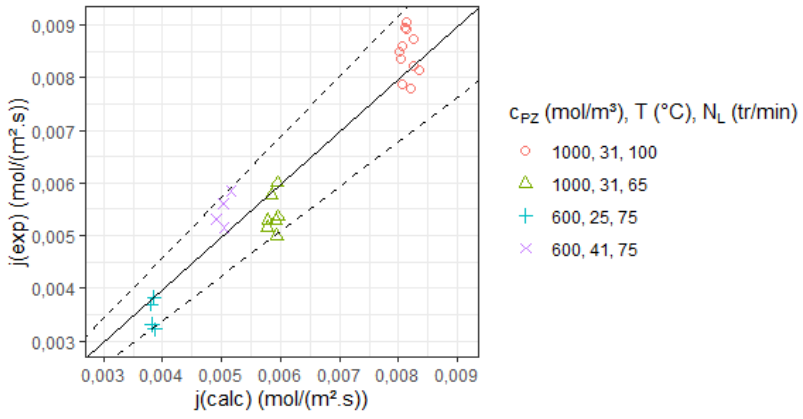


Fig. 2.13 – Diagramme de parité des mesures de flux d'absorption de CO_2 avec la méthode de Derks et al. (2006)

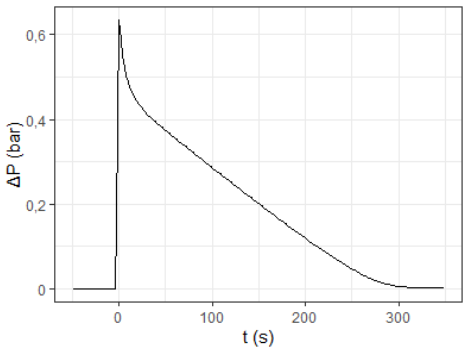
uniquement. De plus, l'instant initial de régression est choisi afin de correspondre au moment où le rapport du facteur d'accélération E calculé selon la méthode de Derks et al. (2006) au facteur d'accélération

TABLEAU 2.11B – Résultats des essais d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de PZ avec $\omega_{PZ} = 0{,}052$ et 0,085

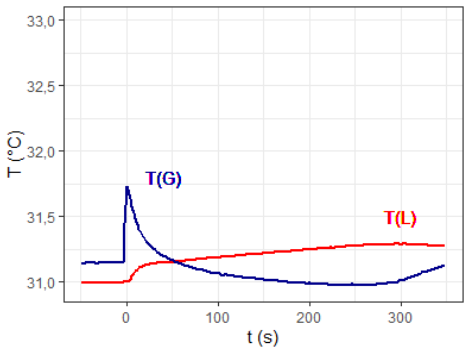
Essai	$-\beta.10^2$ (s^{-1})	K_G (mol/(m^2.s.Pa))	j_{CO_2} (mol/(m^2.s))	Ha	E_i	E	$j^{calc}_{CO_2}$ (mol/(m^2.s))
1-1	4,85 ± 0,04	(2,17 ± 0,03).10^{-6}	(6,00 ± 0,08).10^{-3}	481	505	304	(6 ± 2).10^{-3}
2-1	4,73 ± 0,04	(2,11 ± 0,03).10^{-6}	(5,77 ± 0,08).10^{-3}	485	511	307	(6 ± 2).10^{-3}
2-2	4,44 ± 0,03	(1,98 ± 0,02).10^{-6}	(5,28 ± 0,07).10^{-3}	486	524	310	(6 ± 2).10^{-3}
3-1	4,25 ± 0,04	(1,91 ± 0,02).10^{-6}	(5,36 ± 0,07).10^{-3}	486	496	303	(6 ± 2).10^{-3}
3-2	3,99 ± 0,04	(1,79 ± 0,02).10^{-6}	(4,99 ± 0,07).10^{-3}	486	501	305	(6 ± 2).10^{-3}
4-1	4,32 ± 0,04	(1,93 ± 0,03).10^{-6}	(5,16 ± 0,07).10^{-3}	485	523	310	(6 ± 2).10^{-3}
4-2	4,24 ± 0,04	(1,90 ± 0,03).10^{-6}	(5,29 ± 0,07).10^{-3}	486	502	305	(6 ± 2).10^{-3}
5-1	4,73 ± 0,06	(2,12 ± 0,03).10^{-6}	(7,9 ± 0,1).10^{-3}	352	377	224	(8 ± 3).10^{-3}
5-2	4,55 ± 0,06	(2,03 ± 0,03).10^{-6}	(7,8 ± 0,1).10^{-3}	352	366	222	(8 ± 3).10^{-3}
6-1	5,33 ± 0,07	(2,39 ± 0,04).10^{-6}	(9,0 ± 0,1).10^{-3}	352	370	222	(8 ± 3).10^{-3}
6-2	5,15 ± 0,06	(2,30 ± 0,04).10^{-6}	(8,6 ± 0,1).10^{-3}	352	376	224	(8 ± 3).10^{-3}
7-1	5,31 ± 0,07	(2,37 ± 0,04).10^{-6}	(9,0 ± 0,1).10^{-3}	351	371	223	(8 ± 3).10^{-3}
7-2	5,13 ± 0,06	(2,29 ± 0,03).10^{-6}	(8,5 ± 0,1).10^{-3}	352	379	225	(8 ± 3).10^{-3}
8-1	5,21 ± 0,06	(2,25 ± 0,03).10^{-6}	(5,31 ± 0,08).10^{-3}	391	431	252	(5 ± 2).10^{-3}
8-2	4,84 ± 0,05	(2,10 ± 0,03).10^{-6}	(5,16 ± 0,07).10^{-3}	391	413	248	(5 ± 2).10^{-3}
9-1	5,05 ± 0,06	(2,25 ± 0,03).10^{-6}	(8,7 ± 0,1).10^{-3}	352	360	220	(8 ± 3).10^{-3}
10-1	5,32 ± 0,08	(2,38 ± 0,04).10^{-6}	(8,9 ± 0,2).10^{-3}	349	373	222	(8 ± 3).10^{-3}
10-2	4,64 ± 0,06	(2,07 ± 0,03).10^{-6}	(8,1 ± 0,1).10^{-3}	349	357	218	(8 ± 3).10^{-3}
11-1	3,16 ± 0,03	(1,44 ± 0,02).10^{-6}	(3,31 ± 0,04).10^{-3}	297	318	189	(4 ± 1).10^{-3}
11-2	3,02 ± 0,03	(1,38 ± 0,02).10^{-6}	(3,22 ± 0,04).10^{-3}	297	312	188	(4 ± 1).10^{-3}
12-1	5,34 ± 0,09	(2,30 ± 0,04).10^{-6}	(5,8 ± 0,1).10^{-3}	393	401	245	(5 ± 2).10^{-3}
12-2	5,35 ± 0,09	(2,30 ± 0,04).10^{-6}	(5,6 ± 0,1).10^{-3}	393	420	250	(5 ± 2).10^{-3}
13-1	5,03 ± 0,07	(2,25 ± 0,04).10^{-6}	(8,3 ± 0,1).10^{-3}	352	377	224	(8 ± 3).10^{-3}
13-2	4,75 ± 0,06	(2,12 ± 0,04).10^{-6}	(8,2 ± 0,1).10^{-3}	352	361	220	(8 ± 3).10^{-3}
14-1	3,57 ± 0,04	(1,64 ± 0,04).10^{-6}	(3,82 ± 0,09).10^{-3}	296	311	187	(4 ± 1).10^{-3}
14-2	3,54 ± 0,03	(1,62 ± 0,04).10^{-6}	(3,70 ± 0,08).10^{-3}	296	319	189	(4 ± 1).10^{-3}

instantané E_i est égal à 0,6. On se place ainsi dans un régime d'absorption qui dépend principalement de la cinétique de réaction.

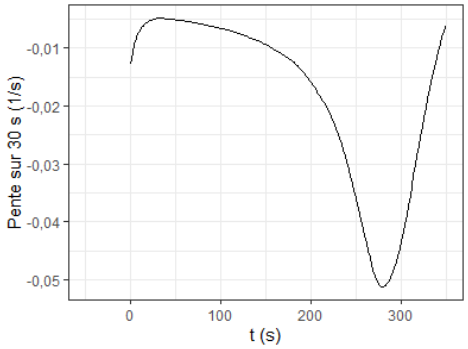
Dans ce cadre d'interprétation, on observe une bonne répétabilité de nos mesures à chaque condition opératoire testée, et une réconciliation globale des données à ±15% avec la prédiction à partir des hypothèses et de la loi cinétique de Derks et al. (2006). Les auteurs obtiennent un résultat similaire avec leurs mesures de flux d'absorption.



(a) Pression



(b) Température



(c) Pente sur 30 s

Fig. 2.14 – Pression et températures de la cellule et pente calculée sur 30 s typiques d'un essai d'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de PZ avec $\omega_{PZ} = 0{,}085$ et 31°C

A retenir

Essais d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de :

MDEA vs. Pani et al. (1997) $\omega_{MDEA} = 0{,}45$

- A $T = 45$ et 55°C, les mesures de flux de CO_2 sont cohérentes avec l'étude de référence avec un écart relatif inférieur à ±8%.
- A 70°C, une déviation existe, qui ne s'explique pas par l'existence d'une résistance de transfert en phase gazeuse.

PZ vs. Derks et al. (2006) Mise à profit du capteur de pression différentielle, mesures de flux d'absorption dans un régime dépendant de l'hydrodynamique : accord des données avec un écart relatif inférieur à ±15% par rapport à l'étude de référence.

2.5 Conclusion

Au cours de ce projet, nous avons conçu un nouveau contacteur gaz-liquide de type cellule de Lewis, où la principale adaptation est la mise en œuvre d'un capteur de pression différentielle entre la cellule de mesure et une cellule de référence contenant le même solvant à la même température et à l'équilibre liquide-vapeur tout au long d'un essai.

Nous avons d'abord caractérisé l'hydrodynamique en phase liquide dans la cellule de mesure. Ensuite, nous avons procédé à des mesures de validation de l'équipement, en comparant les flux d'absorption

chimique de CO_2 dans plusieurs solutions aqueuses de MDEA et de PZ à ceux prédits par les études de références de Pani et al. (1997) et Derks et al. (2006).

Malgré une incertitude qui subsiste sur la réponse de notre équipement à plus haute température, nous pouvons conclure à l'adéquation de notre équipement, en particulier pour mesurer le flux d'absorption d'un gaz dans des solutions très réactives, telles que les solutions aqueuses de MDEA-PZ avec le CO_2.

L'existence d'une résistance au transfert en phase gazeuse, en particulier pour les essais à haute température du fait de la plus grande pression de vapeur saturante du solvant, n'est pas concluante pour expliquer les variations observées entre l'étude de Pani et al. (1997) et nos mesures à 70°C. En effet, la mise en marche de l'agitation en phase gazeuse est sans effet. Cependant, les modules d'agitation et en particulier celui en phase gazeuse sont soumis à des frottements, ce qui nous a conduit à observer une agitation parfois hachée ou discontinue. Une piste d'amélioration de l'équipement réside dans la modification du système d'agitation pour une plus grande stabilité sur une plage plus importante de vitesses de rotation.

Par ailleurs, le choix de régulation thermique dans une étuve thermostatée plutôt que dans un bain liquide serait également à revoir, pour améliorer la stabilité des essais à plus haute température. En l'état, l'équipement est validé sur une plage de températures comprises entre 25 et 55°C.

3 Propriétés thermo-physiques des systèmes étudiés

La représentation de l'absorption du CO_2 suppose de bien connaître les propriétés physico-chimiques du solvant (masse volumique, viscosité dynamique, ainsi que, dans une colonne industrielle, tension superficielle) et le coefficient de diffusion du CO_2 en solution : de ces caractéristiques dépendent le coefficient de transfert en phase liquide. Les coefficients de diffusion en solution de toutes les espèces réactives sont également requis pour modéliser l'absorption avec un mécanisme réactionnel complexe en solution. Nous avons évalué les données de masse volumique, de viscosité et de coefficients de diffusion des espèces en solution disponibles pour les conditions d'intérêt industriel définies par le partenaire industriel TotalEnergies, c'est-à-dire MDEA-PZ-H_2O-CO_2 avec $0{,}2 \leq \omega_{\mathrm{MDEA}} \leq 0{,}5$, $\omega_{\mathrm{PZ}} \leq 0{,}1$ et $0 \leq \alpha \leq 1$ mol CO_2/mol d'amine, et $40 \leq T \leq 120$°C. La pression partielle de CO_2 est directement liée au taux de charge en CO_2 et est contrainte non seulement par la pression d'entrée du gaz brut, mais aussi par la thermodynamique, notamment en tête de colonne pour atteindre la spécification.

Nous avons également comparé les corrélations de masse volumique et de viscosité proposées. La corrélation de masse volumique de Frailie (2014) a été jugée adaptée. Après avoir constaté l'inadéquation des expressions de viscosité existantes pour représenter les données disponibles, nous avons développé des expressions pour les solutions aqueuses de PZ et de MDEA-PZ en adoptant l'approche de Redlich-Kister (Redlich & Kister (1948)). Enfin, nous employons les corrélations de type Stokes-Einstein de Versteeg & Van Swaaij (1988) pour représenter les coefficients de diffusion en solution.

D'autre part, la force motrice, définie comme l'écart à l'équilibre thermodynamique, pilote les phénomènes d'absorption et de désorption. Les hypothèses faites dans la représentation de la non-idéalité du système et des équilibres physique (loi de solubilité) et chimiques (dues aux réactions en solution) influent sur la modélisation de l'absorption. Dans cette optique, nous avons développé un modèle corrélatif basé sur l'approche de Deshmukh-Mather (Weiland et al. (1993)). Nous rassemblons propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de nos systèmes sous le vocable « propriétés thermo-physiques ».

A titre d'exemple, la revue de Putta et al. (2017*a*) expose les propriétés thermo-physiques d'un solvant qui sont essentielles pour la modélisation de l'absorption de CO_2. Les auteurs s'intéressent au système MEA-H_2O-CO_2, qu'ils ont déjà étudié et modélisé (Putta et al. (2014), Putta et al. (2016), Putta et al. (2017*b*)). Ils comparent l'influence de plusieurs paramètres sur l'estimation du flux d'absorption de CO_2 par leur modèle de transfert de matière. Pour chaque paramètre examiné, ils sélectionnent plusieurs méthodes de représentation décrites dans la littérature et mesurent la performance du modèle dans chaque cas. Ils concluent à une plus grande influence de la loi de Henry, de la loi de vitesse de réaction et des propriétés de transport (diffusivités, viscosité) sur la représentation du flux d'absorption de CO_2.

3.1 Masse volumique, viscosité, coefficients de diffusion

3.1.1 Bilan de la littérature

Masse volumique et viscosité des solutions

Plusieurs équipes ont publié des données de masse volumique et de viscosité dynamique des solutions aqueuses de PZ et de MDEA-PZ, et développé des corrélations empiriques pour les représenter, en fonction de la température et de la composition des solutions. Il s'agit ici d'évaluer la capacité de chaque corrélation à représenter l'ensemble des données expérimentales relatives à nos systèmes.

Les tableaux 3.1 et 3.2 récapitulent l'origine et les conditions d'obtention des données. Les colonnes « NC » et « C » donnent le nombre de points en solutions non chargées et chargées, respectivement. Le taux de charge en CO_2 dans la solution, α, est donné en mol/mol d'alcalinité (alk), c'est-à-dire par mole de site réactif avec le CO_2 : la MDEA possède un atome d'azote, et la PZ deux atomes d'azote. Ainsi, 1 mol MDEA = 1 mol alk et 1 mol PZ = 2 mol alk (dans une solution aqueuse de MDEA-PZ, $\alpha = n_{CO_2}/(n_{MDEA} + 2n_{PZ})$). T est la température (K), ω_{MDEA} et ω_{PZ} sont respectivement les fractions massiques de MDEA et de PZ dans la solution, ρ sa masse volumique (kg/m^3) et μ sa viscosité dynamique (mPa.s). La colonne « Incertitude » donne l'incertitude absolue (en kg/m^3 ou mPa.s) ou relative (en %) sur la propriété mesurée, telle qu'annoncée par la publication d'origine. Un « ? » signifie qu'aucune mention n'en est faite.

TABLEAU 3.1 – Données de masse volumique et viscosité dynamique de solutions de PZ de la littérature

Référence	Incertitude	T (K)	ω_{PZ}	α (mol/mol alk)	NC	C
Sun et al. (2005)	ρ : 0,05%	303-313	0,02-0,08		12	
	μ : *1%*	*303-313*	*0,02-0,08*		*12*	
Derks et al. (2005)	ρ : 0,01%	293-323	0,05-0,14		19	
	μ : *0,01%*	*293-323*	*0,05-0,15*		*19*	
Cullinane (2005)	ρ : 1 kg/m^3	298 et 313	0,04-0,13		8	
	μ : *?*	*298-343*	*0,04-0,13*		*16*	
Samanta & Bandyopadhyay (2006)	ρ : 0,045 kg/m^3	298-333	0,02-0,07		32	
	μ : *1%*	*298-333*	*0,02-0,07*		*32*	
Dugas (2009)	ρ : -	-	-	-	-	-
	μ : *?*	*303*	*0,14-0,41*	*0,24-0,41*		*12*
Muhammad et al. (2009)	ρ : 0,005 kg/m^3	298-338	0,02-0,10		27	
	μ : *0,04 mPa.s*	*303-333*	*0,02-0,10*		*15*	
Freeman & Rochelle (2011)	ρ : $u(\alpha) = 4\%$	293-333	0,15-0,63	0-0,53	3	141
	μ : *≤2 mPa.s*	*298-333*	*0,14-0,57*	*0-0,53*	*3*	*118*
	$u(\alpha) \leq 5\%$					
Liu et al. (2012*a*)	ρ : 0,01%	283-323	0,01-0,09		25	
	μ : *0,3%*	*283-323*	*0,004-0,04*		*25*	
Total	ρ	283-338	0,009-0,63	0-0,53	126	141
Total	μ	*293-343*	*0,004-0,15*	*0-0,47*	*122*	*130*
Sélectionnées	μ	*293-333*	*0,004-0,15*	*0-0,47*	*109*	*26*

$u(\alpha)$: incertitude sur le taux de charge en CO_2 en solution estimée par les auteurs

Des données de **masse volumique** en solutions chargées en CO_2 manquent pour les deux systèmes étudiés : 27 données pour les solutions de MDEA-PZ, des compositions en PZ bien supérieures à celles étudiées pour les solutions de PZ, et des études provenant du seul groupe de recherche de l'Université du Texas (Dugas (2009), Freeman & Rochelle (2011) et Frailie (2014)). Les données de **viscosité** en solutions

TABLEAU 3.2 – Données de masse volumique et viscosité dynamique de solutions de MDEA-PZ dans la littérature

Référence	Incertitude	T (K)	$\omega_{MDEA}/\omega_{PZ}$	α (mol/mol alk)	NC	C
Paul & Mandal (2006)	ρ : 0,5 kg/m^3	288-333	0,18/0,12 0,21/0,09		40	
	μ : *0,005 mPa.s*	*288-333*	0,24/0,06 0,27/0,03		*40*	
Derks et al. (2008)	ρ : 0,01%	293-323	MDEA : 0,12-0,46 et		79	
	μ : *1% mPa.s*	*293-323*	PZ : 0,02-0,08		*80*	
Muhammad et al. (2009)	ρ : 0,005 kg/m^3	298-338	MDEA : 0,32 et 0,49 et		54	
	μ : *0,04 mPa.s*	*303-333*	PZ : 0,02-0,10		*30*	
Fu et al. (2013)	ρ : -	-	-	-	-	-
	μ : 2%	*293-323*	*MDEA : 0,35-0,48 et PZ : 0,03-0,15*	$\leq$ *0,56*	*16*	*96*
Frailie (2014)	ρ : ?	293-323	0,42/0,09 et 0,29/0,21	$\leq$ 0,37	4	27
	μ : *?*	*293-333*		$\leq$ *0,25*	*3*	*15*
Khan et al. (2017*b*)	ρ : 0,05 kg/m^3	298-343	0,3/0,03		10	
	μ : *?*	*298-343*			*10*	
Kummamuru et al. (2019)	μ : *NC : 0,1 et C :* 0,15 *mPa.s*	*303-373*	*MDEA : 0,2-0,4 et PZ : 0,05 et 0,1*	$\leq$ *0,61*	*90*	*357*
Total	ρ	288-343	0,12-0,49/0,02-0,21	0-0,37	187	27
Total	μ	*298-373*	*0,2-0,49/0,02-0,21*	*0-0,61*	*269*	*468*
Sélectionnées	μ	*298-343*	*0,21-0,46/0,02-0,21*	*0-0,37*	*197*	*371*

chargées sont plus nombreuses : respectivement 130 et 468 données pour les solutions de PZ et de MDEA-PZ, où les données récentes de Kummamuru et al. (2019) s'ajoutent à celles de Fu et al. (2013) et de Frailie (2014).

Pour chaque système, les corrélations développées dans la littérature pour représenter la masse volumique et la viscosité des solutions ont été confrontées aux données expérimentales. Les expressions de viscosité ne sont pas satisfaisantes face à l'ensemble des données disponibles. Dans la suite, nous confrontons dans la mesure du possible les corrélations de viscosité disponibles aux données expérimentales du domaine de compositions précisé plus tôt (ligne « Sélectionnées » des tableaux 3.1 et 3.2). A certaines compositions, et surtout aux températures les plus élevées, à cause du manque de données disponibles, nous incluons parfois des données en dehors de ce domaine. Pour les solutions de PZ chargées en CO_2, la majorité des mesures effectuées par Dugas (2009) et Freeman & Rochelle (2011) le sont à $w_{PZ} > 0{,}2$. Il reste seulement 30 données pertinentes pour notre étude.

Les indicateurs de performance utilisés sont la déviation relative absolue (DRA) et le biais, fonctions de la déviation relative à chaque mesure i abrégée en dév$_i$ (en %). Ils sont calculés comme suit, avec x la propriété considérée :

$$\begin{aligned} \text{dév}_i &= \frac{x_{\text{calc},i} - x_{\text{exp},i}}{x_{\text{exp},i}}.100 \\ \text{DRA} &= \frac{1}{n_m}\sum_i |\text{dév}_i| \\ \text{biais} &= \frac{1}{n_m}\sum_i \text{dév}_i \end{aligned} \tag{3.1}$$

n_m est le nombre de points de mesure. On donne également les erreurs relatives minimale $\min_i |\text{dév}_i|$ et maximale $\max_i |\text{dév}_i|$ en valeur absolue (en % aussi).

Masse volumique

Solutions aqueuses de PZ Parmi les six corrélations de masse volumique des solutions aqueuses de PZ, celles de Samanta & Bandyopadhyay (2006) et Liu et al. (2012*a*) sont établies uniquement pour le système binaire PZ-H_2O. La corrélation de Moioli & Pellegrini (2015) correspond en fait à une extension de celle de Samanta & Bandyopadhyay (2006) pour prendre en compte l'influence du CO_2. La validité des corrélations est évidemment fonction de leur domaine de régression, précisé dans le tableau 3.3.

TABLEAU 3.3 – Domaines de régression des corrélations de masse volumique pour le système PZ-H_2O-CO_2

Référence	Solutions non chargées		Solutions chargées		
	T (K)	ω_{PZ}	T (K)	ω_{PZ}	α (mol/mol alk)
Samanta & Bandyopadhyay (2006)	293-338	0,01-0,15			
Moioli & Pellegrini (2015)	293-338	0,01-0,15	293-333	0,15-0,63	0,05-0,53
Liu et al. (2012*a*)	283-323	0,01-0,09			
Dugas (2009)	293-333	0,15	293-333	0,15-0,51	0,05-0,53
Freeman & Rochelle (2011)	293-333	0,15	293-333	0,15-0,63	0,05-0,53
Frailie (2014)			293-333	0,30-0,44	0,2-0,4

Domaine exploré ici : T = 283-338 K, ω_{PZ} = 0,009-0,63, α = 0-0,53 mol/mol alk

Le tableau 3.4 résume la précision avec laquelle les expressions disponibles représentent l'ensemble des données expérimentales pour des solutions non chargées et chargées. n_p est le nombre de paramètres associé à chaque expression.

TABLEAU 3.4 – Comparaison des expressions de masse volumique $\rho_{PZ,\ H_2O,\ CO_2}$ existantes par rapport à l'ensemble des données expérimentales

Corrélation	n_p	Solutions non chargées				Solutions chargées			
		DRA	biais	min	max	DRA	biais	min	max
Dugas (2009)	4	7,01	7,01	0,15	12,90	2,37	0,90	3.10^{-4}	15,10
Freeman & Rochelle (2011)	2	0,78	-0,78	0,03	1,14	0,45	-0,13	1.10^{-3}	1,55
Liu et al. (2012*a*)	5	0,03	4.10^{-3}	8.10^{-6}	0,16				
Frailie (2014)	6	0,12	-0,06	3.10^{-4}	0,37	0,56	0,30	4.10^{-3}	2,35
Moioli & Pellegrini (2015)	10	0,04	0,02	3.10^{-4}	0,24	0,88	0,45	2.10^{-3}	4,69

On observe une bonne représentation des données expérimentales par les corrélations de Freeman & Rochelle (2011), de Frailie (2014) et de Samanta & Bandyopadhyay (2006)-Moioli & Pellegrini (2015). Pour les solutions non chargées, la corrélation de Liu et al. (2012*a*) est également satisfaisante. L'expression de Dugas (2009) surestime systématiquement les valeurs expérimentales de masse volumique des solutions non chargées (DRA = biais). D'après le tableau 3.3, leur corrélation se focalise sur la représentation de la masse volumique des solutions chargées en CO_2.

Solutions aqueuses de MDEA-PZ Parmi les trois expressions de masse volumique des solutions de MDEA-PZ, seulement deux corrélations concernent également les solutions chargées en CO_2. Le tableau 3.6 résume la précision avec laquelle les expressions disponibles représentent l'ensemble des données expérimentales pour des solutions non chargées et chargées. Le domaine de régression des corrélations de la littérature est précisé dans le tableau 3.5.

La représentation par l'expression de Paul & Mandal (2006) est moins bonne, car ils ont utilisé très peu de données pour la développer – uniquement les leurs – et leur corrélation comporte 27 paramètres.

TABLEAU 3.5 – Domaines de régression des corrélations de masse volumique pour le système MDEA-PZ-H_2O-CO_2

Référence	Solutions non chargées		Solutions chargées		
	T (K)	$\omega_{MDEA}/\omega_{PZ}$	T (K)	$\omega_{MDEA}/\ \omega_{PZ}$	α (mol/mol alk)
Paul & Mandal (2006)	288-333	0,27→0,18/0,03→0,12			
Moioli & Pellegrini (2018)	288-338	0,27→0,18/0,03→0,12 0,12-0,46/0,02-0,09	293-323	0,42/0,09 0,29/0,21	0,02-0,37
Frailie (2014)	293-323	0,42/0,09	293-323	0,42/0,09 0,29/0,21	0,02-0,37

Domaine exploré ici : T = 288-343 K, $\omega_{MDEA}/\omega_{PZ}$ = 0,12-0,49/0,02-0,21, α = 0-0,37 mol/mol alk

TABLEAU 3.6 – Comparaison des expressions de masse volumique $\rho_{MDEA,\ PZ,\ H_2O,\ CO_2}$ existantes par rapport aux données expérimentales

Corrélation	n_p	Solutions non chargées				Solutions chargées			
		DRA	biais	min	max	DRA	biais	min	max
Paul & Mandal (2006)	27	16,40	-1,61	7.10^{-4}	93,50				
Frailie (2014)	8	0,78	-0,60	3.10^{-3}	2,26	0,35	-0,10	0,07	1,04
Moioli & Pellegrini (2018)	10	0,71	-0,66	2.10^{-3}	1,74	0,84	-0,84	0,34	1,11

Les deux autres corrélations ont des résultats assez satisfaisants et similaires, à la fois en solutions non chargées et chargées.

Viscosité

Solutions aqueuses de PZ Parmi les cinq expressions de viscosité des solutions de PZ, trois corrélations concernent aussi les solutions chargées en CO_2. Le tableau 3.8 résume la précision avec laquelle les expressions disponibles représentent les données expérimentales sélectionnées pour les solutions non chargées et chargées. Le domaine de régression des corrélations de la littérature est précisé dans le tableau 3.7.

TABLEAU 3.7 – Domaines de régression des corrélations de viscosité pour le système PZ-H_2O-CO_2

Référence	Solutions non chargées		Solutions chargées		
	T (K)	ω_{PZ}	T (K)	ω_{PZ}	α (mol/mol alk)
Samanta & Bandyopadhyay (2006)	283-333	0,01-0,15			
Moioli & Pellegrini (2015)	283-338	0,01-0,15	298-333	0,15-0,63	0,05-0,53
Liu et al. (2012*a*)	283-323	0,004-0,04			
Dugas (2009)	293-333	0,15	293-333	0,15-0,51	0,20-0,46
Freeman & Rochelle (2011)	-	-	293-343	0,41	0,05-0,40

Domaine exploré ici : T = 293-333 K, ω_{PZ} = 0,004-0,15, α = 0-0,47 mol/mol alk

L'expression de Freeman & Rochelle (2011) n'est pas adaptée dans le domaine de compositions sélectionné. En effet, leur corrélation a été développée uniquement pour représenter la viscosité des solutions aqueuses de PZ à 8 mol/kg H_2O (ou ω_{PZ} = 0,41, voir le tableau 3.7). L'expression de Moioli & Pellegrini (2018) est la plus adaptée.

Solutions aqueuses de MDEA-PZ Enfin, parmi les trois expressions de viscosité des solutions de MDEA-PZ, deux corrélations concernent aussi les solutions chargées en CO_2. Le tableau 3.10 résume la précision avec laquelle les expressions disponibles représentent les données expérimentales sélectionnées

TABLEAU 3.8 – Comparaison des expressions de viscosité $\mu_{PZ,\ H_2O,\ CO_2}$ existantes par rapport aux données expérimentales

Corrélation	n_p	Solutions non chargées				Solutions chargées			
		DRA	biais	min	max	DRA	biais	min	max
Samanta & Bandyopadhyay (2006)	9	2,8	-2,3	0,03	17,4				
Dugas (2009)	7	4,9	-3,5	9.10^{-3}	19,1	20,5	-20,5	16,8	27,1
Freeman & Rochelle (2011)	7	400	400	225	482	269	269	235	293
Liu et al. (2012*a*)	5	13,2	5,1	0,05	86,2				
Moioli & Pellegrini (2015)	14	2,7	0,6	0,03	14,9	8,3	-6,7	0,7	18,4

pour des solutions non chargées et chargées. Le domaine de régression des corrélations de la littérature est précisé dans le tableau 3.9.

TABLEAU 3.9 – Domaines de régression des corrélations de viscosité pour le système MDEA-PZ-H_2O-CO_2

Référence	Solutions non chargées		Solutions chargées		
	T (K)	$\omega_{MDEA,0}/\omega_{PZ,0}$	T (K)	$\omega_{MDEA,0}/\ \omega_{PZ,0}$	α (mol/mol alk)
Paul & Mandal (2006)	288-333	0,27→0,18/0,03→0,12			
Moioli & Pellegrini (2018)	288-343	0,27→0,18/0,03→0,12 0,12-0,46/0,02-0,09	293-333	0,42/0,09 0,29/0,21	0,01-0,37
Frailie (2014)	293-333	0,42/0,09	293-333	0,42/0,09 0,29/0,21	0,01-0,37

Domaine exploré ici : T = 298-343 K, $\omega_{\mathrm{MDEA}}/\omega_{\mathrm{PZ}}$ = 0,21-0,46/0,02-0,21, α = 0-0,37 mol/mol alk

TABLEAU 3.10 – Comparaison des expressions de viscosité $\mu_{\mathrm{MDEA,\ PZ,\ H_2O,\ CO_2}}$ existantes par rapport aux données expérimentales

Corrélation	n_p	Solutions non chargées				Solutions chargées			
		DRA	biais	min	max	DRA	biais	min	max
Paul & Mandal (2006)	9	6.10^6	6.10^6	0,5	1.10^9				
Frailie (2014)	10	22,5	22,0	2.10^{-2}	63,9	23,7	-18,6	0,1	66,7
Moioli & Pellegrini (2018)	16	6,8	-1,9	1.10^{-2}	41,5	104	103	2,0	446

La corrélation de Paul & Mandal (2006) ne décrit pas les données expérimentales de Kummamuru et al. (2019) à $\omega_{\mathrm{MDEA}}/\omega_{\mathrm{PZ}} = 0{,}4/0{,}1$. La corrélation de Moioli & Pellegrini (2018) convient aux solutions non chargées. Ces deux publications sont antérieures à Kummamuru et al. (2019). De ce fait, Moioli & Pellegrini (2018) n'exploitent que des données de Frailie (2014) pour ajuster leur expression en solutions chargées.

Coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion des espèces en solution (en m^2/s) sont très difficiles d'accès dans le cadre de l'absorption avec réactions chimiques. En effet, la plupart du temps, les équipements utilisés mesurent le coefficient de diffusion d'une espèce dans un système non réactif (cellule à diaphragme ou méthode de dispersion de Taylor décrites dans Cussler (2009), essai d'absorption physique d'un gaz dans un contacteur gaz-liquide, par exemple dans Aboudheir et al. (2003)). La présence de réactions en solution rend impossible l'observation de la diffusion seule, et génère de nombreuses espèces, essentiellement des ions. Si les solutions sont concentrées, il faut considérer les diffusions mutuelles entre chaque couple d'espèces, selon la loi de diffusion de Maxwell-Stefan. Cependant, ces effets n'ont pas été étudiés pour les systèmes aminés et sont en pratique négligés devant l'interaction de chaque espèce avec le solvant (l'eau).

Le coefficient de diffusion de l'amine dans la solution, $D_{\text{amine,L}}$, peut être mesuré dans une solution non chargée en CO_2 par les méthodes citées plus haut. Les réactions acido-basiques entre une amine et ses acides conjugués sont alors négligées (Derks et al. (2008)) : on prend en compte les concentrations globales de chaque amine.

Les données publiées de coefficient de diffusion du CO_2 en solution, $D_{CO_2,L}$, sont toujours issues de « l'analogie N_2O-CO_2 ». Du fait des similitudes de structure et de taille entre les molécules de CO_2 et le N_2O, une hypothèse répandue considère leur comportement analogue vis-à-vis de la solubilité physique et de la diffusivité en solution, notamment dans l'eau et les solutions aqueuses d'amine. Les systèmes amines-eau-N_2O n'étant pas réactifs, les mesures sont possibles. L'analogie N_2O-CO_2 s'écrit, où L désigne la solution aqueuse étudiée et D est exprimé en m^2/s :

$$D_{CO_2,L} = D_{N_2O,L} \frac{D_{CO_2,eau}}{D_{N_2O,eau}} \tag{3.2}$$

Les données disponibles de $D_{N_2O,L}$ et $D_{\text{amine,L}}$ pour les systèmes PZ-H_2O-CO_2 et MDEA-PZ-H_2O-CO_2 sont récapitulées dans le tableau 3.11. Seul Dugas (2009) effectue des mesures en solutions chargées en CO_2 ; il mesure alors dans des systèmes réactifs un « coefficient de diffusion effectif de l'ensemble des espèces en solution », $\overline{D}$.

TABLEAU 3.11 – Données de coefficients de diffusion dans les systèmes PZ-H_2O et MDEA-PZ-H_2O, avec du CO_2 ou du N_2O

Référence, Système	Mesure	Méthode	Compositions	T (K)	Incertitude rel.
Sun et al. (2005), PZ	$D_{N_2O,L}$	Absorption physique (colonne à film tombant)	ω_{PZ}=0,02-0,08	303-313	2%
Samanta et al. (2007), PZ	$D_{N_2O,L}$	Absorption physique (colonne à film tombant)	ω_{PZ}=0,02-0,07	298-313	4%
Samanta et al. (2007), MDEA-PZ	$D_{N_2O,L}$	Absorption physique (colonne à film tombant)	ω_{MDEA}=0,22-0,28 ω_{PZ}=0,02-0,08	298-313	
Derks et al. (2008), PZ	$D_{PZ,L}$	Dispersion de Taylor	ω_{PZ}=1.10^{-3}-0,13	293-368	5%
Derks et al. (2008), MDEA-PZ	$D_{PZ,L}$ $D_{MDEA,L}$	Dispersion de Taylor	ω_{MDEA}=0,47 ω_{PZ}=1.10^{-4}-0,08	298-368	
Dugas (2009), PZ	$\overline{D}$	Cellule à diaphragme	ω_{PZ}=0,15-0,41 α_{alk}=0,24-0,41	303	Bilan de matière en CO_2 4-32%

On remarque que les températures explorées ne dépassent pas 40°C pour les données de $D_{N_2O,L}$, et que les compositions ne couvrent pas le domaine entier qui nous intéresse.

Le coefficient de diffusion des autres espèces, en particulier des ions, n'a, à notre connaissance, jamais été mesuré dans nos solutions. En pratique, les coefficients de diffusion des ions issus d'une amine sont supposés égaux à celui de l'amine en question (par exemple dans Cadours (1998) et Derks (2006)). Dans la plupart des cas, tous les coefficients de diffusion des espèces ioniques sont considérés égaux à celui de l'amine en solution.

Les modèles où les coefficients de diffusion des ions sont découplés sont peu nombreux dans la littérature. Glasscock & Rochelle (1989), pour le système MDEA-H_2O-CO_2 à 45°C et α = 0,005 mol/mol alk, et Littel et al. (1991), pour le système MEA-MDEA-H_2O-CO_2-H_2S à 25°C, α_{CO_2}=0,01-0,45 mol/mol alk et α_{H_2S}=0-0,45 mol/mol alk, sont les deux exemples principaux que nous ayons trouvés. Seuls Glasscock & Rochelle (1989) précisent leurs sources : le coefficient de diffusion de l'ion $MDEAH^+$ est supposé égal à celui de la MDEA, et des valeurs modifiées des résultats de Kigoshi & Hashitani (1963) et Newman

(1973) (texte non disponible) sont présentées pour les coefficients de diffusion des ions HCO_3^- et CO_3^{2-} d'une part, et de l'ion HO^- d'autre part.

Kigoshi & Hashitani (1963) ont effectué des mesures de coefficients de diffusion dans une cellule à diaphragme dans des solutions aqueuses de carbonate de sodium. Ils ont chargé deux solutions de même composition dans les compartiments de la cellule à diaphragme. Ils ont en outre contrôlé le pH des solutions étudiées pour obtenir une espèce prédominante à 99% (CO_2, HCO_3^- ou CO_3^{2-}) pour chaque essai. La différence entre les deux compartiments résidait dans leur concentration en espèces munies du traceur radioactif ^{14}C. Ainsi, le système pouvait être considéré comme à l'équilibre en ce qui concerne les réactions, et les auteurs ont pu observer la diffusion moléculaire seule.

Le tableau 3.12 récapitule les valeurs de coefficients de diffusion utilisées par Glasscock & Rochelle (1989) et Littel et al. (1991), ainsi que les valeurs de coefficients de diffusion à dilution infinie dans l'eau pure à 25°C compilées par Cussler (2009).

Tableau 3.12 – Coefficients de diffusion des ions découplés

Référence	Glasscock & Rochelle (1989)	Littel et al. (1991)	Cussler (2009)
Système	MDEA-H_2O-CO_2	MEA-MDEA-H_2O-CO_2-H_2S	H_2O
T (K)	318,15	298,15	298,15
$D_{HCO_3^-}$ (10^9.m^2/s)	0,94	0,57	-
$D_{CO_3^{2-}}$ (10^9.m^2/s)	0,70	-	0,92
D_{HO^-} (10^9.m^2/s)	4,50	2,56	5,28

3.1.2 Représentation sélectionnée

Masse volumique

Nous avons établi que les corrélations de Frailie (2014) de Moioli & Pellegrini (2018) sont compatibles avec les données de masse volumique publiées (DRA respectivement de 0,57 et 0,63% sur le domaine de compositions étudié). Les expressions de Frailie (2014) sont construites avec moins de paramètres que celles de Moioli & Pellegrini (2018) [1], et représentent un peu mieux la masse volumique en solutions chargées. Nous choisissons alors les corrélations de Frailie (2014), de forme :

$$\rho = \rho_{H_2O} x_{H_2O} + p_1 x_{MDEA} + p_2 x_{PZ} + p_3 x_{CO_2} + p_4 x_{CO_2}(x_{MDEA} + x_{PZ}) \tag{3.3}$$

Où ρ et ρ_{H_2O} sont la masse volumique de la solution et de l'eau (en kg/m^3), x_i est la fraction molaire apparente de l'espèce i en solution, et chaque paramètre p_i est une fonction de la température (en K) selon $p_i = p_{i,1}T + p_{i,2}$. Les paramètres se trouvent dans le tableau 3.13.

Tableau 3.13 – Paramètres des expressions de Frailie (2014) pour la masse volumique

Système	$p_{1,1}$	$p_{1,2}$	$p_{2,1}$	$p_{2,2}$	$p_{3,1}$	$p_{3,2}$	$p_{4,1}$	$p_{4,2}$
PZ	-	-	$-2{,}34.10^{-3}$	2	$2{,}30.10^{-3}$	2	$-1{,}03.10^{-2}$	0,29
MDEA-PZ	$-2{,}62.10^{-3}$	1,98	$-2{,}56.10^{-3}$	2,43	$2{,}94.10^{-2}$	1,4	$-1{,}97.10^{-1}$	1,44

1. 6 et 8 paramètres pour les corrélations de Frailie (2014), respectivement pour les systèmes PZ-H_2O-CO_2 et MDEA-PZ-H_2O-CO_2, contre 10 et 10 paramètres pour les expressions de Moioli & Pellegrini (2015) et Moioli & Pellegrini (2018).

Viscosité

Nous avons par contre besoin d'une nouvelle expression pour estimer la viscosité des solutions de PZ et MDEA-PZ non chargées et chargées en CO_2.

D'abord, nous restreignons les données exploitées à notre domaine de compositions. Nous analysons ensuite la cohérence des données disponibles dans la littératue. Les principales divergences entre les études sont illustrées en figure 3.1. Evidemment, on ne peut comparer que des données aux mêmes compositions et/ou température. Il ne s'agit pas ici d'une analyse exhaustive.

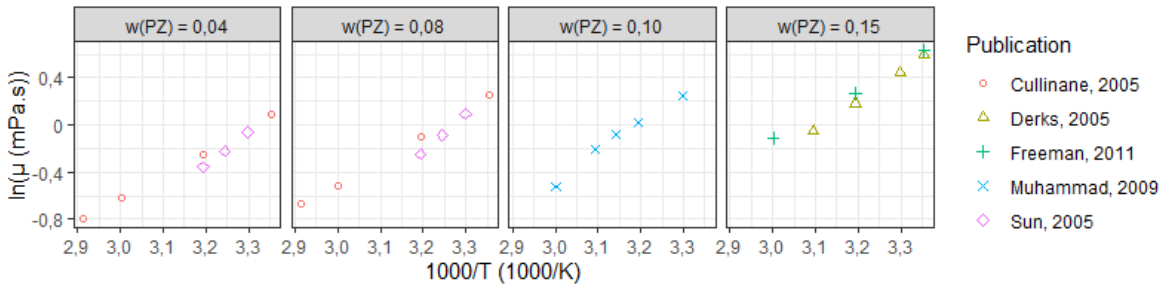
La figure 3.1a montre l'incompatibilité entre les données de viscosité de solutions aqueuses de PZ de Cullinane (2005) et Sun et al. (2005) pour $\omega_{PZ} = 0{,}04$ et 0,08, et de Freeman & Rochelle (2011) et Derks et al. (2005) pour $\omega_{PZ} = 0{,}15$. Dans tous les cas, on s'attend à observer un comportement linéaire de $\ln \mu = f(1/T)$, selon la loi d'Eyring (1936). Cette loi, basée sur une modélisation cinétique de la viscosité est analogue à une loi d'Arrhénius, avec une énergie d'activation. Elle correspond au comportement observé, mais avec des pentes différentes : pour $\omega_{PZ} = 0{,}04$, l'énergie d'activation de Sun et al. (2005) est de 23,3 kJ/mol et celle de Cullinane (2005) de 16,6 kJ/mol, et pour $\omega_{PZ} = 0{,}08$, elles sont respectivement de 26,8 et 17,5 kJ/mol. Dans une moindre mesure, c'est également le cas des énergies d'activation obtenues pour $\omega_{PZ} = 0{,}15$, par Derks et al. (2005) et Freeman & Rochelle (2011) (respectivement 20,3 et 17,4 kJ/mol). Par ailleurs, les données de Muhammad et al. (2009) pour $\omega_{PZ} = 0{,}10$ dévient très clairement de ce comportement en particulier lorsque la température augmente.

Pour analyser les données de viscosité dans des solutions aqueuses de PZ chargées en CO_2, on trace la viscosité en fonction du taux de charge (figure 3.1b). On s'attend à observer une augmentation de la viscosité avec ce dernier. C'est bien le cas pour les données de Freeman & Rochelle (2011) pour $\omega_{PZ} = 0{,}14$; en revanche les données de Dugas (2009) pour $\omega_{PZ} = 0{,}15$ montrent une tendance erratique.

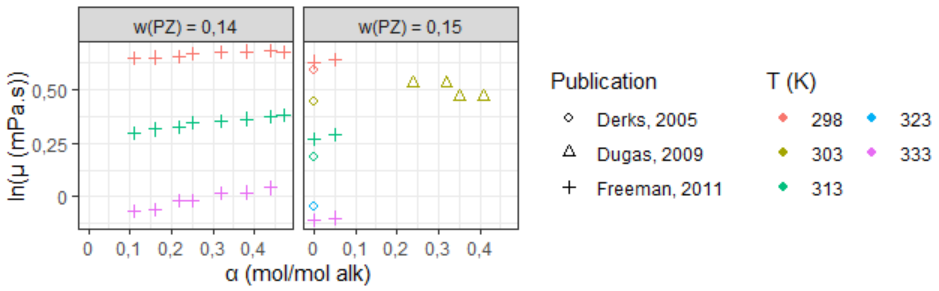
De même, la figure 3.1c illustre certaines incohérences possibles dans les données de viscosité de solutions aqueuses de MDEA-PZ à plusieurs compositions. Pour $\omega_{MDEA} = 0{,}27$, les données de Paul & Mandal (2006) montrent une tendance qui s'éloigne du comportement linéaire attendu. Kummamuru et al. (2019) ont réalisé des mesures de viscosité jusqu'à des températures élevées (100°C), où il n'est pas forcément incohérent que la tendance s'éloigne de la linéarité. C'est ce qu'on observe ici, notamment pour $\omega_{MDEA} = 0{,}30$. Cependant, la tendance des données n'est pas monotone, en particulier pour $\omega_{MDEA} = 0{,}40$. Nous ne disposons malheureusement pas de données indépendantes d'une autre étude pour comparaison.

Enfin, la figure 3.1d montre la variation des données de viscosité des solutions aqueuses de MDEA-PZ en présence de CO_2 à plusieurs températures, pour $\omega_{MDEA}/\omega_{PZ} = 0{,}40/0{,}10$ (les données de Frailie (2014) ont en fait été obtenues dans des solutions avec $\omega_{MDEA}/\omega_{PZ} = 0{,}42/0{,}09$). Comme dans le système PZ-H_2O-CO_2, la viscosité augmente avec le taux de charge en CO_2. Cependant, la figure 3.1d met en évidence l'incompatibilité des données de Fu et al. (2013) et Kummamuru et al. (2019). L'accord entre les deux études est relativement bon pour des taux de charge en CO_2 inférieurs à 0,25 mol/mol alk, mais elles divergent aux taux de charge plus élevés, au-delà des barres d'erreur annoncées ($\pm 0{,}15$ mPa.s pour Kummamuru et al. (2019) et $\pm 2\%$ pour Fu et al. (2013), entre 0,06 et 0,35 mPa.s dans le domaine de la figure 3.1d). De plus, à 303 K, et à faible taux de charge, la tendance des données de Fu et al. (2013) n'est pas régulière.

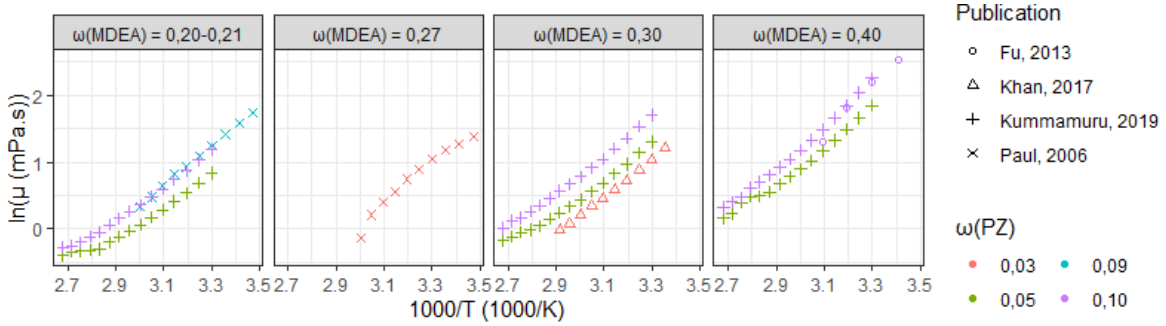
Par ailleurs, le protocole de mesure de la viscosité en solutions chargées en CO_2 est souvent peu clair. En particulier, nous ne connaissons pas la pression opératoire : est-elle suffisante pour garantir un mélange homogène liquide au taux de charge en CO_2 examiné ? Si la pression est inférieure à la solubilité du CO_2 au taux de charge de travail, une bulle de CO_2 peut apparaître dans la cellule de mesure. Aucune des études consultées ne publie de réflexion autour de cette question ni les éventuelles mesures prises – par exemple, vérifier la stabilité dans le temps de la valeur de viscosité mesurée, ou encore contrôler



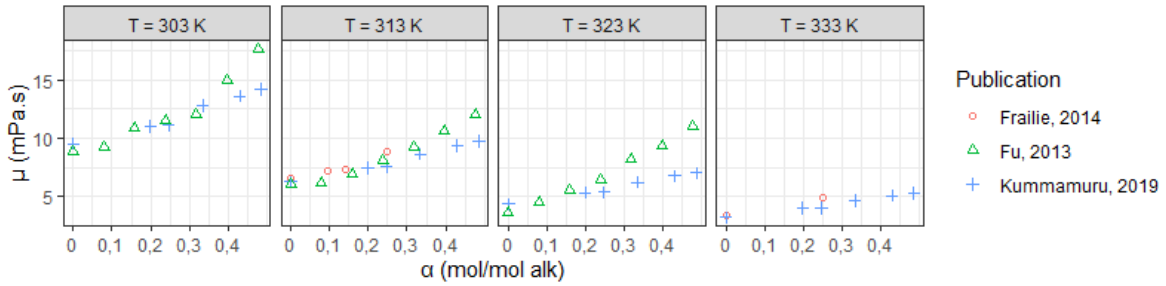
(a) Système PZ-H_2O



(b) Système PZ-H_2O-CO_2



(c) Système MDEA-PZ-H_2O



(d) Système MDEA-PZ-H_2O-CO_2 ($\omega_{MDEA}/\omega_{PZ}$=0,4/0,1)

Fig. 3.1 – Illustration des divergences des mesures de viscosité dans la littérature

visuellement l'absence de bulle de gaz. Ainsi, les données de Kummamuru et al. (2019) ont été obtenues dans leur viscosimètre rotationnel à 4 bar de pression (Idris et al. (2017)). Cela signifie que lorsque la pression d'équilibre du CO_2 est supérieure à 4 bar, la formation d'une bulle de CO_2 dans la cellule n'est pas à exclure. Freeman & Rochelle (2011), Fu et al. (2013) et Frailie (2014) ne précisent pas la pression de travail.

Finalement, l'analyse de cohérence des données ci-dessous nous a conduit à ne pas prendre en compte

les données suivantes pour les solutions aqueuses de PZ :

— Les données de Cullinane (2005) pour $\omega_{PZ} > 0{,}02$,

— Les données de Liu et al. (2012*a*) pour T = 323 K,

— Les données de Muhammad et al. (2008) pour $\omega_{PZ} = 0{,}10$,

— Toutes les données de Dugas (2009).

Nous n'avons pas non plus pris en compte les données suivantes pour les solutions aqueuses de MDEA-PZ :

— 3 points hors tendance de Derks et al. (2008) pour $\omega_{MDEA}/\omega_{PZ} = 0{,}40/0{,}06$ et $0{,}23/0{,}04$,

— Toutes les données de Paul & Mandal (2006),

— Les données de Kummamuru et al. (2019) pour $T > 70°C$ et pour lesquelles $p_{CO_2,éq} > 4$ bar.

Le manque de diversité des données en solutions chargées nous a poussés à conserver celles de Freeman & Rochelle (2011), Fu et al. (2013) et Frailie (2014) malgré les doutes sur le protocole mis en œuvre émis précédemment.

Après avoir analysé la cohérence entre les données de viscosité disponibles, nous adoptons l'approche corrélative de Redlich-Kister. Dans un premier temps, nous exprimons les viscosités des composés purs en fonction de la température. Puis, nous développons une expression de la viscosité résiduelle dans chaque mélange par une régression linéaire des puissances successives de la différence des fractions molaires (Redlich & Kister (1948)) :

$$\begin{aligned} \ln \mu_{\text{mélange } 1,2} &= x_1 \ln \mu_1 + x_2 \ln \mu_2 + \sum_i A_i (x_1 - x_2)^i \\ &= x_1 \ln \mu_1 + x_2 \ln \mu_2 + \sum_i A_i (2x_1 - 1)^i \end{aligned} \tag{3.4}$$

Les paramètres A_i peuvent être des fonctions de la température. La somme $x_1 \ln \mu_1 + x_2 \ln \mu_2$ correspond à un terme de viscosité idéale dans notre équation, noté $\ln \mu^{id}$. On ajoute un composé à la fois. Ainsi, le fait que l'ensemble de données soit de taille très variable pour chaque système ne pose pas de problème de biais de représentation.

Nous représentons la viscosité de la MDEA pure par la corrélation de l'équation 3.5 (μ en mPa.s), à partir des données de plusieurs études entre 288 et 423 K (tableau 3.14). La DRA est de 5,6% et le biais est de 0,2%.

$$\ln \mu_{MDEA} = (-10{,}7 \pm 0{,}1) + (4{,}48 \pm 0{,}05).10^3/T \tag{3.5}$$

Tableau 3.14 – Données de viscosité de la MDEA pure utilisées

Publication	T (K)	n_m
Al-Ghawas et al. (1989)	288-333	3
Teng et al. (1994)	313 et 333	2
Bernal-García et al. (2004)	313-363	4
Paul & Mandal (2006)	288-333	3
Muhammad et al. (2008)	298-338	5
Arachchige et al. (2013)	293-373	10

La viscosité du CO_2 pur est calculée à partir de données à pression atmosphérique disponibles dans Perry (1950) et dans la base de données du logiciel AspenPlus entre 273 et 373 K (équation 3.6, avec μ en mPa.s). La DRA est de 0,2% et le biais de 1.10^{-3}%.

$$\mu_{CO_2} = (1{,}05 \pm 0{,}04).10^{-3} + (4{,}67 \pm 0{,}01).10^{-5}T \tag{3.6}$$

Le composé pur PZ est solide à température ambiante et pression atmosphérique ($T_{\text{fusion}} = 106°C$). Aussi, nous considérons PZ avec H_2O comme un composé unique pour le calcul de la viscosité des mélanges (PZ,H_2O)-MDEA et -CO_2. L'expression de la viscosité du mélange PZ-H_2O est une fonction du rapport des fractions molaires x_{PZ}/x_{H_2O} et de la température T (K). Le rapport des fractions molaires a l'avantage d'être constant lorsqu'on ajoute un constituant. Les compositions des solutions de MDEA-PZ qui nous intéressent sont $0{,}2 \leq \omega_{MDEA} \leq 0{,}5$ et $\omega_{PZ} \leq 0{,}1$. Ce domaine correspond à un rapport x_{PZ}/x_{H_2O} compris entre 0 et 0,052. Rapporté au système PZ-H_2O (sans MDEA), les compositions à considérer sont $\omega_{PZ} \leq 0{,}2$. De plus, nous nous assurons que les données considérées ont été obtenues dans des conditions de solubilité totale de la PZ dans l'eau. On visualise en figure 3.2 la courbe de solubilité de la PZ dans l'eau en fonction de la température, mesurée par Hilliard (2008) et les conditions (ω_{PZ}, T) des données de viscosité considérées.

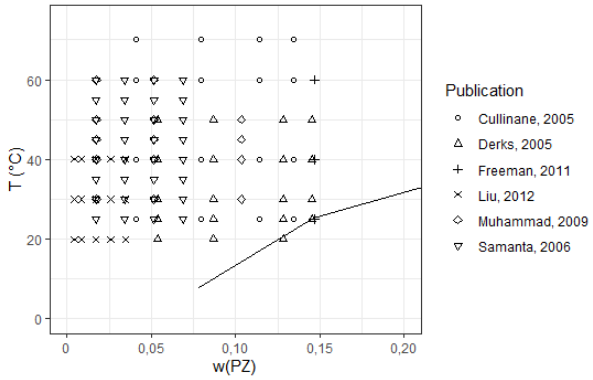


Fig. 3.2 – Courbe de solubilité de la PZ dans l'eau en fonction de la température, fournie par Hilliard (2008) (ligne) comparée aux conditions des données de viscosité considérées (points)

L'expression de viscosité obtenue par régression linéaire est donnée par l'équation 3.7, où μ est en mPa.s, x_i est la fraction molaire de l'espèce i et T en K.

$$\ln \mu_{PZ,H_2O} = p_1 + \frac{p_2}{T} + \frac{p_3}{T}\frac{x_{PZ}}{x_{H_2O}} \tag{3.7}$$

Elle est valable pour $4.10^{-3} \leq \omega_{PZ} \leq 0{,}15$ et $293 \leq T \leq 343$ K. Les paramètres ajustés sont consignés dans le tableau 3.15, avec leur erreur standard.

TABLEAU 3.15 – Paramètres ajustés de l'équation 3.7 pour le système PZ-H_2O

p_1	p_2	p_3
$-6{,}95 \pm 0{,}05$	$(2{,}04 \pm 0{,}02).10^3$	$(5{,}63 \pm 0{,}06).10^3$

La DRA par rapport aux données considérées est de 2,3%, ce qui est comparable à la corrélation de Moioli & Pellegrini (2015) pour les solutions non chargées (2,7%), mais avec 11 paramètres de moins. Les performances de la corrélation (déviation relative et μ_{exp} en fonction de μ_{calc}) sont représentées en figure 3.3.

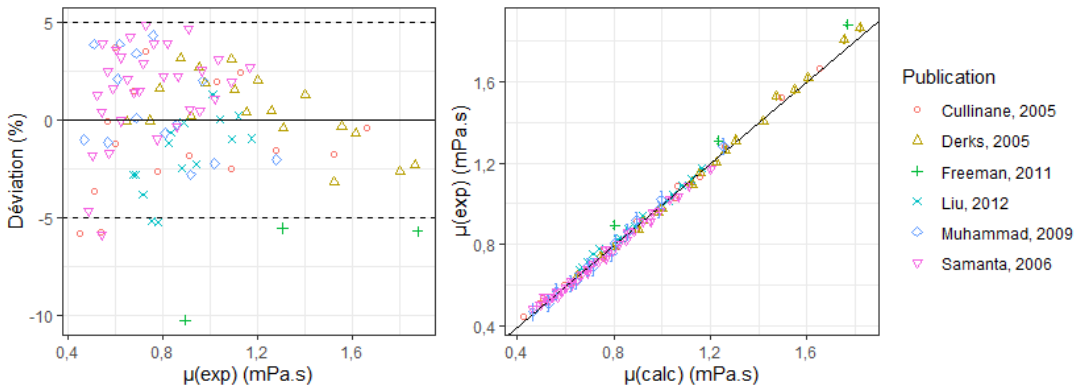


Fig. 3.3 – Performances de la corrélation développée pour $\mu_{\mathrm{PZ,\ H_2O}}$ (équation 3.7)

Nous appliquons ensuite la méthode de Redlich-Kister aux mélanges successifs. Tous les paramètres ajustés, ainsi que leur erreur standard, sont consignés dans le tableau 3.16. Le nom des paramètres $A_{i,j}$, précise d'une part la puissance i de $(2x_1 - 1)$, et d'autre part la puissance j de T auxquelles il est associé. Ainsi, $A_{i,j}$ est le paramètre pour le terme $(2x_1 - 1)^i T^j$ dans l'expression de viscosité d'excès.

Dans le système MDEA-PZ-H_2O, l'espèce 1 est la MDEA, et l'espèce 2 est le mélange (PZ-H_2O). Ainsi, $x_2 = x_{\mathrm{PZ}} + x_{\mathrm{H_2O}}$ et $\mu_2 = \mu_{PZ,H_2O}$.

L'expression de viscosité développée est donnée par l'équation 3.8, où μ est en mPa.s et T en K.

$$\ln \mu_{\mathrm{MDEA,\ PZ,\ H_2O}} = \ln \mu^{\mathrm{id}} + A_{0,0} + \frac{A_{0,(-1)}}{T} + \frac{A_{0,(-2)}}{T^2} + (2x_{\mathrm{MDEA}} - 1)\frac{A_{1,(-1)}}{T} \tag{3.8}$$

Nous avons constaté que terme en T^{-2}, quoique non conventionnel dans les expressions de viscosité, contribue à mieux représenter les données à faible température.

TABLEAU 3.16 – Paramètres ajustés selon la méthode de Redlich-Kister (équation 3.4)

Système	$A_{0,0}$	$A_{0,(-1)}.10^{-2}$	$A_{0,(-2)}.10^{-5}$	$A_{1,0}$	$A_{1,(-1)}.10^{-3}$
MDEA-(PZ-H_2O)		$10{,}1 \pm 0{,}3$	$1{,}56 \pm 0{,}07$		$1{,}41 \pm 0{,}02$
(PZ-H_2O)-CO_2	$5{,}8 \pm 0{,}1$	$-2{,}6 \pm 0{,}1$		$4{,}8 \pm 0{,}2$	
(MDEA-PZ-H_2O)-CO_2		$19{,}8 \pm 0{,}4$			$1{,}96 \pm 0{,}04$

La DRA sur les données considérées est de 5,2%, ce qui est comparable à la corrélation de Moioli & Pellegrini (2018) pour les solutions non chargées (6,8%). Les performances de la corrélation (déviation relative et μ_{exp} en fonction de μ_{calc}) sont représentées en figure 3.4.

Les expressions de viscosité développées pour les solutions non chargées représentent les données de la littérature de manière satisfaisante.

Pour représenter la viscosité des solutions chargées, on applique encore la méthode de Redlich-Kister. Dans le cas des solutions chargées de PZ, l'espèce 1 est le CO_2, et l'espèce 2 est le mélange (PZ-H_2O). Pour les solutions chargées de MDEA-PZ, l'espèce 1 est le CO_2, et l'espèce 2 est le mélange (MDEA-PZ-H_2O).

L'expression développée pour les solutions de PZ chargées en CO_2 est donnée par l'équation 3.9, où μ est en mPa.s et T en K.

$$\ln \mu_{\mathrm{PZ,\ H_2O,\ CO_2}} = \ln \mu^{\mathrm{id}} + A_{0,0} + \frac{A_{0,(-1)}}{T} + A_{1,0}(2x_{\mathrm{CO_2}} - 1) \tag{3.9}$$

Les performances de la corrélation (déviation relative et μ_{exp} en fonction de μ_{calc}) sont représentées en figure 3.5. La DRA sur les données considérées est de 1,2% sur les données sélectionnées. Il faudrait

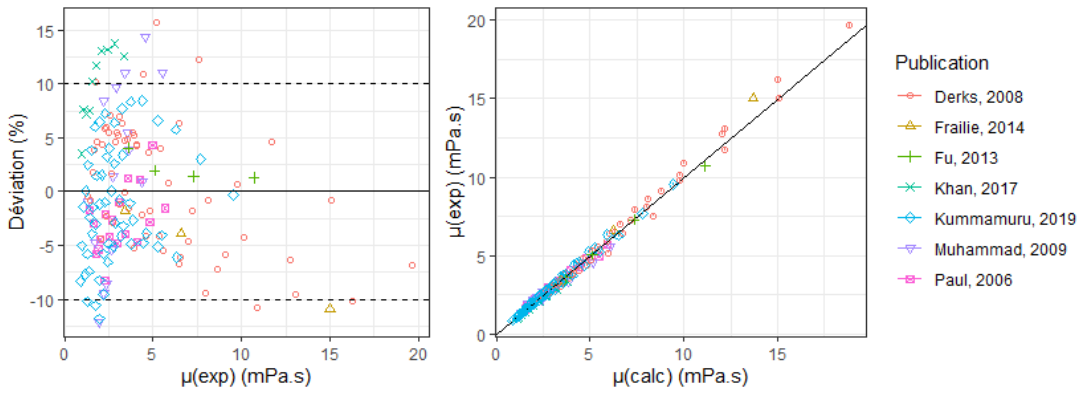


Fig. 3.4 – Performances de la corrélation développée pour $\mu_{\text{MDEA, PZ, H}_2\text{O}}$ (équation 3.8)

disposer de plus de données à des compositions en PZ différentes pour conclure sur cette expression.

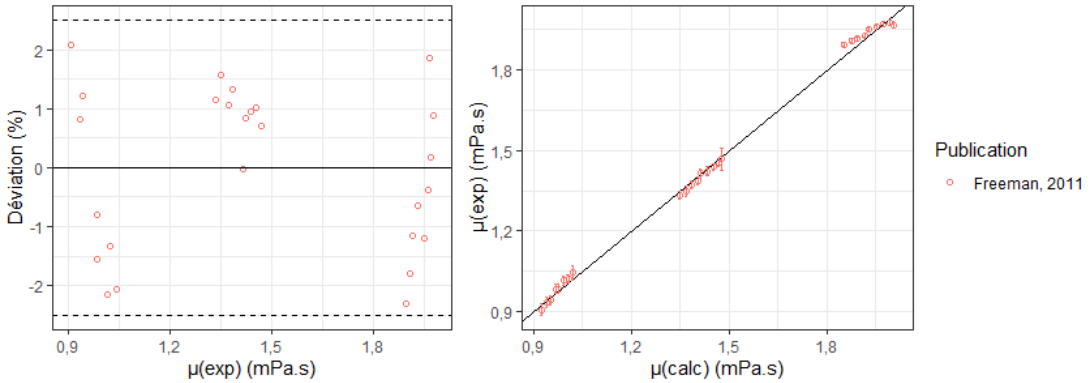


Fig. 3.5 – Performances de la corrélation développée pour $\mu_{\text{PZ, H}_2\text{O, CO}_2}$ (équation 3.9)

L'expression développée pour les solutions chargées en CO_2 de MDEA-PZ est donnée par l'équation 3.10, où μ est en mPa.s et T en K.

$$\ln \mu_{\text{MDEA, PZ, H}_2\text{O, CO}_2} = \ln \mu^{\text{id}} + \frac{A_{0,(-1)}}{T} + \frac{A_{1,(-1)}}{T}(2x_{\text{CO}_2} - 1) \tag{3.10}$$

Les performances de la corrélation (déviation relative et μ_{exp} en fonction de μ_{calc}) sont représentées en figure 3.6. La DRA sur les données considérées est de 7,8% (contre 23,7% pour Frailie (2014) et 104% pour Moioli & Pellegrini (2018)). Il faut souligner que les études principales en solutions chargées (Fu et al. (2013) et Kummamuru et al. (2019)) ne sont pas en accord (figures 3.1d et 3.6). Par rapport à notre corrélation, on observe une surestimation systématique des données de Kummamuru et al. (2019) et une sous-estimation des données de Fu et al. (2013)). Etre en mesure d'arbitrer entre les deux études par de nouvelles mesures indépendantes serait idéal.

Coefficients de diffusion

Vu l'état des connaissances actuelles des coefficients de diffusion en solution dans nos systèmes et la difficulté d'effectuer des mesures dans les systèmes réactifs, nous allons avoir besoin d'extrapoler les valeurs de $D_{\text{N}_2\text{O,L}}$, $D_{\text{PZ,L}}$ et $D_{\text{MDEA,L}}$ de la littérature en dehors des domaines que nous étudions. La méthode la plus couramment employée est l'utilisation d'une équation de Stokes-Einstein ($\frac{D\mu}{T}$ = constante) modifiée telle que présentée dans Versteeg & Van Swaaij (1988) (équations 3.11 et 3.12).

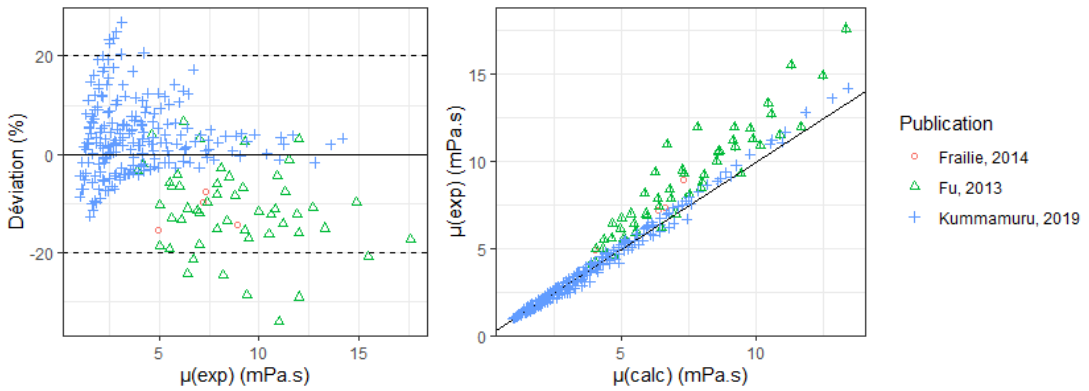


Fig. 3.6 – Performances de la corrélation développée pour $\mu_{\text{MDEA, PZ, H}_2\text{O, CO}_2}$ (équation 3.10)

$$D_{\text{N}_2\text{O,L}}\mu_{\text{L}}^{0,8} = D_{\text{N}_2\text{O,eau}}\mu_{\text{eau}}^{0,8} \tag{3.11}$$

$$D_{\text{amine,L}}\mu_{\text{L}}^{0,6} = D_{\text{amine,eau}}\mu_{\text{eau}}^{0,6} \tag{3.12}$$

Cette approche s'appuie sur la relation entre viscosité et coefficients de diffusion en solution. Pour cela, il faut disposer d'une bonne représentation de la viscosité, d'autant plus pour pouvoir extrapoler ces expressions de Stokes-Einstein au-delà du domaine de mesures existant. Pour obtenir le coefficient de diffusion du CO_2 en solution, on utilise l'analogie N_2O-CO_2. Nous pourrons discuter de la représentation de la diffusion des ions en solution, mais l'approche d'un coefficient de diffusion unique semble la plus adaptée vu l'état actuel des connaissances.

Pour représenter la viscosité de l'eau pure, nous avons utilisé les mesures de Korson et al. (1969) (équation 3.13 et tableau 3.17, avec $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ en Pa.s et T en K). La DRA sur les 21 mesures entre 273 et 373 K est de 0,78%.

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \exp\left(p_1 + \frac{p_2}{T^3}\right).10^{-3} \tag{3.13}$$

La corrélation de diffusivité du N_2O dans l'eau pure a été développée sur la base de données de Ying & Eimer (2012) (équation 3.14, avec $D_{\text{N}_2\text{O,H}_2\text{O}}$ en m^2/s et T en K). La DRA sur les 30 mesures entre 298 et 333 K est de 1,57%.

$$\ln D_{\text{N}_2\text{O,H}_2\text{O}} = p_1 + \frac{p_2}{T} \tag{3.14}$$

TABLEAU 3.17 – Paramètres des corrélations utilisées pour la viscosité de l'eau pure et le coefficient de diffusion de N_2O dans l'eau pure

Propriété	p_1 (-)	p_2 (K)
μ (Pa.s)	$(-2{,}44 \pm 0{,}01)$	$(6{,}17 \pm 0{,}06).10^7$
$D_{\text{N}_2\text{O}}$ (m^2/s)	$(-12{,}50 \pm 0{,}06)$	$(-2{,}28 \pm 0{,}05).10^3$

A retenir

Masse volumique des solutions :

— Manque de données en solutions chargées en CO_2 (en particulier pour les solutions de PZ)

— Corrélations de Frailie (2014) appropriées pour les données disponibles :

$$\rho = \rho_{H_2O} x_{H_2O} + p_1 x_{MDEA} + p_2 x_{PZ} + p_3 x_{CO_2} + p_4 x_{CO_2}(x_{MDEA} + x_{PZ})$$

Viscosité des solutions :

— Manque de données en solutions chargées en CO_2 (en particulier pour les solutions de PZ)

— Deux principales études des solutions aqueuses de MDEA-PZ chargées en CO_2, Fu et al. (2013) de Kummamuru et al. (2019), incompatibles lorsque α augmente

— Approche de Redlich-Kister pour représenter les données jugées cohérentes de la littérature :

$$\ln \mu_{\text{mélange } 1,2} = x_1 \ln \mu_1 + x_2 \ln \mu_2 + \sum_i A_i (x_1 - x_2)^i = x_1 \ln \mu_1 + x_2 \ln \mu_2 + \sum_i A_i (2x_1 - 1)^i$$

Système	n_m		n_p	DRA	biais	min(DA)	max(DA)
PZ-H_2O	85		**3**	2,3	0,04	0,03	10,2
MDEA-PZ-H_2O	163	(2+3+) **3** =	8	5,2	0,2	0,01	15,7
PZ-H_2O-CO_2	26	(3+2+) **3** =	8	1,2	0,009	0,02	2,3
MDEA-PZ-H_2O-CO_2	267	(2+3+3+2+) **2** =	12	7,7	0,4	0,01	33,3

Coefficients de diffusion en solution :

$D_{\mathbf{CO_2,L}}$ Analogie N_2O-CO_2 et extrapolation nécessaire avec l'équation de Stokes-Einstein modifiée (Versteeg & Van Swaaij (1988)) : $D_{N_2O,L}\mu_L^{0,8} = D_{N_2O,eau}\mu_{eau}^{0,8}$

$D_{\mathbf{amine,L}}$ Extrapolation nécessaire avec l'équation de Stokes-Einstein modifiée (Versteeg & Van Swaaij (1988)) : $D_{amine,L}\mu_L^{0,6} = D_{amine,eau}\mu_{eau}^{0,6}$

$D_{\mathbf{ion,L}}$ Valeur unique égale au coefficient de diffusion de l'amine

3.2 Thermodynamique

L'absorption avec réactions chimiques d'un gaz résulte de l'écart aux équilibres physique et chimique. Aussi, il est important de les connaître pour modéliser l'absorption. Les hypothèses faites sur les équilibres affectent en particulier la représentation de la force motrice d'absorption ou de désorption.

En premier lieu, nous devons connaître la pression d'équilibre de CO_2 au-dessus du solvant (pression de bulle). Nous devons également être capables de modéliser la non-idéalité en solution par le biais des coefficients d'activité.

Concernant le modèle thermodynamique utilisé, Putta et al. (2017*a*) soulignent pour le système MEA-H_2O-CO_2 l'importance de la qualité et du type de données utilisées pour le développement du modèle plutôt que sur le modèle lui-même : ils se focalisent sur les deux modèles UNIQUAC (paramètres de Aronu et al. (2011)) et e-NRTL, avec les paramètres ajustés par Hessen et al. (2010), Putta et al. (2016) et ceux du logiciel Aspen V8.6. L'étude constate une meilleure performance de représentation du flux d'absorption des modèles en activités pour des taux de charge élevés. Ils soulignent également l'importance de développer de manière cohérente des représentations pour chaque phénomène impliqué dans le transfert de matière avec réactions chimiques, autrement dit de ne pas concaténer des représentations développées dans des cadres différents. D'où notre démarche de modélisation présentée ci-dessous.

3.2.1 Approche de modélisation

Le modèle thermodynamique a pour but de prédire les équilibres et de prendre en compte la non idéalité de la solution par des coefficients d'activité.

Dans cette optique, nous avons d'abord considéré les équilibres chimiques indépendants dans la phase liquide. Les réactions à considérer dans une solution aqueuse de MDEA-PZ en présence de CO_2 sont les suivantes.

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + HO^- \tag{3.15}$$
$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \tag{3.16}$$
$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+ \tag{3.17}$$
$$PZH^+ \rightleftharpoons PZ + H^+ \tag{3.18}$$
$$PZH_2^{2+} \rightleftharpoons PZH^+ + H^+ \tag{3.19}$$
$$PZCOO^- + H_2O \rightleftharpoons PZ + HCO_3^- \tag{3.20}$$
$$PZ(COO^-)_2 + H_2O \rightleftharpoons PZCOO^- + HCO_3^- \tag{3.21}$$
$$PZH^+COO^- \rightleftharpoons PZCOO^- + H^+ \tag{3.22}$$
$$MDEAH^+ \rightleftharpoons MDEA + H^+ \tag{3.23}$$

Les réactions 3.15, 3.17, 3.18, 3.19, 3.22 et 3.23 sont des équilibres acido-basiques de l'eau, de l'ion HCO_3^-, de la PZ, du carbamate $PZCOO^-$, et de la MDEA. La réaction 3.16 est la réaction du CO_2 avec l'eau, et les réactions 3.20 et 3.21 sont les réactions du CO_2 (écrit sous forme de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-) avec la PZ et le carbamate $PZCOO^-$. Dans le système binaire H_2O-CO_2, on ne considère que les deux premières réactions, dans une solution aqueuse de MDEA, la réaction 3.23 en plus, et dans une solution aqueuse de PZ, les huit premières réactions.

Ensuite, pour représenter la non-idéalité et l'équilibre entre phases des systèmes, nous avons fait le choix d'un modèle de type hétérogène (approche $\gamma - \phi$), avec des représentations en phase liquide et en phase gazeuse distinctes (γ est un coefficient d'activité en phase liquide et ϕ est une coefficient de fugacité en phase gazeuse). La phase liquide est représentée par un modèle de coefficient d'activité en convention asymétrique[2] de type Deshmukh-Mather (Deshmukh & Mather (1981)). Il est issu de la théorie SIT (pour *Specific ion Interaction Theory*) développée par Brönsted (1922). Cette approche comporte moins de paramètres ajustés que d'autres modèles tels que e-NRTL ou UNIQUAC, fréquemment utilisés. De plus, on ne dispose pas de toutes les données qui seraient nécessaires au développement de tels modèles (en particulier sur les systèmes binaires ou ternaires amines-eau).

La phase gazeuse est représentée par l'équation d'état de Peng-Robinson, et l'équilibre liquide-vapeur par une loi de Henry pour le soluté (CO_2) et une loi de Raoult pour les solvants (eau, MDEA, PZ). Les notions et les notations de thermodynamique importantes pour le modèle sont explicitées en annexe C.1, et les paramètres du modèle ainsi que leurs sources en annexe C.2.

En phase liquide, les interactions modélisées sont de deux ordres :

— les interactions électrolytiques de longue portée sont représentées par la loi de Debye-Hückel (solutions diluées),

— les interactions attractives de courte portée, sans distinction, sont regroupées dans un terme corrélatif.

2. Dans cette convention, le coefficient d'activité de chaque soluté est normé par son coefficient d'activité à dilution infinie. Le coefficient d'activité du solvant est représenté en convention symétrique (valeur 1 en limite de corps pur). Voir annexe C.1.

L'expression des coefficients d'activité en solution correspond à une extension du modèle de Debye-Hückel.

$$\ln \ddot{\gamma}_i = \overbrace{\frac{-Az_i^2 I^{1/2}}{1 + Br_i I^{1/2}}}^{\text{longue portée}} + \overbrace{2\sum_j \beta_{ij} m_j}^{\text{courte portée}} \tag{3.24}$$

Où $I = 1/2 \sum_j m_j z_j^2$ est la force ionique (en mol/kg H_2O), A et B sont des fonctions de la température (équation C.19), r_i peut être vu comme un rayon ionique de i (Å), m_i est la molalité en solution de l'espèce i (mol/kg H_2O), z_i sa charge et les β_{ij} sont les paramètres d'interaction binaires à ajuster (kg H_2O/mol).

3.2.2 Méthodologie

Notre objectif est de développer une représentation thermodynamique des systèmes PZ-H_2O-CO_2 et MDEA-PZ-H_2O-CO_2. Autant que possible, nous appliquons un principe de compatibilité à l'ajout d'un constituant : nous souhaitons que notre représentation du système MDEA-PZ-H_2O-CO_2 tende vers celle du système PZ-H_2O-CO_2 en l'absence de MDEA, vers celle du sysème MDEA-H_2O-CO_2 en l'absence de PZ, et vers celle du sysème H_2O-CO_2 en l'absence d'amine. Cependant, comme nous le verrons par la suite, les paramètres d'interaction ajustés pour le système PZ-H_2O-CO_2 conduisent à des résultats peu physiques lorsqu'ils sont appliqués au système MDEA-PZ-H_2O-CO_2.

Le système H_2O-CO_2 a été étudié sur un très large domaine de pression et température. Nous sélectionnons la représentation de la phase gazeuse de ce système de Søreide & Whitson (1992) sur la base de l'étude de Chabab et al. (2019). Le système MDEA-H_2O-CO_2 a déjà été modélisé par une approche de Deshmukh-Mather en phase liquide, par Dicko (2010) et Dicko et al. (2010). Nous reprenons les paramètres ajustés dans ce modèle (voir l'annexe C.2).

Pour l'ajustement de paramètres d'interaction de courte portée dans le cadre du modèle de Deshmukh-Mather, nous nous concentrons alors sur les interactions en phase liquide des systèmes H_2O-CO_2, PZ-H_2O-CO_2 et MDEA-PZ-H_2O-CO_2. Nous suivons une méthode en trois étapes.

Recensement des données

Dans un premier temps, nous établissons un bilan de la littérature en ce qui concerne les données à l'équilibre sur nos systèmes. Nous disposons de données d'équilibre liquide-vapeur (ELV) du CO_2 où la pression d'équilibre de CO_2 (ou la pression totale) est mesurée au-dessus d'une solution aqueuse de température et de composition en amines et en CO_2 données. Nous essayons d'étendre la nature des données au-delà des données d'ELV : données de spéciation en solution mesurées par RMN, données de pH et d'enthalpie d'absorption du CO_2.

Analyse de cohérence

Nous analysons au préalable la cohérence des données d'ELV disponibles, graphiquement et par la méthode de Weiland et al. (1993), reprise par Dicko (2010) : nous évaluons la pression à l'équilibre prévue par notre modèle avec tous les paramètres d'interaction en phase liquide fixés à 0, et nous sélectionnons les données pour lesquelles $1/3 \leq p_{\text{calc}}/p_{\text{exp}} \leq 3$, avec p la pression totale ou la pression partielle en CO_2, en fonction de la donnée publiée.

Pour les systèmes PZ-H_2O-CO_2 et MDEA-PZ-H_2O-CO_2, nous définissons un ensemble de données de validation parmi celles jugées fiables, constitué des données non accompagnées d'une incertitude de mesure dans leur étude d'origine. Nous n'incluons pas ces données pour ajuster les paramètres d'interaction, mais nous les utilisons pour évaluer la fiabilité du modèle avec les paramètres ajustés. Certaines données de

spéciation en solution par RMN et les données d'enthalpie d'absorption du CO_2 disponibles dans la littérature sont également utilisées pour la validation du modèle.

Les données considérées sont parfois hors du domaine de conditions d'intérêt industriel. Cela peut être dû au manque de données, mais aussi à la nécessité pour notre étude de construire un modèle applicable aux conditions rencontrées dans les contacteurs gaz-liquide de laboratoire, qui n'est pas toujours superposé au domaine de conditions industrielles. Le choix des conditions explorées est ainsi guidé par ces deux objectifs.

Choix et ajustement de paramètres

La fonction à minimiser par ajustement des paramètres de notre modèle est donnée dans l'équation 3.25. C'est la somme des écarts sur les données d'ELV, de pH et de spéciation sélectionnées. Pour l'optimisation, les fonctions `fminsearch` et `fminunc` sur Matlab ont été utilisées.

$$\sum_i \mid \log_{10}\left(\frac{y_{\text{i, calc}}}{y_{\text{i, exp}}}\right) \mid \tag{3.25}$$

Où y est la grandeur à représenter (pression partielle de CO_2 ou pression totale en Pa, pH ou fraction molaire en solution). Cette forme ne tend pas vers 1 lorsque la grandeur est très sous-estimée par rapport à la grandeur expérimentale, comme la fonction $(y_{\text{i, calc}} - y_{\text{i, exp}})^2/y^2_{\text{i, exp}}$. Les paramètres d'interaction binaires non nuls pour le système PZ-H_2O-CO_2 sont choisis par analogie avec le modèle de Pitzer de Ermatchkov et al. (2006) : les interactions entre les mêmes couples d'espèces sont considérées. Pour le système MDEA-PZ-H_2O-CO_2, nous considérons en plus les interactions entre les espèces issues des deux amines. Les autres paramètres sont laissés nuls.

3.2.3 Résultats

Système H_2O-CO_2

Le système binaire H_2O-CO_2 a été très étudié dans la littérature, dans un large domaine de conditions : Chabab et al. (2019) et Chabab (2020) représentent les données disponibles entre 25 et 150°C et jusqu'à 500 bar de pression. Ils montrent que les mesures de fraction molaire de l'eau en phase gazeuse y_{H_2O} sont en accord avec l'équation d'état de Peng-Robinson si on choisit le paramètre d'interaction binaire k_{CO_2,H_2O} développé par Søreide & Whitson (1992).

En phase liquide, on ne peut pas faire l'économie des paramètres d'interaction binaires, car les données ne sont alors pas bien représentées. Nous avons ajusté le paramètre d'interaction binaire mutuel du CO_2 en phase liquide. Pour obtenir une représentation satisfaisante par notre modèle de l'ensemble des données, ce paramètre doit dépendre de la température selon l'expression :

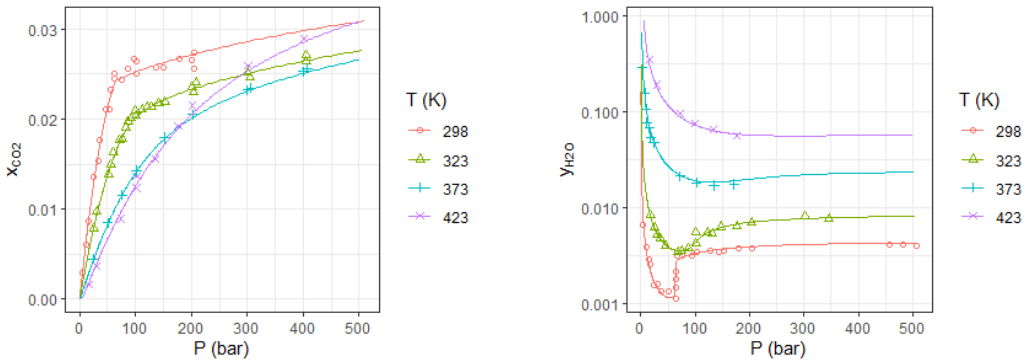
$$\beta_{CO_2,CO_2} = 3{,}148.10^{-4}T + 8{,}119.10^{-2} \tag{3.26}$$

Avec ces deux paramètres, nous obtenons une représentation satisfaisante des données d'ELV citées par Chabab et al. (2019) (figure 3.7).

Les paramètres d'interaction en phases liquide et gazeuse sont employés sans réjustement dans les systèmes contenant des amines.

Système PZ-H_2O-CO_2

Nous nous sommes appuyés sur les données d'ELV de la littérature, ainsi que les données en phase liquide disponibles dans Bishnoi & Rochelle (2000), Ermatchkov et al. (2003) et Hilliard (2008) : mesures de pH et mesures de spéciation par RMN. Ermatchkov et al. (2003) ont évalué à partir de leurs données



(a) Fraction molaire de CO_2 en phase liquide en fonction de la pression $x_{CO_2} = f(p)$

(b) Fraction molaire d'eau en phase gazeuse en fonction de la pression $y_{H_2O} = f(p)$

Fig. 3.7 – Courbes d'ELV du système binaire H_2O-CO_2 (symboles : données expérimentales citées par Chabab et al. (2019), lignes continues : notre modèle)

de spéciation les constantes d'équilibre de formation de $PZCOO^-$ (équation C.26), de formation de $PZ(COO^-)_2$ (équation C.27) et de formation de PZH^+COO^- (équation C.28), que nous reprenons dans notre modèle. De ce fait, nous n'incluons pas ces données pour l'ajustement des paramètres.

Les données d'ELV de la littérature pour le système PZ-H_2O-CO_2 sont décrites dans le tableau 3.18. La colonne « Incertitude » donne l'incertitude sur la pression partielle de CO_2, relative en % ou absolue en kPa, lorsqu'elle est explicitée par les auteurs. Parmi ces données, nous avons sélectionné celles qui correspondent à $\omega_{PZ} \leq 0{,}2$ et qui sont cohérentes selon le critère de Weiland et al. (1993) décrit plus haut (colonne « Fiables » du tableau 3.18). La figure 3.8 illustre le résultat du test de cohérence des données réalisé. On remarque la mauvaise représentation des données de Aroua & Mohd Salleh (2004) dans leur ensemble et de la plupart des données de Bougie & Iliuta (2011), en particulier à faible taux de charge en CO_2.

Tableau 3.18 – Conditions des données d'ELV de solutions de PZ dans la littérature

Référence	T (K)	ω_{PZ}	p_{CO_2} (kPa)	Incertitude	n_m	Fiables
Bishnoi & Rochelle (2000)	313, 343	0,05	0,032-40		17	17
Kamps et al. (2003)	314-395	0,15-0,25	5,89-9513		92	53
Aroua & Mohd Salleh (2004)	293-323	0,009-0,09	0,9-95		140	0
Derks (2006)	298-343	0,02-0,05	0,27-111	5%	58	58
Ermatchkov et al. (2006)	313-393	0,08-0,28	0,11-95	3.10^{-3}-3,7 kPa	52	34
Hilliard (2008)	313-333	0,07-0,31	0,02-51	2%	62	33
Dugas (2009)	313-373	0,15-0,51	0,07-39		43	12
Kadiwala et al. (2010)	313, 343	0,03-0,10	198-7399		42	37
Nguyen et al. (2010)	313, 333	0,15-0,41	0,02-51		29	14
Bougie & Iliuta (2011)	287-313	0,009-0,15	0,11-525	4.10^{-3}-1,5 kPa	64	33
Dash et al. (2011)	298-328	0,02-0,37	0,08-1487	5%	315	238
			Total	551	914	(✓396) 532

Comme les données jugées fiables dans le domaine de compositions d'intérêt sont nombreuses (532), nous divisons l'ensemble de ces données en deux selon le critère suivant : celles qui sont données avec une incertitude expérimentale (396 parmi l'ensemble de 551 données) sont utilisées pour l'**ajustement** des

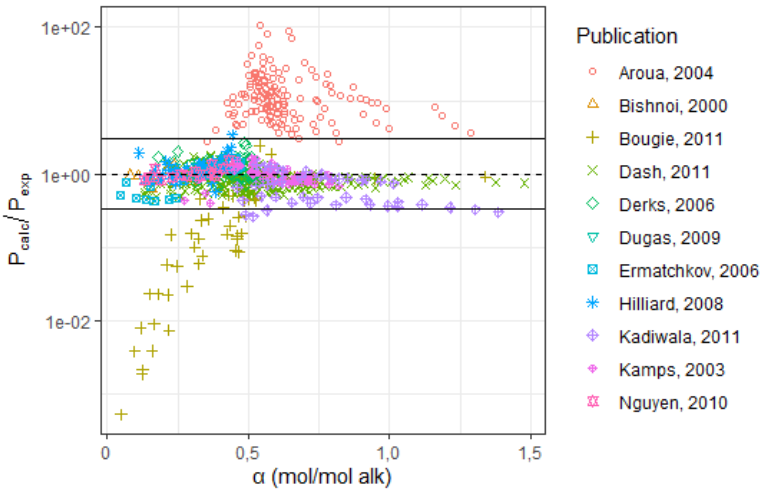


Fig. 3.8 – Rapport $p_{\text{calc}}/p_{\text{exp}}$ en fonction du taux de charge en CO_2 α avec tous les paramètres d'interaction binaires en phase liquide fixés à 0 dans l'équation 3.24 pour le système PZ-H_2O-CO_2. Les deux droites correspondent au critère de cohérence de Weiland et al. (1993).

paramètres d'interaction du modèle, et les autres sont utilisées pour la **validation** ultérieure du modèle (136) (tableau 3.19).

TABLEAU 3.19 – Conditions des données d'ELV d'ajustement et de validation des solutions aqueuses de PZ

Données	T (K)	ω_{PZ}	α (mol/mol alk)	p_{CO_2} (kPa)	n_m
Ajustement	287-393	0,009-0,19	0,05-1,48	0,04-1,49.10^3	396
Validation	313-395	0,03-0,15	0,17-1,39	0,08-9,11.10^3	136

Dans l'équation 3.24, le terme de Debye-Hückel est adapté aux solutions diluées et les paramètres d'interaction binaires viennent corriger le comportement du modèle pour les forts taux de charge. Les interactions prises en compte concernent principalement un cation et un anion. Pour le système MDEA-H_2O-CO_2, Weiland et al. (1993) puis Dicko (2010) ne considèrent aucune interaction entre ions de même charge. Pour le système PZ-H_2O-CO_2, 5 des 8 paramètres sélectionnés concernent l'ion PZH^+ avec un anion ou une espèce neutre, c'est-à-dire à charge globale nulle. D'ailleurs, les interactions impliquant les espèces neutres (espèces non ioniques, forme protonée du carbamate PZH^+COO^-) ne sont pas prises en compte dans le terme de Debye-Hückel.

Dans un premier temps, le rayon ionique des ions issus de la PZ a été ajusté. La valeur de 5,5 Å permet de minimiser la fonction objectif.

Les 8 paramètres d'interaction binaires symétriques sélectionnés pour l'ajustement sont donnés dans le tableau 3.20.

La performance du modèle vis-à-vis des données d'ELV d'ajustement est représentée en figure 3.9 et celle des données de validation en figure 3.10. Les figures 3.11 et 3.12 comparent notre modèle aux données d'ELV d'ajustement et de validation de la littérature à plusieurs températures et compositions en PZ.

La DRA sur les données d'ELV d'**ajustement** des paramètres est de 22% et sur les données de **validation**, de 23%, pour 9 paramètres ajustés directement pour le système PZ-H_2O-CO_2 et les 2 paramètres du sous-système H_2O-CO_2. L'accord est relativement moins bon que les modèles e-NRTL de Dash et al. (2011) (entre 8,2 et 15,0% selon la source des données mais avec 22 paramètres d'interaction ajustés) et de

TABLEAU 3.20 – Valeurs ajustées des paramètres d'interaction binaires β_{ij} (symétriques) non nuls de l'expression de Deshmukh-Mather pour le système PZ-H_2O-CO_2

(kg H_2O/mol)	HCO_3^-	PZH^+	PZH^+COO^-	$PZCOO^-$	$PZ(COO^-)_2$
CO_2	1,0160	-0,1067	-0,2237		
HCO_3^-		0,8383			
PZH^+			-0,1564	0,1078	-0,0375
PZH^+COO^-			-0,0572		

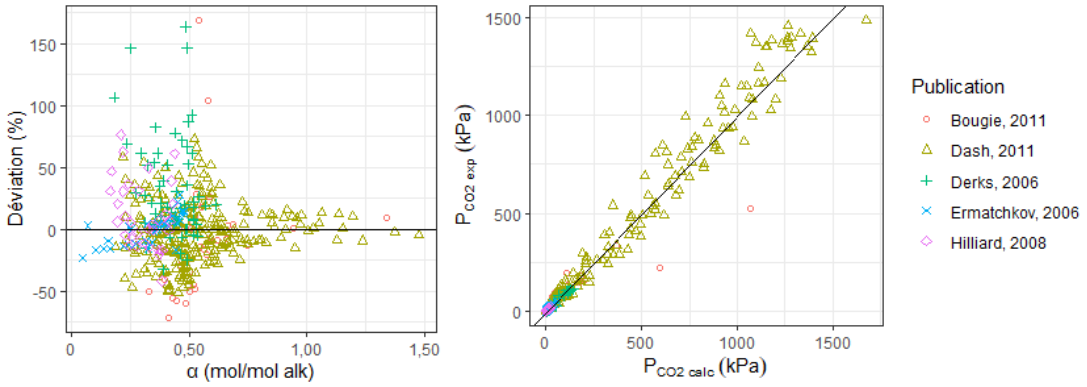


Fig. 3.9 – Représentation par notre modèle des données d'**ajustement** d'**ELV** du système PZ-H_2O-CO_2 : déviation relative et diagramme de parité

Hilliard (2008) (13,6% sur ses propres données et 7,1% sur celles de Ermatchkov et al. (2006) mais avec 33 paramètres ajustés). Au regard du nombre de paramètres ajustés, et de la simplicité du modèle, on peut conclure que la performance de notre modèle est satisfaisante. La majorité des données est représentée avec une déviation relative inférieure à ±16%, et les trois quarts avec une déviation inférieure à ±30%. La majorité des données à déviation supérieure à ±50% se situe dans le domaine de pression partielle de CO_2 inférieure à 10 kPa, et l'écart absolu ne dépasse alors pas ±10 kPa.

La série de Kadiwala et al. (2010) à $\omega_{PZ} = 0{,}026$ est mal représentée par notre modèle. La figure 3.13 met en évidence leur décalage avec les isothermes de Derks (2006) à $\omega_{PZ} = 0{,}017$ à 40 et 70°C.

Les données de pH de Bishnoi & Rochelle (2000) sont bien représentées par notre modèle, comme on peut le voir en figure 3.14.

Le pH est légèrement surestimé pour un taux de charge $\leq$ 0,05 mol/mol alk, ce qui est aussi le cas dans la représentation de Bishnoi & Rochelle (2000).

Les données de spéciation par RMN utilisées commes données d'**ajustement** des paramètres (Hilliard (2008)) et comme données de **validation** (Ermatchkov et al. (2003)) sont représentées en figure 3.15 et en figure 3.16, respectivement. La technique de RMN ne permet pas de distinguer entre les espèces d'un même couple acido-basique. C'est pourquoi les fractions molaires des espèces issues de la PZ sont mesurées « par degré de carbamatation ». Le degré 0 correspond à $x_{PZ} + x_{(PZH^+)} + x_{(PZH_2^{2+})}$, le degré 1 à $x_{(PZCOO^-)} + x_{(PZH^+COO^-)}$ et le degré 2 à $x_{(PZ(COO^-)_2)}$. Les données considérées sont plutôt bien représentées par le modèle. Lorsque la concentration en PZ et le taux de charge en CO_2 augmentent, la fraction molaire des espèces issues de la 1^e carbamatation a tendance à être surestimée par le modèle et la fraction molaire de la PZ libre et de ses acides conjugués sous-estimée.

Enfin, nous avons confronté en figure 3.17 le modèle aux données d'enthalpie d'absorption du CO_2 disponibles dans la littérature (articles de Kim & Svendsen (2007), Kim & Svendsen (2011), Liu et al. (2012*b*) et Svensson et al. (2013)). Comme on peut le voir sur la figure 3.17, l'enthalpie d'absorption du

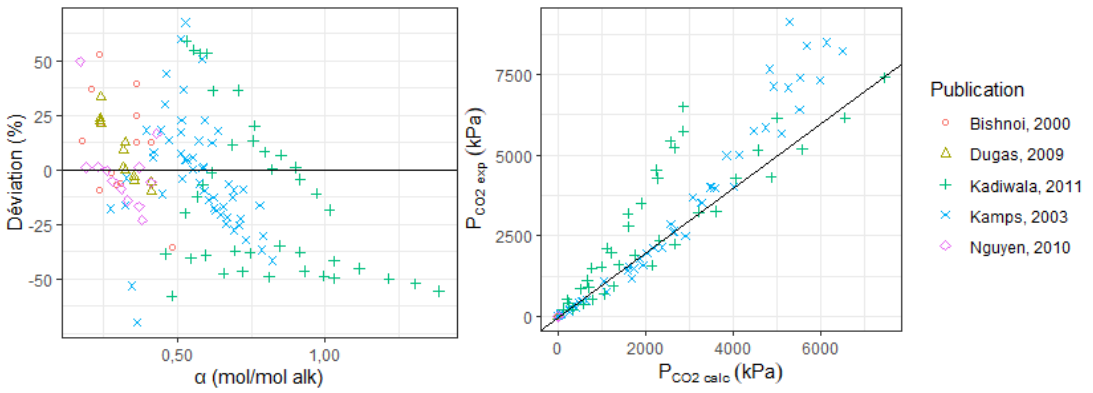


Fig. 3.10 – Représentation par notre modèle des données de **validation** d'**ELV** du système PZ-H_2O-CO_2 : déviation relative et diagramme de parité

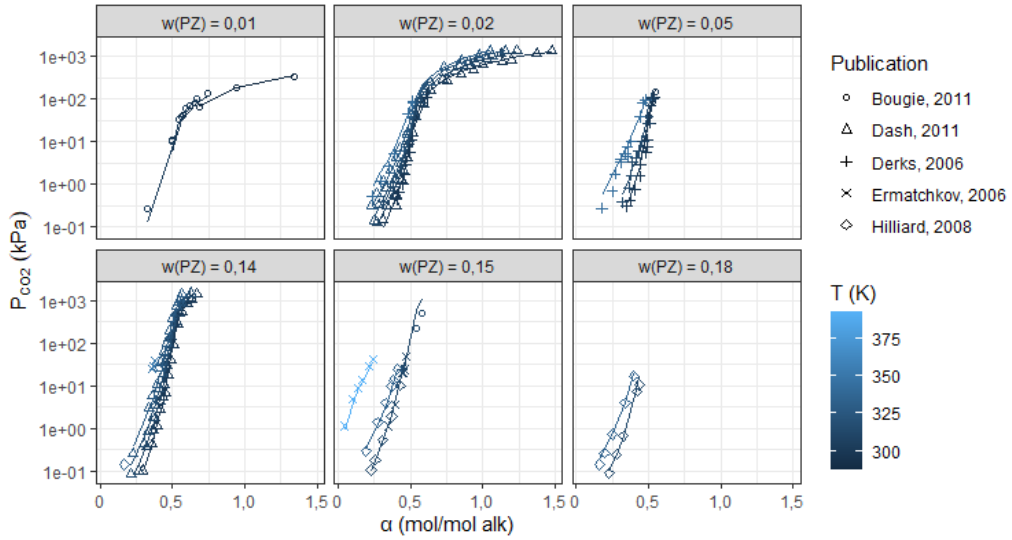


Fig. 3.11 – Comparaison des données d'**ELV** d'**ajustement** pour le système PZ-H_2O-CO_2 et de notre modèle à plusieurs températures et compositions en PZ

CO_2 dans une solution aqueuse de PZ est négative (transformations exothermiques, à la fois l'absorption physique du CO_2 et les réactions en solution), et décroissante en valeur absolue lorsque le taux de charge augmente. Cela peut s'expliquer par la consommation progressive de la PZ. A la limite de saturation chimique du solvant, l'enthalpie d'absorption n'est plus égale qu'à l'enthalpie d'absorption physique.

L'enthalpie d'absorption est calculée selon l'équation 3.27, en kJ/mol de CO_2 absorbée. f_{CO_2} est la fugacité du CO_2 en phase vapeur. Elle est obtenue à partir de l'équation de Gibbs-Helmholtz (voir l'annexe C.1). Cette grandeur globale comprend l'énergie d'absorption physique du CO_2 (réaction $CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2,(l)}$) et les enthalpies de réaction des réactions chimiques ayant lieu en solution à température, composition en PZ et taux de charge donnés.

$$\frac{\Delta H_{\text{abs}}}{R} = \left(\frac{\partial \ln f_{CO_2}}{\partial(1/T)}\right)_P \tag{3.27}$$

On observe une relativement bonne représentation de l'enthalpie d'absorption du CO_2 par notre modèle, à l'exception des données à 120°C. Il s'agit là d'une limite du domaine de validité du modèle. En effet, à cette température, seules 6 données d'ELV ont été prises en compte pour ajuster les paramètres

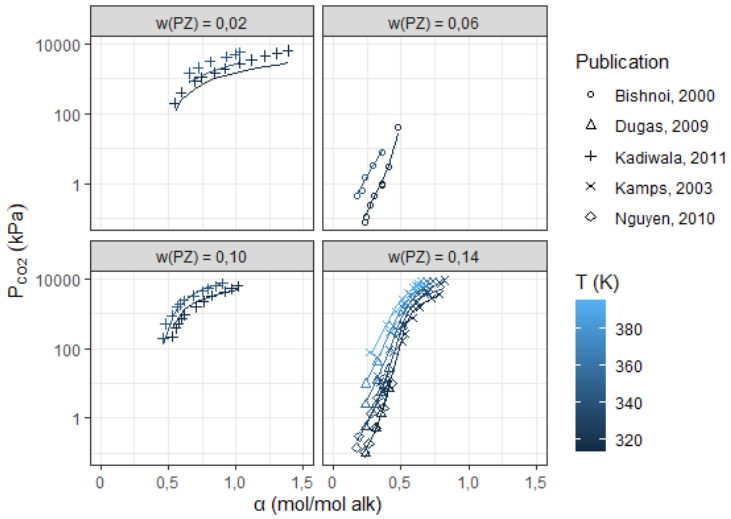


Fig. 3.12 – Comparaison des données d'**ELV** de **validation** pour le système PZ-H_2O-CO_2 et de notre modèle à plusieurs températures et compositions en PZ

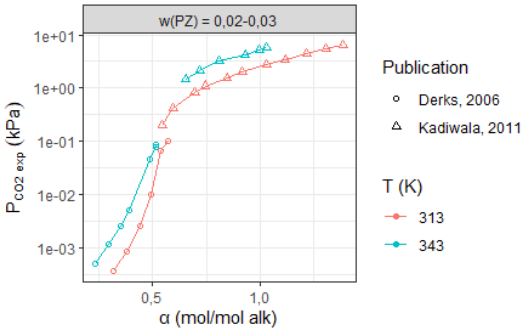


Fig. 3.13 – Données de Derks (2006) (○, $\omega_{PZ} = 0{,}017$, ajustement) et Kadiwala et al. (2010) (△, $\omega_{PZ} = 0{,}026$, validation) à 40 et 70°C

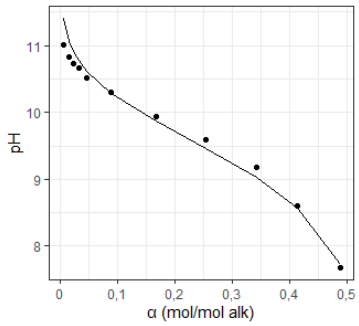


Fig. 3.14 – Représentation des données d'**ajustement** de **pH** de Bishnoi & Rochelle (2000) ($\omega_{PZ} = 0{,}05$, $T = 25$°C)

du modèle. Celui-ci est principalement calibré pour des températures inférieures ou égales à 80°C.

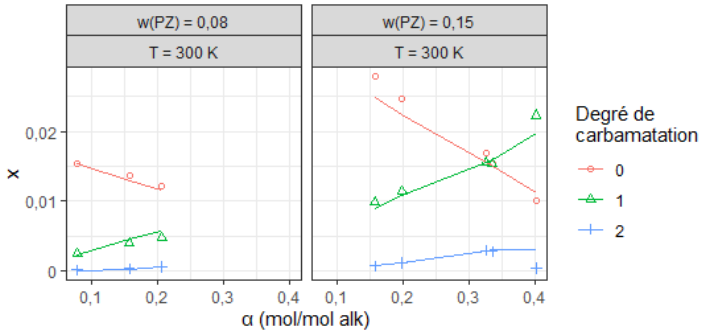


Fig. 3.15 – Représentation par notre modèle des données d'**ajustement** de **spéciation** par RMN de Hilliard (2008) pour le système PZ-H_2O-CO_2

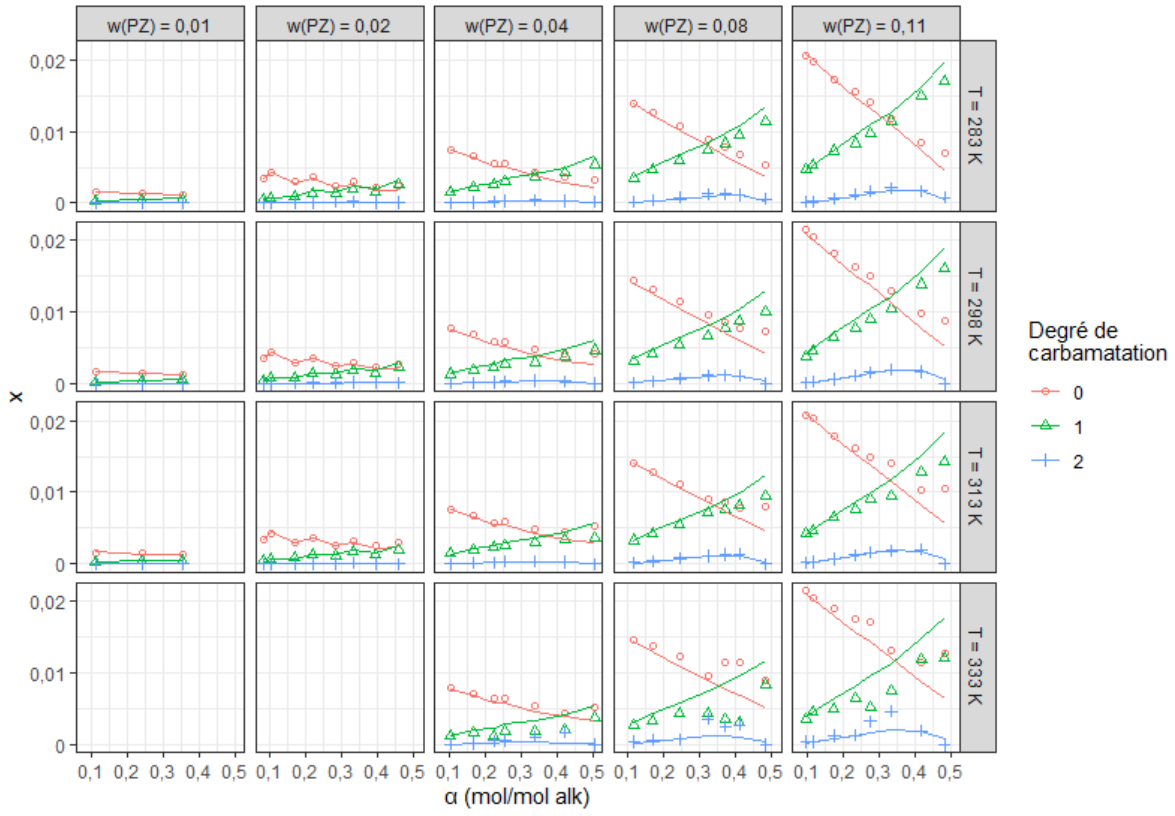


Fig. 3.16 – Représentation par notre modèle des données de **validation** de **spéciation** par RMN de Ermatchkov et al. (2003) pour le système PZ-H_2O-CO_2

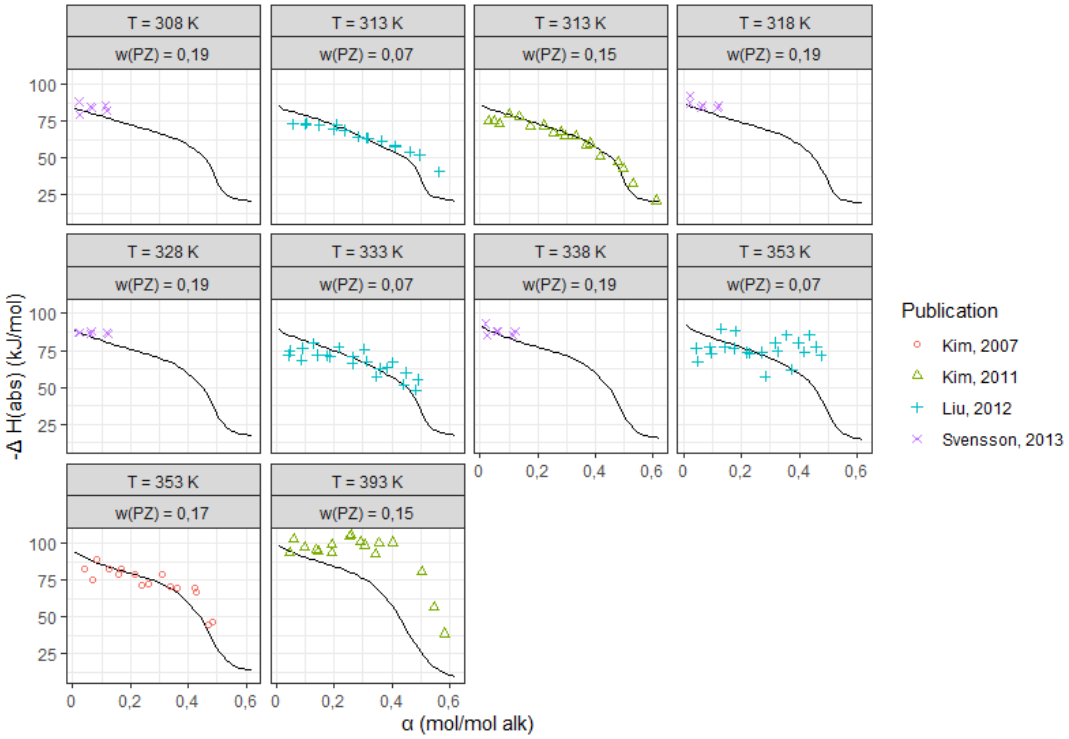


Fig. 3.17 – Représentation par notre modèle des données de **validation** d'**enthalpie d'absorption** du CO_2 dans les solutions aqueuses de PZ disponibles dans la littérature en fonction du taux de charge

Système MDEA-PZ-H_2O-CO_2

De même que pour le système précédent, nous nous sommes appuyés sur les données d'ELV disponibles dans la littérature, ainsi que les mesures effectuées en phase liquide (pH, spéciation par RMN) disponibles dans Böttinger et al. (2008) et Derks et al. (2010). Pour la validation, nous avons également considéré les données d'enthalpie d'absorption du CO_2 dans ces solutions.

Les données d'ELV disponibles dans la littérature pour le système MDEA-PZ-H_2O-CO_2 sont décrites dans le tableau 3.21. Nous avons sélectionné celles correspondant à notre domaine de compositions d'intérêt. Dans un premier temps nous avons effectué le test de cohérence de Weiland et al. (1993) en utilisant les paramètres d'interaction ajustés pour les systèmes précédents (H_2O-CO_2, MDEA-H_2O-CO_2 par Dicko (2010) et PZ-H_2O-CO_2), en figure 3.18a.

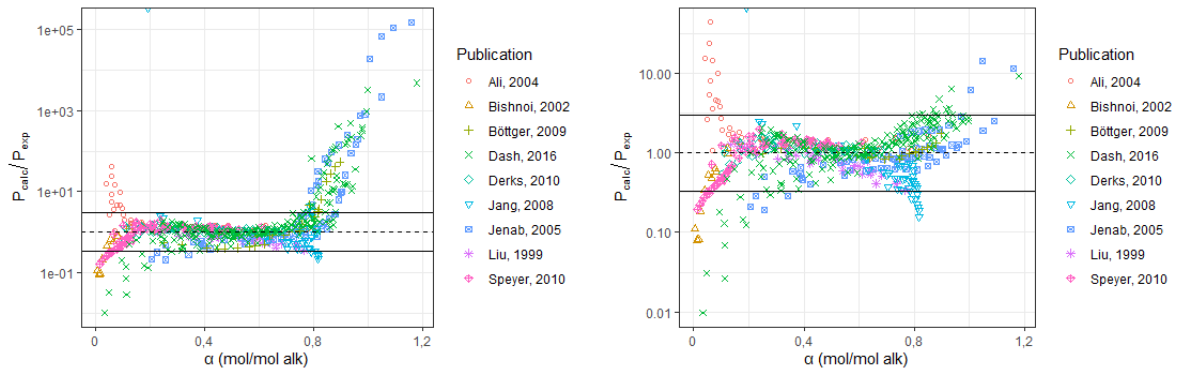
TABLEAU 3.21 – Conditions des données d'ELV de solutions de MDEA-PZ dans la littérature

Référence	T (K)	$\omega_{MDEA}/\omega_{PZ}$	p_{CO_2} (kPa)	Incertitude	n_m	Fiables
Liu et al. (1999)	303-363	0,18/0,02 0,16/0,03 0,37/0,03 0,33/0,06 0,54/0,04 0,42/0,13	13,2-935		80	80
Bishnoi & Rochelle (2002)	313	0,46/0,05	3.10^{-2}-7,5	30%	13	9
Kamps et al. (2003)	354	0,17/0,12	131-6350		10	10
Ali & Aroua (2004)	313-353	0,23/2.10^{-3}-4.10^{-3} 0,21/0,01	6.10^{-2}-95,8		45	34
Jenab et al. (2005)	313-343	0,35/0,03 0,29/0,07 0,23/0,11	27,8-3940		103	90
Jang et al. (2008)	313	0,40/0,05-0,10	0-4480		42	0
Böttger et al. (2009)	313-393	0,19/0,12 0,30/0,10 0,44/0,08	211-11,8.10^3	11-20 kPa	71	71
Derks et al. (2010)	298-323	0,46/0,05 0,33/0,06 0,06/0,13	0,25-110	5-10%	84	56
Speyer et al. (2010)	313-393	*	0,1-146,8	0,01-0,6 kPa	151	122
Dash & Bandyopadhyay (2016)	303-333	0,28/0,02 0,24/0,05 0,22/0,08 0,48/0,02 0,44/0,05 0,42/0,08	0,09-1426,8	1%	196	174
Suleman et al. (2018)	303-343	0,12/0,09 0,23/0,17	102-4110	1,25 kPa	42	0
			Total	557	837	646 (✓432)

*$\omega_{MDEA}/\omega_{PZ}$ de Speyer et al. (2010) : 0,20/0,07 0,18/0,07 0,18/0,13 0,18/0,12 0,32/0,05 0,32/0,06 0,30/0,11 0,28/0,10 0,46/0,04 0,48/0,04 0,46/0,08 0,44/0,09 0,20/0,13 0,28/0,11 0,26/0,18 0,44/0,08 0,16/0,12 0,30/0,10 0,28/0,19

On remarque sur cette figure que presque tous les points au-delà d'un taux de charge en CO_2 de 0,8 mol/mol alk ne passent pas le test de cohérence. Les paramètres ajustés précédemment pour le système PZ-H_2O-CO_2 ne sont sans doute pas compatibles tels quels avec les solutions aqueuses de MDEA-PZ, *a minima* à fort taux de charge.

Nous effectuons alors le test de cohérence des données d'ELV en fixant à 0 les 8 paramètres d'interaction ajustés pour le système PZ-H_2O-CO_2 (figure 3.18b). En effet, la représentation des données à fort taux de charge en est grandement améliorée.



(a) Paramètres des précédents systèmes utilisés (b) Paramètres du système PZ-H_2O-CO_2 égaux à zéro

Fig. 3.18 – Rapport $p_{\text{calc}}/p_{\text{exp}}$ pour le système MDEA-PZ-H_2O-CO_2. Les deux droites correspondent au critère de cohérence de Weiland et al. (1993).

Pour juger de la fiabilité des données à fort taux de charge, nous examinons également les isothermes disponibles à des compositions et températures compatibles. En particulier, la figure 3.19 compare les données à 40°C de Jang et al. (2008) – les moins cohérentes – à celles de plusieurs autres références à la même température.

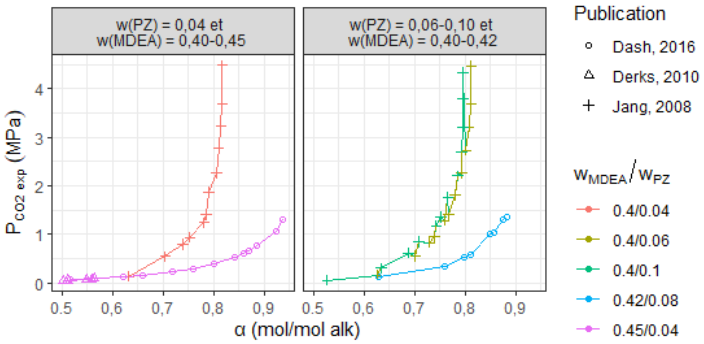


Fig. 3.19 – Solubilité du CO_2 à 40°C dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ de compositions voisines de celles étudiées par Jang et al. (2008)

Contrairement à la tendance générale, on remarque très nettement que la solubilité du CO_2 mesurée par Jang et al. (2008) s'effondre autour de $\alpha = 0{,}8$ mol/mol alk : la courbe $p_{CO_2} = f(\alpha)$ devient presque verticale. Ce n'est pas le comportement attendu, car selon les autres sources de données, la capacité d'absorption chimique n'est pas atteinte à ce taux de charge. Ce n'est qu'au-delà de la capacité d'absorption chimique que la solubilité est alors régie par la valeur de la constante de Henry majorée par l'effet de *salting out*. Nous décidons d'exclure les données de cette étude pour ces raisons.

En définitive, 646 données de la littérature sont considérées comme fiables à l'intérieur du domaine de compositions d'intérêt [3] (colonne « Fiables » du tableau 3.21). Comme pour le système PZ-H_2O-CO_2, nous divisons l'ensemble de ces données en deux groupes, un ensemble de données pour l'**ajustement** des paramètres d'interaction (432), pour lesquelles une incertitude de mesure est donnée dans l'étude d'origine, et un ensemble de données pour la **validation** du modèle (214) (tableau 3.22).

Les paramètres d'interaction binaires à ajuster ou réajuster sont :

3. Les données de Suleman et al. (2018) n'ont pas été retenues car les compositions étudiées sont en-dehors du domaine $0{,}2 \leq \omega_{\text{MDEA}} \leq 0{,}5$ et $\omega_{\text{PZ}} \leq 0{,}1$.

TABLEAU 3.22 – Conditions des données d'ELV d'ajustement et de validation des solutions aqueuses de MDEA-PZ

Données	T (K)	$\omega_{MDEA}/\omega_{PZ}$	α (mol/mol alk)	p_{CO_2} (kPa)	n_m
Ajustement	303-393	0,17-0,48/0,02-0,13	0,02-1,00	0,1-1,18.10^4	432
Validation	303-363	0,16-0,54/0,002-0,13	0,05-1,09	0,6-6,35.10^3	214

— les 8 paramètres ajustés pour le système PZ-H_2O-CO_2,

— 10 paramètres d'interaction entre les espèces de la PZ et de la MDEA, à l'exclusion des couples de cations $MDEAH^+$-PZH^+ et $MDEAH^+$-PZH_2^{2+} (selon les indications de Weiland et al. (1993)).

Les 18 paramètres binaires symétriques sélectionnés pour l'ajustement sont donnés dans le tableau 3.23. Les performances du modèle vis-à-vis des données d'ELV d'ajustement et de validation sont représentées en figure 3.20 et en figure 3.21, respectivement. Les isothermes à plusieurs compositions en MDEA et PZ sont tracés en figures 3.22 et 3.23 pour les données d'ELV d'ajustement et de validation.

TABLEAU 3.23 – Paramètres d'interaction binaires non nuls dans l'expression de Deshmukh-Mather pour le mélange MDEA-PZ et valeurs ajustées ou réajustées

(kg H_2O/mol)	HCO_3^-	PZH^+	PZH^+COO^-	$PZCOO^-$	$PZ(COO^-)_2$
CO_2	-0,0964	-0,2103	0,2999		
HCO_3^-		0,1553			
PZH^+			-0,2820	-0,1570	0,2257
PZH^+COO^-			0,2933		

(kg H_2O/mol)	PZ	PZH^+	PZH_2^{2+}	PZH^+COO^-	$PZCOO^-$	$PZ(COO^-)_2$
MDEA	-0,0499	0,0954	-0,0025	-0,0187	-0,0091	-0,0578
$MDEAH^+$	-0,1907			-0,1016	0,8622	0,0696

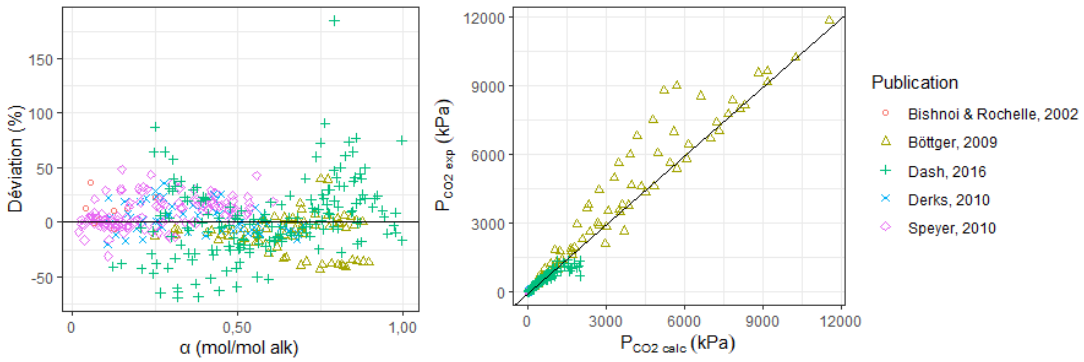


Fig. 3.20 – Performances du modèle sur les données d'**ELV** d'**ajustement** pour le système MDEA-PZ-H_2O-CO_2

La DRA sur les données d'ELV prises en compte pour l'ajustement des paramètres est de 18% et de 38% sur les données de validation. Parmi les données de validation les moins bien représentées se trouvent deux séries de Jenab et al. (2005) ($T = 313$ K, $\omega_{MDEA} = 0{,}29$ et $\omega_{PZ} = 0{,}07$ et 0,11, avec dev $\geq 45\%$), et les données à très faible taux de charge en CO_2 de Ali & Aroua (2004) (dev $\geq 50\%$ pour $\alpha \leq 0{,}28$, ce qui correspond à $p_{CO_2} \leq 10$ kPa). En particulier, les mesures d'Ali & Aroua (2004) ont été effectuées dans des solutions avec ω_{PZ} entre 0,0002 et 0,01, hors du domaine de conditions des données d'ajustement.

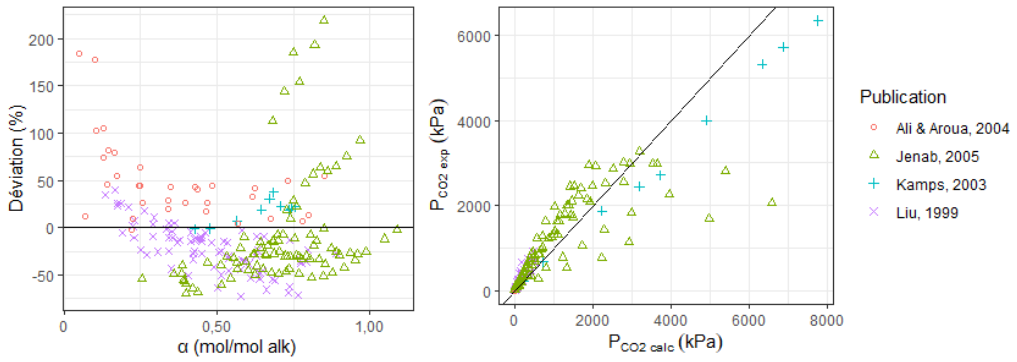


Fig. 3.21 – Performances du modèle sur les données d'**ELV** de **validation** pour le système MDEA-PZ-H_2O-CO_2

Pour comparaison, le modèle développé par Derks et al. (2010) donne une DRA de 22,8% sur les données utilisées pour l'ajustement (données d'ELV de Liu et al. (1999), Bishnoi & Rochelle (2002) et Kamps et al. (2003)). Leur modèle emploie l'équation d'état électrolyte (Fürst & Renon (1993)), et comporte quatre termes : deux termes d'interaction de courte portée (répulsives et attractives) issues de l'équation d'état cubique de Redlich-Kwong-Soave avec la règle de mélange de Huron-Vidal, un terme d'interactions de courte portée de solvatation et un terme de type MSA (pour *Mean Spherical Approximation*) d'interaction de longue portée.

Les auteurs ajustent 6 paramètres d'interaction entre les espèces issues de la MDEA et celles issues de la PZ, à partir du modèle pour le système MDEA-H_2O-CO_2 (un paramètre d'interaction MDEA-PZ et cinq paramètres entre les espèces de charge opposées ou nulles issues de la PZ et de la MDEA : $MDEAH^+$ avec PZ, $^+HPZCOO^+$, $PZCOO^-$ et $PZ(COO^-)_2$). La performance de notre modèle sur les données d'ELV d'ajustement est similaire à celle du modèle de Derks et al. (2010), même si leur approche nécessite moins de paramètres. Comme pour le système PZ-H_2O-CO_2, la majorité des données d'ELV d'ajustement est représentée avec une déviation relative inférieure à ±13% et les trois quarts avec une déviation inférieure à ±25%. Les données d'ELV de validation sont moins bien représentées, en particulier les données de Jenab et al. (2005) (elles ne sont pas exploitées par Derks et al. (2010)).

Dash & Bandyopadhyay (2016) ont aussi développé un modèle thermodynamique pour ce système, mais n'en ont pas publié les performances. Ils ont ajusté les paramètres d'interaction du modèle e-NRTL (dont deux paramètres issus de Dash et al. (2011) pour les solutions aqueuses de PZ ont été réajustés) par rapport à leurs propres mesures sur deux gammes de compositions du solvant : $\omega_{MDEA} + \omega_{PZ} = 0{,}3$ entre 303 et 323 K et et $\omega_{MDEA} + \omega_{PZ} = 0{,}5$ entre 313 et 333 K.

Les données de pH de Derks et al. (2010) sont sous-estimées par notre modèle, comme on peut le voir en figure 3.24. Ce comportement est analogue à celui du modèle de Derks et al. (2010). Ainsi, dans le calcul de la spéciation en solution, la concentration de l'ion H^+ est sous-estimée. Cela pourrait essentiellement être dû à l'ordre de grandeur d'une ou de plusieurs constantes d'équilibre. Pourtant les données de pH concernant les solutions aqueuses de PZ sont bien représentées (figure 3.14).

Les données de spéciation par RMN utilisées commes données d'ajustement des paramètres (Böttinger et al. (2008) et Derks et al. (2010)) sont représentées en figure 3.25. La technique de RMN ne permet pas de distinguer entre les espèces d'un même couple acido-basique. Comme pour le système PZ-H_2O-CO_2 les fractions molaires des espèces issues de la PZ sont mesurées « par degré de carbamatation ». « MDEA » correspond à $x_{MDEA} + x_{(MDEAH^+)}$ et « (bi)carbonate » à $x_{(HCO_3^-)} + x_{(CO_3^{2-})}$. Les données sont plutôt bien représentées par le modèle. Lorsque la température et le taux de charge en CO_2 augmentent, la fraction molaire du 2^e carbamate a tendance à être surestimée par le modèle et la fraction molaire de carbonate et bicarbonate sous-estimée.

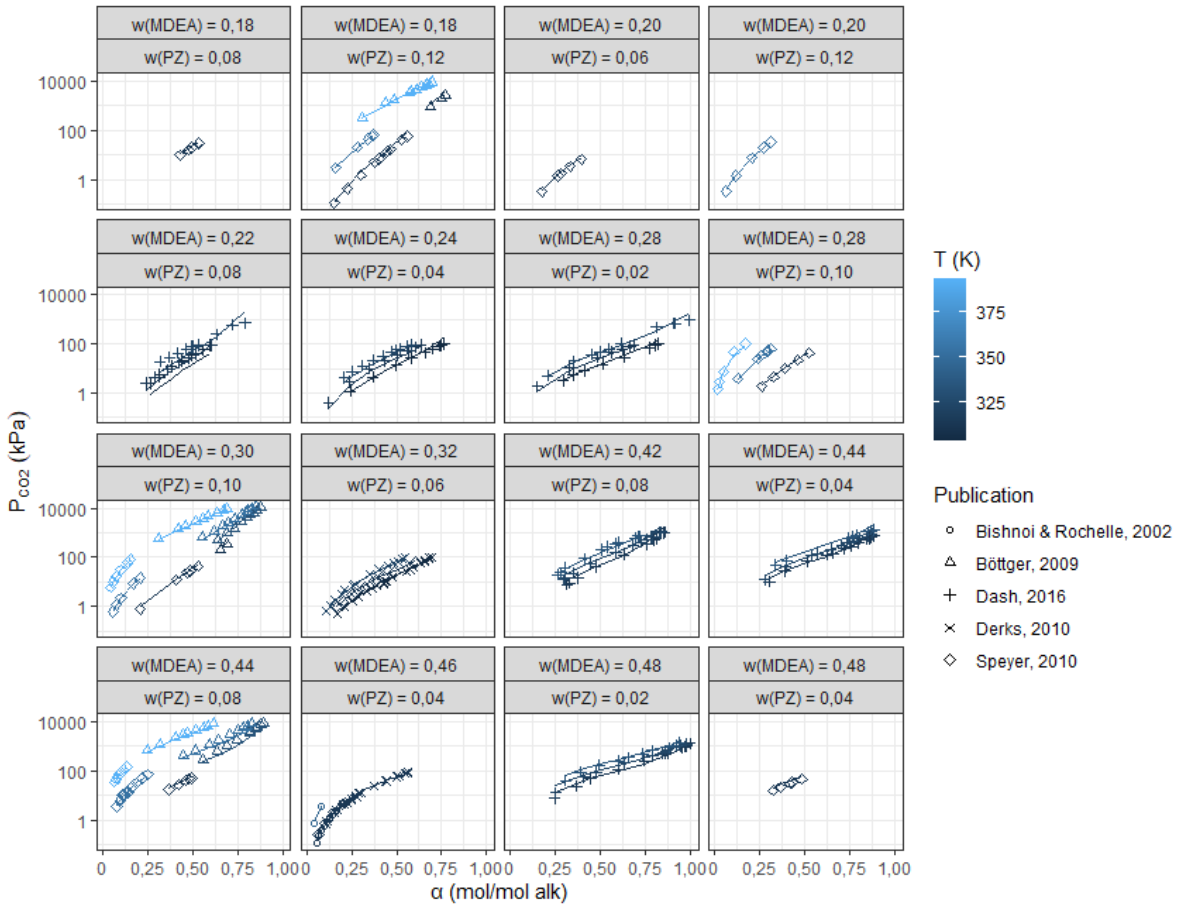


Fig. 3.22 – Comparaison des données d'**ajustement** d'**ELV** pour le système MDEA-PZ-H_2O-CO_2 et du modèle à plusieurs compositions en MDEA et PZ

Enfin, nous avons confronté le modèle aux données d'enthalpie d'absorption du CO_2 de Schäfer et al. (2002), Kabadi (2007) et Svensson et al. (2013) (figure 3.26).

On représente avec une relativement bonne tendance les données d'enthalpie d'absorption de Schäfer et al. (2002) et de Svensson et al. (2013) par notre modèle. Les données de Kabadi (2007) à plus forts taux de charge sont moins bien représentées. Des taux de charge en CO_2 autour de 1 mol/mol alk constituent une limite du domaine de conditions explorées.

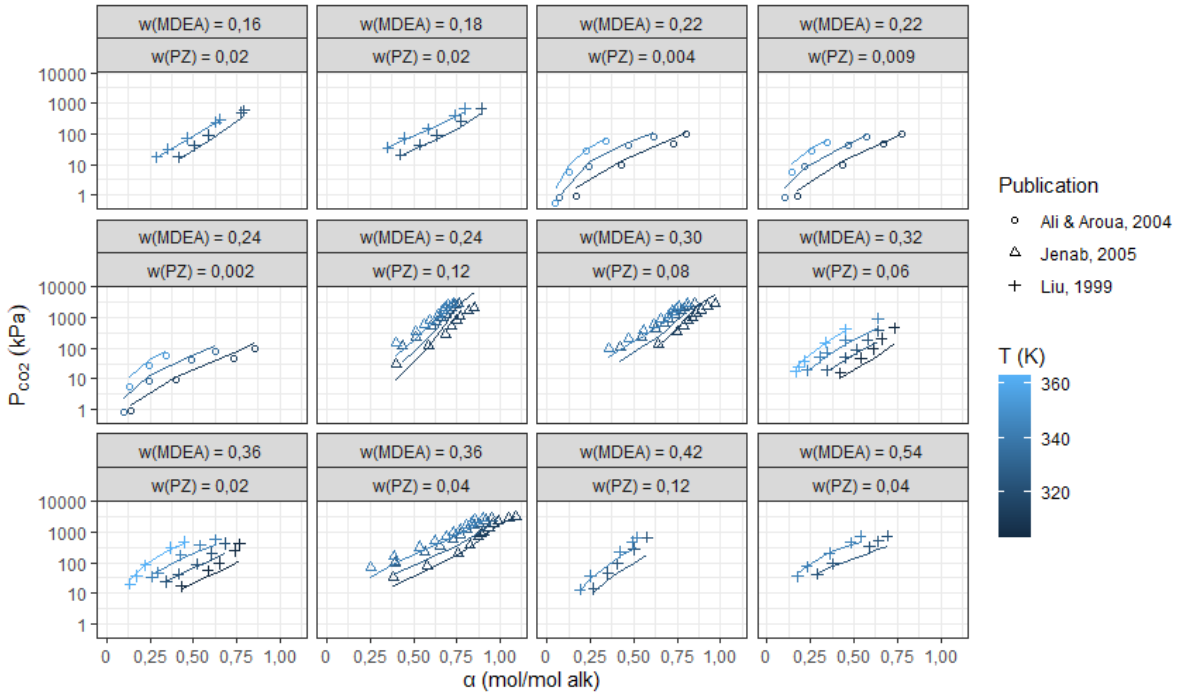


Fig. 3.23 – Comparaison des données de **validation** d'**ELV** pour le système MDEA-PZ-H_2O-CO_2 et du modèle à plusieurs compositions en MDEA et PZ

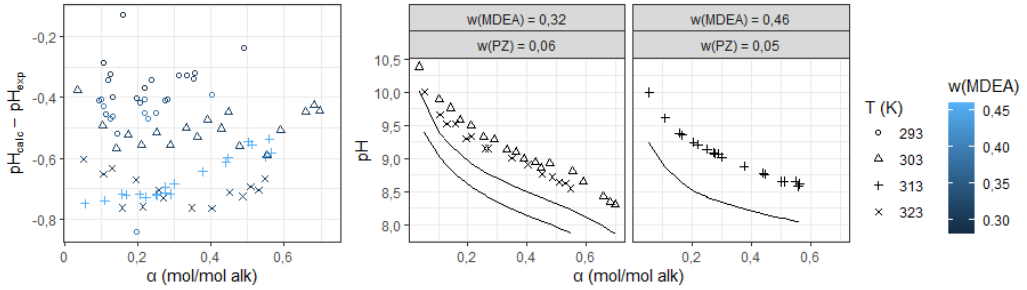


Fig. 3.24 – Représentation par notre modèle des données d'**ajustement** de **pH** de Derks et al. (2010)

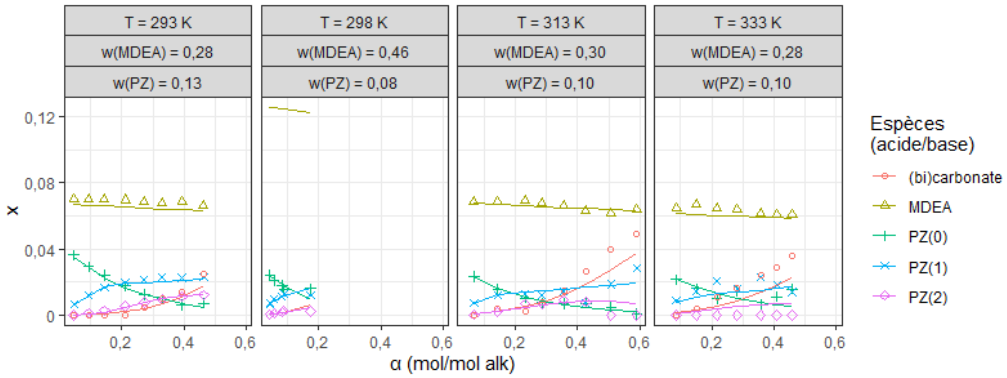


Fig. 3.25 – Représentation par notre modèle des données d'**ajustement** de **spéciation** par RMN de Böttinger et al. (2008) et Derks et al. (2010) pour le système MDEA-PZ-H_2O-CO_2

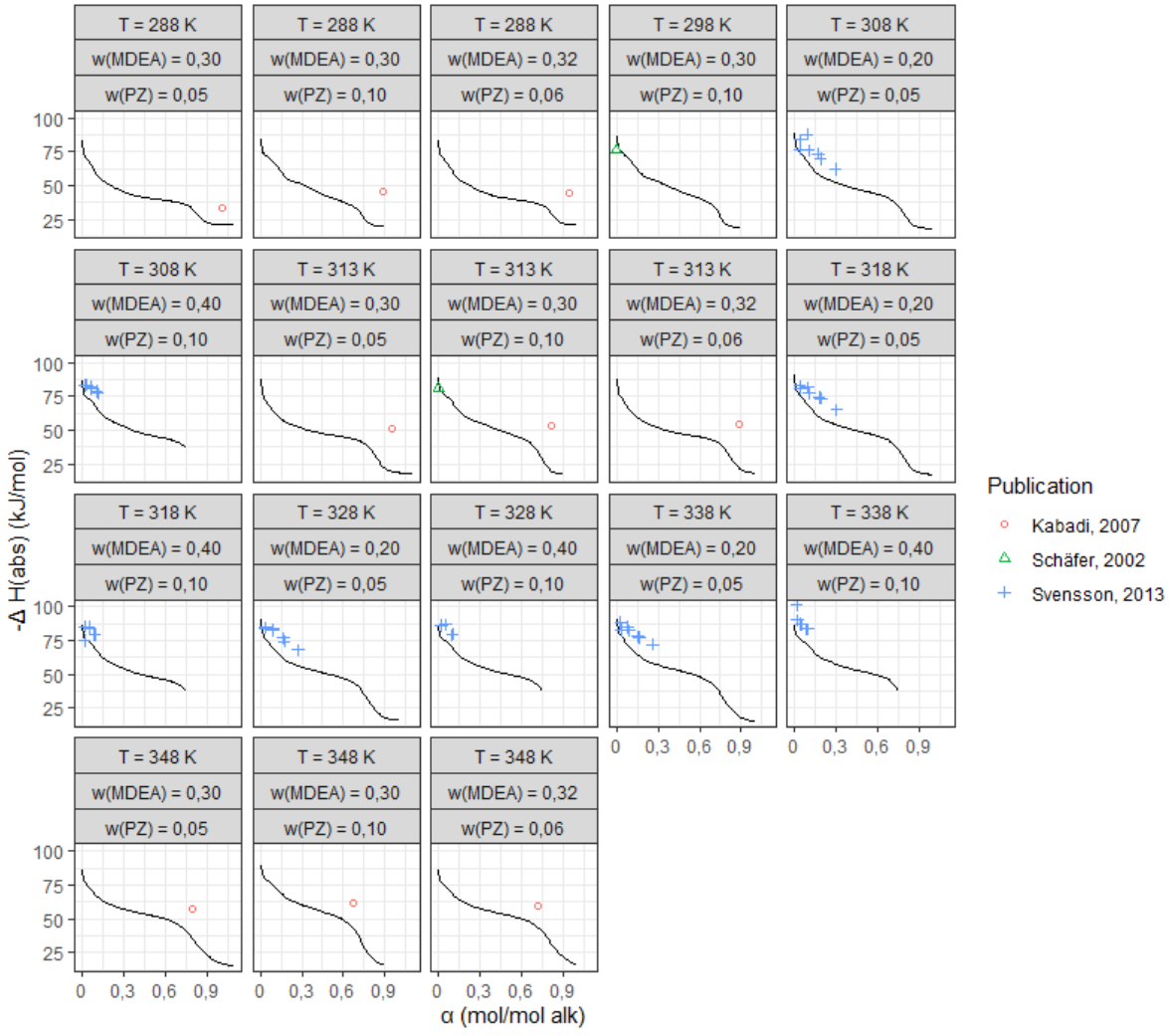


Fig. 3.26 – Représentation par notre modèle des données de **validation** d'**enthalpie d'absorption** du CO_2 dans les solutions aqueuses de MDEA-PZ disponibles dans la littérature

A retenir

Approche de modélisation $\gamma - \phi$:

Phase gazeuse Equation d'état de Peng-Robinson, $k_{CO_2,H_2O} = 0{,}1896$ (Søreide & Whitson (1992))

Phase liquide Equation de Debye-Hückel modifiée (Deshmukh & Mather (1981)), correction corrélative pour les fortes concentrations

Système MDEA-H_2O-CO_2 : paramètres de Dicko (2010)

Performances (en %) sur les données d'ELV d'ajustement : (*nombre de mesures/paramètres)

Système	n_m*		n_p*	DRA	biais	min(DA)	max(DA)
H_2O-CO_2	68		**2**	9,2	3,5	0,3	80,0
PZ-H_2O-CO_2	396	(2+) **9** =	11	22,1	3,7	$5{,}7.10^{-4}$	168,7
MDEA-PZ-H_2O-CO_2	432	(2+5+1+) **18** =	26	17,9	2,2	$2{,}7.10^{-4}$	184,6

3.3 Conclusion

Ce chapitre dresse le bilan des connaissances des propriétés thermo-physiques des solutions aqueuses de PZ et de MDEA-PZ nécessaires à l'étude de l'absorption de CO_2. Les corrélations de Frailie (2014) représentent de manière adéquate les données de masse volumique disponibles dans la littérature. Par contre, aucune corrélation de viscosité existante ne permet une bonne représentation des viscosités de nos solutions. De ce fait, nous avons développé un ensemble de corrélations basées sur l'approche de viscosité de mélange de Redlich & Kister (1948).

L'étude de la diffusion des espèces dans nos solutions se limite à des données de coefficients de diffusion du N_2O et de chaque amine en solution. Dugas (2009) a effectué des mesures d'un « coefficient de diffusion global » dans des solutions aqueuses de PZ, sans le découpler des réactions chimiques. Nous avons décidé de recourir à l'analogie N_2O-CO_2 pour calculer le coefficient de diffusion du CO_2 en solution et de s'appuyer sur la loi de Stokes-Einstein modifiée établie par Versteeg & Van Swaaij (1988). Sur la représentation des coefficients de diffusion des ions en solution, évaluer l'intérêt du découplage en partant des coefficients de diffusion ioniques mesurés dans l'eau pure est une perspective de ce travail.

Enfin, nous avons développé un modèle thermodynamique de type $\gamma - \phi$ basé en phase liquide sur la loi de Debye-Hückel modifiée proposée par Deshmukh & Mather (1981) et en phase gazeuse sur l'équation d'état de Robinson & Peng (1978). Nous avons ajusté des paramètres d'interaction en phase liquide dans les systèmes H_2O-CO_2, PZ-H_2O-CO_2 et MDEA-PZ-H_2O-CO_2, et reprenons les paramètres de Dicko (2010) pour le système MDEA-H_2O-CO_2.

4 Modélisation cinétique

Dans ce chapitre, nous présentons de manière détaillée la stratégie de modélisation cinétique adoptée (section 4.1) et son application aux systèmes contenant des sels d'alcalin et aux solutions aqueuses de MDEA pour l'absorption de CO_2 (section 4.2).

4.1 Cadre de modélisation

L'absorption de CO_2 par une solution alcaline le long d'une colonne d'absorption industrielle conduit à une élévation du taux de charge en solution. L'augmentation de la pression partielle de CO_2 d'équilibre et du taux de charge en solution provoque une augmentation de la force ionique – à travers la formation d'espèces telles que l'ion bicarbonate, et les carbamates issus des amines primaires et secondaires – et de l'écart à l'idéalité de la solution. On peut alors penser qu'un modèle d'absorption en activités plutôt qu'en concentrations est plus pertinent, surtout à fort taux de charge, pour interpréter les mesures de flux effectuées dans des contacteurs de laboratoire et déduire des expressions de vitesse de réaction en activités, adaptées à l'approche de l'équilibre. Ce type de modèle a pour avantage de représenter les phénomènes liés à l'absorption de manière cohérente dans le cadre d'un même modèle thermodynamique ; même si cela induit une forte dépendance du modèle cinétique à la représentation particulière du modèle thermodynamique choisi.

Notre volonté est de proposer un modèle d'absorption réactive général basé sur les activités (paragraphe 4.1.1). Pour un modèle de transfert en régime permanent, soit, le modèle du film ou le modèle diffusion turbulente de King (1966) à temps de contact infini (voir le chapitre 1), nous tirons partie des couplages entre les flux via les variables des avancements de réaction (paragraphe 4.1.2). De plus, l'introduction des variables d'avancements des réactions diminue le nombre d'équations différentielles du problème à résoudre.

4.1.1 Absorption avec réactions chimiques et non idéalité

La force motrice de diffusion moléculaire est le gradient de concentration dans la loi phénoménologique de diffusion de Fick (Fick (1855)), alors que c'est le gradient de potentiel chimique dans la loi de diffusion de Maxwell-Stefan (Taylor & Krishna (1993)). L'écart à l'idéalité des systèmes électrolytes multiconstituants nous conduit à considérer cette dernière. Cependant, en l'absence de connaissance des coefficients de diffusion binaires, seule la diffusion de chaque espèce par rapport au solvant est considérée – c'est une hypothèse pertinente en solution diluée (la limite de 10 mol/m^3 est évoquée par Taylor & Krishna (1993) pour une solution aqueuse de HCl à 25°C). L'équation 4.1 donne l'expression du flux de diffusion dit de Nernst-Planck, pour une espèce i en solution.

$$j_i = -\frac{D_i c_i}{RT}\left(\nabla \mu_i + z_i \mathcal{F} \nabla \psi\right) \tag{4.1}$$

Où j_i est le flux molaire spécifique de l'espèce i (mol.m^{-2}.s^{-1}), c_i sa concentration molaire (mol/m^3), μ_i son potentiel chimique (J.mol^{-1}), z_i son nombre (algébrique) de charges et D_i son coefficient de diffusion en solution (m^2/s). T est la température (K), R est la constante des gaz parfaits (J.mol^{-1}.K^{-1}), $\mathcal{F}$ est la constante de Faraday (C.mol^{-1}) et ψ est le potentiel électrique induit par le découplage des coefficients de diffusion des ions en solution (V). Le gradient de potentiel électrique (équation 4.2) assure l'électroneutralité locale à travers la zone de diffusion ($\sum_i z_i j_i = 0$).

$$\nabla\psi = -\frac{\sum_i z_i D_i c_i \nabla\mu_i}{\mathcal{F}\sum_i z_i^2 D_i c_i} \tag{4.2}$$

Le potentiel chimique d'une espèce i, μ_i, est défini comme son énergie libre de Gibbs molaire partielle (J.mol^{-1}). Etant donné une convention thermodynamique, on peut définir un état de référence et l'activité de i (équation 4.3).

$$\mu_i(T,P,\mathbf{n}) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \mu_i^{\mathrm{REF}}(T,P) + RT\ln(a_i) \tag{4.3}$$

Où G est l'énergie libre de Gibbs du système (J), n_i est la quantité de matière de l'espèce i dans le système (mol), et μ_i^{REF} et a_i sont le potentiel chimique de référence et l'activité de l'espèce i dans la convention thermodynamique sélectionnée. La dimension de l'activité dépend de l'unité de composition (elle est sans dimension avec les fractions molaires).

Les vitesses de réaction et les équations d'équilibre sont également écrites en activités (équations 4.4 et 4.5). Les constantes de vitesse et les constantes d'équilibre doivent aussi respecter la convention thermodynamique sélectionnée.

$$r_j = k_j\left(\prod_{\text{espèces } i} a_i^{o_{ij}^{\mathrm{D}}} - \frac{1}{K_j}\prod_{\text{espèces } i} a_i^{o_{ij}^{\mathrm{I}}}\right) \tag{4.4}$$

$$K_j = \prod_{\text{espèces } i} a_i^{\nu_{ij}} \tag{4.5}$$

Où r_j est la vitesse de la réaction j (mol.m^{-3}.s^{-1}), $k_j(T)$ est la constante de vitesse en sens direct et $K_j(T)$ est la constante d'équilibre de la réaction j, qui ne dépend pas de la pression car nous nous intéressons uniquement à des réactions ayant lieu en phase liquide. o_{ij}^{D} et o_{ij}^{I} sont les ordres de réaction en sens direct et indirect de l'espèce i dans la réaction j. ν_{ij} est le coefficient stoechiométrique de l'espèce i dans la réaction j. On déduit des équations 4.4 et 4.5 que $o_{ij}^{\mathrm{I}} - o_{ij}^{\mathrm{D}} = \nu_{ij}$, car à l'équilibre, le terme direct de l'expression de vitesse devient égal au terme indirect.

A l'interface gaz-liquide ($z = 0$), on fait l'hypothèse que le gaz absorbé (espèce d'indice $i = 1$) est à l'équilibre physique avec cette même espèce en phase gazeuse au moyen d'une relation de Henry (équation 4.6) dans le cadre de la convention thermodynamique asymétrique. Cette relation traduit l'égalité des potentiels chimiques du gaz absorbé des deux côtés de l'interface.

$$H_1(T,P,\mathbf{n}) = \frac{p_{1,0}}{a_{1,0}} \tag{4.6}$$

Où H_1 est la constante de Henry de l'espèce 1 à dilution infinie (Pa), $p_{1,0}$ et $a_{1,0}$ sont la pression partielle (Pa) et l'activité de l'espèce 1 à l'interface.

4.1.2 En régime permanent, l'avancement des réactions

Dans le cas d'un modèle d'absorption en régime permanent, pour tirer parti des couplages entre les flux à travers la zone de diffusion-réaction, nous introduisons une variable algébrique : l'avancement de

chaque réaction. L'avancement $\xi_j(z)$ de la réaction j traduit la progression ou le recul de cette réaction à travers la zone de diffusion-réaction depuis l'interface. La relation entre les flux et les avancements résulte des contraintes stoechiométriques. Le flux d'une espèce i en fonction des avancements de réaction s'écrit alors selon l'équation 4.7.

$$j_i = j_{1T,0}\left(\delta_{1i} + \sum_{\text{réactions } j} \nu_{ij}\xi_j\right) \tag{4.7}$$

Où $j_{1T,0}$ est le flux d'absorption total du gaz absorbé (mol.m^{-2}.s^{-1}), δ_{1i} est le symbole de Kroenecker ($\delta_{1i} = 1$ si $i = 1$ et 0 sinon). Les avancements de toutes les réactions sont prises en compte : aussi bien les réactions de vitesse finie que les réactions à l'équilibre.

On a nécessairement $\xi_j(z = 0) = 0$ pour toutes les réactions de vitesse finie à l'interface, du fait de la contrainte de flux nul des espèces non volatiles. Les $\xi_k(z = 0)$ des réactions à l'équilibre, telles que les réactions acido-basiques, sont *a priori* non nuls pour respecter leur équilibre. De ce fait, le flux d'une espèce i à l'interface s'écrit selon l'équation 4.8.

$$j_i(z = 0) = j_{1T,0}\left(\delta_{1i} + \sum_{\text{réactions } k} \nu_{ik}\xi_k(z = 0)\right) \tag{4.8}$$

Où l'indice k désigne la réaction k à l'équilibre. Le flux des espèces non volatiles à l'interface peut alors devenir non nul du fait du respect des équilibres acido-basiques dans le film. Le flux d'absorption total du gaz absorbé $j_{1T,0}$ dépend des avancements des réactions à l'équilibre au niveau de l'interface gaz-liquide (équation 4.9).

$$j_1(z = 0) = j_{1T,0}\left(1 + \sum_{\text{réactions } k} \nu_{1k}\xi_k(z = 0)\right) \tag{4.9}$$

Etant donnée une réaction j de vitesse finie, son avancement ξ_j est défini en fonction de sa vitesse depuis l'interface (équation 4.10).

$$\nabla\xi_j = \frac{r_j}{j_{1T,0}} \tag{4.10}$$

La combinaison des équations 4.1 et 4.7 donne l'équation 4.11.

$$j_i = j_{1T,0}\left(\delta_{1i} + \sum_{\text{réactions } j} \nu_{ij}\xi_j\right) = -\frac{D_i c_i}{RT}\left(\nabla\mu_i + z_i\mathcal{F}\nabla\psi\right) \tag{4.11}$$

Les avancements des réactions à l'équilibres sont calculés par différenciation des relations d'équilibre (équation 4.5) et en substituant l'expression de $\nabla\mu_i$ issue de l'équation 4.11.

$$0 = \sum_{\text{espèces } i} \nu_{ik}\left(j_{1T,0}\frac{\delta_{1i} + \sum_{\text{réactions } j}\nu_{ij}\xi_j}{D_i c_i} + z_i\frac{\mathcal{F}}{RT}\nabla\psi\right) \tag{4.12}$$

La valeur des avancements des réactions à l'équilibre en fonction des autres variables du système est calculée en résolvant ce système d'équations algébriques.

4.1.3 Choix de modélisation thermodynamique, de transfert de matière et de diffusion

Thermodynamique

Le modèle thermodynamique développé au cours de la thèse relève d'une approche γ-ϕ avec une représentation de la non idéalité en phase liquide par une équation de Debye-Hückel étendue (Deshmukh

& Mather (1981)) et en phase gazeuse par l'équation d'état de Peng-Robinson (Robinson & Peng (1978)). L'équilibre liquide-vapeur du CO_2 est représenté par une loi de Henry, avec une correction de l'effet de la pression par le facteur de Poynting dépendant du volume molaire partielle à dilution infinie de CO_2, et les équilibres de l'eau et des amines par une loi de Raoult. Le choix de ce modèle thermodynamique est notamment lié à la nature et au nombre de données disponibles. Il est présenté dans le chapitre 3.

La convention thermodynamique de ce modèle est une convention spécifique à l'unité de composition molalité (mol/kg solvant), mais dans le modèle de transfert de matière nous choisissons de travailler dans la convention asymétrique en concentration molaire (mol/m^3) pour les solutés (voir le chapitre 3 pour plus de détails).

Transfert de matière

Notre utilisation des variables d'avancement de réaction suppose d'être compatible avec une hydrodynamique en phase liquide en régime permanent. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les modèles de transfert de matière en régime permanent sont soit le modèle du film stagnant (Whitman (1923)), soit le cas limite à temps de contact infini du modèle de diffusivité turbulente (King (1966)). Pour l'interprétation des mesures de flux d'absorption de CO_2 issues de notre cellule de Lewis, il aurait été idéal de conformer la représentation de l'hydrodynamique à la corrélation de transfert de matière obtenue. La forme de nos corrélations de transfert, et plus généralement les corrélations de transfert en cellule de Lewis de la littérature, prévoient une variation du coefficient de transfert de matière en phase liquide proportionnelle au coefficient de diffusion du gaz absorbé à une puissance différente de un, comme postulé dans le modèle du film. Cependant, les corrélations de transfert construites dans le chapitre 2 à partir des mesures de coefficients de transfert de matière en phase liquide ne sont en accord avec aucun modèle issu de la littérature. C'est pourquoi nous avons sélectionné le modèle du film stagnant, qui est l'approche en régime permanent la plus simple.

Diffusion

Les coefficients de diffusion des ions en solution ne sont pas connus dans nos mélanges d'amines et sont pour le moment supposés tous égaux au coefficient de diffusion de l'espèce absorbante, soit l'amine ou l'ion hydroxyde en fonction du système éxaminé.

Problème différentiel

A partir de ces choix de modélisation, nous réécrivons le système d'équations.

Les flux diffusifs de Nernst-Planck (équation 4.13 obtenue à partir de l'équation 1.17 exprimée en concentrations molaires), les vitesses de réaction (équation 4.14) et les équations d'équilibre (équation 4.15) sont présentés ci-dessous.

$$j_i = -D_i \sum_{\text{espèces } i} \left(\delta_{ik} + c_i \frac{\partial \ln \ddot{\gamma}_i}{\partial c_k} \right) \frac{dc_k}{dz} \tag{4.13}$$

$$r_j = \tilde{k}_j^c \left(\prod_{\text{espèces } i} (\tilde{\gamma}_i c_i)^{o_{ij}^{\mathrm{D}}} - \frac{1}{\tilde{K}_j^c} \prod_{\text{espèces } i} (\tilde{\gamma}_i c_i)^{o_{ij}^{\mathrm{I}}} \right) \tag{4.14}$$

$$\tilde{K}_j^c = \prod_{\text{espèces } i} (\tilde{\gamma}_i c_i)^{\nu_{ij}} \tag{4.15}$$

Où c_i est la concentration molaire de l'espèce i (mol/m^3), $\ddot{\gamma}_i$ et $\tilde{\gamma}_i = \ddot{\gamma}_i / x_{\mathrm{H_2O}}$ sont le coefficient d'activité de l'espèce i dans la convention thermodynamique selon l'unité des molalités et dans la convention

asymétrique, respectivement, et $x_{\mathrm{H_2O}}$ la fraction molaire de l'eau. Les constantes de vitesse et d'équilibre sont écrites dans la convention asymétrique selon l'unité de concentration molaire (notée $\sim c$). Leurs dimensions sont alors $(\mathrm{m^3.mol^{-1}})^{\sum o^{\mathrm{D}}_{ij}}/\mathrm{s}$ et $(\mathrm{m^3.mol^{-1}})^{\sum \nu_{ij}}$. Les indices i et k désignent une espèce en solution, et z est ici la distance à l'interface gaz-liquide (m).

La combinaison des équations 4.13 et 4.7 donne l'équation 4.16.

$$j_i = -D_i \sum_{\text{espèces } i} \left(\delta_{ik} + c_i \frac{\partial \ln \ddot{\gamma}_i}{\partial c_k} \right) \frac{dc_k}{dz} = j_{1T,0} \left(\delta_{1i} + \sum_{\text{réactions } j} \nu_{ij} \xi_j \right) \tag{4.16}$$

Sans le gradient de potentiel électrique, le système d'équations algébriques pour le calcul des avancements des réactions à l'équilibre devient :

$$\begin{aligned}
K_j &= \prod_{\text{espèces } i} \left(\tilde{\gamma}_i c_i \right)^{\nu_{ij}} \quad \text{relation d'équilibre de la réaction } j \\
\ln K_j &= \sum_{\text{espèces } i} \nu_{ij} \left(\ln \tilde{\gamma}_i + \ln c_i \right) \quad \hookleftarrow \text{linéarisation} \\
0 &= \sum_{\text{espèces } i} \nu_{ij} \frac{d \ln c_i}{dz} \quad \hookleftarrow \text{dérivation par rapport à } z \\
0 &= \frac{\nu_{1k}}{c_1 D_1} + \sum_{\text{espèces } i} \frac{\nu_{ik}}{c_i D_i} \sum_{\text{réactions } j} \nu_{ij} \xi_j \quad \hookleftarrow \text{substitution par l'éq. 4.16}
\end{aligned} \tag{4.17}$$

Enfin, dans la convention sélectionnée pour le modèle thermodynamique, la relation de Henry du gaz absorbé est exprimée selon l'équation 4.18.

$$p_{1,0} = \frac{H_1(T,P,\mathbf{n})}{c_{\mathrm{H_2O}}} \ddot{\gamma}_i c_{1,0} \tag{4.18}$$

Où $c_{1,0}$ est la concentration du gaz absorbé 1 à l'interface. Les pressions étudiées ne dépassant pas l'ordre de grandeur de 2 bar dans les systèmes étudiés par la suite, la phase gazeuse est finalement supposée idéale (coefficient de fugacité du gaz absorbé égal à 1).

4.1.4 Résolution

Normalisation des variables

Nous écrivons les variables sous forme adimensionnelle dans les équations 4.19 et 4.20.

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{z}{\delta_{L,1}} = \frac{k_{\mathrm{L},1}}{D_1} z \\
C_i &= \frac{c_i}{c_{N,i}}
\end{aligned} \tag{4.19}$$

Où $\delta_{\mathrm{L},1}$ est l'épaisseur du film stagnant (m) et $k_{\mathrm{L},1}$ est le coefficient de transfert en phase liquide (m/s), $c_{N,i}$ est la concentration de normalisation de l'espèce i, telle que si $i = 1$, $c_{N,i} = c_{1,0}$ et sinon, $c_{N,i} = c_{\mathrm{abs,tot}}$. $c_{\mathrm{abs,tot}}$ est la concentration totale de l'espèce absorbante ($\mathrm{mol/m^3}$) – égale à $c_{\mathrm{amine,tot}}$ ou $c_{\mathrm{alcalin,tot}}$ en fonction du système examiné.

$$
\begin{aligned}
Z_{D,i} &= \frac{c_{N,i} D_i}{c_{1,0} D_1} \\
E &= \frac{j_{1T,0}}{k_{\mathrm{L},1} c_{1,0}} \\
\mathrm{Ha}_j^2 &= \frac{D_1 \tilde{k}_j^c \left(\prod_i (c_{N,i})^{o_{ij}^{\mathrm{D}}} \right)}{(k_{\mathrm{L},1})^2 c_{1,0}} \\
K_{N,j} &= \prod_i (c_{N,i})^{\nu_{ij}}
\end{aligned}
\tag{4.20}
$$

Où $Z_{D,i}$ est le rapport diffusion-concentration de l'espèce i par rapport à l'espèce 1 (gaz absorbé), E est le facteur d'accélération défini comme le flux de gaz absorbé normé, Ha_j, dont la dimension dépend de l'ordre de réaction de chaque réaction j, est défini par analogie avec le nombre de Hatta dans un problème d'absorption chimique avec une réaction irréversible (voir par exemple Roizard et al. (1994)), et $K_{N,j}$ est le facteur de normalisation de la constante d'équilibre de la réaction j.

Par conséquent, le flux de l'espèce i est exprimé par un produit matriciel (équation 4.21).

$$
\begin{aligned}
j_i &= j_{1T,0} \left(\delta_{1i} + \sum_{\text{réactions } j} \nu_{ij} \xi_j \right) = -j_{1T,0} \frac{Z_{D,i}}{E} \sum_{\text{espèces } k} M_{ik} \frac{dC_k}{dZ} \\
M_{ik} &= \left(\delta_{ik} + C_i \frac{\partial \ln \ddot{\gamma}_i}{\partial C_k} \right)
\end{aligned}
\tag{4.21}
$$

Par inversion de la matrice carrée M, on obtient le système d'équations 4.22.

$$
\begin{aligned}
\frac{dC_k}{dZ} &= -E \left(\sum_{\text{espèces } i} (M^{-1})_{ki} X_i \right) \quad k = 1..n_{\mathrm{C}} \\
\frac{d\xi_j}{dZ} &= \frac{\mathrm{Ha}_j^2}{E} \left(\prod_{\text{espèces } i} (\tilde{\gamma}_i C_i)^{o_{ij}^{\mathrm{D}}} - \frac{K_{N,j}}{\tilde{K}_j^c} \prod_{\text{espèces } i} (\tilde{\gamma}_i C_i)^{o_{ij}^{\mathrm{I}}} \right) \quad j = 1..n_{\mathrm{R,cin}}
\end{aligned}
\tag{4.22}
$$

Où M^{-1} est l'inverse de la matrice M et le vecteur $X = \left(\frac{\delta_{1i} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j}{Z_{D,i}} \right)_i$, n_{C} est le nombre de composés en solutions et $n_{\mathrm{R,cin}}$ est le nombre de réactions de vitesse finie.

A chaque pas, à une distance normalisée Z de l'interface, nous résolvons indépendamment le système d'équations algébriques donné par l'équation 4.23 pour calculer les avancements des $n_{\mathrm{R,éq}}$ réactions à l'équilibre, déduit de l'équation 4.17. Nous utilisons les valeurs obtenues dans les équations différentielles.

$$
0 = \frac{\nu_{1k}}{C_1} + \sum_{\text{espèces } i} \frac{\nu_{ik}}{Z_{D,i} C_i} \sum_{\text{réactions } j} \nu_{ij} \xi_j \tag{4.23}
$$

Conditions aux limites

Les conditions aux limites sont présentées dans le tableau 4.1.

Où $c_{\mathrm{L},i}$ est la concentration de la zone de mélange de l'espèce i, dictée par l'équilibre chimique (mol/m^3). Cette hypothèse vaut pour les systèmes et les conditions expérimentales étudiées dans le présent travail. En général, les réactions ont lieu principalement dans la zone de mélange dans le régime d'absorption dit « lent », où le temps caractéristique de réaction est beaucoup plus grand que le temps caractéristique de transfert-diffusion moléculaire (Roizard et al. (1994).

TABLEAU 4.1 – Conditions aux limites du modèle du film avec variables normées

$Z = 0$ ($z = 0$)	$Z = 1$ ($z = \delta_{\mathrm{L},1}$)
$C_1 = 1$	$C_i = \dfrac{c_{\mathrm{L},i}}{c_{N,i}}$, $\forall i$ espèces en solution
$\xi_j = 0$, $\forall i$ réactions de vitesse finie	-

La résolution numérique est effectuée sous Matlab R2013a. La fonction `bvp4c` est utilisée pour résoudre le problème différentiel (Kierzenka & Shampine (2001)).

Cette formulation avec l'expression de Nernst-Planck pour le flux de diffusion moléculaire et les vitesses de réaction écrites en activités donne un système de $n_{\mathrm{C}} + n_{\mathrm{R,cin}}$ équations différentielles du premier ordre, contre n_{C} équations différentielles du second ordre pour l'écriture des bilans de matière par espèce. Ceci est dû à l'utilisation des avancements de réaction en régime permanent. Les avancements des réactions à l'équilibre sont calculés à partir d'un système de $n_{\mathrm{R,éq}}$ équations algébriques résolues indépendamment. Les relations d'équilibre, les flux de diffusion de Nernst-Planck et les vitesses de réaction sont tous écrits en activités. Par conséquent, notre modèle réconcilie cinétique et thermodynamique à proximité de l'équilibre, physique à l'interface et chimique en zone de mélange. Dans la suite, à partir des données de flux d'absorption et de désorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de sels d'alcalin et de MDEA, nous essayons de déterminer si ce modèle est avantageux pour représenter l'absorption du CO_2 aux conditions rencontrées dans le contexte industriel, et notamment sur une large gamme de taux de charge en CO_2.

A retenir

Transfert de matière en régime permanent → prise en compte de la non idéalité

Diffusion Loi de Nernst-Planck : la force motrice de diffusion est le gradient de potentiel chimique

Réactions Introduction des variables d'avancement de réaction : expression explicite des contraintes stœchiométriques des réactions sur les flux

Equilibres Constante de Henry à dilution infinie et constantes d'équilibre vraies

Transfert Modèle du film stagnant (Whitman (1923))

→ Système de $n_{\mathrm{C}} + n_{\mathrm{R,cin}}$ équations différentielles ordinaires et formulation générale
→ Système de $n_{\mathrm{R,éq}}$ équations algébriques résolu indépendamment pour la détermination des avancements des réactions à l'équilibre

4.2 Validation

Tout d'abord, nous avons appliqué notre modèle à des systèmes connus et de complexité croissante. L'objectif est de comparer les performances du modèle en activités à celles du modèle en concentrations (sans prise en compte de la non idéalité) décrit en annexe D.1. Pour chacun des deux systèmes abordés dans ce chapitre – l'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de sels d'alcalin et dans des solutions aqueuses de MDEA – les paramètres ajustés dans le modèle thermodynamique sont donnés dans l'annexe D.2.

A partir des mesures de flux d'absorption et de désorption de CO_2 publiées dans la littérature, et de leurs conditions expérimentales : température, pression partielle de CO_2 à l'interface, flux d'absorption ou de désorption, composition et taux de charge de la solution et coefficient de transfert de matière en phase liquide, nous avons ajusté les paramètres de l'équation d'Arrhénius (équation 4.24) de deux constantes de vitesse directes : celle de la réaction du CO_2 avec l'ion hydroxyde HO^- dans les solutions aqueuses de

sels d'alcalin, puis celle de la réaction du CO_2 avec la MDEA dans les solutions aqueuses de MDEA. De cette façon, nous pouvons ajuster une constante de vitesse à la fois.

$$\ln k = A - \frac{E_A}{RT} \tag{4.24}$$

Où A est le logarithme du facteur pré-exponentiel et E_A est l'énergie d'activation de la réaction ($J.mol^{-1}$).

Ce travail d'optimisation a été effectué à la fois avec le modèle en activités et avec le modèle en concentrations, ce qui permet d'évaluer l'influence de la prise en compte de la non idéalité. La fonction objectif est donnée dans l'équation 4.25, et ne prend pas en compte l'incertitude de mesure du flux, car la plupart des mesures sont publiées sans indication d'erreur absolue ou relative.

$$f_{\text{obj}} = \sum_{i \text{ mesures}} \frac{1}{2}\left(\left(\frac{j_i^{\text{calc}} - j_i^{\text{exp}}}{j_i^{\text{exp}} + \epsilon}\right)^2 + \left(\frac{j_i^{\text{calc}} - j_i^{\text{exp}}}{j_i^{\text{calc}} + \epsilon}\right)^2\right) \tag{4.25}$$

Où ϵ est une constante fixée à $\pm 1.10^{-4}$ $mol.m^{-2}.s^{-1}$ (du même signe que le flux) pour diminuer l'erreur sur les très petites valeurs de flux. Les deux termes de la fonction objectif lui confèrent un comportement symétrique vis-à-vis de la sous-estimation et de la surestimation du flux. La fonction d'optimisation `fminsearch` de Matlab R2013a, basée sur un algorithme de Simplex de Lagarias et al. (1998), a été utilisée pour ajuster les paramètres de la loi d'Arrhénius des constantes de vitesse.

4.2.1 Application aux systèmes de sels d'alcalin-eau-CO_2

L'absorption de CO_2 par des solutions aqueuses de sels d'alcalin – hydroxydes et/ou carbonates de lithium, sodium ou potassium – a été largement étudiée dans la littérature, avec une attention particulière à la prise en compte de la non idéalité dans la vitesse de réaction.

Les études considèrent une seule réaction irréversible ($CO_2 + HO^- \rightarrow HCO_3^-$). Les études les plus anciennes, de Pinsent et al. (1956) à Kucka et al. (2002) en passant par Hikita et al. (1976) et Pohorecki & Moniuk (1988) abordent le problème avec une constante de vitesse qui dépend de la force ionique et des ions en solution, en particulier l'ion alcalin.

Plus récemment, Haubrock et al. (2005), Haubrock et al. (2007), Knuutila et al. (2010*c*) et Gondal et al. (2016*a*) écrivent la vitesse de réaction en activités ($r = k\gamma_{CO_2}\gamma_{(HO^-)}c_{CO_2}c_{(HO^-)}$). Ils se basent soit sur un modèle thermodynamique tel que Pitzer-Debye-Hückel ou e-NRTL (avec de nombreux paramètres d'interaction ajustés) pour calculer les coefficients d'activité, ou sur des coefficients d'activité empiriques. Leur approche permet de proposer une loi d'Arrhénius unique applicable aux trois types de sels d'alcalin. Cependant, ces dernières études limitent le cadre d'interprétation hydrodynamique à l'approximation de régime de pseudo-premier ordre.

Mécanisme réactionnel

Deux réactions réversibles sont considérées dans le mécanisme réactionnel :

$$\begin{array}{rcll} CO_2 + HO^- & \leftrightarrow & HCO_3^- & \text{(I)} \\ HCO_3^- + HO^- & = & CO_3^{2-} + H_2O & \text{(II)} \end{array}$$

La réaction I est réversible et de vitesse finie (équation 4.26) et la réaction II est une réaction acido-basique considérée à l'équilibre.

$$r_{\text{I}} = r_{(CO_2,HO^-)} = \tilde{k}^c_{(CO_2,HO^-)}\left(\tilde{\gamma}_{CO_2}\tilde{\gamma}_{(HO^-)}c_{CO_2}c_{(HO^-)} - \frac{\tilde{\gamma}_{(HCO_3^-)}c_{(HCO_3^-)}}{\tilde{K}^c_{(CO_2,HO^-)}}\right) \tag{4.26}$$

Où $\tilde{k}^c_{(CO_2,HO^-)}$ est sa constante de vitesse, à déterminer ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$) et $\tilde{K}^c_{(CO_2,HO^-)}$ sa constante d'équilibre ($m^3.mol^{-1}$). Dans la suite, les indices des espèces en solution sont 1 pour le CO_2, 2 pour l'ion HCO_3^-, 3 pour l'ion CO_3^{2-} et 4 pour l'ion HO^-.

Paramètres thermo-physiques

Les paramètres des constantes d'équilibre sont tirés des travaux de Kamps et al. (2001) (voir le chapitre 3). La masse volumique de la solution est calculée avec les corrélations de Laliberte & Cooper (2004), et le coefficient de diffusion du CO_2 est calculé par l'approche de Stokes-Einstein proposée par Versteeg & Van Swaaij (1988) ; la viscosité de la solution est calculée avec les corrélations de Laliberte (2007). Le coefficient de diffusion de l'ion hydroxyde est pris égal à $1{,}7 \times D_{CO_2}$, conformément au ratio proposé par Hikita et al. (1976). $D_{(HCO_3^-)}$ et $D_{(CO_3^{2-})}$ sont supposés égaux à $D_{(HO^-)}$ (voir annexe D.3).

La valeur du coefficient de transfert de matière en phase liquide (et, le cas échéant, en phase gazeuse), est prise égale à la valeur annoncée par les auteurs.

Données considérées

Les données brutes de flux d'absorption de CO_2 dans ces solutions sont peu nombreuses ; la plupart des auteurs ne publient que des données déjà traitées, sans préciser la pression partielle de CO_2. C'est le cas de Kucka et al. (2002), Pohorecki & Moniuk (1988) ou encore Knuutila et al. (2010*c*). A part l'étude de Gondal et al. (2015*b*), le seul autre jeu de données brutes disponible est celui de Hikita et al. (1976) (voir le tableau 4.2).

TABLEAU 4.2 – Données de flux d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de sels d'alcalin disponibles

Réf, contacteur	Alk^+	$x_{Alk^+,app}.10^2$	$x_{HO^-,app}.10^2$	$x_{CO_2,app}$	T (K)	p_{CO_2} (kPa)	n_m
Gondal et al. (2015*b*), chapelet de disques	Li^+	0,018-3,5	0,018-3,5	$0\text{-}3{,}5.10^{-4}$	298-338	0,17-0,28	30
Gondal et al. (2015*b*), chapelet de disques	Na^+	0,018-3,6	0,018-3,6	$0\text{-}3{,}6.10^{-4}$	298-333	0,18-0,32	38
Hikita et al. (1976), jet laminaire & film tombant	Na^+	0,23-2,5	0-0,9	$2{,}3.10^{-7}\text{-}0{,}017$	298-303	100	157
Gondal et al. (2015*b*), chapelet de disques	K^+	0,016-3,3	0,016-3,3	$0\text{-}3{,}6.10^{-4}$	298-337	0,16-0,29	35

$x_{i,app}$: fraction molaire apparente du composé i en solution, n_m : nombre de mesures publiées

Pour ajuster les paramètres cinétiques, nous avons utilisé les données de Gondal et al. (2015*b*), qui englobent les trois ions alcalins pour des températures comprises entre 298 et 338 K. Les données de Hikita et al. (1976) pour des solutions aqueuses d'hydroxyde et de carbonate de sodium à des températures de 298 et 303 K ont été utilisées uniquement comme validation.

Résultats

Les paramètres de la loi d'Arrhénius obtenus avec les deux modèles (en concentrations et en activités) ainsi que leurs performances (déviation relative absolue – DRA – et biais, rappelés dans l'équation 4.27) sont donnés dans le tableau 4.3. Celles-ci sont comparées à la performance du modèle de Gondal et al.

(2016*a*). Les erreurs standards des paramètres obtenus sont calculées par analyse de la matrice de variance-covariance, où les dérivées de la variance en fonction des paramètres sont calculées numériquement.

$$\begin{aligned} \text{dév}_i &= \frac{x_{\text{calc},i} - x_{\text{exp},i}}{x_{\text{exp},i}}.100 \\ \text{DRA} &= \frac{1}{n_m}\sum_i |\text{dév}_i| \\ \text{biais} &= \frac{1}{n_m}\sum_i \text{dév}_i \end{aligned} \tag{4.27}$$

Où x est la propriété considérée, et n_m est le nombre de points de mesure. On donne également les erreurs relatives minimale $\min_i |\text{dév}_i|$ et maximale $\max_i |\text{dév}_i|$ en valeur absolue (en % aussi).

TABLEAU 4.3 – Paramètres de la loi d'Arrhénius de la constante de vitesse directe de la réaction entre le CO_2 et l'ion hydroxyde obtenus et performance des modèles

	Modèle	Concentrations	Activités	Gondal et al. (2016*a*)
	A	19,387 ± 0,004	19,841 ± 0,003	19,53
Référence	E_A/R (K)	5020,99 ± 0,07	5248,77 ± 0,05	5111,2
Gondal et al. (2015*b*)	DRA (%)	14,6	9,1	15,0
(Li^+, Na^+, K^+)	Biais (%)	8,4	-1,8	-
Hikita et al. (1976)	DRA (%)	17,1	14,0	-
(Na^+)	Biais (%)	12,1	0,06	-

Les figures 4.1 et 4.2 montrent les diagrammes de parité et de déviation des deux approches (en concentrations et en activités).

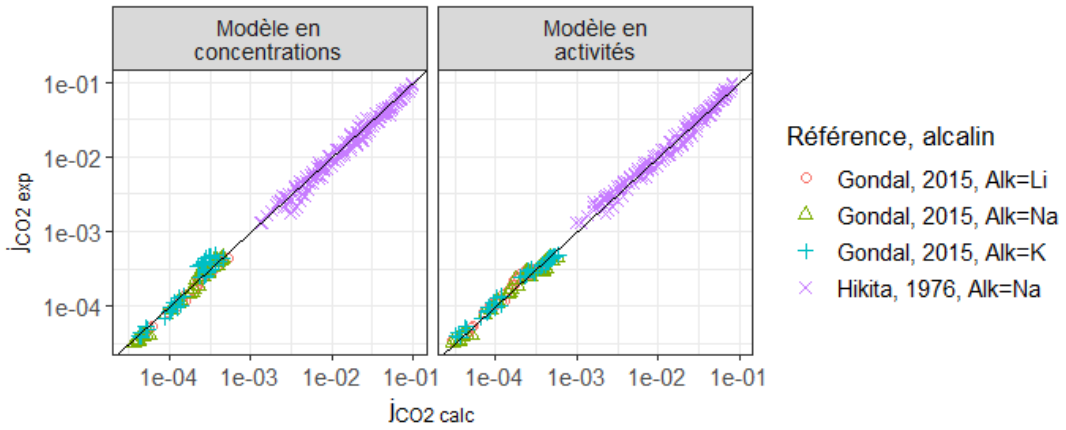


Fig. 4.1 – Diagramme de parité des deux approches de modélisation cinétique sur les données de flux d'absorption de CO_2 dans les solutions aqueuses de sels d'alcalin

La prise en compte de la non idéalité améliore la performance du modèle pour toutes les données, sauf pour la série de mesures de Gondal et al. (2015*b*) pour les solutions aqueuses de NaOH à 2 mol/L, où la déviation relative atteint ±30%. Pour représenter les données de flux d'absorption de CO_2 de Gondal et al. (2015*b*) dans les solutions d'hydroxydes d'alcalin (LiOH, NaOH et KOH), le modèle en concentrations (DRA = 14,6%) est aussi précis que celui de Gondal et al. (2016*a*) (DRA = 15,0%).

Les paramètres de la loi d'Arrhénius obtenus sont comparés aux études précédentes de Pohorecki & Moniuk (1988), Kucka et al. (2002), Knuutila et al. (2010*c*) et Gondal et al. (2016*a*) dans la figure

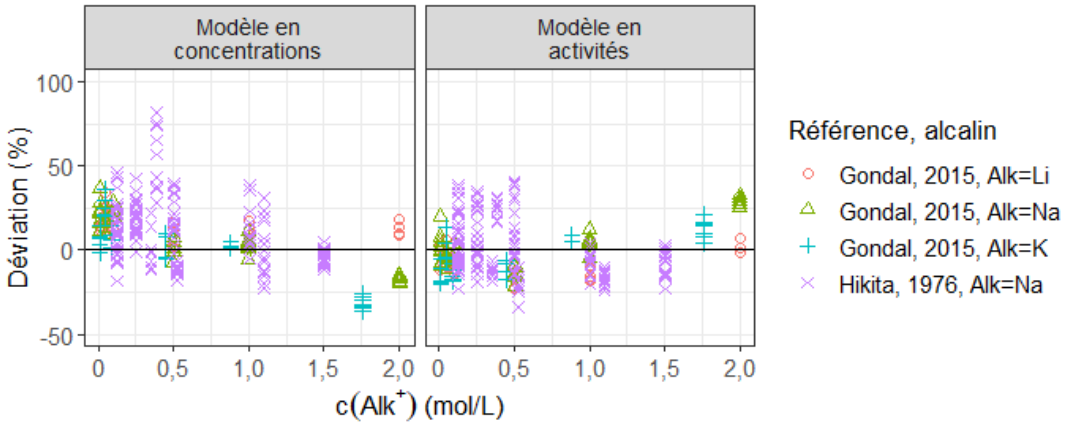


Fig. 4.2 – Déviation relative par rapport aux données de flux d'absorption de CO_2 dans les solutions aqueuses de sels d'alcalin des deux approches de modélisation cinétique

4.3. Les deux modèles conduisent à des loi d'Arrhénius proches de celle de Gondal et al. (2016*a*). La loi d'Arrhénius du modèle en activités est inférieure de de 14% à celle de Gondal et al. (2016*a*) à 298 K et de 9% à 338 K. Avec ces données, considérer un mécanisme réactionnel d'une réaction irréversible et une hypothèse de régime d'absorption du pseudo-premier ordre aboutit à des constantes de vitesse très proches de celles issues de notre modèle en activités, avec deux réactions réversibles et la prise en compte des variations de coefficients d'activité le long du film. Cela nous permet de confirmer que la campagne expérimentale de Gondal et al. (2015*b*) est bien compatible avec ce cadre d'interprétation (régime d'absorption du pseudo-premier ordre et coefficients d'activités constants).

Aux températures supérieures à 338 K (où aucune donnée brute n'est disponible), la loi d'Arrhénius obtenue avec le modèle en activités sous-estime plus fortement la constante de vitesse par rapport à celle de Knuutila et al. (2010*c*) : 94 contre 157 $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ à 343 K. A cette température, la valeur prédite par celle de Gondal et al. (2016*a*) (102 $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$) est proche de la nôtre. Des températures supérieures ou égales à 343 K existent dans les colonnes d'absorption industrielles. Par conséquent, l'accès à des données brutes à plus haute température (comme celles de Knuutila et al. (2010*c*)) s'avère être d'intérêt pour compléter l'étude et pouvoir aller plus loin dans une comparaison avec Knuutila et al. (2010*c*).

Analyse de profils à travers le film

Nous avons également éxaminé les simulations de profils à travers le film par notre modèle en activités, à des conditions précisées dans le tableau 4.4. Les quatre points sélectionnés sont représentatifs des conditions expérimentales des études exploitées (nature et concentration du sel, température, pression partielle de CO_2). Pour comparaison, les profils de concentrations normées et d'avancements de réaction calculés avec le modèle en concentrations sont également figurés en pointillés. Dans les figures suivantes, la concentration de CO_2 est normée par sa concentration à l'interface, $c_{1,0}$, et celles des autres espèces le sont par $c_{\text{abs,tot}} = c_{(\text{Alk}^+)}$.

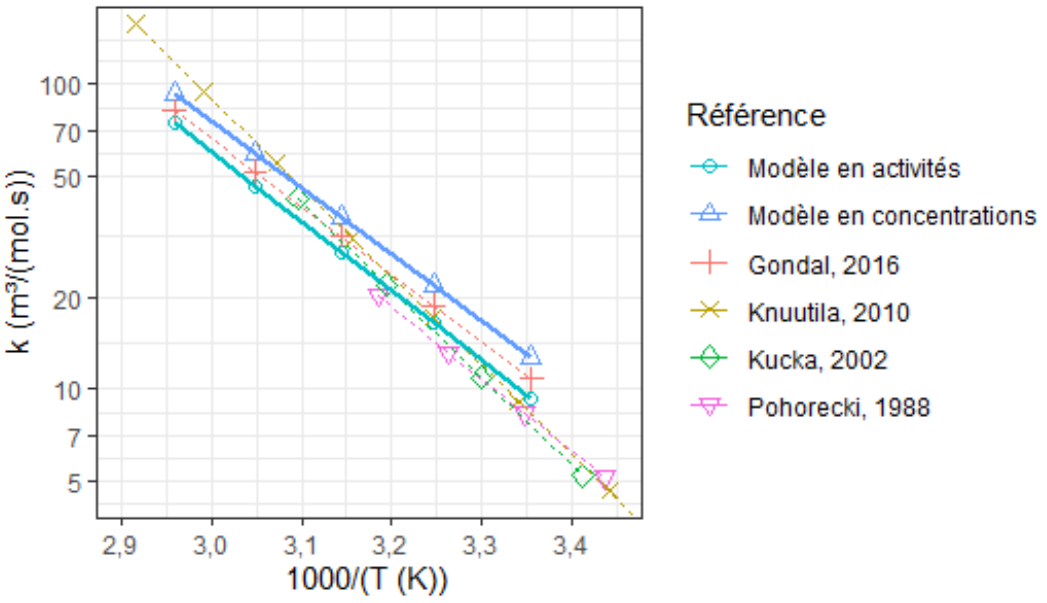
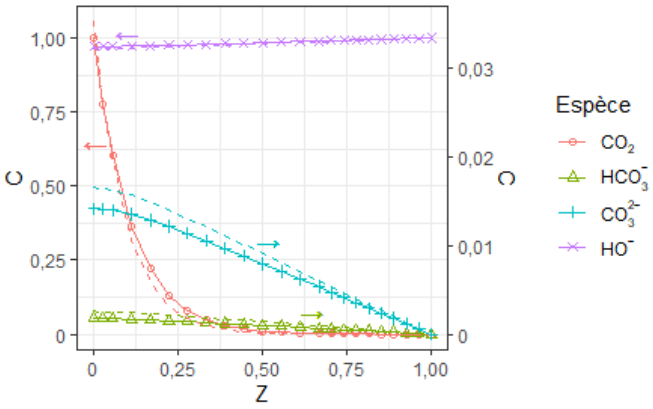


Fig. 4.3 – Diagramme d'Arrhénius et comparaison avec plusieurs études précédentes

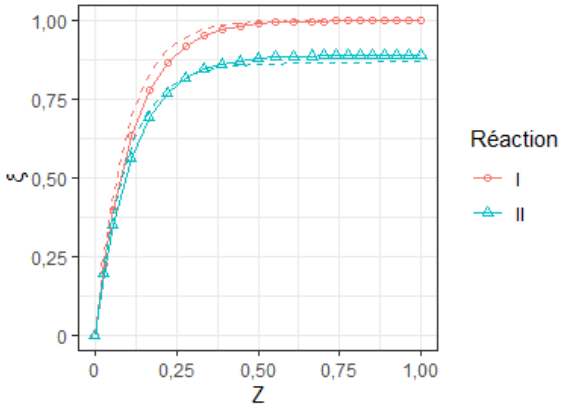
TABLEAU 4.4 – Conditions expérimentales des points sélectionnés pour la simulation des profils de concentrations normées, d'avancements de réaction et de coefficients d'activité

Figure	Référence	Sel	c_{sel} (mol/L)	T (K)	p_{CO_2} (kPa)	k_L (m/s)	$c_{1,0}$ (mol/L)*
4.4	Gondal et al. (2015*b*)	LiOH	0,01	336	0,2	$1{,}7.10^{-4}$	$3{,}1.10^{-5}$
4.5	Gondal et al. (2015*b*)	KOH	1,76	317	0,2	$1{,}1.10^{-4}$	$2{,}6.10^{-5}$
4.6	Hikita et al. (1976)	Na_2CO_3	0,06	298	100	$5{,}0.10^{-5}$	$32{,}0.10^{-3}$
4.7	Hikita et al. (1976)	NaOH	0,13	303	100	$4{,}5.10^{-5}$	$28{,}2.10^{-3}$

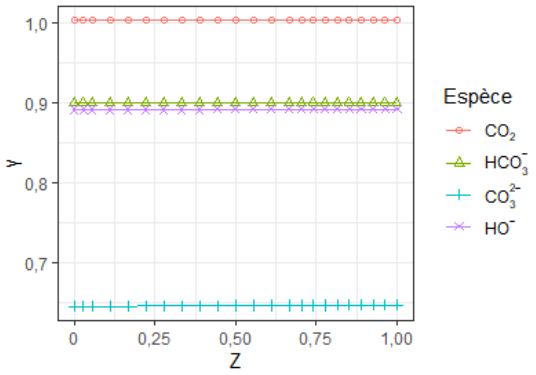
*Variable calculée (équation 4.18), dans le cadre du modèle en activités



(a) Concentrations normées

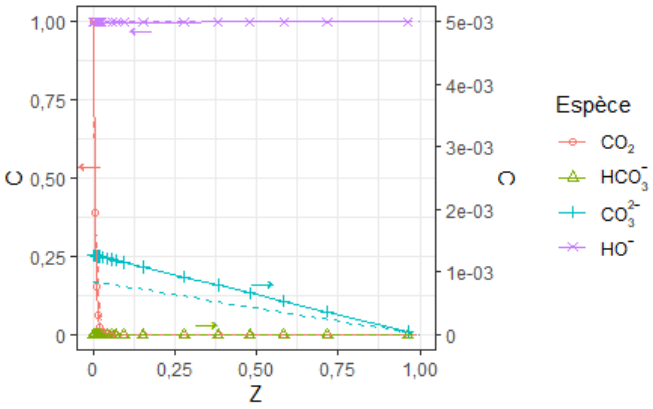


(b) Avancements de réaction

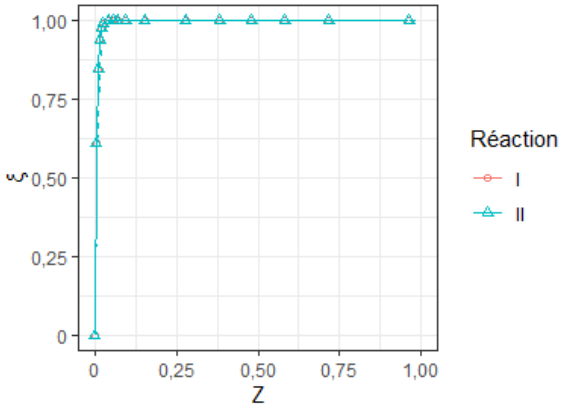


(c) Coefficients d'activité

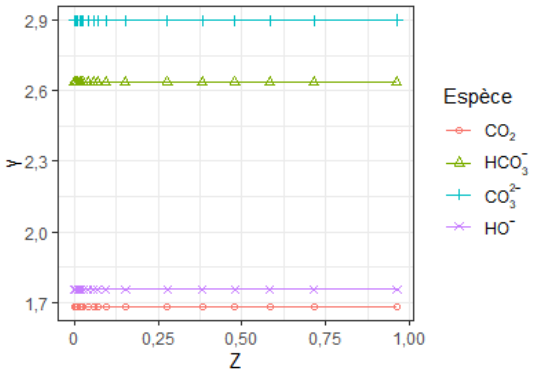
Fig. 4.4 – Profils simulés de l'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de LiOH à 0,01 mol/L, 336 K et $p_{CO_2} = 0{,}2$ kPa. Lignes continues : modèle en activités, lignes pointillées : modèle en concentrations. $\tilde{\gamma}_{Li^+} = 0{,}88$



(a) Concentrations normées

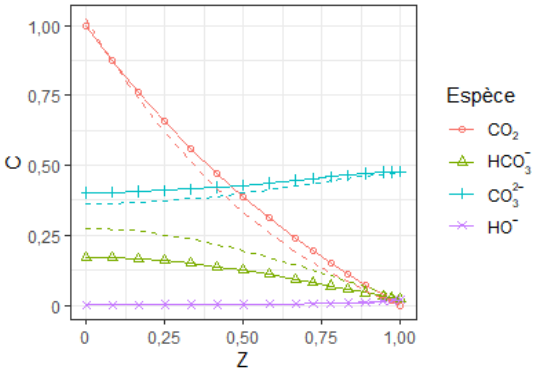


(b) Avancements de réaction

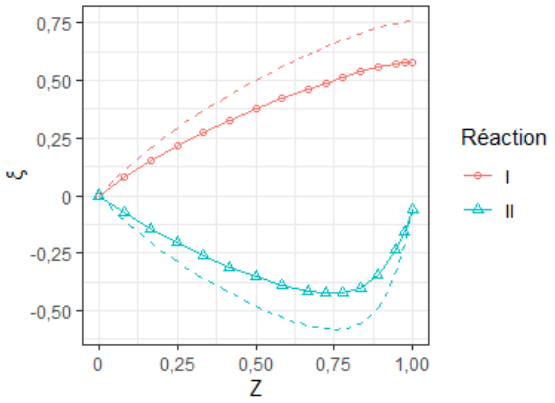


(c) Coefficients d'activité

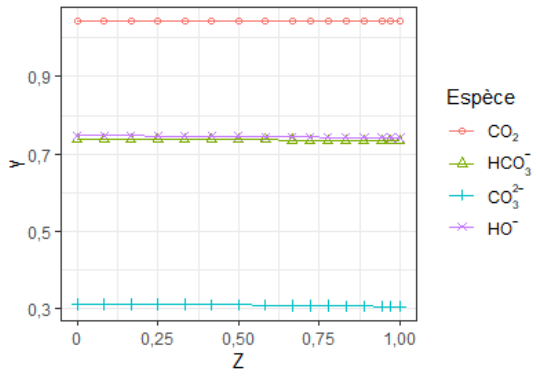
Fig. 4.5 – Profils simulés de l'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de KOH à 1,76 mol/L, 317 K et $p_{CO_2} = 0{,}2$ kPa. Lignes continues : modèle en activités, lignes pointillées : modèle en concentrations. $\tilde{\gamma}_{K^+} = 1{,}48$



(a) Concentrations normées

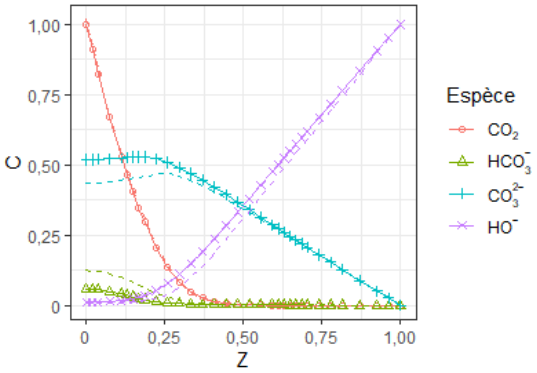


(b) Avancements de réaction

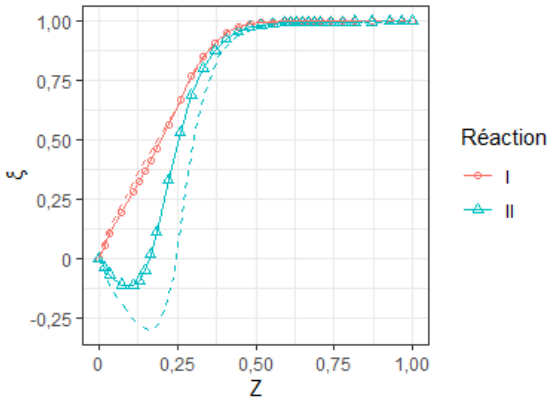


(c) Coefficients d'activité

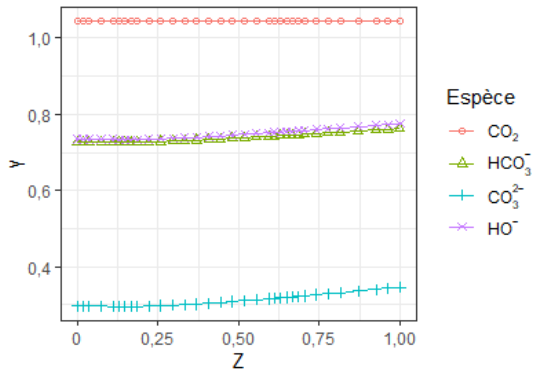
Fig. 4.6 – Profils simulés de l'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de Na_2CO_3 à 0,06 mol/L, 298 K et $p_{CO_2} = 100$ kPa. Lignes continues : modèle en activités, lignes pointillées : modèle en concentrations. $\tilde{\gamma}_{Na^+} = 0{,}68$



(a) Concentrations normées



(b) Avancements de réaction



(c) Coefficients d'activité

Fig. 4.7 – Profils simulés de l'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de NaOH à 0,13 mol/L, 303 K et $p_{CO_2} = 100$ kPa. Lignes continues : modèle en activités, lignes pointillées : modèle en concentrations. $\tilde{\gamma}_{Na^+} = 0{,}76$

Les profils de concentrations normées et d'avancements de réaction calculés avec ou sans prise en compte de la non idéalité (lignes pointillées sur les figures 4.4 à 4.7) ont des tendances similaires, en particulier les profils de concentration de CO_2. Cela est cohérent avec le fait que, dans ces systèmes et aux conditions étudiées, les paramètres de la loi d'Arrhénius obtenus sont très proches quelle que soit l'approche de modélisation. Cela est principalement dû à la représentation similaire de la solubilité physique du CO_2 pour les données de flux d'absorption considérées. En effet, à la fois le modèle en concentrations et le modèle en activités prennent en compte la présence du sel d'alcalin dans le calcul de la constante de Henry apparente du CO_2. Le modèle en concentrations fait appel à une corrélation basée sur la contribution de groupe des ions constitutif du sel (voir l'annexe D.3), et la constante de Henry du CO_2 dans l'eau pure est corrigée par le coefficient d'activité du CO_2 dans la loi de Henry du modèle thermodynamique. La discussion sur les solutions aqueuses de MDEA au paragraphe suivant met en avant cet aspect.

Les mesures effectuées par Gondal et al. (2015*b*) sont compatibles avec l'hypothèse de régime d'absorption du pseudo-premier ordre (figures 4.4 et 4.5). Les profils de concentrations le montrent : la concentration d'hydroxyde HO^- est sensiblement la même à l'interface et dans la zone de mélange. On observe ainsi une chute de 3% de la concentration en HO^- dans les conditions de la figure 4.4 et de 0,2% dans celles de la figure 4.5. Le produit de réaction principal est l'ion CO_3^{2-}, et non HCO_3^-, et les avancements des deux réactions sont très proches tout le long du film, en particulier à forte concentration d'ion HO^- (figure 4.5) où ils sont exactement égaux. Cela s'explique par la basicité plus importante de CO_3^{2-} (pKb(25°C) = 3,7) qu'HCO_3^- (pKb(25°C) = 7,3). Dans ces conditions, les coefficients d'activité sont constants, car les compositions globales des espèces, et notamment la force ionique, dont ils dépendent en premier lieu, demeurent proches de celles de la zone de mélange partout à travers le film. Ainsi, selon notre modèle, une interprétation des mesures de flux de Gondal et al. (2015*b*) avec des coefficients d'activité constants est légitime. Gondal et al. (2015*b*) et Gondal et al. (2016*a*) ont d'ailleurs fait cette hypothèse. La figure 4.5 montre le même comportement, mais amplifié. L'excès d'hydroxyde est beaucoup plus important, ce qui fait que l'équilibre de la réaction II est déplacé dans le sens de la formation de CO_3^{2-}. Les coefficients d'activité augmentent de manière significative, à cause de la force ionique très élevée.

Les profils simulés de l'absorption de CO_2 par une solution aqueuse de Na_2CO_3 mesurée par Hikita et al. (1976) sont tracés en figure 4.6. Dans ce cas, le produit de réaction principal est l'ion HCO_3^- à partir de la conversion de CO_3^{2-} ; cela est cohérent avec un avancement négatif de la réaction II. Ainsi, dans ce cas, la réversibilité des réactions doit être prise en compte.

Les coefficients d'activité présentent un faible gradient le long du film liquide sur la figure 4.7 ; ils chutent de -0,08% (CO_2), -4,5% (HCO_3^-), -14,3% (CO_3^{2-}) et -5,3% (HO^-) entre la zone de mélange et l'interface, respectivement. Chez Hikita et al. (1976), la pression partielle de CO_2 est de plusieurs ordres de grandeur au-dessus de celles atteintes par Gondal et al. (2015*b*) (100 contre 0,2 kPa). C'est pourquoi, la concentration de l'ion HO^- chute de manière significative le long du film, en devenant presque nulle près de l'interface, les profils de concentration de CO_2 et d'HO^- étant similaires à ceux rencontrés dans le cas du régime d'absorption rapide instantané. La disparition des ions hydroxyde au voisinage de l'interface conduit à la régénération de HCO_3^- à partir de CO_3^{2-}. Dans ces conditions expérimentales, notre modèle montre qu'il est important de tenir compte des variations de coefficients d'activité le long du film liquide. La force motrice d'absorption élevée conduit à un fort gradient de force ionique dans le film, d'où celui des coefficients d'activité, particulièrement ceux des ions. Ces pressions et concentrations sont plus proches de celles pouvant exister dans une colonne d'absorption. Cela montre le potentiel de notre modèle de représenter fidèlement les phénomènes liés au transfert de matière dans des conditions industrielles.

Une étude de sensibilité vers les conditions de pression indsutrielles n'a pas été effectuée dans le cas général, mais le même comportement a été observé en augmentant la force motrice d'absorption par rapport aux conditions de la figure 4.7.

4.2.2 Application au système MDEA-eau-CO_2

La MDEA est une des amines tertiaires les plus utilisées industriellement – et étudiées dans la littérature – pour l'absorption de CO_2, mais généralement sans attention particulière à la représentation de la non idéalité.

Les mesures de flux d'absorption et de désorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA publiées dans la littérature couvrent un domaine de conditions opératoires très large tant en termes de concentration de MDEA ($\omega_{\mathrm{MDEA},0}$ = 0,1-0,52) que de température (T = 293-383 K), de pression partielle (p_{CO_2} = 1,7-1757 kPa) et de taux de charge en CO_2 (α = 0-0,85 mol/mol MDEA), et dans plusieurs types de contacteurs de laboratoire (voir le tableau 4.5).

Mécanisme réactionnel

Quatre réactions réversibles sont considérées dans le mécanisme réactionnel, communément utilisé, qui superpose les actions de l'ion HO^- et de la MDEA (par exemple par Glasscock & Rochelle (1989), Cadours (1998), Rinker et al. (1995), Qian & Guo (2009)) :

$$\begin{aligned} CO_2 + MDEA + H_2O &\leftrightarrow MDEAH^+ + HCO_3^- && \text{(I)} \\ CO_2 + HO^- &\leftrightarrow HCO_3^- && \text{(II)} \\ HCO_3^- + HO^- &= CO_3^{2-} + H_2O && \text{(III)} \\ MDEAH^+ + HO^- &= MDEA + H_2O && \text{(IV)} \end{aligned}$$

La réaction I est réversible et de vitesse finie (équation 4.28), tout comme la réaction II (équation 4.26) caractérisée dans le paragraphe 4.2.1, et les réactions III et IV sont des réactions acido-basiques considérées à l'équilibre.

$$r_{\mathrm{I}} = r_{(CO_2,MDEA)} = \tilde{k}^c_{(CO_2,MDEA)} \left(\tilde{\gamma}_{CO_2} \tilde{\gamma}_{MDEA} c_{CO_2} c_{MDEA} - \frac{\tilde{\gamma}_{(HCO_3^-)} c_{(HCO_3^-)} \tilde{\gamma}_{(MDEAH^+)} c_{(MDEAH^+)}}{\tilde{K}^c_{(CO_2,MDEA)}} \right) \tag{4.28}$$

Où $\tilde{k}^c_{(CO_2,MDEA)}$ est sa constante de vitesse, à déterminer ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$) et $\tilde{K}^c_{(CO_2,MDEA)}$ sa constante d'équilibre. Dans la suite, les indices des espèces en solution sont 1 pour le CO_2, 2 pour l'ion HCO_3^-, 3 pour l'ion CO_3^{2-}, 4 pour la MDEA, 5 pour l'ion $MDEAH^+$ et 6 pour l'ion HO^-.

Modèle thermodynamique

En suivant la même méthodologie que dans le chapitre 3, nous avons réajusté des paramètres d'interaction binaires de l'équation de Deshmukh-Mather pour le système MDEA-H_2O-CO_2. Nous avons en effet remarqué l'inadéquation du modèle proposé par Dicko (2010) sur l'ensemble du domaine de conditions opératoires des données de flux d'absorption. En effet, le modèle de Dicko (2010) se focalise sur la représentation simultanée de l'équilibre liquide-vapeur du CO_2 et de l'H_2S dans des solutions aqueuses de MDEA sur un domaine de températures et de compositions en MDEA restreint. Les données d'équilibre liquide-vapeur de CO_2 disponibles ont été recensées ; puis leur cohérence a été analysée en suivant la même démarche que dans le chapitre 3. Le sous-ensemble de données jugées cohérentes, auquel nous avons ajouté les données de solubilité physique de N_2O disponibles et converties par l'analogie N_2O-CO_2, ont été utilisées pour ajuster les paramètres d'interaction avec la fonction objectif et la méthode numérique présentées dans le chapitre 3. L'objectif était de contraindre la concentration de CO_2 moléculaire en solution au cours du développement du modèle thermodynamique, et la mesure directe de cette quantité n'a pas été faite dans les solutions aqueuses de MDEA. Nous n'avons alors pas le choix que celui d'utiliser

l'analogie N_2O-CO_2 à partir de données de solubilité physique de N_2O. Comme nous le discutons par la suite, nous avons multiplié par 100 la contribution de la représentation des données de solubilité physique dans la fonction objectif, pour essayer d'en améliorer la représentation.

Pour ne pas alourdir ce chapitre de modélisation cinétique, les informations sur les données utilisées, les paramètres d'interaction obtenus ainsi que les performances du modèle sont présentées dans l'annexe D.2. Les autres paramètres du modèle ont été présentés dans le chapitre 3.

Paramètres thermo-physiques

Les paramètres des constantes d'équilibre sont tirés des travaux de Kamps et al. (2001) et Pérez-Salado Kamps & Maurer (1996) (voir le chapitre 3). La masse volumique de la solution est calculée avec la corrélation ajustée au chapitre 2, et le coefficient de diffusion du CO_2 est calculé par l'approche de Stokes-Einstein proposée par Versteeg & Van Swaaij (1988) ; la viscosité de la solution est calculée avec la corrélation ajustée au chapitre 2. Le coefficient de diffusion de la MDEA est calculé par l'approche de Stokes-Einstein proposée par Versteeg & Van Swaaij (1988), présentée au chapitre 2. $D_{(MDEAH^+)}$, $D_{(HO^-)}$, $D_{(HCO_3^-)}$ et $D_{(CO_3^{2-})}$ sont supposés égaux à D_{MDEA}.

La valeur du coefficient de transfert de matière en phase liquide (et, le cas échéant, en phase gazeuse), est prise égale à la valeur annoncée par les auteurs.

Données considérées

Contrairement aux systèmes précédents, les données brutes de flux d'absorption de CO_2 dans ce système sont nombreuses (voir le tableau 4.5), ce qui nous permet d'analyser la cohérence des données. Pour ce faire, nous avons tracé la densité de flux normée E' (définie dans l'équation 4.29) en fonction du taux de charge en CO_2 en figure 4.8.

$$E' = \frac{j_{CO_2,exp}}{\frac{k_{L,CO_2}}{H_{CO_2,app}}\left(p_{CO_2,0} - p_{CO_2,eq}\right)} \tag{4.29}$$

Où, pour un point donné, on appelle E' est la densité de flux normée par la force motrice d'absorption ou de désorption multipliée par le coefficient de transfert de matière en phase liquide ; appelée dans la suite la *densité de flux normée*. Il s'agit d'une définition alternative du facteur d'accélération qui prend en compte la proximité à l'équilibre thermodynamique. Trois variables sont fournies par les études de la littérature : $j_{CO_2,exp}$, le flux d'absorption ou de désorption de CO_2 expérimental (mol/(m^2.s)), k_{L,CO_2}, le coefficient de transfert en phase liquide pour l'absorption de CO_2 (m/s), et $p_{CO_2,0}$, la pression partielle de CO_2 à l'interface gaz-liquide (Pa). Deux variables sont calculées : $H_{CO_2,app}$, la constante de Henry apparente du CO_2 (Pa.m^3.mol^{-1}), définie comme le rapport de la pression partielle de CO_2 et de la concentration de CO_2 moléculaire à l'interface, et $p_{CO_2,eq}$, la pression partielle de CO_2 à l'équilibre (Pa) sont calculées avec le modèle thermodynamique développé dans ce chapitre (voir l'annexe D.2).

E' peut être vu comme une comparaison entre le flux expérimental $j_{CO_2,exp}$ et le flux d'absorption ou de désorption physique dans un système équivalent non réactif $\frac{k_{L,CO_2}}{H_{CO_2,app}}\left(p_{CO_2,0} - p_{CO_2,eq}\right)$. Par ailleurs, la densité de flux normée est toujours positive, ce qui permet de représenter sur un unique graphique les données d'absorption et de désorption.

A même domaine de température, la figure 4.8 montre une tendance générale à la diminution de la densité de flux normée avec le taux de charge en CO_2. Les valeurs de E' en solutions non chargées apparaissent dispersées sur un domaine de 1 à 100.

TABLEAU 4.5 – Données de flux d'absorption et de désorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA

Rérérence, contacteur	$\omega_{MDEA,0}$	α (mol/mol MDEA)	T (K)	p_{CO_2} (kPa)	n_m
Rinker et al. (1995), Film tombant sphérique	0,1-0,3	0	293-342	72-100	21
Pani et al. (1997), Cellule de Lewis	0,1-0,52	0	295-344	100-196	34
Cadours (1998), Cellule de Lewis	0,25-0,5	0,02-0,85	312-383	2,3-1757	114
Ko & Li (2000), Film tombant cylindrique	0,12-0,29	0,01-0,03	303-313	37-98	12
Pacheco et al. (2000), Film tombant cylindrique	0,35-0,5	0,03-0,32	298-373	67-748	9
Benamor & Aroua (2007), Cellule de Lewis	0,12-0,46	0-0,17	293-323	9,1-59	99
Camacho et al. (2009), Cellule de Lewis	0,009-0,38	0	288-313	88-95	42
Qian & Guo (2009), Film tombant cylindrique	0,1-0,3	0,01-0,04	300-313	94-98	12
Kierzkowska-Pawlak & Chacuk (2010), Cellule de Lewis	0,1-0,2	0	293-333	26-108	30
Hamborg & Versteeg (2012), Cellule de Lewis	0,23	0-0,8	298-333	1,7-136	21
Costa et al. (2018), Contacteur membranaire	0,12-0,35	0	298	14	3

n_m : nombre de mesures publiées

Les points qui sortent de la tendance principale proviennent principalement de deux références. D'une part, les densités de flux normées issues des données de Benamor & Aroua (2007) sont systématiquement au-dessus de celles des autres sources de données, à taux de charge en CO_2 nul, et demeurent constantes (ou augmentent légèrement) lorsque le taux de charge en CO_2 augmente. Ce comportement est incompatible avec les autres références. Benamor & Aroua (2007) ont mesuré le coefficient de transfert de matière en phase liquide dans leur cellule de Lewis uniquement par absorption de CO_2 dans l'eau pure à 293 K, donc pour un seul nombre de Schmidt, avec $\rho_S = 996$ kg/m^3 et $\mu_S = 1{,}0$ mPa.s. Ils postulent $Sh \propto Sc^{0,5}$ de manière arbitraire. Dans leurs conditions expérimentales, on s'attend à des valeurs de ρ_S et μ_S de 996-1043 kg/m^3 et 0.8-8.5 mPa.s, respectivement. La variation de la viscosité influe également sur les coefficients de diffusion en solution à travers la loi de Stokes-Einstein. Or, leur corrélation ne peut pas être extrapolée à d'autres nombres de Schmidt. C'est pourquoi ces données ont été exclues dans la suite.

D'autre part, on remarque deux points aberrants parmi les données de Pacheco et al. (2000) à une fraction massique de MDEA de 0,4, avec des densités de flux normées proches de 1.10^4 contre un maximum de 1.10^2 selon les autres sources de données. A une fraction massique de MDEA de 0,5, deux autres points ont des densités de flux normées de l'ordre de 0,1-1 à faible taux de charge en CO_2 alors que celles des autres références sont toujours supérieures ou égales à 10, d'autres points encore sortent de la tendance tracée par Cadours (1998) et Hamborg & Versteeg (2012). Les points cités représentent plus de la moitié de leurs données. De ce fait, toutes les données de Pacheco et al. (2000) ont été exclues dans la suite.

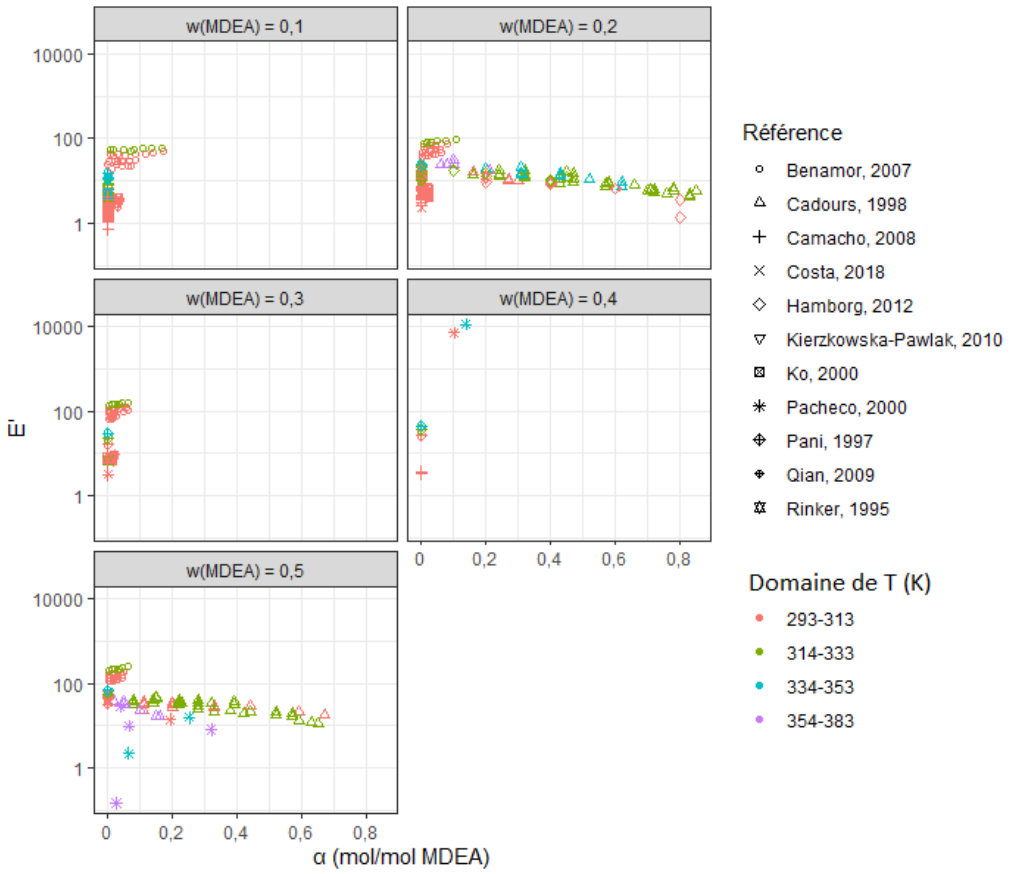


Fig. 4.8 – Analyse de cohérence graphique des données disponibles d'absorption et de désorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA. Données groupées par fraction massique de MDEA arrondie au dizième.

Equilibres dans les modèles en concentrations ou en activités

Dans le modèle en concentrations, la solubilité physique du CO_2 est calculée avec la corrélation de Vinel & Bouallou (2004) et l'analogie N_2O-CO_2 – indépendante du taux de charge en CO_2 ; dans le modèle en activités, elle est calculée directement avec le modèle thermodynamique présenté dans l'annexe D.2. Dans la figure 4.9, chaque modèle est confronté aux données disponibles de solubilité physique du N_2O converties par l'analogie N_2O-CO_2 [1].

Les valeurs estimées par la corrélation utilisée dans le modèle en concentrations sont comparables à ±10% aux données expérimentales alors que celles fournies par le modèle thermodynamique le sont uniquement pour $\omega_{MDEA} \leq 0{,}3$, et s'en écartent pour les plus fortes compositions de MDEA. Or, par analogie avec la méthode de Gondal et al. (2016*b*) pour les solutions aqueuses de sels d'alcalin, nous avons inclus ces données de solubilité physique dans la fonction objectif pour l'optimisation des paramètres. Dans la version du modèle thermodynamique présentée ici, nous avons multiplié le terme de représentation de ces données dans la fonction objectif par 100 pour tenter de mieux les prendre en compte (voir l'annexe D.2). Malgré cela, le modèle thermodynamique sous-estime la solubilité physique du CO_2 dans les solutions avec $\omega_{MDEA} > 0{,}3$ par rapport à ces données.

Cela soulève plusieurs questions :

— Celle de la légitimité de l'analogie N_2O-CO_2, en l'absence de validation théorique. Celle-ci est

1. Seule une donnée expérimentale de Versteeg & Van Swaaij (1988) à 25°C et $\omega_{MDEA} = 0{,}32$ a été exclue car incompatible avec le reste de leurs données.

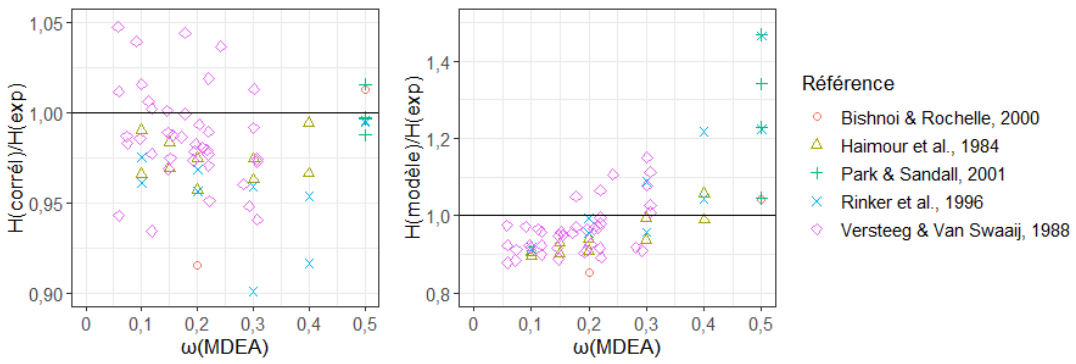


Fig. 4.9 – Comparaison de la solubilité apparente du CO_2 dans chaque modèle avec les données de solubilité physique du N_2O de la littérature converties par l'analogie N_2O-CO_2, en fonction de la fraction massique de MDEA. Modèle en concentrations : corrélation de Vinel & Bouallou (2004) et analogie N_2O-CO_2 (gauche), modèle en activités : modèle thermodynamique présenté dans l'annexe D.2 (droite).

nécessairement limitée aux solutions non chargées en CO_2, puisqu'on ne dispose pas de mesures de la solubilité physique du N_2O en solution en présence de CO_2. De plus, les interactions du N_2O et du CO_2 ne sont *a priori* pas les mêmes et la différence s'accentue lorsqu'on s'éloigne de l'eau pure.

— Celle de la représentation de la solubilité physique dans notre modèle thermodynamique, où l'espèce en solution qui constitue le solvant est l'eau. La constante de Henry du CO_2 dans l'eau pure est alors corrigée par le coefficient d'activité du CO_2 en solution. Or, la différence observée entre les valeurs déduites du modèle thermodynamique et les données expérimentales s'accentue lorsque la concentration en MDEA augmente.

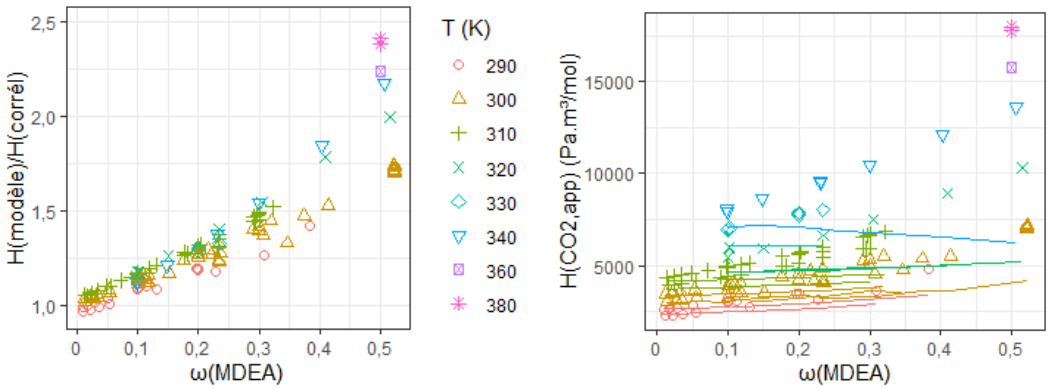
On peut également le voir clairement sur la figure 4.10, qui compare la constante de Henry calculée dans le cadre du modèle thermodynamique et la constante de Henry corrélative pour les données de flux en solutions non chargées. Les deux modèles se rejoignent uniquement lorsque la fraction massique de MDEA en solution tend vers zéro. La solubilité est de plus en plus faible dans le modèle thermodynamique par rapport à la corrélation à mesure que ω_{MDEA} augmente. Il serait alors intéressant d'inclure une contribution de la MDEA dans le calcul de la constante de Henry du CO_2 à dilution infinie, comme dans le modèle thermodynamique de Zhang & Chen (2011) pour le même système.

Dès lors, on s'attend à ce que les paramètres cinétiques obtenus dans les deux modèles soient différents, car la représentation de la solubilité physique du CO_2 conditionne la valeur de force motrice d'absorption ou de désorption, et la densité de flux normée E', prises en compte dans chaque modèle. On observe effectivement une divergence croissante entre les densités de flux normées calculées dans chacun des deux modèles lorsque ω_{MDEA} augmente (figure 4.11).

On obtient alors des forces motrices d'absorption ou de désorption, $c_{\mathrm{CO_2,0}} - c_{\mathrm{CO_2,L}}$, différentes selon qu'on se place dans le modèle en concentrations ou en activités, car elles dépendent du calcul de la concentration en CO_2 moléculaire à l'interface et des équilibres en solution.

Résultats

Les paramètres de la loi d'Arrhénius obtenus avec les deux modèles (en concentrations et en activités) sont donnés dans le tableau 4.6 et comparés aux paramètres des lois de la littérature. Compte tenu des différences de modélisation, notamment dans l'estimation de la concentration de CO_2 moléculaire à l'interface, cette comparaison est uniquement indicative. Seule la comparaison entre les paramètres et valeurs de constantes obtenues avec le modèle en concentrations et ceux de la littérature est pertinente. Ceci dit,



(a) Rapport des $H_{CO_2,app}$ du modèle thermodynamique et de l'analogie N_2O-CO_2

(b) $H_{CO_2,app}$ du modèle thermodynamique (points) et de l'analogie N_2O-CO_2 (lignes)

Fig. 4.10 – Comparaison de la solubilité apparente du CO_2 issue du modèle thermodynamique et de la corrélation de Vinel & Bouallou (2004) avec l'analogie N_2O-CO_2, en fonction de la fraction massique de MDEA, en solutions non chargées

les constantes résultantes des modèles en concentrations et en activités sont sensiblement différentes, avec à 20°C, $k = 4{,}5.10^{-3}$ m^3/(mol.s) selon le modèle en concentrations et $k = 6{,}1.10^{-3}$ m^3/(mol.s) selon le modèle en activités. La différence s'accentue avec la température : à 80°C, $k = 0{,}11$ m^3/(mol.s) selon le modèle en concentrations et $k = 0{,}25$ m^3/(mol.s) selon le modèle en activités.

Tableau 4.6 – Paramètres de la loi d'Arrhénius de la constante de vitesse directe de la réaction entre le CO_2 et la MDEA obtenus et comparaison avec les paramètres de la littérature

Référence	A	E_A/R (K)	T (K)	Modèle de transfert	Réactions
Modèle en activités	16,69	6384,7	293-383	Film	I à IV
Modèle en concentrations	13,60	5566,8	293-383	Film	I à IV
Versteeg & van Swaaij (1988)	11,69	5103,0	293-333	Pénétration	I, II, V
Tomcej & Otto (1989)	11,99	5134,0	298-348	Film (ppo)	I, II, V
Littel et al. (1990)	14,11	5771,0	293-333	Pénétration	I, II
Rangwala et al. (1992)	13,96	5770,0	298-333	Film (ppo)	I
Rinker et al. (1995)	10,28	4579,0	293-343	Pénétration	I à IV, VI
Pani et al. (1997)	13,06	5461,0	296-343	Film	I
Cadours (1998)	12,60	5332,8	296-343	Film	I
Ko & Li (2000)	12,90	5400,0	303-313	Film	I, II
Jamal et al. (2006)	14,51	5797,8	303-353	Pénétration	I à IV, VI
Camacho et al. (2009)	15,49	6243,5	288-313	Film	I, II
Qian & Guo (2009)	12,28	5190,0	300-313	Pénétration	I à VI
Kierzkowska-Pawlak & Chacuk (2010)	14,54	5912,7	293-333	Film	I
Hamborg & Versteeg (2012)	9,72	4503,9	298-333	Pénétration	I à IV VI

ppo : « pseudo-premier ordre », Réactions : (V) $CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$, (VI) $2H_2O = HO^- + H_2O^+$

Les paramètres des lois d'Arrhénius obtenus sont comparés à treize études précédentes dans la figure 4.12. Le modèle en concentrations conduit à une loi similaire à celle obtenue par la plupart de ces études, qui ont une approche corrélative similaire pour le calcul de la concentration de CO_2 moléculaire à l'interface. Les constantes de vitesse issues de ces lois d'Arrhénius sont particulièrement compatibles à faible température : la constante de vitesse du modèle en concentrations est 5% au-dessus de celle de

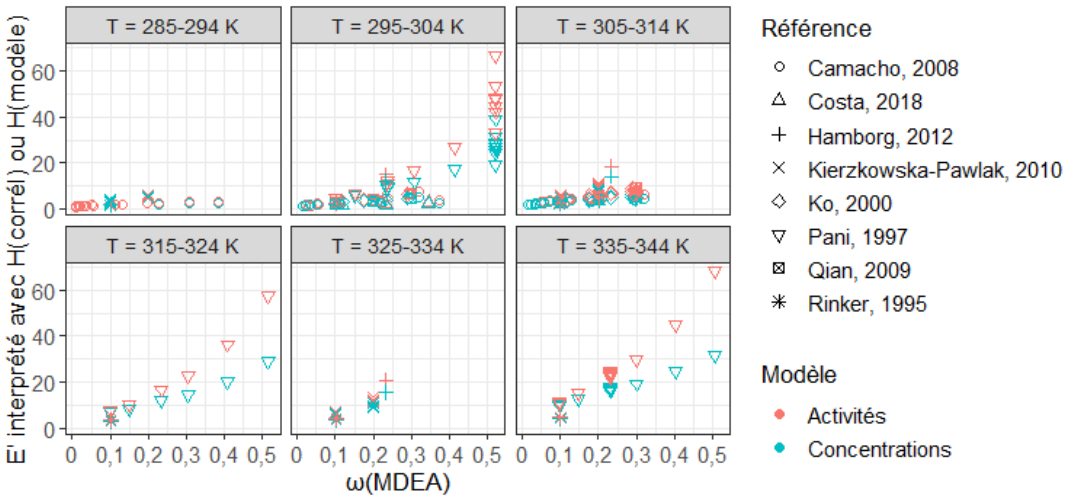


Fig. 4.11 – Densités de flux normées des données de la littérature à taux de charge nul calculées avec le modèle en concentrations ou en activités en fonction de la fraction massique de MDEA

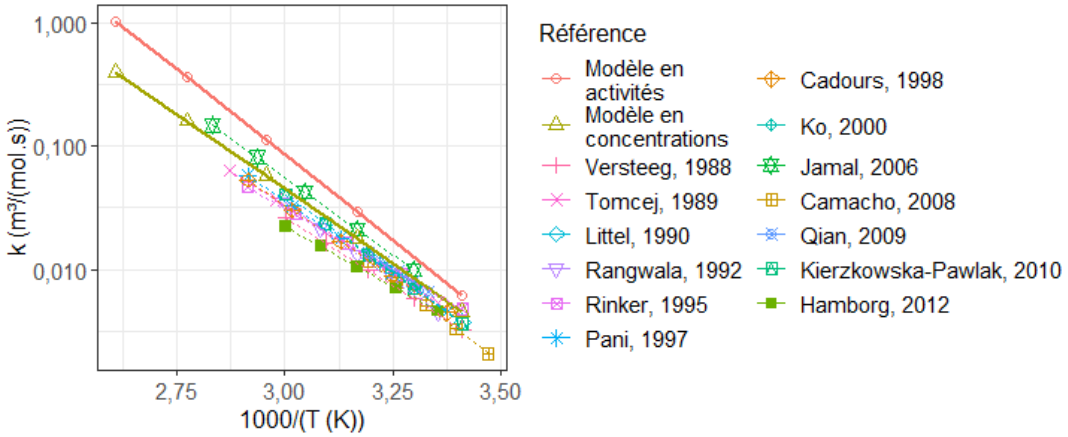


Fig. 4.12 – Diagramme d'Arrhénius et comparaison avec plusieurs études précédentes

Rinker et al. (1995) à 20°C, et 14% au-dessous de celle de Jamal et al. (2006) à 30°C. L'écart s'accentue lorsque la température augmente (+56% par rapport à Rinker et al. (1995) à 70°C et -22% par rapport à Jamal et al. (2006) à 80°C). La loi d'Arrhénius de Hamborg & Versteeg (2012) est par ailleurs celle qui s'éloigne le plus de celle du modèle en concentrations ; à 60°C leur constante de vitesse est $2{,}2.10^{-2}$ $m^3/(mol.s)$, soit deux fois plus petite que la nôtre $4{,}5.10^{-2}$ $m^3/(mol.s)$.

Comme on s'y attendait, le modèle en activités conduit à des constantes de vitesse plus élevées que celles des études de la littérature sur tout l'intervalle de température étudié. La solubilité physique plus faible dans le modèle en activités entraîne une augmentation de la constante de vitesse, car le modèle cherche à représenter le même flux avec une force motrice plus faible en valeur absolue.

Du fait de l'absence de prise en compte de l'influence du taux de charge en CO_2 dans la corrélation de solubilité physique du CO_2 utilisée dans le modèle en concentrations, nous comparons les résultats des deux modèles uniquement pour les données de flux d'absorption de CO_2 dans des **solutions non chargées** (tableau 4.7 et figures 4.1 et 4.2).

Si les deux approches de modélisation permettent de représenter les données à taux de charge nul, la dispersion est plus importante avec le modèle en activités (visible notamment sur la figure 4.14). Aux

TABLEAU 4.7 – Performance des modèles pour les mesures de flux d'absorption de CO_2 de la littérature dans les solutions aqueuses de MDEA non chargées

(%)	Modèle en concentrations		Modèle en activités	
Référence	DRA	Biais	DRA	Biais
Rinker et al. (1995)	9,0	-9,0	10,8	-4,5
Pani et al. (1997)	11,2	-10,3	17,3	-17,3
Ko & Li (2000)	14,8	-14,8	16,7	-16,7
Camacho et al. (2009)	16,7	15,7	20,2	20,2
Qian & Guo (2009)	10,5	-10,5	12,9	-12,9
Kierzkowska-Pawlak & Chacuk (2010)	5,6	2,1	10,4	8,8
Hamborg & Versteeg (2012)	20,2	20,2	21,3	21,3
Costa et al. (2018)	23,8	-23,8	34,6	-34,6
Global	12,7	0,07	15,9	0,2

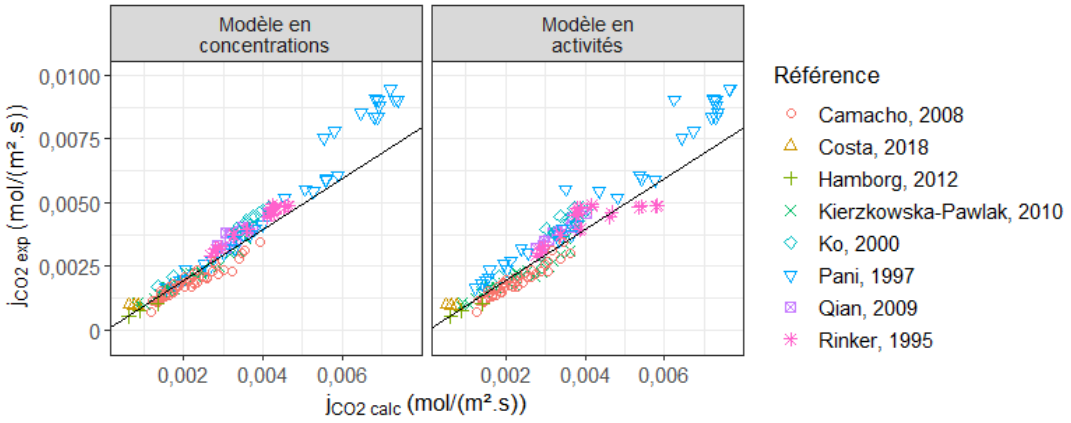


Fig. 4.13 – Diagramme de parité des deux approches de modélisation cinétique sur les données de flux d'absorption de CO_2 dans les solutions aqueuses de MDEA non chargées

fortes concentrations de MDEA ($\omega_{MDEA} \geq 0{,}4$), les données de Pani et al. (1997) sont toutes, et de plus en plus, sous-estimées par le modèle. Pour ces données, le modèle en concentrations donne une DRA = 5,6%, et le modèle en activités une DRA = -25%.

Le tableau 4.8 et la figure 4.15 donnent les performances du modèle en activités vis-à-vis des données de flux d'absorption et de désorption de Cadours (1998) et Hamborg & Versteeg (2012) en **solutions chargées** en CO_2.

Les données de Hamborg & Versteeg (2012) en solutions chargées sont systématiquement surestimées par le modèle en activités, avec une DRA = 49,5%. Comme le montre le tableau 4.8, les données de Cadours (1998) sont presque sept fois plus nombreuses que celles de Hamborg & Versteeg (2012), aussi pèsent-elles beaucoup plus dans notre fonction objectif à minimiser que celles de Hamborg & Versteeg (2012). La figure 4.16 compare les données en termes de densités de flux normées, en fonction du taux de charge, pour $T \leq 334$ K. On voit que les densités de flux normées des données de Hamborg & Versteeg (2012) sont également systématiquement inférieures à celles de Cadours (1998). La surestimation du flux d'absorption ou de désorption des données de Hamborg & Versteeg (2012) peut alors être attribuée à cette incompatibilité des mesures de flux des deux références en solutions chargées, combinée au poids significativement plus important des données de Cadours (1998) pour ajuster la constante de vitesse. Par

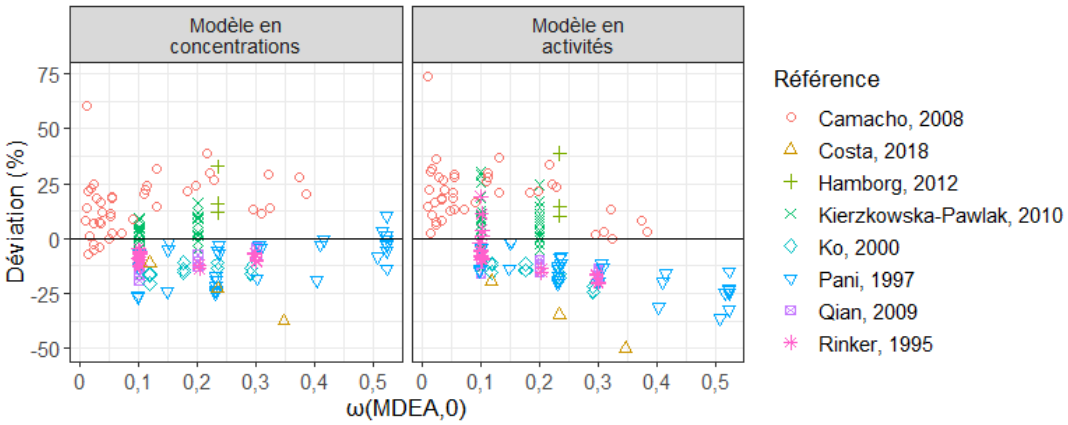


Fig. 4.14 – Déviation relative par rapport aux données de flux d'absorption de CO_2 dans les solutions aqueuses de MDEA non chargées des deux approches de modélisation cinétique

TABLEAU 4.8 – Performance du modèle en activités pour les mesures de flux d'absorption de CO_2 de la littérature dans les solutions aqueuses de MDEA chargées en CO_2

(%)	Modèle en activités		
Référence	DRA	Biais	n_m
Cadours (1998)	17,3	1,0	113
Hamborg & Versteeg (2012)	49,5	49,5	17
Global	21,0	1,0	130

ailleurs, la loi d'Arrhénius publiée par Hamborg & Versteeg (2012) donne également des valeurs de la constante de vitesse inférieures à celles des autres études de la littérature, en particulier en extrapolation aux fortes températures (voir la figure 4.12).

Analyse de profils à travers le film

L'analyse des profils à travers le film liquide pour les modèles en activités et en concentrations peut éclairer sur les réactions prépodérantes dans le mécanisme général lors de l'absorption ou de la désorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA. Comme dans le paragraphe 4.2.1, nous examinons les profils de concentrations normées, avancements de réaction et coefficients d'activités à travers le film, pour plusieurs conditions de la littérature représentatives du domaine étudié (tableau 4.9). Les profils du modèle en activités et ceux du modèle en concentrations sont tracés en figures 4.17 à 4.20.

TABLEAU 4.9 – Conditions expérimentales des points sélectionnés pour la simulation des profils de concentrations normées, d'avancements de réaction et de coefficients d'activité

Figure	Référence	ω_{MDEA}	α	T (K)	p_{CO_2} (kPa)	k_L (m/s)	$c_{1,0}$ (mol/m^3)*
4.17	Qian & Guo (2009)	0,10	0,03	300	94,6	$5{,}38.10^{-5}$	24,3
4.18	Pani et al. (1997)	0,52	0	318	104,9	$5{,}43.10^{-6}$	6,3
4.19	Cadours (1998)	0,50	0,28	332	$p_{CO_2,éq}$-1,1	$9{,}44.10^{-6}$	5,1
4.20	Hamborg & Versteeg (2012)	0,23	0,10	333	$p_{CO_2,éq}$+20	$1{,}84.10^{-5}$	2,7

*Variable calculée (équation 4.18), dans le cadre du modèle en activités ; α en mol/mol MDEA

Les figures 4.17 et 4.18 montrent l'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA initialement non chargées à des conditions atteintes par Qian & Guo (2009) et Pani et al. (1997) ; la figure 4.19

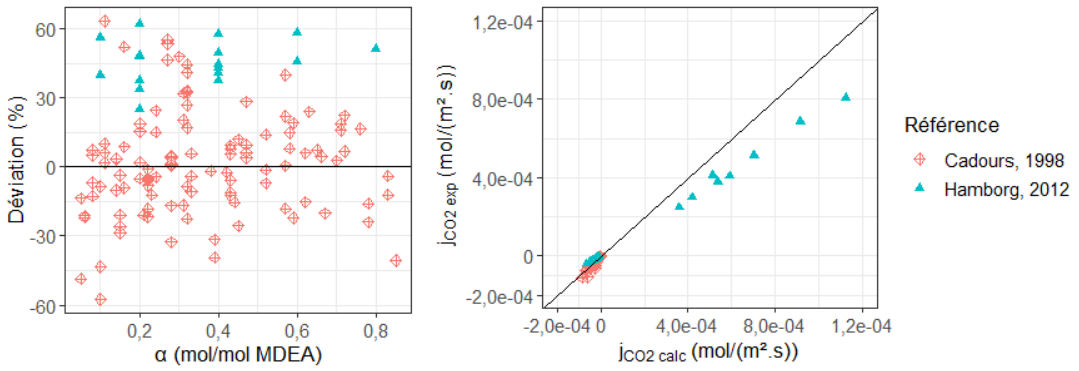


Fig. 4.15 – Diagrammes de déviation relative et de parité de l'approche de modélisation cinétique en activités sur les données de flux d'absorption de CO_2 dans les solutions aqueuses de MDEA chargées

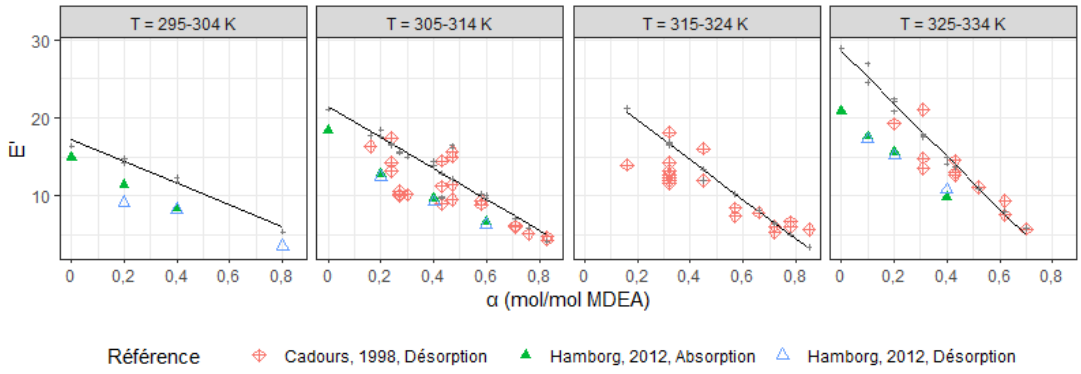
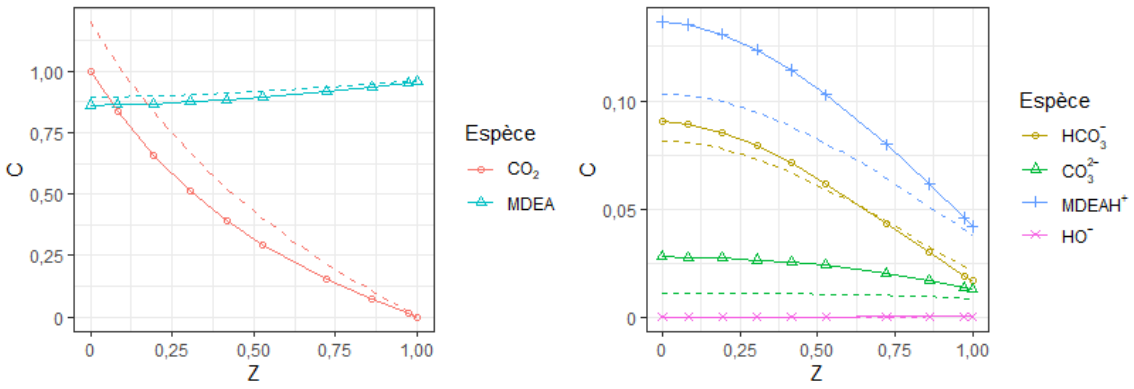
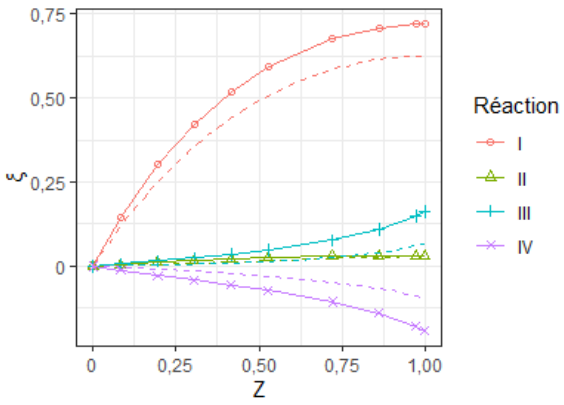


Fig. 4.16 – Densités de flux normées de Cadours (1998) et Hamborg & Versteeg (2012) dans des solutions aqueuses à $\omega_{\mathrm{MDEA}} = 0{,}23$-$0{,}25$ en fonction du taux de charge en CO_2. +, lignes : calculées par le modèle en activités.

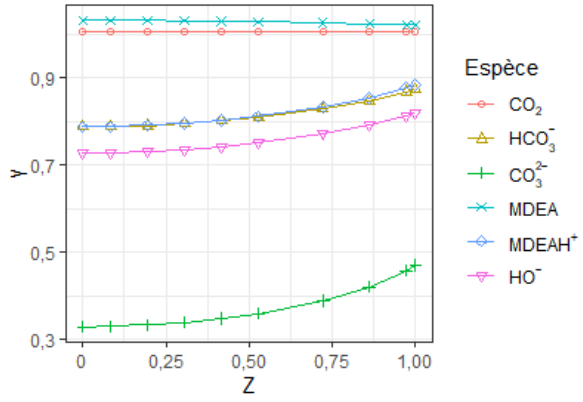
montre la désorption de CO_2 et la figure 4.20 l'absorption de CO_2, dans des solutions déjà chargées en CO_2, à des conditions atteintes par Cadours (1998) et Hamborg & Versteeg (2012).



(a) Concentrations normées

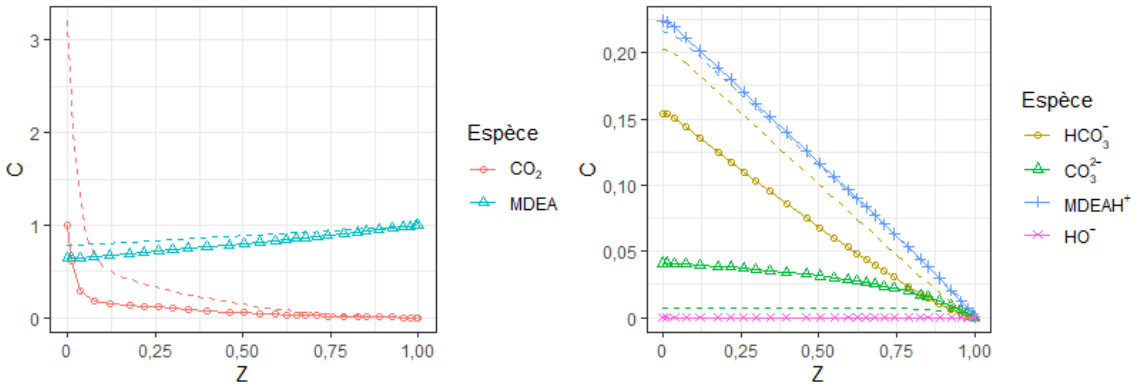


(b) Avancements de réaction

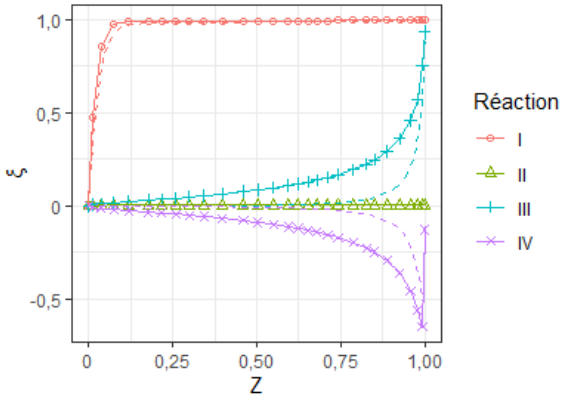


(c) Coefficients d'activité

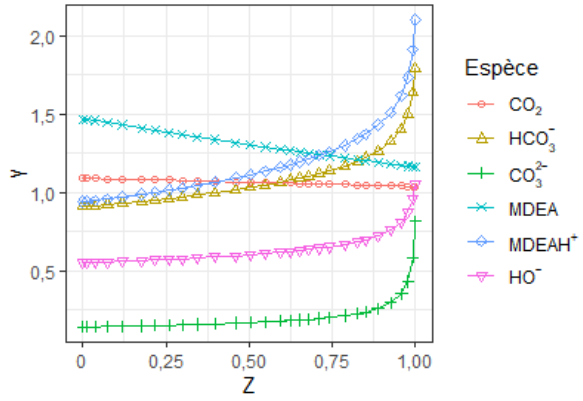
Fig. 4.17 – Profils simulés de l'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA à $\omega_{MDEA,0} = 0{,}1$ et $\alpha = 0{,}03$ mol/mol MDEA, 300 K et $p_{CO_2} = 94{,}6$ kPa. Lignes continues : modèle en activités, lignes pointillées : modèle en concentrations.



(a) Concentrations normées

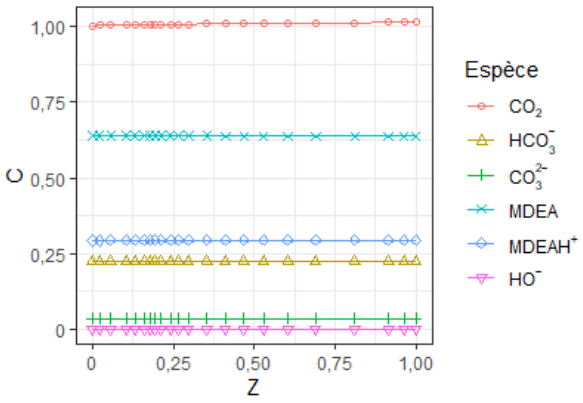


(b) Avancements de réaction

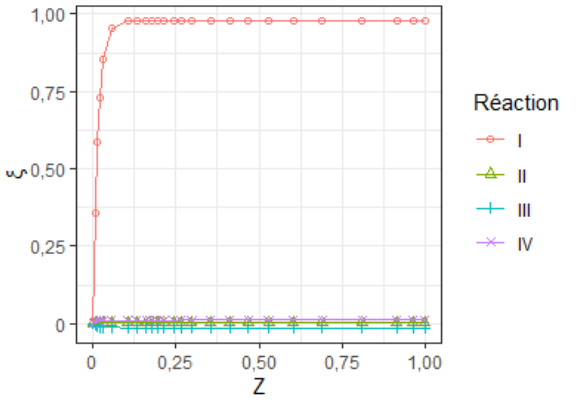


(c) Coefficients d'activité

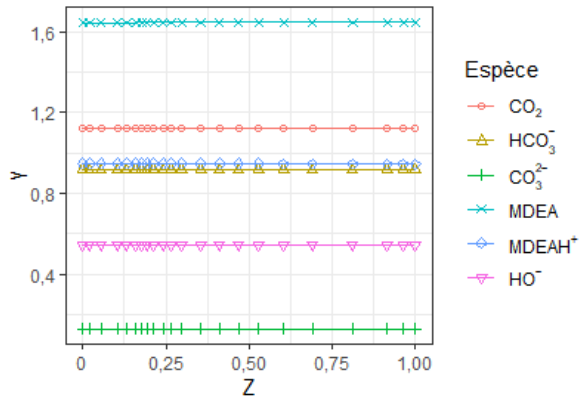
Fig. 4.18 – Profils simulés de l'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA à $\omega_{MDEA,0} = 0{,}52$ et $\alpha = 0$ mol/mol MDEA, 300 K et $p_{CO_2} = 104{,}9$ kPa. Lignes continues : modèle en activités, lignes pointillées : modèle en concentrations.



(a) Concentrations normées

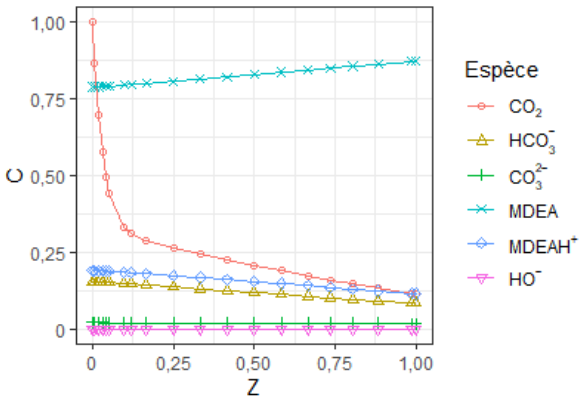


(b) Avancements de réaction

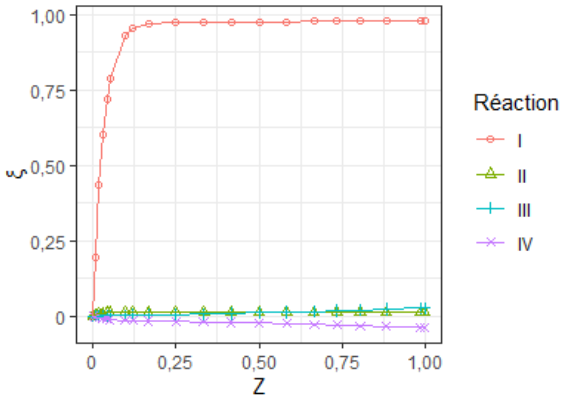


(c) Coefficients d'activité

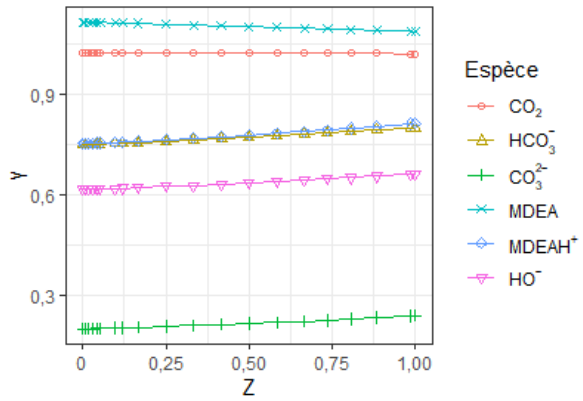
Fig. 4.19 – Profils simulés de l'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA à $\omega_{MDEA,0} = 0{,}5$ et $\alpha = 0{,}28$ mol/mol MDEA, 332 K et $p_{CO_2,éq} - p_{CO_2,0} = 1{,}1$ kPa. Lignes continues : modèle en activités, lignes pointillées : modèle en concentrations.



(a) Concentrations normées



(b) Avancements de réaction



(c) Coefficients d'activité

Fig. 4.20 – Profils simulés de l'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA à $\omega_{MDEA,0} = 0{,}23$ et $\alpha = 0{,}1$ mol/mol MDEA, 333 K et $p_{CO_2,0} - p_{CO_2,éq} = 20$ kPa. Lignes continues : modèle en activités, lignes pointillées : modèle en concentrations.

Tout d'abord, contrairement aux profils dans les solutions aqueuses de sels d'alcalin, du fait de la divergence de représentation de la solubilité physique du CO_2, la concentration de CO_2 à l'interface estimée par le modèle en concentrations est toujours beaucoup plus grande que celle estimée par le modèle en activités (facteur 1,2 à 3,2).

Les avancements de réaction à travers le film montrent l'influence négligeable de la réaction II, entre le CO_2 et l'ion HO^- ($\xi_{II} \approx 0$). La concentration de l'ion HO^- est négligeable, en particulier au voisinage de l'interface. Dans les solutions initialement non chargées en CO_2, l'avancement de la réaction III est positif et augmente à travers le film (conversion partielle de HCO_3^- en CO_3^{2-}) et celui de la réaction IV de déprotonation de $MDEAH^+$ est négatif et diminue. Les produits principaux d'absorption de CO_2 sont les ions HCO_3^- et $MDEAH^+$.

La force motrice d'absorption/de désorption a plus d'influence sur l'apparition de gradients de coefficients d'activité que la teneur en MDEA, le taux de charge en CO_2 ou la température. Dans les figures 4.17 et 4.18, l'absorption de CO_2 dans des solutions initialement non chargées à $\omega_{MDEA,0} = 0{,}10$ et 0,51 et $T = 300$ et 318 K, avec des forces motrices d'absorption d'environ 100 kPa (94,6 et 104,9 kPa) sont les conditions où les coefficients d'activité ont les gradients les plus forts (en particulier ceux de $MDEAH^+$ et CO_3^{2-}). Cela est lié à la production d'ions, qui augmente la force ionique et influe sur les coefficients d'activité.

Au contraire, les profils calculés dans des conditions de faible force motrice en CO_2 (sous 5 kPa), ne montrent pas ou peu de gradient de coefficient d'activité à travers le film. Cependant, ces derniers diffèrent significativement de l'unité. Les coefficients d'activités des ions HCO_3^-, CO_3^{2-}, et HO^- sont inférieurs à 1, et ceux de l'ion $MDEAH^+$ et des molécules CO_2 et MDEA supérieurs à 1.

4.2.3 Exploitation des mesures réalisées dans les solutions aqueuses de PZ

Avant de nous intéresser aux mesures de flux d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ, nous avons interprété nos mesures de flux obtenues dans des solutions aqueuses de PZ non chargées (voir chapitre 2). Au-delà de la comparaison avec l'étude de référence de Derks et al. (2006), nous avons voulu ajuster des paramètres cinétiques pour la constante de vitesse directe de la réaction $CO_2 + 2PZ \leftrightarrow PZCOO^- + PZH^+$.

De la même manière que dans les solutions aqueuses de sels d'alcalin et de MDEA, nous avons optimisé les paramètres de la loi d'Arrhénius de la constante de vitesse directe de la réaction ci-dessus avec nos modèles en concentrations et en activités.

Mécanisme réactionnel

Nous avons inclus les réactions suivantes dans le mécanisme réactionnel en solution :

$$\begin{aligned}
CO_2 + 2PZ &\leftrightarrow PZCOO^- + PZH^+ && \text{(I)}\\
CO_2 + HO^- &\leftrightarrow HCO_3^- && \text{(II)}\\
HCO_3^- + HO^- &= CO_3^{2-} + H_2O && \text{(III)}\\
PZH^+ + HO^- &= PZ + H_2O && \text{(IV)}\\
PZH^+COO^- + HO^- &= PZCOO^- + H_2O && \text{(V)}
\end{aligned}$$

Les réactions I et II sont des réactions réversibles et de vitesse finie. L'objectif est ici de déterminer la loi d'Arrhénius pour la constante de vitesse directe de la réaction I (l'équation 4.30 donne la loi de vitesse). La réaction II a déjà été étudiée dans ce chapitre, et nous reprenons les lois d'Arrhénius obtenues avec le systèmes de sels d'alcalin-H_2O-CO_2. Les réactions III à V sont des réactions à l'équilibre considérées instantanées par rapport au phénomène de transfert de matière ; leurs constantes d'équilibre sont tirées de

Kamps et al. (2001) (réactions II et III), Hamborg & Versteeg (2009) (réaction IV) et Ermatchkov et al. (2003) (réactions I et V) – c'est également celles qui ont été utilisées dans le modèle thermodynamique.

$$r_{\mathrm{I}} = r_{(\mathrm{CO_2,PZ})} = \tilde{k}^{c}_{(\mathrm{CO_2,PZ})}\left(\tilde{\gamma}_{\mathrm{CO_2}}\tilde{\gamma}_{\mathrm{PZ}}c_{\mathrm{CO_2}}c_{\mathrm{PZ}} - \frac{\tilde{\gamma}_{(\mathrm{PZCOO^-})}\tilde{\gamma}_{(\mathrm{PZH^+})}c_{(\mathrm{PZCOO^-})}c_{(\mathrm{PZH^+})}}{\tilde{K}^{c}_{(\mathrm{CO_2,PZ})}\tilde{\gamma}_{\mathrm{PZ}}c_{\mathrm{PZ}}}\right) \tag{4.30}$$

Les mesures de flux d'absorption de CO_2 effectuées ne concernent que des solutions aqueuses de PZ non chargées en CO_2. C'est pourquoi nous avons négligé les réactions de formation du dicarbamate $PZ(COO^-)_2$, ainsi que la présence du diacide PZH_2^{2+}, en accord avec les prédictions du modèle thermodynamique (voir chapitre 3) et avec les études précédentes sur ce système (e.g., Bishnoi & Rochelle (2000), Derks et al. (2006)).

Propriétés thermo-physiques

La masse volumique des solutions est calculée selon la corrélation de Frailie (2014), la viscosité selon la corrélation développée au chapitre 3 pour les solutions aqueuses de PZ non chargées, les coefficients de diffusion de CO_2 et de la PZ selon les relations de Stokes-Einstein de Versteeg & Van Swaaij (1988) et l'analogie N_2O-CO_2 pour D_{CO_2}. La solutilité est reprise directement des mesures de Sun et al. (2005) et Derks et al. (2005) aux mêmes conditions dans le modèle en concentrations, et à partir du modèle thermodynamique pour le système PZ-H_2O-CO_2 dans le modèle en activités.

Résultats

Les paramètres de la loi d'Arrhénius obtenus avec les deux modèles ainsi que leurs performances (DRA et biais) sont donnés dans le tableau 4.10.

TABLEAU 4.10 – Paramètres de la loi d'Arrhénius de la constante de vitesse directe de la réaction entre le CO_2 et la PZ obtenus et performance des modèles

Modèle	Concentrations	Activités	Derks et al. (2006)
A	18,35	18,53	18,0
E_A/R (K)	4157	4133	4100
DRA (%)	7,7	8,0	-
Biais (%)	0,73	0,84	-
$k(40°C)$ (m^3/(mol.s))	159	206	134
$k(80°C)$ (m^3/(mol.s) – extrapolation)	716	918	593

La figure 4.21 montre les diagrammes de parité des deux approches (en concentrations et en activités), très similaires à ceux obtenus par la méthode de Derks et al. (2006) (voir chapitre 2).

On constate un bon accord entre les paramètres de Derks et al. (2006) – obtenus dans le cadre du modèle de transfert de pénétration, et ceux obtenus avec le modèle en concentrations et avec le modèle en activités. De ce fait, la validité de l'hypothèse simplificatrice d'une réaction irréversible pour l'interprétation, comme utilisée par Derks et al. (2005), est confirmée. Les domaines de concentration de PZ, de température et de force motrice d'absorption de CO_2, sont très restreints, et se rapprochent de la dilution infinie. Sur ces intervalles de conditions ciblés, on peut penser que les modèles en concentrations sont en mesure de capturer la non-idéalité dans le facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhénius. En valeur absolue, la valeur de la constante du modèle en concentrations est tout de même inférieure à celle du modèle en activités de 22%.

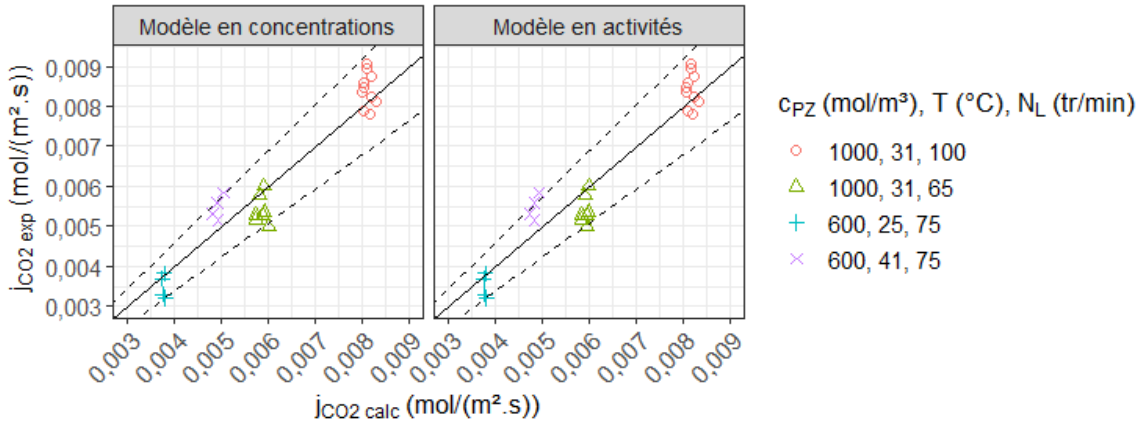


Fig. 4.21 – Diagramme de parité des deux approches de modélisation cinétique sur les données de flux d'absorption de CO_2 dans les solutions aqueuses de PZ

Lorsqu'on utilise la constante de vitesse de cette réaction, il faut rester conscient de la limitation du domaine de conditions étudié pour ce système, surtout en cas d'extrapolation en température, comme on le fait dans le chapitre 5.

A retenir

Mise en œuvre du modèle en activités dans deux systèmes :

- Sels d'alcalin-H_2O-CO_2 puis MDEA-H_2O-CO_2
- Ajustemment d'une constante de vitesse à partir des données de flux d'absorption et de désorption disponibles dans la littérature
- Mécanisme réactionnel :

$$\begin{aligned} CO_2 + MDEA + H_2O &\leftrightarrow MDEAH^+ + HCO_3^- && \text{(I)} \\ CO_2 + HO^- &\leftrightarrow HCO_3^- && \text{(II)} \\ HCO_3^- + HO^- &= CO_3^{2-} + H_2O && \text{(III)} \\ MDEAH^+ + HO^- &= MDEA + H_2O && \text{(IV)} \end{aligned}$$

Lois d'Arrhénius et performances en (%) :

	Réaction	A	E_A/R (K)	DRA	biais	min(DA)	max(DA)
II	(CO_2 + HO^-)	19,84	5249	12,4	-1,0	0,2	41,1
I	(CO_2 + MDEA)	16,69	6385	18,2	3,2	0,2	73,7

Interprétation des mesures de flux d'absorption effectuées dans PZ-H_2O :

Mécanisme réactionnel :

$$\begin{aligned} CO_2 + 2PZ &\leftrightarrow PZCOO^- + PZH^+ && \text{(I)} \\ CO_2 + HO^- &\leftrightarrow HCO_3^- && \text{(II)} \\ HCO_3^- + HO^- &= CO_3^{2-} + H_2O && \text{(III)} \\ PZH^+ + HO^- &= PZ + H_2O && \text{(IV)} \\ PZH^+COO^- + HO^- &= PZCOO^- + H_2O && \text{(V)} \end{aligned}$$

Lois d'Arrhénius et performances en (%) :

	Réaction	A	E_A/R (K)	DRA	biais	min(DA)	max(DA)
I	(CO_2 + 2PZ)	18,53	4133	8,0	0,8	0,2	19,5

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous développons un modèle d'absorption réactive en régime permanent prenant en compte la **non idéalité** locale dans les relations d'équilibre, les flux de diffusion de Nernst-Planck et les vitesses de réaction. Le modèle hydrodynamique choisi est celui du film stagnant. Les flux des espèces sont exprimés en fonction des **avancements de réaction** pondérés par leurs coefficients stœchiométriques dans les différentes réactions. L'utilisation des avancements de réaction permet de réduire le nombre de variables du problème différentiel de $2n_C$ variables à $n_C + n_{R,cin}$ avec une formulation générale.

Le modèle est ensuite appliqué à l'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de sels d'alcalin puis de MDEA. En reprenant les mesures de flux d'absorption et de désorption de CO_2 publiées dans la littérature, et avec un modèle thermodynamique pour chacun des systèmes étudiés, nous ajustons les paramètres des lois d'Arrhénius :

— De la réaction entre le CO_2 et l'ion hydroxyde HO^-.

— Puis de la réaction entre le CO_2 et la MDEA.

— Enfin, avec les mesures de flux présentées au chapitre 2, de la réaction entre le CO_2 et la PZ.

Le modèle en activités est plus performant que celui en concentrations pour représenter les mesures d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de sels d'alcalin : les données de la littérature sont mieux réconciliées avec notre modèle en activités (DRA de 12% contre 16%). De plus, il nous permet de nous affranchir de la corrélation de solubilité physique du modèle en concentrations. Cependant, la plupart des mesures disponibles sont compatibles avec une hypothèse de coefficients d'activité constants à travers le film liquide. Les lois d'Arrhénius obtenues avec le modèle en concentrations ou le modèle en activités sont ainsi similaires. Le modèle en activités possède un sens plus physique, compte tenu du fait que le modèle en concentrations prend en compte la présence des ions dans le calcul de la solubilité physique du CO_2 par une corrélation.

L'importance de la représentation de la **solubilité physique** du CO_2 apparaît pleinement dans le système MDEA-H_2O-CO_2 – le modèle en concentrations est basé sur une corrélation issue de mesures de solubilité physique du N_2O et de l'utilisation de l'analogie N_2O-CO_2 pour des solutions aqueuses de MDEA non chargées en CO_2, le modèle en activités sur une loi de Henry du CO_2 à dilution infinie dans l'eau corrigée par le coefficient d'activité du CO_2 en solution. Ces deux cadres de modélisation conduisent à estimer la concentration de CO_2 moléculaire à l'interface – et avec une sensibilité moindre, la spéciation en zone de mélange – de manières très différentes. On obtient par conséquent des lois d'Arrhénius très différentes. Cela renforce la nécessité de considérer le modèle de manière globale (équilibres, diffusion, cinétique) : il est inadapté de sélectionner une loi d'Arrhénius de la littérature sans reprendre également la représentation de solubilité physique du CO_2.

Pour les solutions aqueuses de MDEA, l'analogie N_2O-CO_2 ne repose pas sur des bases théoriques solides. Il serait intéressant de disposer de mesures directes de la concentration de CO_2 moléculaire dans des solutions aqueuses de MDEA. De telles mesures existent pour des systèmes réactifs (par exemple, Diab et al. (2012) dans les solutions aqueuses de DEA). Une autre voie possible d'estimation de cette grandeur serait de passer par la simulation moléculaire. En dernier recours, nous pourrions essayer de mesurer la solubilité physique du N_2O dans des solutions initialement chargées en CO_2, mais en étant conscient que la présence de N_2O peut modifier l'équilibre liquide-vapeur du CO_2. Pour le modèle thermodynamique, nos résultats semblent indiquer qu'il faudrait prendre en compte l'influence de la concentration en amine sur la solubilité physique du CO_2 – par exemple comme Zhang & Chen (2011) – au lieu d'avoir comme référence la loi de Henry du CO_2 dans l'eau pure à dilution infinie, comme nous l'avons fait.

Enfin, l'intérêt des coefficients d'activité variables à travers le film apparaît à forte force motrice d'absorption.

5 Résultats expérimentaux et de modélisation

Dans ce cinquième et dernier chapitre, nous présentons nos résultats expérimentaux concernant l'absorption de CO_2 dans les solutions aqueuses de MDEA-PZ (section 5.1) et notre analyse quant au mécanisme réactionnel du CO_2 dans ces solutions (section 5.2).

5.1 Mesures de flux d'absorption

5.1.1 Description de la campagne expérimentale

Nous avons effectué des mesures de flux d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ à une composition d'intérêt industriel ($\omega_{MDEA}/\omega_{PZ} = 0{,}38/0{,}06$) et à quatre températures : 36, 46, 54 et 65°C. De faibles quantités de CO_2 par rapport aux quantités de MDEA et de PZ sont injectées dans la cellule de mesure de manière incrémentale pour suivre l'évolution du flux d'absorption de CO_2 lors de l'augmentation du taux de charge en solution. Le protocole expérimental est décrit dans le chapitre 2. Comme dans les solutions aqueuses de PZ, nous avons utilisé le dispositif à deux cellules – une cellule de mesure et une cellule de référence – portées à la même température, et avec des proportions volumiques identiques de phase liquide. Le suivi de l'absorption est effectué à l'aide du capteur de pression différentielle entre les deux cellules, à l'intérieur de son étendue de mesure (0-1 bar). Pour rappel, la précision d'étalonnage de ce dernier est de 0,3 mbar.

Les propriétés physico-chimiques et le modèle thermodynamique des solutions utilisées sont décrits dans le chapitre 3. La concentration de CO_2 moléculaire à l'interface est calculée par le biais du modèle thermodynamique.

5.1.2 Calcul du flux d'absorption chimique de CO_2 en solutions chargées

Le bilan en CO_2 dans la phase gazeuse, toujours avec une hypothèse de gaz idéal, s'écrit selon l'équation 5.1, pour l'absorption chimique de CO_2 dans une solution initialement chargée en CO_2, où on ne peut pas négliger la quantité de CO_2 en phase liquide.

Comme dans le chapitre 2, nous négligeons la résistance au transfert en phase gazeuse.

$$\begin{aligned} j_{CO_2} &= -\frac{V_G}{RT_G A}\frac{dp_{CO_2}}{dt} \\ &= k_L E'(c_{CO_2,0} - c_{CO_2,L}) = k_L \frac{E'}{H_{CO_2,app}}(p_{CO_2} - p_{CO_2,éq}) \end{aligned} \tag{5.1}$$

Où E' est la densité de flux normée définie dans le chapitre 4. $c_{CO_2,L}$ est la concentration de CO_2 moléculaire en zone de mélange, et $p_{CO_2,éq}$ est la pression partielle de CO_2 à l'équilibre au-dessus de la solution (Pa), calculées via notre modèle thermodynamique (voir chapitre 3).

Comme lors des traitements d'essais d'absorption physique ou chimique en cinétique initiale, on obtient une équation différentielle à coefficients constants du 1^{e} ordre (équations 5.2 et 5.3). On admet alors que E' est constant sur la durée de la régression linéaire, ainsi que $c_{CO_2,L}$.

$$\frac{dp_{CO_2}}{dt} + \overbrace{\frac{k_L E'}{H_{CO_2,app}} \frac{RT_G A}{V_G}}^{-\beta} p_{CO_2} = \frac{k_L E'}{H_{CO_2,app}} \frac{RT_G A}{V_G} p_{CO_2,éq} \tag{5.2}$$

$$\ln\left(\frac{p_{CO_2} - p_{CO_2,éq}}{p_{CO_2,max} - p_{CO_2,éq}}\right) = \beta t \tag{5.3}$$

Où $p_{CO_2,max}$ est la pression partielle de CO_2 maximale suite à un chargement (Pa). On prendra $t = 0$ à cette pression. L'incertitude de la pente β de la régression linéaire est calculée par analyse de variance-covariance. On calcule ensuite le flux d'absorption de CO_2 selon l'équation 5.4.

$$j_{CO_2} = \frac{k_L E'}{H_{CO_2,app}}(p_{CO_2} - p_{CO_2,éq}) = -\frac{\beta V_G}{RT_G A}(p_{CO_2} - p_{CO_2,éq}) \quad \text{et}$$
$$\left(\frac{u_C(j_{CO_2})}{j_{CO_2}}\right)^2 = \left(\frac{u_C(\beta)}{\beta}\right)^2 + \left(\frac{u_C(A)}{A}\right)^2 + \left(\frac{u_C(V_G)}{V_G}\right)^2 + \left(\frac{u_C(T_G)}{T_G}\right)^2 + \frac{u_C(p_{CO_2})^2 + u_C(p_{CO_2,éq})^2}{(p_{CO_2} - p_{CO_2,éq})^2} \tag{5.4}$$

Dans la suite, ne disposant pas d'une évaluation de l'erreur sur la variable calculée $p_{CO_2,éq}$ par analyse de variance-covariance sur les paramètres d'interaction binaires du modèle thermodynamique, nous avons utilisé la déviation relative absolue (DRA) du modèle thermodynamique sur les données de pressions partielles de CO_2 d'équilibre liquide-vapeur sélectionnées pour l'ajustement des paramètres, soit 18%. Nous l'avons prise en compte comme une incertitude de type B : $u_B(p_{CO_2,éq}) = \text{DRA}/\sqrt{3}$. L'évaluation de l'erreur serait à affiner, notamment aux faibles pressions partielles : pour ces dernières, les valeurs sont du même ordre de grandeur que l'erreur de mesure du capteur de pression utilisé.

5.1.3 Données sélectionnées et première analyse

Pour obtenir un ensemble de données représentatif et d'une taille exploitable, nous avons échantillonné les mesures de flux d'absorption de CO_2 de la manière suivante :

- Nous avons considéré uniquement les injections de CO_2 avec une pression maximale inférieure à 1 bar (autrement dit, à l'intérieur de l'étendue de mesure du capteur de pression différentielle) ;
- Pour chaque essai, nous avons considéré les injections de CO_2 à des taux de charges multiples de 0,02 mol/mol alk ;
- Pour chaque injection de CO_2 sélectionnée, nous avons calculé le flux d'absorption sur une durée de 30 s à partir des forces motrices d'absorption de CO_2 $p_{CO_2} - p_{CO_2,éq}$ = 2,5, 5, 10, 15 et 20 kPa. En solutions non chargées, à 2,5 kPa, on s'attend à ce que le flux d'absorption mesuré dépende explicitement de la cinétique de réaction du CO_2 en solution, d'après nos mesures de flux de CO_2 dans des solutions aqueuses de PZ. Dans le cadre de la théorie de Hatta, cela correspond aux régimes d'absorption du pseudo-premier ordre ou intermédiaire, plutôt qu'instantané (voir annexe A.2). Les flux mesurés à des forces motrices de 15 et 20 kPa, sont calculés car ils sont disponibles aux taux de charge en CO_2 les plus élevés (pour les dernières injections de chaque essai).

Cette méthode, illustrée par la figure 5.1 pour les premières injections de l'essai 6, nous permet de restreindre les mesures de flux à analyser à un ensemble de 242 données. Les conditions opératoires de chaque essai, à savoir les températures et compositions des amines, les vitesses d'agitation en phases

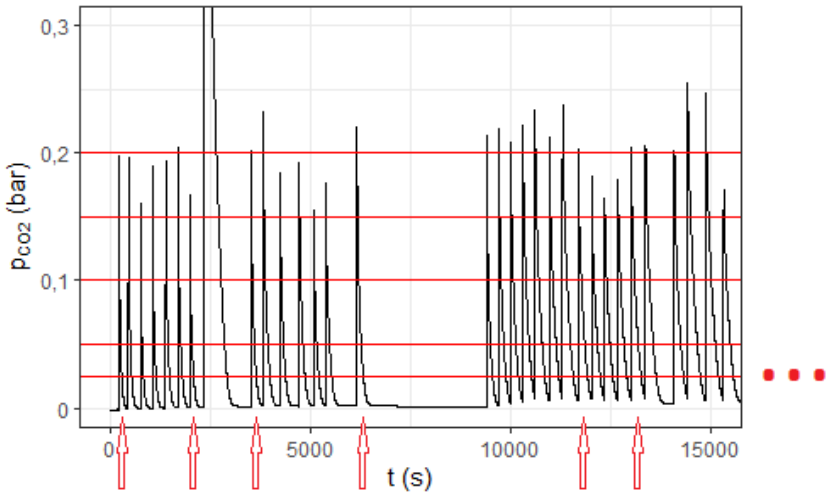


Fig. 5.1 – Illustration de la méthode de traitement des données pour le début de l'essai 6 à 309 K. Flèches rouges : injections de CO_2 sélectionnées ; traitements effectués à ces taux de charge en CO_2. Lignes rouges : force motrice d'absorption de CO_2 de 2,5, 5, 10, 15 et 20 kPa ; débuts des intervalles de 30 s de calcul du flux d'absorption.

liquide et gazeuse, et les pressions de saturation du solvant mesurées avec le capteur de pression absolue de la cellule de mesure, sont rassemblées dans le tableau 5.1. Il donne aussi le taux de charge maximal en solution pour chaque essai. Plusieurs essais ont été effectués à 319 K pour évaluer la répétabilité de l'équipement.

TABLEAU 5.1 – Fractions massiques des amines, température et vitesses d'agitation en phase liquide et en phase gazeuse lors des essais d'absorption de CO_2 dans MDEA-PZ-eau, pression de saturation du solvant et taux de charge maximal en solution atteint

Essai	T (K)	ω_{MDEA}	ω_{PZ}	$\alpha_{\max}$ (mol/mol alk)	N_{L} (tour/min)	N_{G} (tour/min)	p_{sat} (kPa)
1	319	0,3804	0,0601	0,006 ± 0,001	125	203 ± 2	9,41
2	319	0,3804	0,0601	0,008 ± 0,001	125	205 ± 3	9,35
3	319	0,3804	0,0601	0,003 ± 0,002	125	202 ± 2	9,30
4	327	0,3798	0,0599	0,220 ± 0,007	96	198 ± 2	14,61
5	319	0,3798	0,0599	0,220 ± 0,007	125	203 ± 2	9,36
6	309	0,3798	0,0599	0,230 ± 0,008	153	207 ± 2	5,83
7	319	0,3801	0,0599	0,002 ± 0,001	125	200 ± 2	9,36
8	338	0,3801	0,0599	0,170 ± 0,006	75	210 ± 2	22,88
9	319	0,3801	0,0599	0,34 ± 0,01	125	205 ± 2	9,48
10	319	0,3801	0,0599	0,062 ± 0,002	125	203 ± 2	9,38

$u_{\mathrm{C}}(\omega_{\mathrm{MDEA}}) = 5.10^{-4}$ et $u_{\mathrm{C}}(\omega_{\mathrm{PZ}}) = 6.10^{-4}$
$u_{\mathrm{C}}(N_{\mathrm{L}}) = 2$ tr/min, $u_{\mathrm{C}}(p^{\mathrm{sat}}_{\mathrm{CO_2}}) = 0{,}02$ kPa, $u_{\mathrm{C}}(T)$ donnée dans le tableau E.2

Les données sélectionnées sont ensuite détaillées dans l'annexe E.1 : taux de charge, coefficient de transfert de matière en phase liquide calculé selon les corrélations établies au chapitre 2, pression partielle de CO_2 maximale et à l'équilibre à chaque injection de CO_2 sélectionnée (tableau E.1), et température dans la phase gazeuse, pression partielle de CO_2 initiale de l'intervalle de régression, pente β et flux d'absorption mesuré (tableau E.2). Les données sélectionnées sont illustrées sur la figure 5.2.

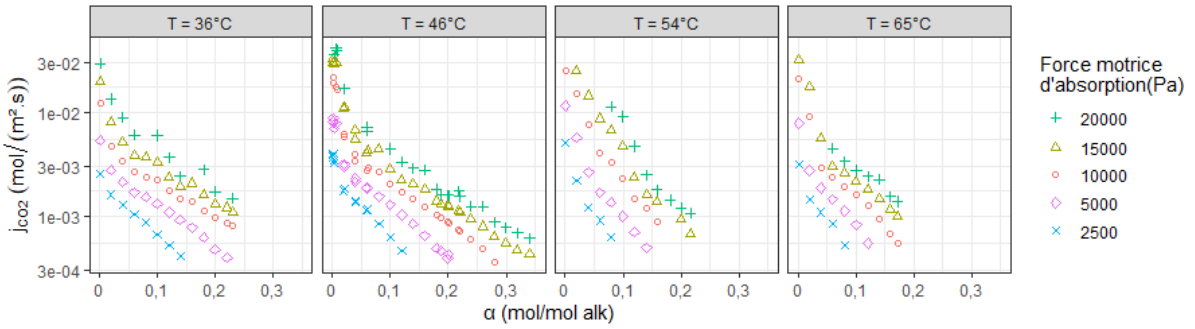


Fig. 5.2 – Illustration des données de flux d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ avec $\omega_{MDEA}/\omega_{PZ}$ = 0,38/0,06 sélectionnées en fonction du taux de charge et de la température

Densités de flux normées et comparaison avec les mesures de flux de la littérature

Comme il existe des mesures de flux d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ dans la littérature, nous avons comparé les densités de flux normées mesurées dans notre cellule de mesure aux études comportant des compositions en amines similaires. Comme aucune étude ne s'est intéressée précisément à la composition de $\omega_{MDEA}/\omega_{PZ}$ = 0,38/0,06 de MDEA-PZ, nous avons comparé les densités de flux normées avec celles des études ayant travaillé avec des solutions où ω_{PZ} = 0,04-0,06 en PZ, et ω_{MDEA} = 0,25 ou 0,46 (figure 5.3).

Nous avons estimé les densités de flux normées pour les données de la littérature à partir des données de flux d'absorption de CO_2, de coefficients de transfert de matière en phase liquide, et, le cas échéant, en phase gazeuse, et de conditions opératoires telles que la pression partielle de CO_2, la température, la composition en amines et le taux de charge en CO_2 de la solution, et en calculant la concentration de CO_2 moléculaire à l'interface et en zone de mélange à l'aide de notre modèle thermodynamique.

Comme dans le système MDEA-H_2O-CO_2 étudié au chapitre 4, les densités de flux normées calculées à partir des mesures ont tendance à diminuer avec le taux de charge. De plus, nos mesures de flux sont cohérentes entre elles, dans la mesure où la densité de flux normée augmente avec la température, même si à chaque taux de charge, une certaine dispersion existe, en partie relative à l'intervalle de pressions de mesure considéré. Un décrochement existe entre la tendance générale des densités de flux normées en fonction du taux de charge, et les densités de flux normées mesurées à taux de charge nul. En solutions non chargées en CO_2, les densités de flux normées atteignent 300 à 35°C et 1235 à 65°C, alors qu'à 0,02 mol/mol alk, elles varient entre 130 à 35°C et 650 à 65°C. Dans certains systèmes, commes les solutions aqueuses d'une amine tertiaire, un tel comportement peut être attribué à la consommation, beaucoup plus rapide, des ions HO^-, à partir d'une solution entièrement vierge en CO_2. L'absorption est alors momentanément dominée par la cinétique de réaction du CO_2 avec l'ion HO^-. Mais dans le cas de l'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA-PZ, la réaction du CO_2 avec la PZ est, même en solutions non chargées, de l'ordre de 1000 fois plus rapide que celle avec l'ion HO^- (avec $\omega_{MDEA}/\omega_{PZ}$ = 0,38/0,06 et 46°C, temps caractéristique de réaction avec la PZ 7.10^{-6} s, et avec l'ion HO^- 7.10^{-3} s).

Les densités de flux normées calculées à partir des mesures de Derks (2006) sont dispersées, bien que mesurées à une seule température (25°C), en fonction de la pression partielle de CO_2, comme on peut le voir sur la figure 5.4. A faible taux de charge (α = 0,05 mol/mol alk), pour ω_{PZ} = 0,08, il y a un facteur 100 entre la densité de flux à 2,1 kPa, où E' = 1118, et à 40,5 kPa, où E' = 99. A titre de comparaison, l'amplitude maximale des densités de flux normées de nos données expérimentales est de 2,2, à 327 K et α = 0,08 mol/mol alk, où elle varie entre E' = 123 à 2,7 kPa et E' = 267 à 20,0 kPa.

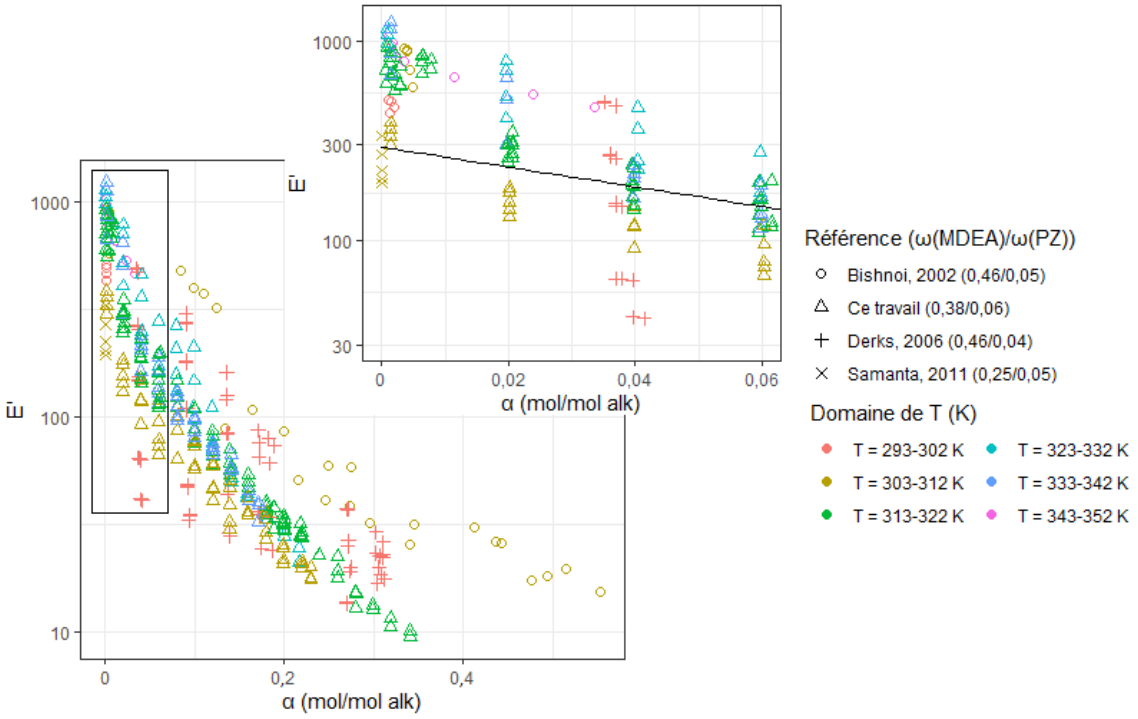


Fig. 5.3 – Comparaison des densités de flux normées mesurées dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ de notre étude et de la littérature en fonction du taux de charge. Courbe noire : tendance des données de ce travail.

Les solutions étudiées par Derks (2006) sont très visqueuses (9,8 et 17,2 mPa.s selon notre corrélation, pour les solutions non chargées), et nous n'avons pas d'information sur l'agitation de leurs essais ou sur leur corrélation de transfert. Il faudrait pouvoir s'assurer que leurs conditions opératoires sont dans le domaine de validité de caractérisation de leur cellule de Lewis. A une composition similaire à celle des essais de Derks (2006) et à 40°C, les densités de flux normées des mesures de Bishnoi & Rochelle (2002) sont toutes supérieures à celles de Derks (2006). C'est également le cas, lorsque le taux de charge augmente, vis-à-vis de nos mesures : les densités de flux normées à 0,35 mol/mol alk de nos mesures à 46°C sont de 10, et celles de Bishnoi & Rochelle (2002) sont de 20.

Pour tenter de visualiser l'influence de la concentration des amines sur la densité de flux normée avec la concentration des amines, nous avons tracé celle-ci en fonction de $x_{PZ}/(x_{MDEA}+x_{PZ})$ à différents taux de charge en CO_2 et températures (figure 5.5).

La figure 5.5a montre que la densité de flux normée augmente avec la proportion de PZ pour les données de Samanta & Bandyopadhyay (2011) et Derks (2006). Nos données à 309 K sont compatibles avec la tendance dessinée par Samanta & Bandyopadhyay (2011), et l'intervalle de densités de flux normées des données de Derks et al. (2005) à 298 K la croise également. Les données de Bishnoi & Rochelle (2002) à taux de charge faibles sont au-dessus de cette tendance.

Le même effet d'augmentation de la densité de flux normée avec la proportion de PZ est observé sur la figure 5.5b à des taux de charge compris entre 0,25 et 0,34 mol/mol alk, mais cette fois nos données sont en-dessous de la tendance dessinée par les données de Derks (2006) et Bishnoi & Rochelle (2002) à $\omega_{MDEA} = 0{,}46$.

La tendance générale est donc à l'augmentation de la densité de flux normée avec la proportion de PZ, mais ce paramètre ne permet pas d'unifier les jeux de données. Le manque de données et de compositions en amines différentes ne permet pas non plus de juger de la cohérence des jeux de données entre eux.

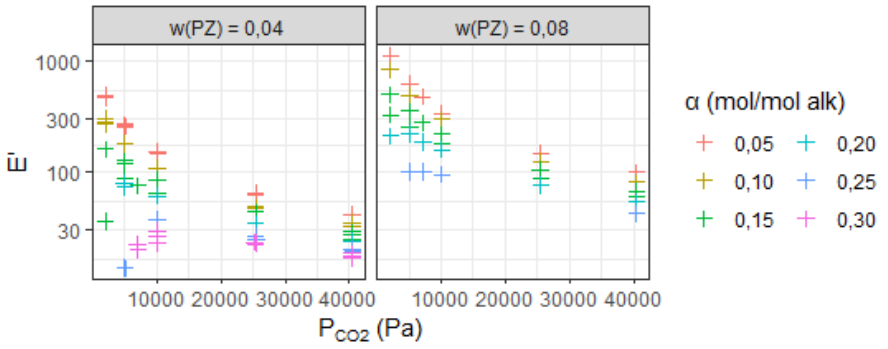
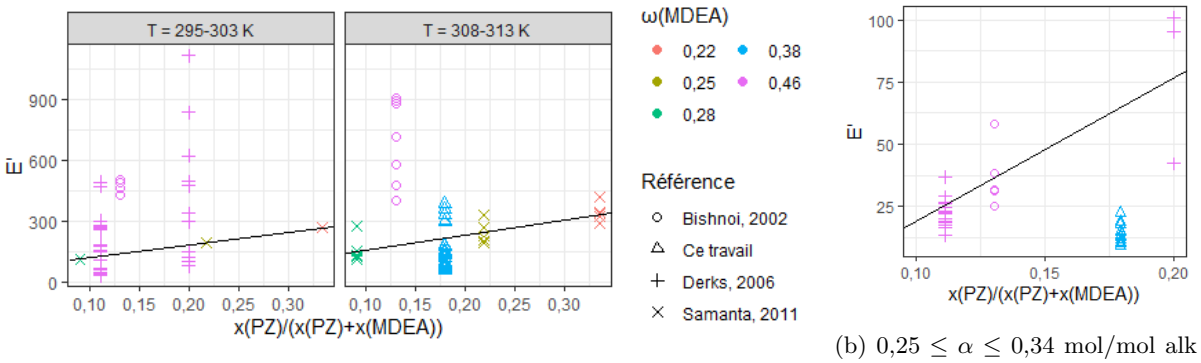


Fig. 5.4 – Densités de flux normées mesurées par Derks (2006) dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ avec $\omega_{\mathrm{MDEA}} = 0{,}46$ et $\omega_{\mathrm{PZ}} = 0{,}04$-$0{,}08$ en fonction de la pression partielle de CO_2



(a) $\alpha \leq 0{,}10$ mol/mol alk

(b) $0{,}25 \leq \alpha \leq 0{,}34$ mol/mol alk et $298 \leq T \leq 319$ K

Fig. 5.5 – Comparaison des densités de flux normées mesurées dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ par notre étude et par la littérature en fonction de la fraction de PZ. Lignes noires : tendances des données de Samanta & Bandyopadhyay (2011) (gauche) et Derks (2006) (droite)

Répétabilité à taux de charge nul à 319 K

Plusieurs essais à 46°C ont été effectués et la répétabilité des mesures de flux en solutions non chargées à cette température, peut être constatée sur la figure 5.6.

Jusqu'à 15 kPa, les mesures de flux sont proportionnelles à la pression partielle de CO_2, ce qui indique généralement que l'absorption a lieu dans le régime d'absorption rapide du « pseudo-premier ordre », où le flux d'absorption est indépendant de l'hydrodynamique en phase liquide (Roizard et al. (1994)). Cependant, ce comportement est assez peu cohérent avec l'analyse de nos mesures de flux dans des solutions aqueuses de PZ seule, où à 2-4 kPa de pression partielle de CO_2, le régime d'absorption est déjà de type « rapide intermédiaire », dépendant de l'hydrodynamique en phase liquide (voir le chapitre 2).

« Théorie de Hatta » à taux de charge nul

Une analyse rapide des données à taux de charge nul peut être faite par le biais du calcul des nombres adimensionnels de Hatta et du facteur d'accélération instantané dans le cadre d'une hypothèse de réactions irréversibles. En traçant, pour un essai donné, ces nombres adimensionnels et le facteur d'accélération expérimental tel que défini dans le chapitre 2 en fonction de la pression partielle de CO_2, on peut obtenir des informations sur le régime d'absorption du CO_2. Nous utilisons ici le modèle du film, pour être

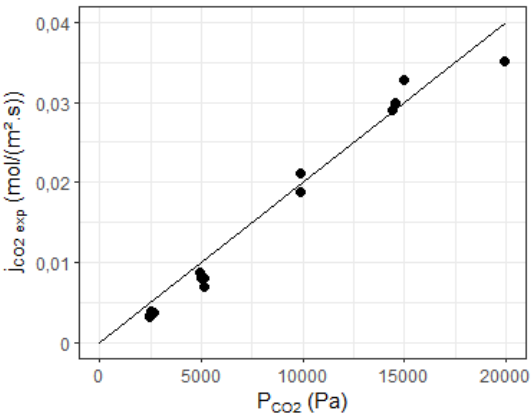


Fig. 5.6 – Répétabilité des mesures de flux d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ avec $\omega_{MDEA}/\omega_{PZ}$ = 0,38/0,06 à 46°C

cohérent avec le modèle cinétique.

Nous tenons compte de l'influence possible de trois réactions considérées indépendantes et en parallèle : celles du CO_2 avec l'ion HO^-, avec la MDEA, et avec la PZ, en reprenant les lois d'Arrhénius obtenues dans le cadre du modèle en concentrations dans le chapitre 4. Le nombre de Hatta est alors calculé selon l'équation 5.5.

$$\mathrm{Ha} = \frac{\sqrt{(k_{\mathrm{MDEA}} c_{\mathrm{MDEA}} + k_{\mathrm{PZ}} c_{\mathrm{PZ}} + k_{\mathrm{HO^-}} c_{\mathrm{HO^-}}) D_{\mathrm{CO_2}}}}{k_{\mathrm{L}}} \tag{5.5}$$

En fait, à taux de charge nul, la réaction avec la PZ est celle qui détermine le nombre de Hatta : à 46°C, Ha(équation 5.5) ≈ Ha(PZ) = 463, alors que Ha(MDEA) = 10 et Ha(HO^-) = 15.

Nous calculons aussi le facteur d'accélération instantané (équation 5.6).

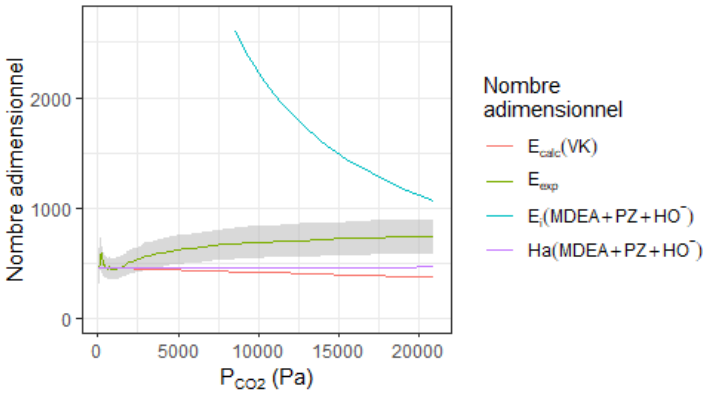
$$E_i = 1 + Z_{D,\mathrm{MDEA}} + Z_{D,\mathrm{PZ}} + Z_{D,\mathrm{HO^-}} \tag{5.6}$$

Où $Z_{D,x}$ est le rapport diffusion-concentration lié l'espèce x, $Z_{D,x} = \dfrac{D_x c_x H_{\mathrm{CO_2,app}}}{|\nu_x| D_{\mathrm{CO_2}} p_{\mathrm{CO_2}}}$. $H_{\mathrm{CO_2,app}}$ est le rapport de la pression partielle de CO_2 et de la concentration de CO_2 moléculaire à l'interface calculée avec le modèle thermodynamique, et ν_x est le coefficient stœchiométrique de l'espèce x lors de sa réaction avec le CO_2. Il est de -1 pour la MDEA et l'ion HO^-, et de -2 pour la PZ (voir le chapitre 4). Lorsqu'on considère une réaction irréversible, le facteur d'accélération est toujours inférieur au nombre de Hatta et tend vers cette valeur pour des nombres de Hatta très grands (Ha >> E_i).

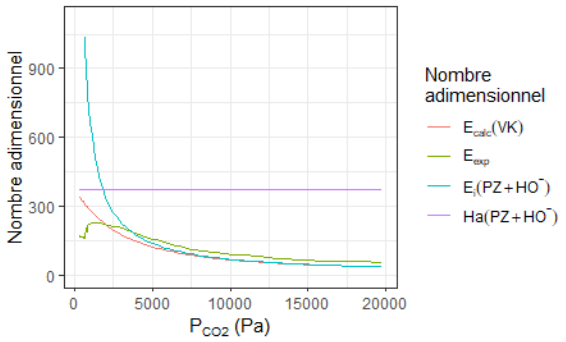
Pour un essai à 46°C, le diagramme obtenu se trouve en figure 5.7a, avec le facteur d'accélération calculé selon l'expression de van Krevelen & Hoftijzer (1948) [1]. Les figures 5.7b et 5.7c montrent, pour comparaison, les mêmes grandeurs pour deux essais dans PZ et MDEA seules.

La figure 5.7a montre que le facteur d'accélération expérimental est supérieur au nombre de Hatta pour p_{CO_2} > 2 kPa. Or, c'est bien la réaction du CO_2 avec la PZ qui détermine le nombre de Hatta, même en considérant les réactions avec les deux autres espèces absorbantes. On observe ici une indication concrète de la présence d'une synergie entre les deux amines, car c'est le seul moyen d'expliquer la valeur mesurée du facteur d'accélération.

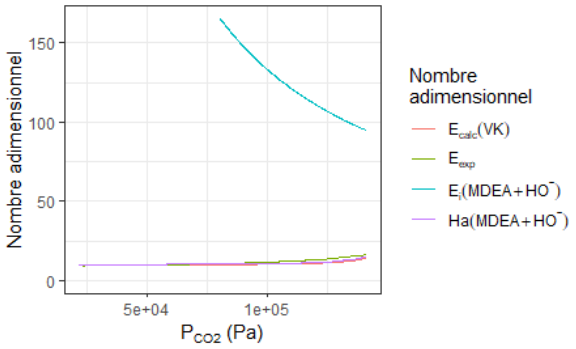
1. L'expression de van Krevelen & Hoftijzer (1948) est strictement adaptée à l'absorption d'un gaz avec une seule réaction irréversible en solution. Le facteur d'accélération calculé ici est uniquement indicatif, même si dans les solutions aqueuses de MDEA-PZ, c'est la réaction du CO_2 avec la PZ qui domine, comme on l'a vu en calculant le nombre de Hatta.



(a) Solution de MDEA-PZ avec $\omega_{\mathrm{MDEA}}/\omega_{\mathrm{PZ}} = 0{,}38/0{,}06$ et 46°C. Zone grisée : incertitude sur le facteur d'accélération expérimental.



(b) Solution de PZ avec $\omega_{\mathrm{PZ}} = 0{,}052$ et 41°C



(c) Solution de MDEA avec $\omega_{\mathrm{MDEA}} = 0{,}45$ et 46°C

Fig. 5.7 – Calcul des nombres adimensionnels de Hatta, des facteurs d'accélération instantané et issu de l'expression de van Krevelen & Hoftijzer (1948), et comparaison avec le facteur d'accélération expérimental pour la première injection de plusieurs essais d'absorption de CO_2 en fonction de la pression partielle de CO_2

A retenir

Mesures de flux d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ

- Composition d'intérêt industriel : $\omega_{\mathrm{MDEA}}/\omega_{\mathrm{PZ}} = 0{,}38/0{,}06$
- $T = 36$, 46, 54 et 65°C, $\alpha \leq 0{,}34$ mol/mol alk et $(p_{\mathrm{CO_2}} - p_{\mathrm{CO_2,éq}}) = 2{,}5$-20 kPa.
- Essai d'absorption chimique de CO_2 en solution initialement chargée :

$$\ln\left(\frac{p_{\mathrm{CO_2}} - p_{\mathrm{CO_2,éq}}}{p_{\mathrm{CO_2,max}} - p_{\mathrm{CO_2,éq}}}\right) = \beta t, \text{ et } j_{\mathrm{CO_2}} = -\frac{\beta V_{\mathrm{G}}}{RT_{\mathrm{G}}A}(p_{\mathrm{CO_2}} - p_{\mathrm{CO_2,éq}})$$

- Cohérence des données entre les quatre températures et à taux de charge croissant
- A taux de charge nul, activation cinétique mise en évidence : $E_{\mathrm{exp}} >$ Ha avec les trois réactions de vitesse finie du CO_2 avec la PZ, la MDEA et l'ion HO^- irréversibles en parallèle
- Pas de cohérence entre les données de la littérature

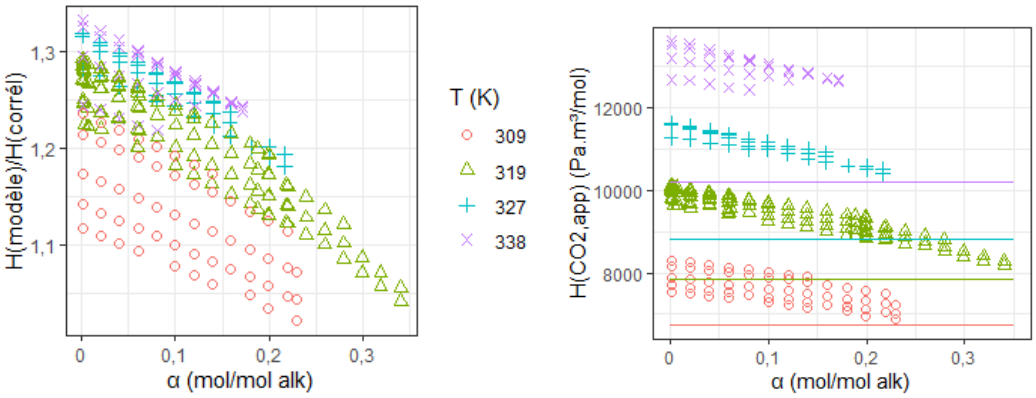
5.2 Interprétation des mesures de flux

5.2.1 Propriétés des solutions et cadre de modélisation

La masse volumique des solutions est calculée par la corrélation de Frailie (2014) pour les solutions aqueuses de MDEA-PZ et la viscosité par la corrélation développée au chapitre 3. Les coefficients de diffusion du CO_2 et des amines sont calculés avec les équations de Stokes-Einstein modifiées proposées par Versteeg & Van Swaaij (1988), accompagnées de l'analogie N_2O-CO_2 pour le CO_2. Les coefficients de diffusion des amines à dilution infinie dans l'eau sont calculés selon une corrélation unique présentée en annexe E.2. Les coefficients de diffusion de toutes les espèces distinctes du CO_2 sont supposés identiques au coefficient de diffusion des amines.

Pour la recherche de la synergie entre les deux amines, nous interprétons les mesures de flux d'absorption à l'aide du modèle cinétique en activités. Nous reprenons les lois d'Arrhénius ajustées dans le cadre de ce modèle pour les réactions du CO_2 avec chaque espèce absorbante (HO^-, MDEA et PZ) ajustées au chapitre 4. Les équilibres – spéciation en zone de mélange et surtout concentration de CO_2 moléculaire à l'interface gaz-liquide – sont calculés à partir du modèle thermodynamique présenté au chapitre 3.

La constante de Henry de CO_2 apparente, définie comme la rapport de la pression partielle de CO_2 sur la concentration de CO_2 moléculaire à l'interface gaz-liquide, a été calculée pour chaque point de données expérimentales selon le modèle thermodynamique ou selon la corrélation issue des mesures de solubilité physique de N_2O dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ, avec l'analogie N_2O-CO_2. Les valeurs obtenues sont comparées dans la figure 5.8.



(a) Rapport des $H_{CO_2,app}$ du modèle thermodynamique et de l'analogie N_2O-CO_2

(b) $H_{CO_2,app}$ du modèle thermodynamique (points) et de l'analogie N_2O-CO_2 (lignes)

Fig. 5.8 – Comparaison de la solubilité apparente du CO_2 issue du modèle thermodynamique et de la corrélation issue des mesures de Samanta et al. (2007) avec l'analogie N_2O-CO_2, en fonction du taux de charge en CO_2

La figure 5.8 illustre une fois de plus l'incompatibilité du modèle thermodynamique avec l'approche de l'analogie N_2O-CO_2 ; la concentration de CO_2 moléculaire à l'interface calculée selon le modèle thermodynamique dépend non seulement de la composition en amines et de la température, mais également du taux de charge en CO_2 et de la pression partielle de CO_2 à l'interface. L'effet de diminution de $H_{CO_2,app}$ avec le taux de charge n'est d'ailleurs pas celui auquel on s'attend – lorsque la force ionique de la solution augmente, on s'attend plutôt à ce qu'un « effet de sel » diminue la solubilité du CO_2. Cela a un effet incontestable sur le calcul de la force motrice d'absorption en concentrations $c_{CO_2,0} - c_{CO_2,L}$, qui pilote l'absorption de CO_2. Il se peut que la représentation de la concentration de CO_2 moléculaire à l'interface par notre modèle thermodynamique soit à l'origine des difficultés rencontrées dans la modélisation de

l'absorption de CO_2.

Plusieurs limitations possibles de l'utilisation de notre modèle sont à considérer. D'une part, la loi d'Arrhénius de la constante de vitesse de la réaction du CO_2 avec la PZ a été obtenue à partir de mesures de flux sur un domaine de conditions très restreint : $\omega_{PZ} = 0{,}052$-$0{,}085$, $T = 25$-$41°C$, et $\alpha = 0$ mol/mol alk. Cette loi est extrapolée pour $T > 41°C$ et n'a pas été validée sur des données de flux d'absorption en solutions chargées. Au niveau du mécanisme réactionnel, la PZ est une diamine qui pourrait réagir une seconde fois avec le CO_2 pour former l'espèce $PZ(COO^-)_2$. Cette réaction n'a pas été caractérisée à partir de nos mesures en solutions non chargées. Cependant, dans les solutions aqueuses de PZ seule, le calcul de la spéciation à l'équilibre avec notre modèle thermodynamique indique la formation négligeable de cette espèce, même à fort taux de charge (voir la figure 5.9). Un effet cinétique pourrait tout de même exister ; la figure 5.9 indique uniquement quelles formations d'espèces sont thermodynamiquement favorables.

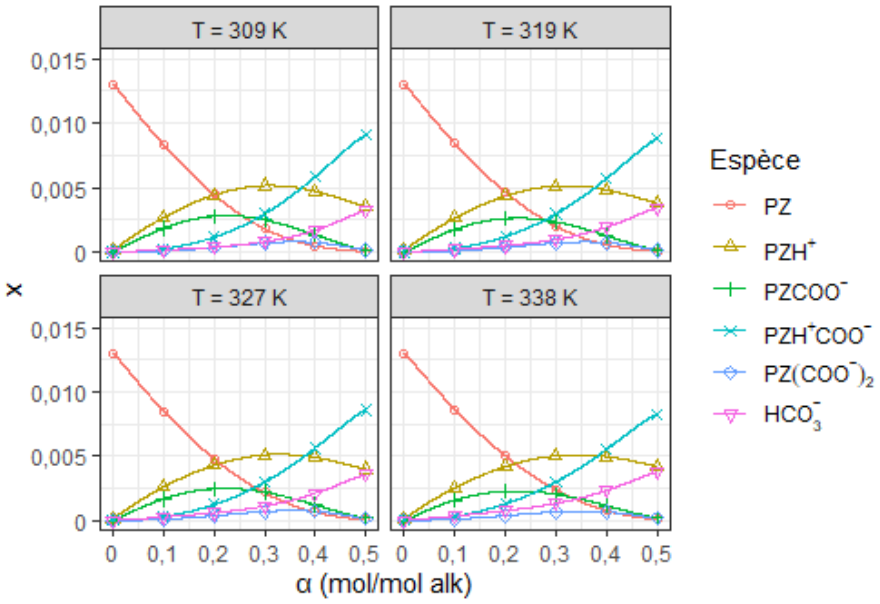


Fig. 5.9 – Fractions molaires des produits de la PZ et de l'ion HCO_3^- dans une solution aqueuse de PZ avec $\omega_{PZ} = 0{,}06$ entre 309 et 338 K

D'autre part, les paramètres d'interaction ajustés dans le modèle thermodynamique pour chaque système sont différents ; et on n'a pas de transférabilité de la représentation des systèmes à une amine MDEA-H_2O-CO_2 et PZ-H_2O-CO_2 avec celle du système complet MDEA-PZ-H_2O-CO_2. Seul le modèle thermodynamique des solutions aqueuses de sels d'alcalin conserve la continuité au passage à des solutions d'amine(s), car les paramètres ajustés sont tous relatifs aux différents ions alcalins, absents des solutions d'amine(s). A noter que pour la réaction du CO_2 avec l'ion HO^-, une seule constante de vitesse a été ajustée pour trois systèmes différents, avec chacun leur représentation de la concentration de CO_2 moléculaire à l'interface. De fait, les lois d'Arrhénius des constantes de vitesse des réactions du CO_2 avec la MDEA et avec la PZ ne sont pas rigoureusement adaptées aux solutions aqueuses de MDEA-PZ avec le modèle thermodynamique. La question se pose également pour la réaction du CO_2 avec l'ion HO^-, même si, dans le mélange d'amines, les réactions du CO_2 avec la MDEA et avec la PZ sont plus importantes que celle avec l'ion HO^-.

5.2.2 Mécanisme le plus simple : trois réactions en régime cinétique

Utilisation dans la littérature et mécanisme réactionnel

Ce mécanisme est généralement utilisé dans la littérature avec des réactions irréversibles pour pouvoir tirer parti de l'approximation du régime d'absorption de pseudo-premier ordre. Il est employé de cette manière par Zhang et al. (2001), Zhang et al. (2003), Lu et al. (2005) et Dubois & Thomas (2009) dans des contacteurs gaz-liquide de laboratoire, et par Sodiq et al. (2014) pour interpréter leurs mesures en flux bloqué.

Les trois réactions prises en compte dans le mécanisme – ici considérées réversibles – sont présentées ci-dessous.

$$\begin{aligned} CO_2 + 2PZ &\leftrightarrow PZCOO^- + PZH^+ && \text{(I)} \\ CO_2 + MDEA + H_2O &\leftrightarrow HCO_3^- + MDEAH^+ && \text{(II)} \\ CO_2 + HO^- &\leftrightarrow HCO_3^- && \text{(III)} \end{aligned}$$

Résultats

Les déviations relatives des flux calculés par le modèle en activités avec ce mécanisme simple par rapport aux mesures de flux sont présentées en figure 5.10.

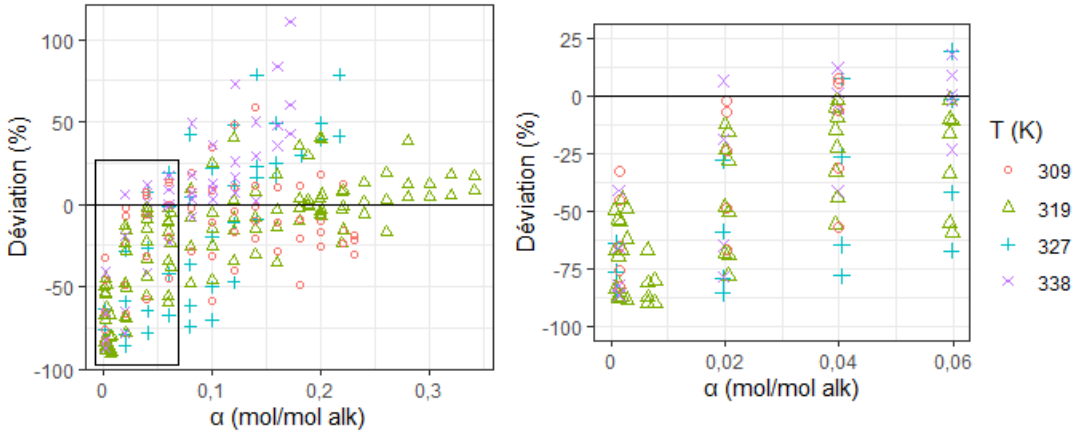


Fig. 5.10 – Déviations relatives des flux calculés par rapport aux flux d'absorption de CO_2 mesurés par le modèle en activités avec le mécanisme des trois réactions de vitesse finie

On remarque que, quelle que soit la température, le flux est largement sous-estimé à taux de charge nul (déviation entre -90 et -30%) et à faible taux de charge (à 327 K, des déviations jusqu'à -75% sont recensées jusqu'à $\alpha = 0{,}10$ mol/mol alk). Lorsque le taux de charge augmente, cependant, la représentation des mesures de flux s'améliore et la déviation se situe sauf quelques exceptions à 327 et 338 K entre -50 et +50% à partir de $\alpha = 0{,}12$ mol/mol alk. Cela est assez surprenant quand on sait que ce mécanisme est un mécanisme apparent, *a priori* uniquement adapté à la représentation des mesures de flux en solutions non chargées. De plus, nous n'avons pas considéré la formation du second carbamate $PZ(COO^-)_2$, alors que la calcul de la spéciation par notre modèle thermodynamique montre que, contrairement aux solutions aqueuses de PZ seule, celui-ci est un des produits principaux de réaction, avec le carbamate protoné PZH^+COO^-, pour des taux de charge supérieurs à 0,10 mol/mol alk (voir la figure 5.11). On observe, dans le mélange MDEA-PZ, un effet thermodynamique d'activation de la réaction de formation de $PZ(COO^-)_2$.

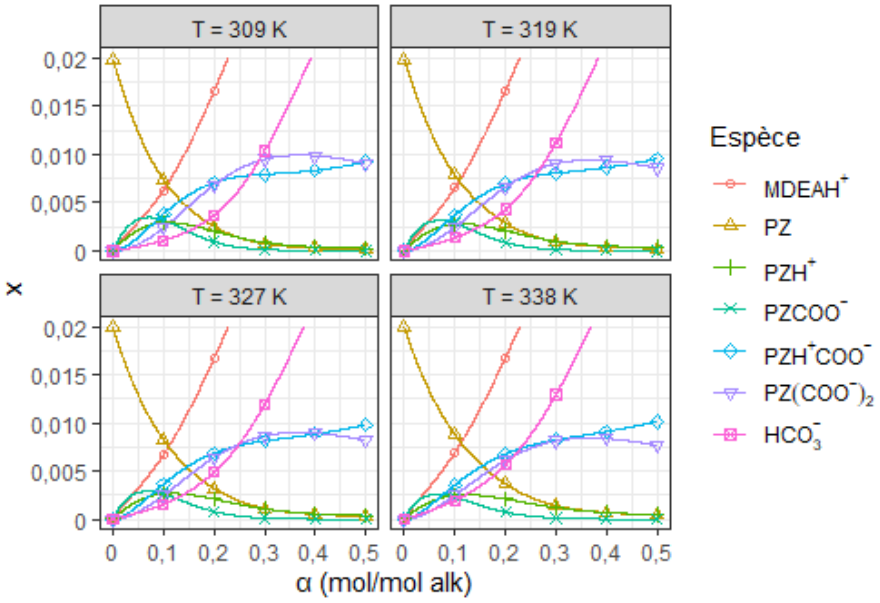


Fig. 5.11 – Fractions molaires des produits de la PZ et des ions $MDEAH^+$ et HCO_3^- dans une solution aqueuse de MDEA-PZ avec $\omega_{MDEA}/\omega_{PZ} = 0{,}38/0{,}06$ entre 309 et 338 K

On peut alors penser que la formation du second carbamate devrait être prise en compte même à faible taux de charge. Dans les solutions aqueuses de MDEA-PZ non et faiblement chargées, le nombre d'espèces et de réactions en solution, rend la caractérisation individuelle de cette réaction difficile, mais il s'agit probablement du domaine où celle-ci est la plus accessible.

Dans la littérature, elle a été caractérisée avec l'équation de réaction CO_2 + $PZCOO^-$ + MDEA ↔ $PZ(COO^-)_2$ + $MDEAH^+$ par Bishnoi & Rochelle (2002), Samanta & Bandyopadhyay (2011), Servia (2013) et Frailie (2014). Cette réaction de vitesse finie est d'ordre de réaction 1 pour chacun des réactifs (en sens direct) et produits (en sens inverse), et la MDEA joue le rôle de base. Cela permet d'expliquer l'ampleur de la formation de cette espèce uniquement dans le mélange des deux amines. Les études citées se servent de mesures de flux en solutions préalablement chargées en CO_2 pour ajuster les paramètres d'une loi d'Arrhénius. En solutions non chargées, ils ajoutent une autre réaction, également avec la MDEA comme base, de formation du premier carbamate de la PZ : CO_2 + PZ + MDEA ↔ $PZCOO^-$ + $MDEAH^+$.

Une autre piste d'explication de la sous-estimation des mesures de flux à taux de charge nul pourrait venir de l'exothermicité de l'absorption de CO_2. En effet, l'enthalpie d'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA-PZ avec $\omega_{MDEA}/\omega_{PZ} = 0{,}38/0{,}06$ non chargée est de l'ordre de -75 kJ/mol aux températures étudiées, d'après notre modèle thermodynamique (voir le chapitre 3).

Notre modèle représente l'absorption isotherme de CO_2, mais nous pouvons évaluer l'influence de la température sur le flux calculé en gonflant artificiellement la température lors de la simulation. Une augmentation de la température provoque une diminution de la concentration de CO_2 moléculaire à l'interface, mais une augmentation des vitesses de réaction et des coefficients de diffusion en solution. Nous avons calculé le flux d'absorption en augmentant la température entre 5 et 20 K par rapport à celle effectivement mesurée. Les déviations relatives des flux calculés par rapport aux flux expérimentaux avec ce paramètre variable sont présentées en figure 5.12.

On constate que même une augmentation de la température de 20 K ne suffit pas à représenter

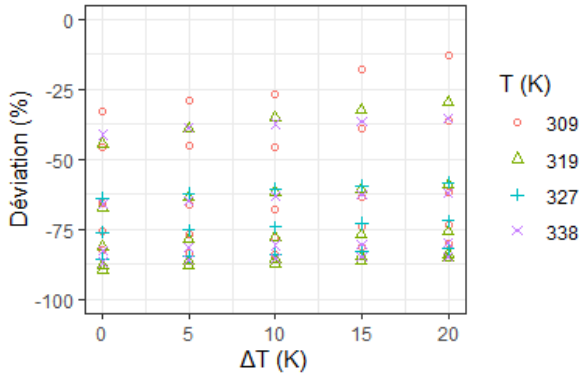


Fig. 5.12 – Déviations relatives des flux d'absorption calculés par rapport aux flux expérimentaux en solutions de MDEA-PZ non chargées avec une température plus élevée proche de l'interface que celle effectivement mesurée

correctement les flux d'absorption en solutions non chargées. L'observation de la sous-estimation du flux d'absorption à taux de charge nul avec le mécanisme apparent est alors plutôt cohérente avec une ou plusieurs réaction(s) manquante(s) dans le mécanisme réactionnel.

Par ailleurs, la dispersion des données est plus importante sur la figure 5.10 pour les températures de 327 et 338 K, où certains points sont représentés avec une déviation relative de plus de 50%. Or à ces températures, nous extrapolons la loi de vitesse relative à la réaction du CO_2 avec la PZ que nous avons trouvée au chapitre précédent. C'est dans une moindre mesure le cas à 319 K. Nous avons alors estimé la sensibilité du flux d'absorption calculé pour les essais à plus de 323 K par rapport à la valeur de cette constante de vitesse. Comme on peut le voir sur la figure 5.13, une variation de cette constante n'a que peu d'influence sur la représentation des mesures de flux à 327 et 338 K.

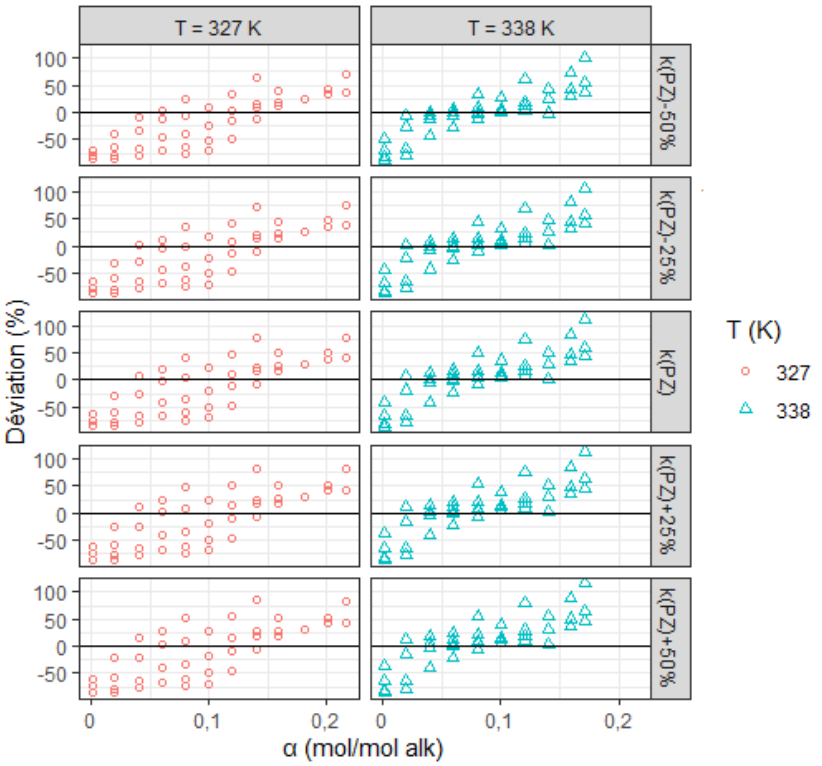


Fig. 5.13 – Déviations relatives des flux d'absorption calculés par rapport aux flux expérimentaux en solutions de MDEA-PZ à 327 et 338 K en faisant varier la constante de vitesse de la réaction entre le CO_2 et la PZ

5.2.3 Mécanisme avec synergie acido-basique

Nous nous intéressons ici au mécanisme réactionnel utilisé notamment par Derks (2006), qui est celui de la superposition simple dans le mélange MDEA-PZ des mécanismes réactionnels du CO_2 avec chaque amine seule, et prise en compte des équilibres acido-basiques.

Utilisation dans la littérature et mécanisme réactionnel

L'absence de synergie autre qu'acido-basique entre les amines dans les mélanges aqueux de MDEA-PZ est postulée par Costa et al. (2020) à partir des résultats d'interprétation de leurs mesures de flux à 25°C dans un contacteur membranaire, tout comme Idem et al. (2009). Cette dernière étude considère par ailleurs la réversibilité des réactions de vitesse finie. Avec le même mécanisme, Derks (2006) conclut à son insuffisance au regard de la sous-estimation croissante de leurs mesures de flux d'absorption de CO_2 lorsque le taux de charge augmente.

Si Idem et al. (2009) considèrent l'eau comme base de formation du carmabate $PZCOO^-$, avec la réaction $CO_2 + PZ + H_2O \leftrightarrow PZCOO^- + H_3O^+$, il est clair dans la figure 5.9 que les principaux produits de réaction avec le CO_2 à faible taux de charge sont les ions $PZCOO^-$ et PZH^+. C'est pour cette raison que nous avons repris l'équation de réaction de Derks et al. (2006), même si celle-ci conduit à un ordre de réaction inverse -1 de la PZ dans la loi de vitesse résultante pour conserver un ordre de réaction de 1 en sens direct.

Les réactions prises en compte dans le mécanisme sans synergie sont les réactions I à VII, écrites ci-dessous.

$$
\begin{array}{rcll}
CO_2 + 2PZ & \leftrightarrow & PZCOO^- + PZH^+ & \text{(I)} \\
CO_2 + MDEA + H_2O & \leftrightarrow & HCO_3^- + MDEAH^+ & \text{(II)} \\
CO_2 + HO^- & \leftrightarrow & HCO_3^- & \text{(III)} \\
HCO_3^- + HO^- & = & CO_3^{2-} + H_2O & \text{(IV)} \\
PZH^+ + HO^- & = & PZ + H_2O & \text{(V)} \\
PZH^+COO^- + HO^- & = & PZCOO^- + H_2O & \text{(VI)} \\
MDEAH^+ + HO^- & = & MDEA + H_2O & \text{(VII)}
\end{array}
$$

Les réactions I à III sont des réactions réversibles et de vitesse finie dont les paramètres cinétiques ont été déterminés précédemment. Les réactions IV à VII sont des réactions à l'équilibre considérées instantanées par rapport au phénomène de transfert de matière. Leurs constantes d'équilibre sont tirées du modèle thermodynamique.

Résultats

Les déviations relatives des mesures de flux avec le modèle en activités et ce mécanisme réactionnel sont présentées en figure 5.14.

Quelque soit la température, le modèle a toujours tendance à sous-estimer les mesures de flux en solutions non chargées. Plus le taux de charge augmente, plus le flux d'absorption a tendance à être surestimé par le modèle, en particulier pour les deux températures les plus hautes.

De toute évidence, le modèle avec ce mécanisme n'est pas en mesure de représenter nos données expérimentales. L'ajout des réactions IV et VII au mécanisme à trois réactions de vitesse finie du paragraphe 5.2.2 n'a pas d'influence sur la représentation des données ; en revanche, l'ajout des réactions V et VI, liées aux équilibres acido-basiques des espèces de la PZ est responsable de la déviation croissante avec le taux de charge.

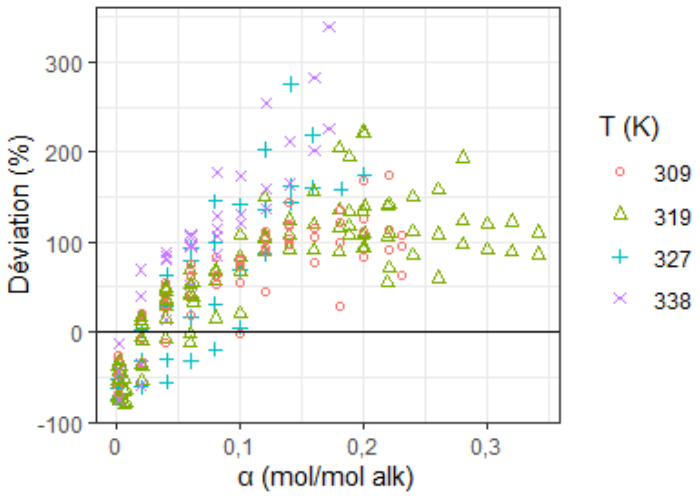


Fig. 5.14 – Déviations relatives des flux calculés par le modèle en activités par rapport aux flux d'absorption de CO_2 mesurés avec le mécanisme sans synergie autre qu'acido-basique

Pour vérifier les corrélations utilisées pour calculer les constantes d'équilibre de ces deux réactions, nous les avons comparées aux autres corrélations disponibles dans la littérature en termes d'enthalpie et d'énergie de Gibbs de réaction standard $\Delta_r H^\circ_m$ et $\Delta_r G^\circ_m$ à 25°C, en kJ/mol (tableau 5.2). Ces deux grandeurs sont représentatives de la dépendance d'une constante d'équilibre K à la température, comme décrit dans l'équation 5.7.

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_m &= -R\frac{d\ln K}{d(1/T)} \\ \Delta_r G^\circ_m &= -RT\ln K \end{aligned} \tag{5.7}$$

TABLEAU 5.2 – Enthalpie et énergie de Gibbs de réaction standard des dissociations $PZH^+ = PZ + H^+$ et $PZH^+COO^- = PZCOO^- + H^+$ mesurées dans la littérature à 25°C (corrélations utilisées dans le modèle thermodynamique : Hamborg & Versteeg (2009) et Ermatchkov et al. (2003))

PZH^+/PZ	Hamborg & Versteeg (2009)	Hetzer et al. (1968)	Pagano et al. (1961)	Enea et al. (1972)
$\Delta_r G^\circ_m$ (kJ/mol)	30,9	30,4	31,9	32,9
$\Delta_r H^\circ_m$ (kJ/mol)	32,3	31,1	26,0	31,8

$PZH^+COO^-/PZCOO^-$	Ermatchkov et al. (2003)	Bishnoi & Rochelle (2000)
$\Delta_r G^\circ_m$ (kJ/mol)	53,9	54,3
$\Delta_r H^\circ_m$ (kJ/mol)	29,0	44,0

Si les corrélations de la constante d'équilibre liée à la dissociation de l'acide PZH^+ donnent des enthalpies et des énergie de Gibbs de réaction standard similaires à 25°C, ce n'est pas le cas des corrélations d'Ermatchkov et al. (2003) et de Bishnoi & Rochelle (2002) pour la dissociation de l'acide PZH^+COO^- : $\Delta_r H^\circ_m = 29{,}0$ et 44,0 kJ/mol, respectivement. Ainsi, les valeurs des constantes d'équilibre sont proches à 25°C, mais elles varient de manière différente avec la température. Bishnoi & Rochelle (2000) ont calculé la constante d'équilibre de la réaction VI dans le cadre d'un modèle thermodynamique sans prise

en compte de la non-idéalité (approche de Kent-Eisenberg), entre 40 et 70°C, à partir de mesures de pressions partielles de CO_2 à l'équilibre. Au contraire, Ermatchkov et al. (2003) se sont appuyés sur des mesures de spéciation en solution à l'équilibre entre 10 et 60°C et ont établi la constante d'équilibre dans le cadre d'un modèle thermodynamique de type Pitzer-Debye-Hückel. Ce modèle, comme le nôtre, est basé sur une loi de Debye-Hückel étendue ; similaire mais tout de même différent. Dans l'idéal, il faudrait être en mesure de conforter cette constante d'équilibre par une autre référence concordante, et peut-être réinterpréter sa valeur en fonction de la température dans le cadre de notre modèle thermodynamique.

Quelle qu'en soit la cause, les résultats de simulation des flux avec ce mécanisme réactionnel ne nous permettent pas d'explorer plus en profondeur la synergie entre les deux amines en solution.

5.2.4 Comportement des données de la littérature

Pour obtenir une autre perspective sur l'utilisation de notre modèle, nous avons également essayé de représenter les données publiées par Bishnoi & Rochelle (2002) et Samanta & Bandyopadhyay (2011), obtenues dans des contacteurs à film tombant cylindrique, et celles de Derks (2006), obtenues dans une cellule de Lewis.

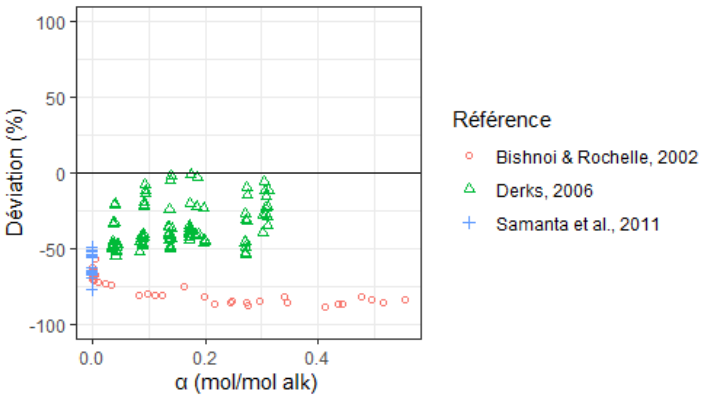
Avec les conditions opératoires et les valeurs de flux d'absorption, de pression partielle de CO_2, de coefficient de transfert en phase liquide (et le cas échéant, en phase gazeuse) reportées par chaque auteur, nous avons simulé les flux d'absorption mesurés avec les deux mêmes mécanismes réactionnels testés sur nos données expérimentales. Les résultats sont tracés sur la figure 5.15.

Les deux mécanismes testés aboutissent au même résultat pour les mesures de flux de Bishnoi & Rochelle (2002) et Samanta & Bandyopadhyay (2011), avec une sous-estimation générale des mesures, à la fois à taux de charge nul et en solutions chargées. Cela est cohérent avec les mécanismes proposés dans ces deux études comprenant des réactions supplémentaires de formation du premier et du second carbamate de la PZ.

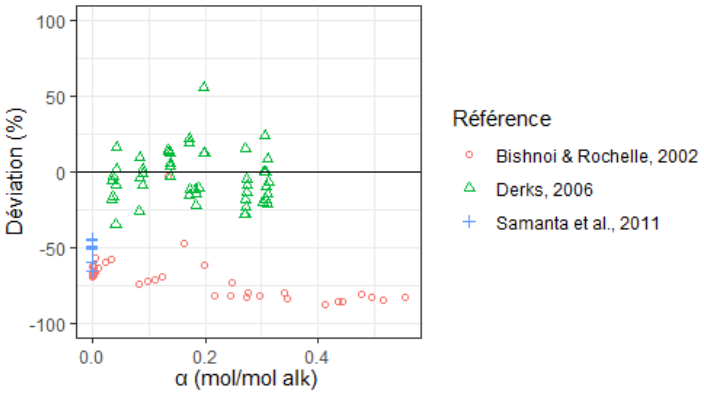
En revanche, les mesures de Derks (2006) sont bien représentées par le mécanisme prenant en compte les équilibres acido-basiques, avec des déviations relatives comprises pour la plupart entre -25 et +25%. La prise en compte des équilibre acido-basiques a le même effet qu'au paragraphe 5.2.3, d'augmentation du flux d'absorption calculé par rapport au mécanisme superposant les trois réactions de vitesse finie.

Pourtant, Derks (2006) concluait à l'inadéquation du mécanisme avec prise en compte des équilibres acido-basiques pour représenter ses mesures de flux à taux de charge croissant. Il se peut que celle-ci ait été due à la non prise en compte de la variation des propriétés thermo-physiques en solution avec le taux de charge. En effet, l'auteur a uniquement utilisé les propriétés en solutions non chargées sur tout l'intervalle de conditions. En particulier, l'auteur a pris une valeur unique de constante de Henry apparente pour chaque mélange sur tout le domaine de taux de charge, basée sur l'analogie N_2O-CO_2. Or, comme le montre la figure 5.8, celle-ci dépend non seulement de la composition en amines de la solution et de la température, mais également du taux de charge et de la pression partielle de CO_2 à l'interface. Il ne faut pas non plus oublier que la viscosité augmente avec le taux de charge, donc les coefficients de diffusion en solution diminuent, selon la loi de Stokes-Einstein (voir le chapitre 3). Nous avons évalué les propriétés physico-chimiques des solutions pour ses conditions opératoires extrêmes, dans le tableau 5.3.

Les valeurs de coefficients de diffusion de CO_2 en solution données par Derks (2006) sont de l'ordre de deux fois plus grandes que celles que nous avons calculées par l'équation de Stokes-Einstein modifiée de Versteeg & Van Swaaij (1988) et l'analogie N_2O-CO_2, mais nous n'avons pas accès au détail de sa corrélation.



(a) Mécanisme des trois réactions de vitesse finie



(b) Mécanisme sans synergie autre qu'acido-basique

Fig. 5.15 – Déviations relatives des flux calculés par le modèle en activités par rapport aux flux d'absorption de CO_2 expérimentaux de la littérature en termes de déviation relative en fonction du taux de charge

TABLEAU 5.3 – Propriétés physico-chimiques des solutions étudiées par Derks (2006), estimées par nos corrélations et comparées aux valeurs annoncées dans sa thèse

$\omega_{MDEA}/\omega_{PZ}$ & T (K)	0,46/0,04, 298			0,46/0,08, 298		
α (mol/mol alk)	0	0,315	0 (Derks (2006))	0	0,292	0 (Derks (2006))
ρ (kg/m^3)	1031	1091	-	1047	1028	-
μ (mPa.s)	9,8	13,6	10,2	17,2	24,7	15,1
$D_{CO_2}.10^9$ (m^2/s)	0,28	0,22	0,48	0,18	0,14	0,39

A retenir

Interprétation des mesures de flux : deux mécanismes testés

1. Trois réactions de vitesse finie caractérisées dans le chapitre 4 (CO_2 avec l'ion HO^-, avec la MDEA, et avec la PZ)
2. Trois réactions de vitesse finie et équilibres acido-basiques des espèces en solution.

Mécanisme	1	2
DRA (%)	31,7	87,3
Biais (%)	-14,3	67,3

→ Impossibilité d'explorer plus en profondeur la synergie entre les deux amines en solution

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre campagne expérimentale d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ à une composition d'intérêt industriel ($\omega_{MDEA}/\omega_{PZ}$ = 0,38/0,06), entre 36 et 65°C et pour des taux de charge compris entre 0 et 0,34 mol/mol alk. L'analyse des densités de flux normées de nos mesures montre une cohérence interne pour les quatre températures étudiées, mais pas avec les études de Bishnoi & Rochelle (2000) – dont les densités de flux normées sont plus élevées, et diminuent moins vite avec le taux de charge – et Derks (2006) – dont les densités de flux normées issues de mesures à 25°C sont très dispersées autour de nos valeurs. Le calcul du nombre de Hatta, et du facteur d'accélération instantané vis-à-vis des réactions du CO_2 avec la MDEA, la PZ et l'ion HO^-, dans le cadre du modèle du film en faisant l'hypothèse de réactions irréversibles, à taux de charge nul, indique la présence d'une synergie entre les espèces absorbantes du mélange d'amines.

Nous calculons ensuite les flux d'absorption à l'aide de notre modèle de transfert de matière en activités avec deux mécanismes réactionnels : la superposition des trois réactions réversibles du CO_2 avec la PZ, la MDEA et l'ion HO^-, dont la cinétique a été caractérisée dans le chapitre 4, et ces trois réactions avec les équilibres acido-basiques des espèces en jeu. Ce dernier mécanisme est promu notamment par Costa et al. (2020), mais ne permet de pas de représenter nos mesures de flux. En solutions non chargées, le flux est sous-estimé, et il est de plus en plus surestimé lorsque le taux de charge augmente. L'observation à taux de charge nul va dans le sens d'une synergie cinétique (et pas seulement acido-basique) des amines, mais la surestimation croissante des flux mesurés nous empêche d'explorer cette synergie.

Contrairement à nos mesures de flux d'absorption de CO_2, celles de Derks (2006) à 25°C, ω_{MDEA} = 0,46 et ω_{PZ} = 0,04-0,08 sont bien représentées par notre modèle avec le mécanisme de trois réactions réversibles et quatre équilibres acido-basiques de Costa et al. (2020). Les données de Samanta & Bandyopadhyay (2011) à taux de charge nul, et de Bishnoi & Rochelle (2002) sont, elles, sous-estimées avec ce même mécanisme. Finalement, notre étude ne permet pas de distinguer, entre les mécanismes d'activation, celui qui pourrait expliquer ce qui se produit au sein de la solution aqueuse.

Ce constat d'absence de réconciliation des données expérimentales, comme celle opérée dans le système MDEA-H_2O-CO_2, suggère l'existence de difficultés expérimentales majeures, ou de l'opération de chaque contacteur dans des régimes différents. La mise au point d'un modèle avec un mécanisme réactionnel spécifique à chaque source de données n'est pas souhaitable. Au contraire, un travail de méthodologie est à mener sur la comparaison des données disponibles pour identifier les sources fiables. Des mesures de flux d'absorption de reproductibilité, dans les mêmes conditions mais dans des contacteurs différents, permettraient une comparaison plus directe des données. Du fait de la complexité du système, tant en termes de nombre d'espèces en solution que de mécanismes réactionnels potentiels, des données supplémentaires sont également requises pour étendre le domaine de compositions en amines, en température et en taux de charge en CO_2 explorés.

Conclusion et perspectives

Dans le contexte du traitement du gaz naturel, nous nous intéressons au procédé de *séparation des gaz acides* par *absorption chimique* par un solvant. En plus de la contrainte de respect des spécifications en sortie de la colonne d'absorption, un enjeu économique important pour les unités de séparation des gaz acides concerne leur consommation énergétique. Celle-ci est principalement due à l'opération de régénération du solvant et l'énergie à apporter au rebouilleur. Un bon solvant d'absorption doit avoir une grande réactivité avec les gaz acides dissous lors de l'absorption, et une énergie de régénération la plus faible possible pour la désorption.

Pour atteindre ces objectifs, les solutions aqueuses contenant deux amines, une tertiaire et une primaire/secondaire – comme le mélange MDEA-PZ – sont utilisées en particulier pour la production de gaz naturel liquéfié. L'objet de la thèse est la *caractérisation cinétique* et la *modélisation* de l'absorption de CO_2 par une solution aqueuse de MDEA-PZ, en particulier pour aboutir à une meilleure compréhension du mécanisme réactionnel en solution en présence des deux amines. En effet, celui-ci fait débat dans la littérature, entre l'idée des mécanismes réactionnels dans chaque amine individuelle simplement superposés, celle d'un effet catalytique ou encore de bases supplémentaires de formation de carbamates.

Le travail réalisé repose à la fois sur une *étude expérimentale* de l'absorption du CO_2 et sur sa *modélisation cinétique* pour des systèmes de plus en plus complexes en termes de nombre d'espèces en solution et de mécanismes réactionnels.

La campagne expérimentale a été effectuée à l'aide d'une *cellule de Lewis* d'aire interfaciale connue adaptée à la mesure de flux d'absorption dans des solutions très réactives, telle que l'absorption du CO_2 dans des solutions aqueuses de PZ et de MDEA-PZ. De faibles pressions partielles de CO_2 sont nécessaires pour réduire la vitesse de réaction et dépasser la limitation sur le transfert de matière de ce type de contacteur. Pour réduire l'incertitude de mesure de la pression partielle de gaz absorbé dans le contacteur gaz-liquide, nous avons installé un *capteur de pression différentielle* précis ($u_{\text{étal}} = 0{,}3$ mbar) entre le contacteur, appelé cellule de mesure, et une cellule de référence contenant la même solution à pression de vapeur saturante, toutes deux placées dans un four thermostaté. Ce dispositif permet de mesurer directement des pressions partielles de gaz absorbé dans la cellule de mesure inférieures à un bar.

La précision de l'étalonnage du capteur de pression différentielle pourrait être encore améliorée pour de futures expérimentations en utilisant un générateur de pression du côté cellule de référence pour pouvoir mieux prendre en considération la qualité du vide, par exemple.

La mise en œuvre de l'appareil a nécessité des mesures préliminaires, au premier rang desquelles la *caractérisation de l'hydrodynamique* en phase liquide de la cellule de mesure. A partir de mesures d'absorption physique de N_2O dans l'eau pure et dans des solutions aqueuses de MDEA-H_2O, nous avons

construit deux corrélations de transfert en fonction de la valeur du nombre de Schmidt. Le comportement non-conventionnel du transfert physique dans la cellule de Lewis peut peut-être être attribué à l'observation de frottements au cours de l'agitation du mobile en phase liquide lorsque la viscosité de la solution variait. Par conséquent, les essais d'absorption chimique ont été restreints au domaine de conditions caractérisé et pour lequel les corrélations sont validées.

Pour améliorer le comportement du contacteur vis-à-vis du transfert de matière, il nous semble nécessaire de revoir le système d'agitation en phase liquide. L'agitation en phase gazeuse est également à revoir, car des problèmes d'entraînement du mobile par les aimants en rotation ont été observés.

Puis, nous avons procédé à des mesures de flux d'absorption chimique de CO_2 en cinétique initiale dans des solutions aqueuses de MDEA, puis de PZ, précédemment étudiée dans des cellules de Lewis. Ces mesures nous ont permis de *valider notre équipement* par comparaison avec la littérature. Les conditions opératoires sont choisies pour être compatibles avec une interprétation supposant une réaction irréversible en phase liquide. Dans des solutions aqueuses de MDEA avec $\omega_{\mathrm{MDEA}} = 0{,}45$, nos mesures et la prédiction obtenue avec l'expression cinétique de Pani et al. (1997) sont cohérentes à 45 et 55°C, mais pas à 70°C. A cette température, nos mesures manquent de répétabilité et sont surestimées par la méthode de Pani et al. (1997). Dans des solutions aqueuses de PZ avec $\omega_{\mathrm{PZ}} = 0{,}052$ et 0,085 entre 25 et 41°C, plus réactives, nos mesures via le capteur de pression différentielle sont compatibles avec l'expression cinétique de Derks et al. (2006). Cela confirme la capacité de l'équipement à mesurer une absorption rapide à faible pression partielle de gaz absorbé. Plusieurs essais avec la MDEA à 70°C, avec des vitesses d'agitation en phase gazeuse différentes, n'ont pas eu d'effet sur le flux d'absorption mesuré, ce qui nous a permis d'infirmer l'hypothèse de l'existence d'une résistance de transfert en phase gazeuse. En revanche, des signes d'instabilité thermique se sont manifestés à 70°C – ils constituent la cause la plus probable de nos résultats à cette température.

Une voie d'amélioration du dispositif expérimental serait de renforcer le dispositif de surchauffe des connexions capillaires des capteurs de pression, situés hors du four thermostaté. Un bain liquide au lieu d'un four permettrait de mieux contrôler la température du milieu réactif ; elle serait également plus uniforme. Dans la cellule de référence, il faudrait aussi mesurer directement la température dans chacune des phases.

Notre campagne de mesures de flux d'*absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ* a été réalisée à une composition en amines d'intérêt industriel de $\omega_{\mathrm{MDEA}}/\omega_{\mathrm{PZ}} = 0{,}38/0{,}06$, à 36, 46, 54 et 65°C, et pour des taux de charge inférieurs à 0,34 mol/mol alk. Une activation cinétique est mise en évidence en solutions non chargées : le facteur d'accélération mesuré est plus grand que le facteur d'accélération théorique maximal en considérant les trois réactions de vitesse finie du CO_2 avec la PZ, la MDEA et l'ion HO^- irréversibles en parallèle. La comparaison des densités de flux normées montre que nos données sont cohérentes entre elles. Pour autant, les autres études de la littérature examinées pour des conditions proches des nôtres ont chacune un comportement différent à taux de charge croissant.

Une étude de cohérence plus approfondie des données de la littérature pourrait permettre de dépasser ce constat, en identifiant les causes des différences observées. Les hypothèses implicites des mesures (méthode expérimentale, hypothèses simplificatrices mises en œuvre pour l'exploitation des données brutes) sont à revisiter pour rationaliser et trier les données selon un ou plusieurs critère(s) de fiabilité.

La démarche de modélisation choisie vise à prendre en compte la *non-idéalité* de la solution dans la représentation des phénomènes liés à l'absorption réactive (diffusion, réactions, équilibres). Pour chaque aspect de la modélisation, nous avons, au préalable, procédé à une étude de cohérence des mesures

disponibles.

La modélisation de l'absorption réactive nécessite de représenter :

— Les propriétés thermo-physiques des solutions (masse volumique, viscosité, coefficients de diffusion) pour calculer le coefficient de transfert de matière et pouvoir décrire la diffusion en solution ;

— Les équilibres en solution et entre phases avec leurs constantes d'équilibre, pour calculer la force motrice d'absorption ou de désorption en concentrations et la spéciation en solution ;

— La non-idéalité du système, souvent négligée dans la littérature, par des coefficients d'activité ;

— L'hydrodynamique du réacteur par un modèle de transfert de matière ;

— La diffusion et les réactions en solution qui composent le mécanisme réactionnel, avec des réactions de vitesse finie et des réactions à l'équilibre (réactions acido-basiques).

L'analyse de la littérature pour la *masse volumique* des solutions aqueuses de PZ et de MDEA-PZ a montré le manque de données en solutions chargées en CO_2. Les corrélations de Frailie (2014) sont en mesure de représenter les données publiées. Pour la *viscosité* de ces solutions, les deux études principales ayant publié des données en solutions de MDEA-PZ chargées sont incompatibles, et aucune corrélation de la littérature n'est en mesure de les représenter. Nous avons alors construit un ensemble de corrélations basées sur l'approche de viscosité d'excès de type Redlich-Kister (Redlich & Kister (1948)), qui permet de contourner la difficulté induite par l'état solide de la PZ pure en-dessous de 106°C.

Des mesures complémentaires en solutions chargées, du type de celles réalisées dans des solutions aqueuses de sels d'alcalin par Cremona et al. (2021), sont nécessaires pour arbitrer entre les deux comportements distincts des données existantes de viscosité des solutions aqueuses de MDEA-PZ.

Les *coefficients de diffusion* en solution sont très peu accessibles expérimentalement dans des systèmes réactifs. Pour le CO_2, nous avons employé l'analogie N_2O-CO_2. La question de la validité de cette analogie, largement utilisée dans la littérature, reste ouverte. Un moyen de la dépasser pourrait résider dans des techniques de simulation moléculaire, où il est possible de « désactiver » les réactions (Polat et al. (2022)). Les coefficients de diffusion du N_2O et des amines en solution ont été calculés par les équations de Stokes-Einstein modifiées de Versteeg & Van Swaaij (1988). Dans ce travail, les coefficients de diffusion des ions sont tous pris égaux au coefficient de diffusion des amines. L'évaluation de l'influence du découplage de ces coefficients de diffusion serait une des perspectives de notre travail de modélisation.

La *modélisation thermodynamique* des systèmes étudiés consiste en une approche de type $\gamma - \phi$. En phase liquide, la non-idéalité est représentée par la loi de Debye-Hückel étendue proposée par Deshmukh & Mather (1981), où le solvant – la référence de la convention asymétrique – est l'eau, et en phase gazeuse, par l'équation d'état cubique de Robinson & Peng (1978). L'équilibre liquide-vapeur du CO_2 est représenté par une loi de Henry dans l'eau pure et celui des amines et de l'eau par une loi de Raoult. La représentation de la solubilité physique du CO_2, définie comme le rapport de la pression partielle et de la concentration de CO_2 moléculaire à l'équilibre liquide-vapeur, a une grande influence sur les paramètres cinétiques et les performances du modèle d'absorption dans un système donné.

La question se pose de savoir si la représentation serait plus stable en approche $\phi - \phi$, avec l'utilisation d'une équation d'état reposant sur l'énergie d'Helmholtz (Fürst & Renon (1993)). Dans ce cas, la constante de Henry du CO_2 et les coefficients d'activités sont directement dérivés de l'énergie d'Helmholtz.

Dans les systèmes PZ-H_2O-CO_2 et MDEA-PZ-H_2O-CO_2, nous avons représenté par ajustement de paramètres d'interaction binaires les données d'équilibre liquide-vapeur (ELV) de CO_2 de la littérature,

mais aussi des données en phase liquide (spéciation, pH), et d'enthalpie d'absorption du CO_2 pour la validation. Dans les systèmes de sels d'alcalin-H_2O-CO_2 et MDEA-H_2O-CO_2, nous avons repris la méthodologie de Gondal et al. (2016*b*), en considérant à la fois des données d'ELV du CO_2 et des données de solubilité physique du N_2O converties par l'analogie N_2O-CO_2. Cette approche permet de contraindre la concentration en CO_2 moléculaire en solution pour que celle-ci ne devienne pas une variable d'ajustement au cours de l'optimisation des paramètres d'interaction binaires du modèle thermodynamique. Cependant, tout comme pour les coefficients de diffusion, cette analogie ne repose sur aucune base théorique.

Une problématique importante consiste à dépasser cette analogie, soit par des mesures directes de concentration de CO_2 moléculaire en solution, à l'équilibre, comme l'ont fait, par exemple, Diab et al. (2012) pour des solutions aqueuses de DEA, ou par simulation moléculaire, ou encore pour confirmer ou infirmer l'analogie, par des mesures de solubilité purement physique de N_2O et de CO_2 dans des solvants amine-méthanol, amine pure, etc. Dans une perspective d'amélioration de notre modèle thermodynamique, il serait alors intéressant d'inclure la constante de Henry à dilution infinie du CO_2 rapportée à son coefficient d'activité à dilution infinie dans nos deux amines pures (comme Zhang & Chen (2011)), et non uniquement celle dans l'eau pure. La question de la définition de la convention asymétrique pour un mélange de solvants se pose.

La *modélisation cinétique* en régime permanent tire parti du couplage entre les flux dus aux réactions en solution, tout en conservant une formulation générale, en introduisant les variables des *avancements de réaction*. Elles permettent en outre de réduire le nombre de variables du problème différentiel par rapport à une écriture par espèce des bilans de diffusion-réaction. Au cours de ce travail, nous avons sélectionné le modèle du film stagnant de Whitman (1923). Les équilibres sont prédits par le modèle thermodynamique du système étudié. La diffusion est représentée par la loi de Nernst-Planck, ce qui constitue une simplification nécessaire du fait de l'absence de connaissance des coefficients de diffusion binaires en solution. Les vitesses de réaction sont également écrites en activités. C'est une approche de modélisation nouvelle en activités, cohérente pour tous les phénomènes en jeu, qui est ainsi mise en place.

Une perspective du travail de modélisation consiste à mettre en cohérence le modèle hydrodynamique avec la corrélation de transfert en phase liquide de chaque contacteur gaz-liquide dont la corrélation de transfert de matière est telle que $\mathrm{Sh} \propto \mathrm{Sc}^{1/2}$ ou $\mathrm{Sh} \propto \mathrm{Sc}^{1/3}$, au moyen du modèle de King (1966) en régime permanent. Vu que les corrélations obtenues dans notre cellule ne correspondent à aucun modèle en régime permanent, cet aspect de la modélisation n'a pas été une priorité.

Une fois la représentation de toutes les propriétés et de tous les phénomènes liés à l'absorption réactive dans nos systèmes établie, nous avons appliqué notre modèle à l'absorption de CO_2 dans des solvants sous-systèmes du solvant industriel, de manière à incrémenter les paramètres cinétiques obtenus successivement.

Les *solutions de sels d'alcalin* et de *MDEA* ont été étudiées à travers les données de flux d'absorption et de désorption disponibles dans la littérature. Les données des solutions de sels d'alcalin sont dans l'ensemble compatibles avec des hypothèses de mécanisme réactionnel à une réaction irréversible et de coefficients d'activité constants, mais pas celles des solutions aqueuses de MDEA. La comparaison du modèle en concentrations et du modèle en activités nous a permis de nous rendre compte de l'importance de la représentation de la *concentration de CO_2 moléculaire à l'interface*, supposée à l'équilibre gaz-liquide. Par ailleurs, nous avons également remarqué la sensibilité de la performance du modèle et des paramètres cinétiques obtenus à la valeur des paramètres du modèle thermodynamique. Un mécanisme réactionnel donné avec ses expressions de vitesse et paramètres cinétiques va de pair avec la repésentation des équilibres et de la non-idéalité choisie.

Pour les *solutions aqueuses de PZ* et de *MDEA-PZ*, nous avons uniquement exploité nos résultats expérimentaux. L'étude des solutions aqueuses de PZ souffre ainsi d'un domaine de conditions très restreint, compatibles avec les hypothèses simplificatrices de Derks et al. (2006), puisqu'elles ont été obtenues dans le but de la comparaison.

Deux perspectives du travail réalisé sont de généraliser la méthodologie déployée dans les deux premiers systèmes, en particulier pour avoir accès à des données dans les solutions aqueuses de PZ chargées en CO_2. Une caractérisation cinétique plus fine de ce système comportant douze espèces en solution est requise.

Dans ces conditions, avec de plus la non transférabilité de notre modèle thermodynamique d'un modèle à une amine au mélange MDEA-PZ, le modèle en activités avec le mécanisme et les lois de vitesses obtenues dans les trois premiers systèmes ne permet pas d'expliquer nos mesures de flux d'absorption de CO_2 dans les solutions aqueuses de MDEA-PZ. Celles-ci sont sous-estimées à faible taux de charge et surestimées lorsque le taux de charge augmente.

Il semble incontournable de mettre en place un modèle thermodynamique avec un ensemble de paramètres d'interaction unique, quitte à dégrader la représentation des données à l'équilibre : un compromis est nécessaire. Actuellement, dans les colonnes d'absorption, des marges de conception permettent de compenser l'absence de caractérisation cinétique satisfaisante de l'absorption du CO_2 dans le solvant. En effet, la priorité pour les industriels est de respecter les normes à la sortie de la colonne, dont les compositions sont dictées par la thermodynamique. La modélisation cinétique intégrant la non-idéalité est un outil nécessaire à la mise en cohérence de la cinétique et de la thermodynamique et au transfert du modèle vers un simulateur pour la conception de procédés d'absorption.

La démarche suivie au cours de ce travail est applicable à tout système relatif à l'absorption gaz-liquide.

A Annexes du chapitre 1

A.1 Régime d'absorption rapide de la théorie de Hatta

La théorie de Hatta est le plus souvent invoquée dans le cadre de l'absorption d'un gaz dans un solvant chimique non chargé – aussi appelée « absorption en cinétique initiale » – car l'interprétation du flux d'absorption de ce type d'essais peut être faite en considérant une réaction irréversible. Cette théorie est le plus souvent utilisée pour une réaction irréversible d'ordre 1 pour le gaz A et d'ordre 1 pour le réactif B du solvant, mais elle peut également être appliquée pour des ordres quelconques m pour le gaz A et n pour le réactif B (Roizard et al. (1994)). Nous allons ici développer le cas le plus simple d'un ordre global de réaction de 2.

L'équation de réaction s'écrit alors $\mathrm{A} + \nu\ \mathrm{B} \rightarrow \mathrm{P}$, et la vitesse de réaction $r = kc_\mathrm{A}c_\mathrm{B}$. ν est le coefficient stœchiométrique de B dans la réaction, r est en mol/(m^3.s), k est la constante de vitesse (m^3/(mol.s)), c_i est la concentration molaire de l'espèce i (en l'occurence, A ou B) en solution (mol/m^3).

Dans le cadre de la théorie du flim de Whitman (1923), avec la loi de diffusion de Fick, les bilans de diffusion-réaction de A et B à travers le film liquide s'écrivent :

$$\begin{aligned} D_\mathrm{A}\frac{d^2c_\mathrm{A}}{dz^2} &= kc_\mathrm{A}c_\mathrm{B} \\ D_\mathrm{B}\frac{d^2c_\mathrm{B}}{dz^2} &= \nu kc_\mathrm{A}c_\mathrm{B} \end{aligned} \tag{A.1}$$

Où D_i est le coefficient de diffuion de l'espèce i (en l'occurence, A ou B) en solution (m^2/s) et z est la distance à l'interface (m).

Après mise sous forme adimensionnelle, avec $C_\mathrm{A} = c_\mathrm{A}/c_{\mathrm{A},0}$, $C_\mathrm{B} = c_\mathrm{B}/c_{\mathrm{B,L}}$ et $Z = z/\delta_\mathrm{L}$, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{d^2C_\mathrm{A}}{dZ^2} &= \frac{kD_\mathrm{A}c_{\mathrm{B,L}}}{k_\mathrm{L}^2}C_\mathrm{A}C_\mathrm{B} \\ \frac{d^2C_\mathrm{B}}{dZ^2} &= \frac{\nu D_\mathrm{A}c_{\mathrm{A},0}}{D_\mathrm{B}c_{\mathrm{B,L}}}\frac{kD_\mathrm{A}c_{\mathrm{B,L}}}{k_\mathrm{L}^2}C_\mathrm{A}C_\mathrm{B} \end{aligned} \tag{A.2}$$

Deux nombres adimensionnels peuvent être définis à partir des équations A.2 : le nombre de Hatta, Ha, et le rapport diffusion-concentration, Z_D :

$$\begin{aligned} \mathrm{Ha} &= \frac{\sqrt{kD_\mathrm{A}c_{\mathrm{B,L}}}}{k_\mathrm{L}} \\ Z_D &= \frac{D_\mathrm{B}c_{\mathrm{B,L}}}{\nu D_\mathrm{A}c_{\mathrm{A},0}} \end{aligned} \tag{A.3}$$

Dans ce cas simple, lorsque $\mathrm{Ha} > 3$, le régime d'absorption de A, dit rapide, peut être expliqué par la valeur relative de Ha et Z_D, et le facteur d'accélération E défini comme le flux d'absorption de A j_A

normé par $k_{\mathrm{L}}c_{\mathrm{A},0}$, est une fonction de Ha et $E_i = Z_D + 1$. E_i est appelé facteur d'accélération instantané. Le régime d'absorption rapide est composé de trois sous-régimes distincts dont les critères de validité et les expressions du facteur d'accélération pour le modèle du film sont explicités dans le tableau A.1.

TABLEAU A.1 – Critère de validité et expression de E en fonction des nombres adimensionnels de Hatta et de diffusion-concentration des différents régimes d'absorption rapides dans la théorie de Hatta

Régime rapide...	Critère de validité	Expression de E
... du pseudo-premier ordre	$Ha << E_i \Leftrightarrow 10Ha < E_i$	Ha
... intermédiaire	$10Ha \geq E_i$ et $Ha \leq 10E_i$	$\dfrac{Ha\left((E_i - E)/Z_D\right)^{0,5}}{\mathrm{th}\left(Ha\left((E_i - E)/Z_D\right)^{0,5}\right)}$*
... instantané	$Ha >> E_i \Leftrightarrow Ha > 10E_i$	E_i

*van Krevelen & Hoftijzer (1948)

B Annexes du chapitre 2

B.1 Etalonnage des capteurs

Les sondes de température de l'équipement ont été étalonnées à l'aide de la sonde étalon AccuMac du laboratoire (25,416 Ω à 0,01°C), étalonnée par Trescal (certifiée par Belac) et précise à 0,01°C. Les sondes sont plongées dans un bain thermostaté, et étalonnées sur un intervalle de température allant de 25 à 85°C. La fonction d'étalonnage des sondes est une fonction affine (équation B.1 avec les températures en °C). Le tableau B.1 récapitule les paramètres ajustés pour chaque sonde.

$$T^{\text{vraie}} = p_1 T^{\text{lue}} + p_0 \tag{B.1}$$

TABLEAU B.1 – Paramètres de la fonction d'étalonnage des sondes de température

	Sonde	p_1 (-)	p_0 (°C)
307	Cellule de mesure, phase liquide	0,9962	0,1301
308	Cellule de référence	0,9967	0,1116
309	Cellule de mesure, phase gazeuse	0,9964	0,0822
310	cellule à volume variable/réserve de gaz	0,9951	0,0322

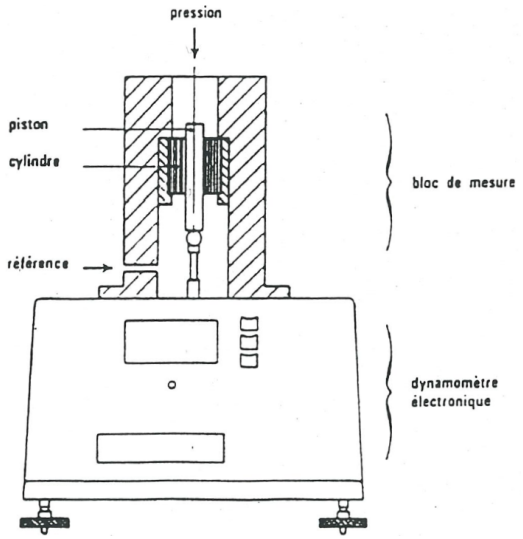


Fig. B.1 – Schéma de l'étalon numérique basse pression

Les quatre capteurs de pression absolue des cellules ainsi que le capteur de pression différentielle ont

été étalonnés à l'aide de l'étalon basse pression du laboratoire, couvrant le domaine de 0 à 5 bar absolus. Les capteurs de pression 0-3 bar et le capteur de pression différentielle ont donc été étalonnés sur toute leur étendue de mesure, et les capteurs 0-10 bar, de 0 à 5 bar. L'étalon basse pression est un mesureur numérique de pression de type 24610 Desgranges & Huot. Dans cet appareil, un bloc de mesure composé d'un piston tourne à l'intérieur d'un cylindre sans frottement et transforme la pression en une force par la relation $F = PS$, où S est la surface de contact entre le piston et le cylindre. Le bloc de mesure se trouve entre une chambre basse tirée sous vide continûment et une chambre haute à la pression d'étalonnage et reliée aux capteurs de pression à étalonner. Un dynamomètre électronique mesure et traduit en valeur numérique la force F (schéma du constructeur B.1).

Par ailleurs, pour étalonner le capteur de pression différentielle, on a besoin de maîtriser la pression dans les deux cellules en même temps. On a déterminé deux pressions de travail pour la cellule de référence, à savoir le vide et la pression atmosphérique, car nous disposons d'un baromètre PDI 141 précis à $u_B = 15$ Pa qui mesure en permanence la pression atmosphérique dans le laboratoire. De cette manière, on peut étalonner le capteur de pression différentielle sans dépendre de la précision des capteurs de pression absolue de la cellule de référence.

La fonction d'étalonnage des capteurs est un polynôme du second degré (équation B.2 avec les pressions en bar). Le tableau B.2 récapitule les paramètres ajustés pour chaque capteur.

$$P^{\text{vraie}} = p_2 (P^{\text{lue}})^2 + p_1 P^{\text{lue}} + p_0 \tag{B.2}$$

TABLEAU B.2 – Paramètres de la fonction d'étalonnage des capteurs de pression absolue

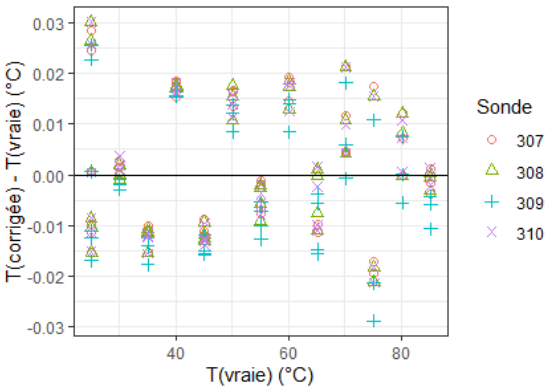
	Capteur, intervalle d'étalonnage	p_2 (bar^{-1})	p_1 (-)	p_0 (bar)
301	Cellule de mesure, 0-3 bar	$8{,}123.10^{-5}$	0,9995	$1{,}703.10^{-2}$
302	Cellule de mesure, 0-5 bar	$-1{,}625.10^{-5}$	0,9999	$1{,}795.10^{-2}$
305	Cellule de référence, 0-3 bar	$-6{,}557.10^{-5}$	0,9990	$3{,}715.10^{-2}$
306	Cellule de référence, 0-5 bar	$8{,}533.10^{-6}$	0,9994	$4{,}403.10^{-3}$
303	ΔP, 0-1 bar	$-1{,}021.10^{-3}$	0,9995	$2{,}409.10^{-3}$
304	Réserve de gaz, 1-22 bar	$1{,}921.10^{-5}$	0,9990	$-2{,}943.10^{-3}$

Le capteur de pression de la réserve de gaz a été étalonné sur l'intervalle de pression 0-22 bar avec l'équipement d'étalonnage automatisé en pression PACE5000, précis à ±3 mbar.

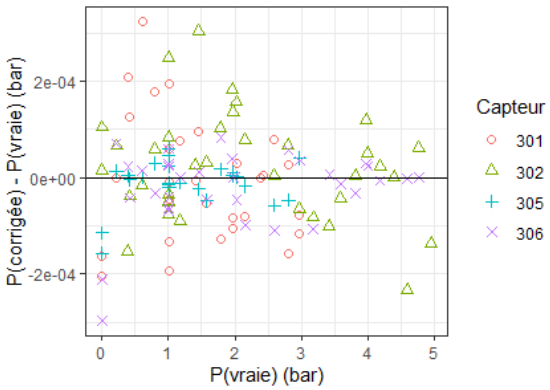
L'incertitude des paramètres des fonctions d'étalonnage n'est pas calculée, car nous employons l'approche la plus conservative d'évaluation de l'erreur d'étalonnage, à savoir l'erreur résiduelle maximum sur l'intervalle d'étalonnage.

B.2 Protocole de préparation d'un essai

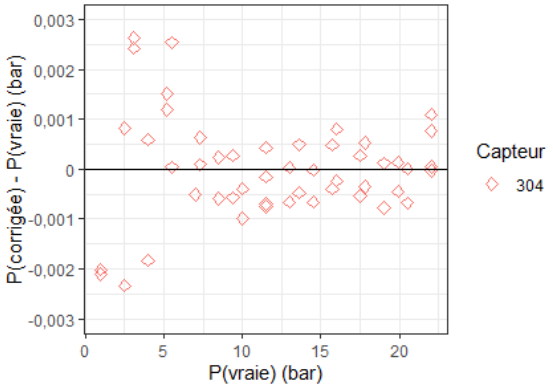
La préparation d'un essai suit le protocole décrit dans le tableau B.3 (pour les numéros de vannes, se référer à la figure 2.5).



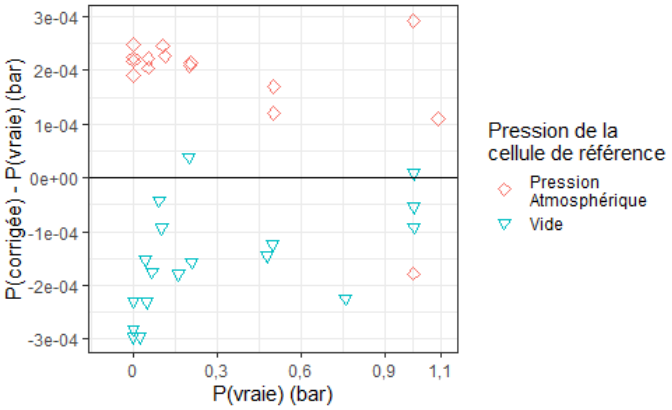
(a) Sondes de température



(b) Capteurs de pression absolue des cellules



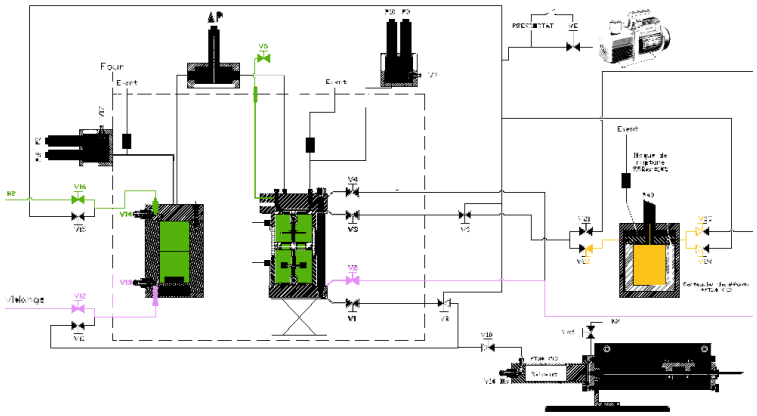
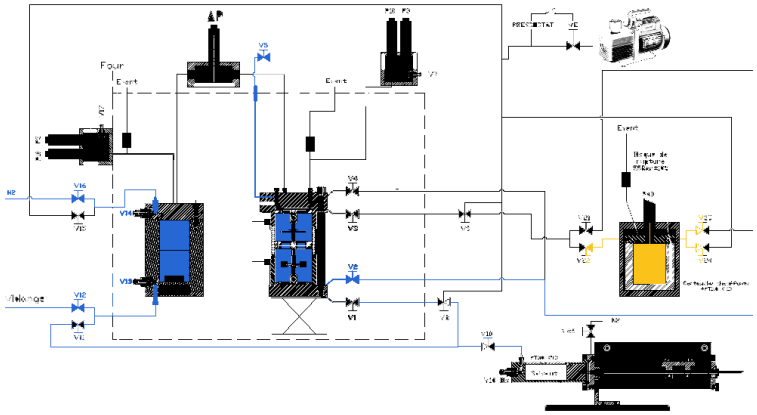
(c) Capteur de pression absolue de la réserve de gaz



(d) Capteur de pression différentielle

Fig. B.2 – Résidus des étalonnages des sondes et capteurs

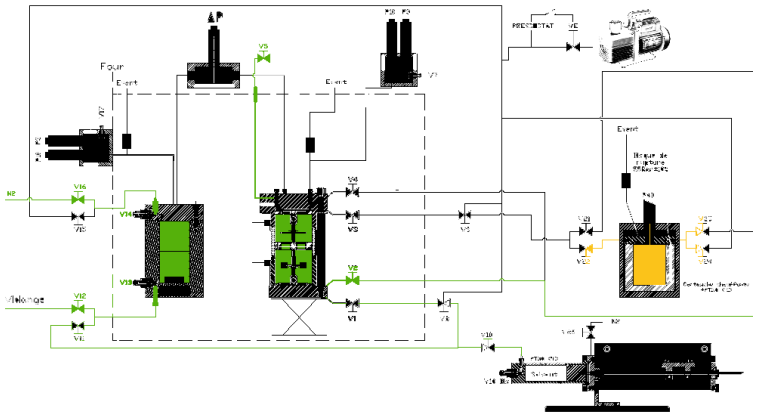
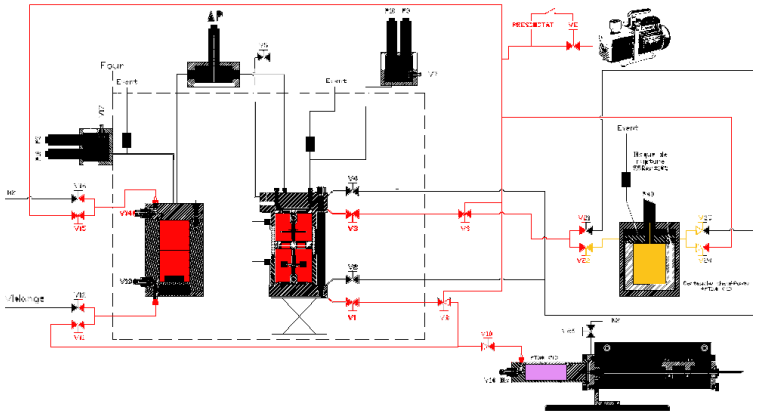
Tableau B.3 – Protocole de préparation d'un essai

Schéma	Description des étapes du protocole expérimental
	1. Pressurisation des cellules à l'azote et vidange par les canaux V2 et V13-V12
	2. Pour chaque cellule, deux nettoyages à l'eau suivis d'un nettoyage à l'éthanol

Légende : vert=N_2, orange=N_2O ou CO_2, bleu=eau ou éthanol, mauve=solvant, rouge=tirage au vide.

*Lors des essais avec utilisation du capteur de pression différentielle.

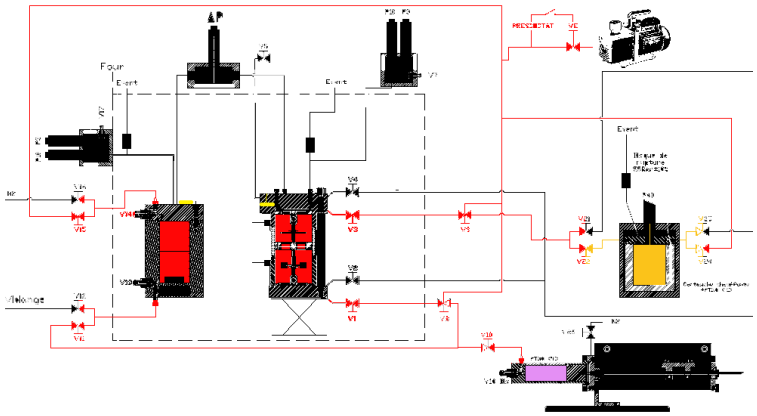
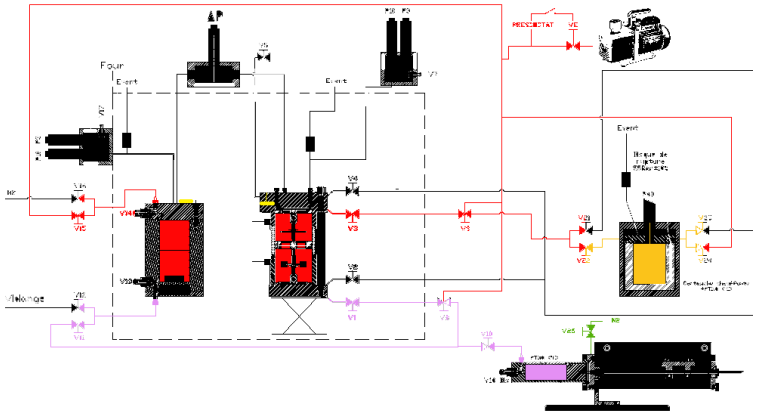
Tableau B.3 – Protocole de préparation d'un essai (suite)

Schéma	Description des étapes du protocole expérimental
	3. Séchage par balayage d'azote à 70°C
	4. Mise au vide des deux cellules et des circuits de chargement de liquide (→ V10bis) et de gaz (→ V22)

Légende : vert=N_2, orange=N_2O ou CO_2, bleu=eau ou éthanol, mauve=solvant, rouge=tirage au vide.

*Lors des essais avec utilisation du capteur de pression différentielle.

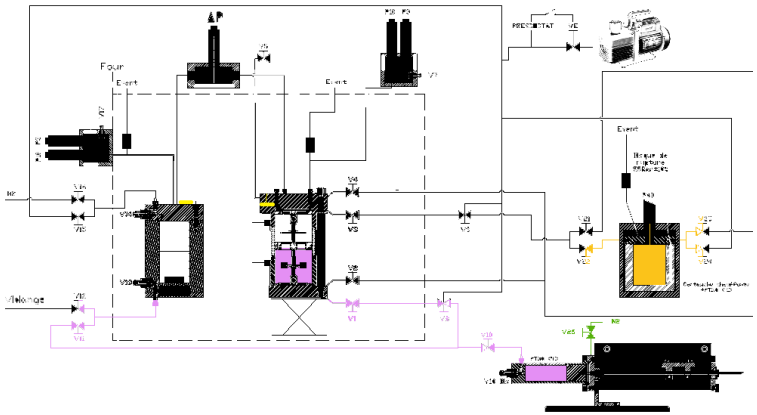
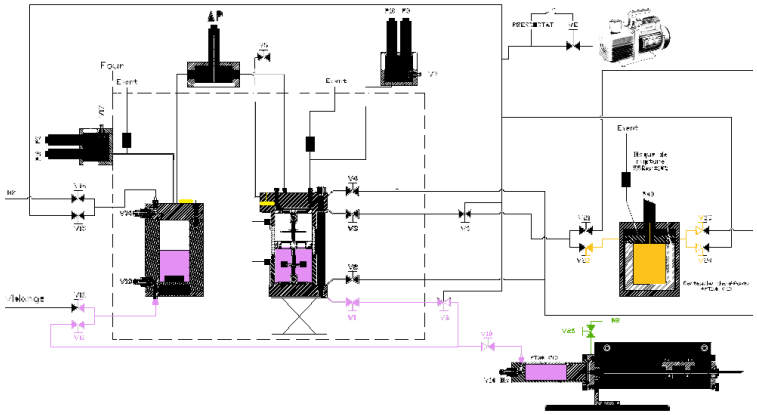
Tableau B.3 – Protocole de préparation d'un essai (suite)

Schéma	Description des étapes du protocole expérimental
	5. Mise en température de l'étuve. Cartouches chauffantes des brides supérieures régulées 1°C au-dessus de la température de l'étuve
	6. Pressurisation de la cellule à volume variable et introduction de la solution jusqu'aux vannes d'entrée des deux cellules (V1 et V13). Enregistrement de la position du piston et de la température de la cellule

Légende : vert=N_2, orange=N_2O ou CO_2, bleu=eau ou éthanol, mauve=solvant, rouge=tirage au vide.

*Lors des essais avec utilisation du capteur de pression différentielle.

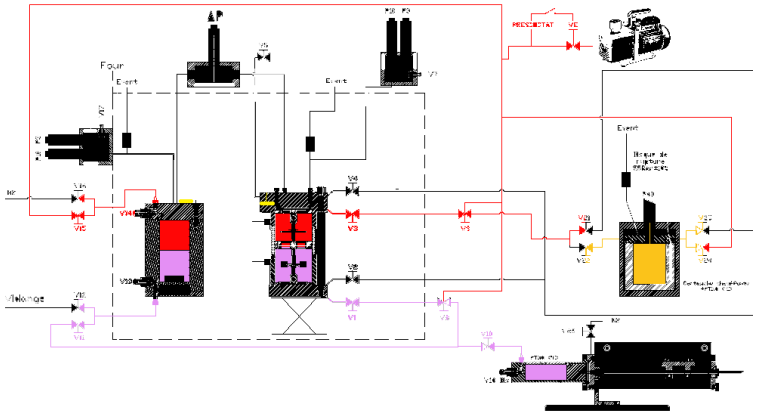
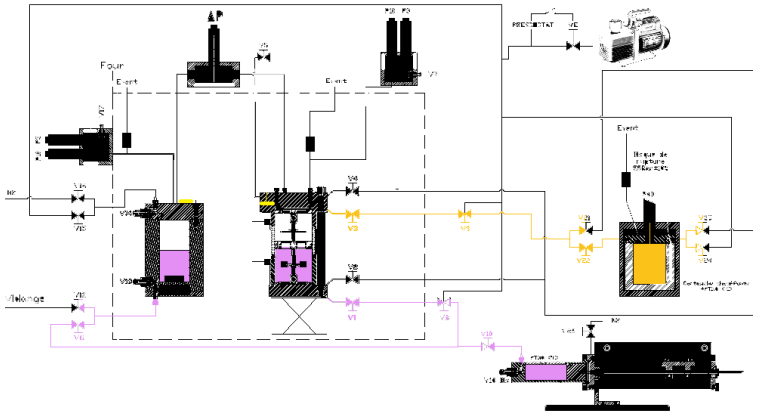
Tableau B.3 – Protocole de préparation d'un essai (suite)

Schéma	Description des étapes du protocole expérimental
	7. Chargement de la cellule de mesure jusqu'à la zone d'interface. Enregistrement de la position du piston et de la température de la cellule. Démarrage de l'agitation dans la cellule de mesure, en phase liquide, et en phase gazeuse le cas échéant.
	*7-bis. Chargement du volume de solution visé dans la cellule de référence, tel que le volume de solution chargé rapporté au volume de chaque cellule soit équivalent (égal à 0,55). Enregistrement de la position du piston et de la température de la cellule

Légende : vert=N_2, orange=N_2O ou CO_2, bleu=eau ou éthanol, mauve=solvant, rouge=tirage au vide.

*Lors des essais avec utilisation du capteur de pression différentielle.

Tableau B.3 – Protocole de préparation d'un essai (suite)

Schéma	Description des étapes du protocole expérimental
	*8. Dégazage préalable des deux cellules pour limiter le plus possible la présence d'air
	9. Arrêt du tirage au vide du raccord V22-V3 et ouverture de la vanne V22 Lancement de l'acquisition à la fréquence maximale d'acquisition, soit toutes les 1-2 s, et attente de l'équilibre de température et de pression dans chaque cellule chargée. Critères : capteurs de pression absolue, $\leq$ 1 mbar de variation sur 10 min, capteur de pression différentielle, $\leq$ 0,2 mbar de variation sur 10 min

Légende : Vert=N_2, orange=N_2O ou CO_2, bleu=eau ou éthanol, mauve=solvant, rouge=tirage au vide.

*Lors des essais avec utilisation du capteur de pression différentielle.

B.3 Essai d'observation de la qualité du mélange liquide

Qualitativement, nous avons observé la qualité du mélange en phase liquide par l'injection d'une goutte de colorant dans la cellule contenant un mélange eau-éthylène glylcol avec $x_{EG} = 0{,}25$, à température ambiante, de viscosité 3,5 mPa.s. La vitesse d'agitation en phase liquide durant l'essai a été fixée à $N_L = 100$ tr/min pour obtenir un nombre de Reynolds Re = 800.

Cet essai nous a permis de constater que le temps caractéristique de mélange en phase liquide est au maximum de l'ordre de la seconde, comme on peut le voir sur les clichés de la phase liquide dans la cellule de Lewis au cours de l'essai (figure B.3).

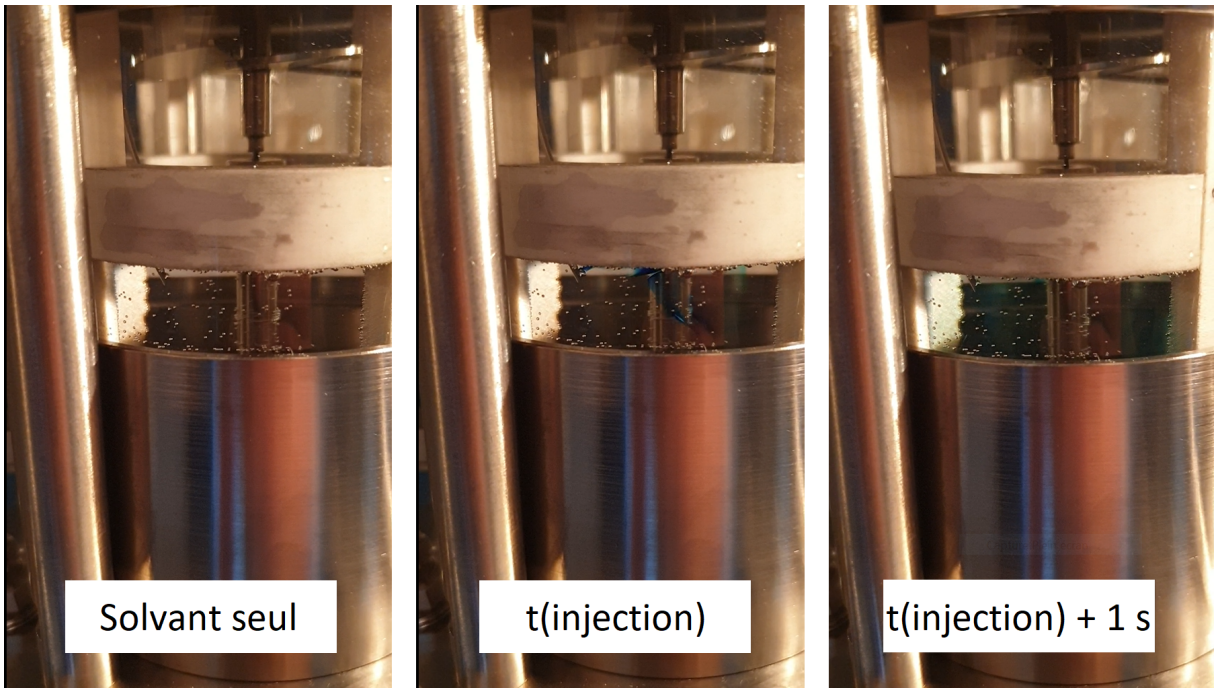


Fig. B.3 – Clichés de la vidéo prise pendant l'essai d'injection d'un colorant dans la phase liquide de la cellule de Lewis de viscosité 3,5 mPa.s et de Re = 800, avant, pendant, et une seconde après l'injection de colorant

B.4 Propriétés physico-chimiques pour la caractérisation hydrodynamique

La masse volumique et la viscosité de la solution ainsi que le coefficient de diffusion du gaz absorbé en solution interviennent dans la corrélation de transfert. De plus, nous avons besoin de la masse volumique liquide pour calculer la quantité de liquide chargée à partir du volume déplacé dans la cellule à volume variable.

La constante de Henry apparente du N_2O dans la solution détermine l'équilibre théorique après chargement. C'est un paramètre limitant dans la mesure où la valeur de k_L calculée y est fortement sensible. C'est aussi le paramètre le plus délicat à estimer, avec le coefficient de diffusion du N_2O en phase liquide.

Pour estimer ces propriétés, des corrélations basées sur les données de la littérature ont été développées. Les incertitudes des paramètres de chaque expression sont issues d'une analyse de variance-covariance par inversion de la matrice hessienne. Les incertitudes des paramètres ne prennent pas en compte l'incertitude

expérimentale des données utilisées. La performance des corrélations développées est mesurée par les indicateurs de DRA et biais, en relatif (%), indiqués dans l'équation B.3.

$$\begin{aligned} \text{dév}_i &= \frac{x_{\text{calc},i} - x_{\text{exp},i}}{x_{\text{exp},i}}.100 \\ \text{DRA} &= \frac{1}{n_m}\sum_i |\text{dév}_i| \\ \text{biais} &= \frac{1}{n_m}\sum_i \text{dév}_i \end{aligned} \tag{B.3}$$

B.4.1 Propriétés dans l'eau pure

La corrélation de masse volumique de l'eau est représentée par la corrélation du DIPPR de Daubert et al. (1996) (équation B.4, avec ρ_{H_2O} en kg/m^3, M_{H_2O} en kg/mol et T en K), dont les paramètres sont donnés dans le tableau B.4. L'incertitude introduite par l'utilisation de cette corrélation a été négligée.

$$\rho_{H_2O} = M_{H_2O}\frac{p_1}{p_2^{1+\left(1-\frac{T}{p_3}\right)^{p_4}}} \tag{B.4}$$

Tableau B.4 – Paramètres de la corrélation de masse volumique de l'eau pure utilisée

T (K)	p_1 (mol/m3)	p_2 (-)	$p_3 = T_{C,eau}$ (K)	p_4 (-)
< 333	5,459.10^3	0,3054	647,13	0,081
≥ 333	4,9669.10^3	0,2779	647,13	0,1874

Pour représenter la viscosité de l'eau pure, nous avons utilisé les mesures de Korson et al. (1969) (équation B.5 et tableau B.5, avec μ_{H_2O} en Pa.s et T en K). La DRA sur les 21 mesures entre 273 et 373 K est de 0,78%.

$$\mu_{H_2O} = \exp\left(p_1 + \frac{p_2}{T^3}\right).10^{-3} \tag{B.5}$$

Les corrélations des autres propriétés dans l'eau pure ont été développées sur la base de données de la littérature avec la forme données dans l'équation 3.14.

$$\ln y = p_1 + \frac{p_2}{T} \tag{B.6}$$

Nous avons utilisé les mesures de coefficients de diffusion de N_2O dans l'eau pure de Ying & Eimer (2012) (équation B.6, avec $y = D_{N_2O,H_2O}$ en m^2/s et T en K). La DRA sur les 30 mesures entre 298 et 333 K est de 1,57%. Nous avons utilisé les mesures de solutilité du N_2O dans l'eau pure de Versteeg & Van Swaaij (1988) (équation B.6, avec $y = H_{N_2O,H_2O}$ en Pa.m^3/mol et T en K). La DRA sur les 20 mesures entre 291 et 359 K est de 3,47%.

B.4.2 Propriétés dans les solutions aqueuses de MDEA

Nous avons réajusté les paramètres statistiquement significatifs de la corrélation d'Al-Ghawas et al. (1989) (équation B.7 et tableau B.6, avec ρ_S en kg/m^3, T en K et ω_{MDEA} la fraction massique de MDEA en solution, sans dimension). Notre corrélation simplifiée contient six paramètres et considère un plus

TABLEAU B.5 – Paramètres des corrélations utilisées pour la viscosité de l'eau pure, le coefficient de diffusion et la solubilité du N_2O

Propriété	p_1 (-)	p_2 (K)
μ (Pa.s)	$(-2{,}44 \pm 0{,}01)$	$(6{,}17 \pm 0{,}06).10^7$
D_{N_2O} (m^2/s)	$(-12{,}50 \pm 0{,}06)$	$(-2{,}28 \pm 0{,}05).10^3$
H_{N_2O} ($Pa.m^3/mol$)	$(16{,}27 \pm 0{,}01)$	(-2373 ± 6)

grand nombre de mesures. Le tableau B.7 consigne les performance de la corrélation vis-à-vis des données de la littérature.

$$\rho_S = \left(p_{0,0} + p_{1,0}\omega_{MDEA} + p_{3,0}\omega_{MDEA}^3\right) + \left(p_{0,1} + p_{1,1}\omega_{MDEA} + p_{2,1}\omega_{MDEA}^2\right)T \tag{B.7}$$

TABLEAU B.6 – Paramètres de la corrélation de masse volumique des solutions aqueuses de MDEA utilisée

$\downarrow T$ (K) $/\omega_{MDEA} \rightarrow$	0	1	2	3
0 (kg/m^3)	$(1{,}125 \pm 0{,}001)$	$(0{,}283 \pm 0{,}002)$	-	$(-0{,}134 \pm 0{,}001)$
1 ($kg.m^{-3}.K^{-1}$)	$(-4{,}24 \pm 0{,}03).10^{-4}$	$(-7{,}08 \pm 0{,}09).10^{-4}$	$(3{,}33 \pm 0{,}07).10^{-4}$	-

TABLEAU B.7 – Performances de la corrélation de masse volumique des solutions aqueuses de MDEA développée

Référence	Nb	T_{min} (K)	T_{max} (K)	ω_{min}	ω_{max}	DRA (%)
Al-Ghawas et al. (1989)	43	288	333	0,1	0,5	0,1
Álvarez et al. (2006)	6	298	323	0,5	0,5	0,02
Bernal-García et al. (2003)	187	283	363	0,1	0,95	0,08
Hawrylak et al. (2000)	72	298	318	0,03	1	0,1
Li & Lie (1994)	8	303	333	0,2	0,3	0,09
Maham et al. (1995)	112	298	353	0,05	0,99	0,05
Mandal et al. (2003)	7	293	323	0,3	0,3	0,1
Muhammad et al. (2008)	18	298	338	0,3	0,49	0,05
Paul & Mandal (2006)	9	288	333	0,1	0,3	0,2
Pinto et al. (2014)	55	293	353	0,24	0,98	0,06
Rebolledo-Libreros & Trejo (2006)	3	313	333	0,3	0,3	0,06
Rinker et al. (1994)	15	333	373	0,1	0,5	0,2
Welsh & Davis (1995)	5	283	353	0,5	0,5	0,09

Avec la même démarche que pour la masse volumique des solutions aqueuses de MDEA, nous avons réajusté une corrélation statistiquement significative à partir de l'expression de Al-Ghawas et al. (1989), et en élargissant les données prises en compte dans la littérature (équation B.8 et tableau B.8, avec μ_S en Pa.s et T en K). Le tableau B.9 récapitule les performances de la corrélation vis-à-vis des données de la littérature.

$$\mu_S = \exp\left(p_{0,0} + (p_{0,1} + p_{2,1}\omega_{MDEA}^2)\frac{1}{T} + p_{1,2}\frac{\omega_{MDEA}}{T^2}\right).10^{-3} \tag{B.8}$$

TABLEAU B.8 – Paramètres de la corrélation de viscosité des solutions de MDEA-H_2O utilisée

$\downarrow T$ (K) $/\omega_{MDEA} \rightarrow$	0	1	2
0 (-)	$(-6{,}90 \pm 0{,}06)$	-	-
1 (K)	$(2{,}03 \pm 0{,}02).10^3$	-	$(516{,}9 \pm 0{,}2)$
2 (K^2)	-	$(3{,}19811 \pm 0{,}00001).10^5$	-

TABLEAU B.9 – Performances de la corrélation de viscosité des solutions aqueuses de MDEA développée

Référence	Nb	T_{min} (K)	T_{max} (K)	ω_{min}	ω_{max}	DRA (%)
Al-Ghawas et al. (1989)	9	288	333	0,1	0,3	2,38
Arachchige et al. (2013)	48	293	353	0,1	0,6	4,70
Bernal-García et al. (2004)	12	313	363	0,299	0,496	3,41
Derks et al. (2008)	20	293	323	0,118	0,459	3,03
Muhammad et al. (2008)	10	298	338	0,323	0,488	8,57
Paul & Mandal (2006)	9	288	333	0,1	0,3	2,60
Rinker et al. (1994)	14	333	373	0,1	0,5	6,04
Teng et al. (1994)	6	313	333	0,1	0,3	5,08
Weiland et al. (1998)	1	298	298	0,3	0,3	3,78

Pour calculer le coefficient de diffusion du N_2O dans une solution aqueuse de MDEA, nous avons repris l'équation de Stokes-Einstein modifiée proposée dans Versteeg & Van Swaaij (1988) (équation B.9, avec D en m^2/s et μ en Pa.s.

$$D_{N_2O,S} = D_{N_2O,H_2O} \left(\frac{\mu_{H_2O}}{\mu_S} \right)^{0,8} \tag{B.9}$$

Pour la solubilité physique du N_2O dans les solutions MDEA-eau, nous utilisons l'approche de Vinel & Bouallou (2004), qui représente de manière adéquate les données expérimentales, notamment à forte composition en MDEA. Cette approche s'appuie sur le calcul d'une constante de Henry d'excès (équations B.10 et B.11, avec H en Pa.m^3/mol et T en K).

$$H_{N_2O,MDEA} = 1.524.10^5 . \exp\left(- \frac{1312{,}7}{T} \right) \tag{B.10}$$

$$H_{N_2O,S} = \exp\left(x_{H_2O} x_{MDEA} (23{,}378 - 0{,}0659T - 2{,}427 x_{MDEA}) + x_{H_2O} \ln H_{N_2O,H_2O} + x_{MDEA} \ln H_{N_2O,MDEA} \right) \tag{B.11}$$

Pour calculer l'incertitude associée à une corrélation de propriété physique, et dans le traitement des données de chaque essai, on utilise le principe de propagation d'erreur.

C Annexes du chapitre 3

C.1 Notions de thermodynamique utilisées

Définitions

Les définitions et les notations suivantes sont largement empruntées aux chapitres 1 et 6 du livre de Michelsen & Mollerup (2004). Nous souhaitons ici lever toute ambigüité sur la signification des variables du modèle thermodynamique (en particulier sur la convention utilisée en phase liquide).

Les fonctions d'état thermodynamiques sont des fonctions homogènes à des énergies qui sont postulées lors de la formulation des premier et second principes de la thermodynamique pour un système donné. Elles sont interdépendantes. En particulier, on peut définir toutes les fonctions d'état thermodynamiques en fonction de l'énergie interne U en J (variables indépendantes : S (entropie),V (volume),**n** (nombre de moles de chaque espèce)) :

- l'enthalpie $H = U + PV$ (S,P (pression),**n**)
- l'énergie libre (ou de Helmholtz) $A = U - TS$ (T (température),V,**n**)
- l'enthalpie libre (ou de Gibbs) $G = U + PV - TS$ (T,P,**n**).

Toutes ces fonctions ont pour propriété d'atteindre leur minimum global à l'équilibre, selon les variables d'état choisies et la transformation considérée.

Une grandeur essentielle dans la caractérisation des équilibres entre phases est le potentiel chimique (en J/mol). Il est défini comme la grandeur molaire partielle associée à chaque fonction d'état dans son système de spécifications adapté :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \tag{C.1}$$

Pour définir la fugacité (en Pa), on s'intéresse à l'enthalpie libre d'un gaz parfait pur (qui vérifie $PV = nRT$, noté $*$). On a

$$\left(\frac{\partial G^*}{\partial P}\right)_{T,n} = V = \frac{nRT}{P}$$

En intégrant entre une pression de référence P_{ref} et la pression P du système et en dérivant par rapport à la composition, on obtient $\mu^*(T,P) - \mu^*(T,P_{\text{ref}}) = RT\ln(P/P_{\text{ref}})$. La fugacité, homogène à une pression, est définie comme l'écart au comportement du gaz parfait :

$$RT\ln\frac{f^\circ(T,P)}{P_{\text{ref}}} = \mu^\circ(T,P) - \mu^*(T,P_{\text{ref}}) \tag{C.2}$$

Le coefficient de fugacité (adimensionnel) est ensuite défini comme le rapport de la fugacité et de la pression du système :

$$RT \ln \phi^\circ(T,P) = RT \ln \frac{f^\circ(T,P)}{P} = \mu^\circ(T,P) - \mu^*(T,P) \tag{C.3}$$

Dans un mélange, la fugacité est l'écart par rapport au comportement du gaz parfait pur :

$$RT \ln \frac{\hat{f}_i(T,P,\mathbf{n})}{P_{\text{ref}}} = \hat{\mu}_i(T,P,\mathbf{n}) - \mu_i^*(T,P_{\text{ref}}) \tag{C.4}$$

Et le coefficient de fugacité dans un mélange :

$$RT \ln \hat{\phi}_i(T,P,\mathbf{n}) = RT \ln \frac{\hat{f}_i(T,P,\mathbf{n})}{P x_i} = \hat{\mu}_i(T,P,\mathbf{n}) - \hat{\mu}_i^*(T,P,\mathbf{n}) \tag{C.5}$$

Dans les solutions, la plupart des modèles d'équilibre considèrent l'activité de la solution. L'activité est définie en fonction d'un état de référence, dont le potentiel chimique est celui du composé pur aux pression et température du mélange :

$$\hat{\mu}_i(T,P,\mathbf{n}) = \mu_i^\circ(T,P) + RT \ln \frac{\hat{f}_i(T,P,\mathbf{n})}{f_i^\circ(T,P)} = \mu_i^\circ(T,P) + RT \ln a_i(T,P,\mathbf{n}) \tag{C.6}$$

$\mu_i^\circ(T,P)$ est le potentiel chimique de référence du composé i, $f_i^\circ(T,P)$ est la fugacité de référence du composé i (pur), P et T sont les température et pression de référence, égales à celles du mélange dans la définition de l'activité.

Dans un mélange idéal, par définition, l'activité du composé i est égale à la fraction molaire de i. Le coefficient d'activité (adimensionnel) caractérise un mélange réel. C'est l'écart de comportement de chaque constituant au mélange idéal.

$$\gamma_i(T,P,\mathbf{n}) = \frac{a_i(T,P,\mathbf{n})}{x_i} = \frac{\hat{f}_i(T,P,\mathbf{n})}{x_i f_i^\circ(T,P)} \tag{C.7}$$

$\gamma_i \xrightarrow{x_i \to 1} 1$. La valeur de γ_i est indépendante de l'échelle de concentration (fraction molaire, molalité ou concentration molaire). Cette définition du coefficient d'activité est appelée la convention symétrique.

Dans les solutions, la convention symétrique est le plus souvent utilisée pour le solvant (noté s). Pour les solutés, le plus souvent on rapporte le coefficient d'activité au coefficient d'activité à dilution infinie, $\gamma_i^\infty = \lim_{x_s \to 1} \gamma_i$.

$$\hat{\mu}_i(T,P,\mathbf{n}) = \left(\mu_i^\circ(T,P) + RT \ln \gamma_i^\infty(T,P,n_s \to 1) \right) + RT \ln \frac{\gamma_i(T,P,\mathbf{n})}{\gamma_i^\infty(T,P,n_s \to 1)} x_i \tag{C.8}$$

Le rapport γ_i/γ_i^∞ est appelé le coefficient d'activité en convention asymétrique, noté $\tilde{\gamma}_i$. On obtient $\tilde{\gamma}_i \xrightarrow{x_s \to 1} 1$. Sa valeur est indépendante de l'échelle de concentration (fraction molaire, molalité ou concentration molaire).

Le potentiel chimique de référence est également différent dans cette convention, égal à

$$\tilde{\mu}_i(T,P,n_s \to 1) = \mu_i^\circ(T,P) + RT \ln \gamma_i^\infty(T,P,n_s \to 1)$$

On peut écrire la fugacité dans un mélange liquide en équilibre avec une phase gazeuse en fonction du coefficient d'activité, en introduisant la constante de Henry apparente H_i^∞ en convention asymétrique (en Pa).

$$\hat{f}_i(T,P,\mathbf{n}) = f_i^\circ(T,P)\gamma_i^\infty(T,P,n_s \to 1)\tilde{\gamma}_i(T,P,\mathbf{n})x_i = H_i^\infty(T,P,n_s \to 1)\tilde{\gamma}_i(T,P,\mathbf{n})x_i \tag{C.9}$$

Avec, en faisant l'hypothèse que le volume molaire de i à dilution infinie dans le solvant v_i^∞ (m^3/mol) est indépendant de la pression et en utilisant l'expression du volume molaire partiel $v_i = \left(\frac{\partial \hat{\mu}_i}{\partial P}\right)_{T,\mathbf{n}}$:

$$\begin{aligned} H_i^\infty(T,P,n_s \to 1) &= f_i^\circ(T,P)\gamma_i^\infty(T,P,n_s \to 1) \\ &= f_i^\circ(T,P_s^{\text{sat}})\gamma_i^\infty(T,P_s^{\text{sat}},n_s \to 1).\exp\left(\frac{v_i^\infty(P-P_s^{\text{sat}})}{RT}\right) \\ &= H_i^\infty(T,P_s^{\text{sat}},n_s \to 1).\exp\left(\frac{v_i^\infty(P-P_s^{\text{sat}})}{RT}\right) \end{aligned} \tag{C.10}$$

Tout comme l'activité ou le coefficient d'activité, la définition de la constante d'équilibre est en convention symétrique, mais en pratique, il semble que les constantes d'équilibres disponibles dans la littérature dans des systèmes en solution soient données en convention asymétrique. La convention n'est pas toujours spécifiée, et les auteurs ont tendance à appeler abusivement activité le produit $\tilde{\gamma}_i x_i$. Être vigilant sur les unités et les conventions n'est pas toujours évident.

Dans la littérature, plusieurs auteurs utilisent une convention encore différente pour exprimer leur modèle d'équilibre : un cadre de travail en molalités et avec un état de référence hypothétique dans lequel le soluté i a une molalité de 1 mol/kg H_2O. Cette convention ne correspond à aucune des deux conventions précédemment établies, et les grandeurs associées ne se prêtent pas à une interprétation immédiate.

Dans ce cadre, le coefficient d'activité, noté $\ddot{\gamma}_i$ est égal à (en solution aqueuse) :

$$\ddot{\gamma}_i = \tilde{\gamma}_i x_{\text{H}_2\text{O}} \tag{C.11}$$

En partant de cette relation et de l'expression de la molalité $m_i = x_i/(x_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}})$, on peut écrire « l'activité en convention asymétrique » en fonction du coefficient d'activité $\ddot{\gamma}_i$:

$$\frac{a_i}{\gamma_i^\infty} = \tilde{\gamma}_i x_i = \frac{\ddot{\gamma}_i}{x_{\text{H}_2\text{O}}} x_i = \ddot{\gamma}_i m_i M_{\text{H}_2\text{O}} = \ddot{a}_i M_{\text{H}_2\text{O}} \tag{C.12}$$

où $x_{\text{H}_2\text{O}}$ est la fraction molaire de l'eau et $M_{\text{H}_2\text{O}}$ la masse molaire de l'eau (kg/mol). De même, on peut écrire la fugacité :

$$\hat{f}_i(T,P,\mathbf{n}) = H_i^\infty(T,P,n_{\text{H}_2\text{O}} \to 1)\tilde{\gamma}_i(T,P,\mathbf{n})x_i = H_i^\infty(T,P,n_{\text{H}_2\text{O}} \to 1)M_{\text{H}_2\text{O}}\ddot{\gamma}_i(T,P,\mathbf{n})m_i \tag{C.13}$$

La constante de Henry vraie est donnée à pression de vapeur saturante du solvant, P_s^{sat}, et peut alors être corrigée en pression par une correction de Poynting, en faisant l'hypothèse que le volume molaire de i à dilution infinie dans l'eau v_i^∞ (m^3/mol) est indépendant de la pression, P et $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$ en Pa et T en K.

$$H_i^\infty(T,P,n_{\text{H}_2\text{O}} \to 1) = H_i^\infty(T,P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}},n_{\text{H}_2\text{O}} \to 1) \times \exp\left(v_i^\infty(P-P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}})/(RT)\right) \tag{C.14}$$

Conditions d'équilibre

Un système comportant à l'équilibre plusieurs phases est caractérisé par les conditions d'équilibre suivantes pour toutes les phases (j, α) :

$$\begin{aligned} &T^j = T^\alpha, j \neq \alpha \\ &P^j = P^\alpha, j \neq \alpha \\ &\mu_i^j = \mu_i^\alpha, j \neq \alpha, \forall i \text{ constituants} \end{aligned} \tag{C.15}$$

Où μ_i^j est le potentiel chimique du constituant i dans la phase j, T^j est la température dans la phase j et P^j est la pression dans la phase j.

Les modèles d'équilibre liquide-vapeur sont classés en 2 catégories selon le modèle considéré pour chaque phase :

— l'approche $\phi - \phi$ représente toutes les phases par la même équation d'état.

— l'approche $\gamma - \phi$ utilise des représentations différentes pour la phase liquide et la phase vapeur. Dans cette approche, les écarts à l'idéalité sont caractérisées par des coefficients de fugacité dans la phase vapeur, et des coefficients d'activité dans la phase liquide.

Calcul de l'enthalpie d'absorption du CO_2

L'enthalpie d'absorption du CO_2 à pression constante est obtenue à partir de l'équation de Gibbs-Helmholtz :

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_{P,\mathbf{n}} = H \tag{C.16}$$

Dans un mélange en phase gazeuse, la variation de l'enthalpie libre molaire partielle d'un composé i s'écrit :

$$dg_i = d(\ln f_i)RT \tag{C.17}$$

Où f_i est la fugacité en phase gazeuse du composé i. On obtient alors, en appliquant l'équation de Gibbs-Helmholtz à l'absorption de CO_2 :

$$\left(\frac{\partial(\ln f_i)}{\partial(1/T)}\right)_{P,\mathbf{n}} = \frac{\Delta H_{\text{abs}}}{R} \tag{C.18}$$

C.2 Paramètres du modèle thermodynamique

Les paramètres de la loi de Debye-Hückel sont des fonctions de la température, selon les expressions de l'équation C.19.

$$\begin{aligned} A &= \frac{\mathcal{F}^3(2000\rho_s)^{1/2}}{2{,}303(\epsilon_0 D_s RT)^{3/2}(8\pi N_A)} \\ B &= \sqrt{\frac{2000\mathcal{F}^2\rho_s}{\epsilon_0 D_s RT}} \end{aligned} \tag{C.19}$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro, $\mathcal{F}$ est la constante de Faraday ($= eN_A$), R est la constante des gaz parfaits, T est la température (K), ϵ_0 est la permittivité du vide et ρ_s et D_s sont la masse volumique du solvant (kg/m^3) et sa constante diélectrique.

Les rayons ioniques par défaut ont été pris égaux à ceux utilisés par Dicko (2010) et tirés de Butler (1964) (tableau C.1). Le rayon ionique des ions issus de la PZ supposé identique a été ajusté dans notre modèle.

Nous avons considéré l'eau pure comme solvant dans le modèle d'activité. Ainsi, la non-idéalité de la solution est prise en compte par les coefficients d'activité des solutés. La masse volumique de l'eau (kg/m^3) provient de Dicko (2010) (équation C.20). Pour la constante diélectrique, l'expression proposée

TABLEAU C.1 – Rayons ioniques utilisés par défaut (Å)

H^+	9
HO^-	3
HCO_3^+	4
CO_3^{2-}	5
Autres espèces	3,5

par Dicko (2010) n'est valable qu'entre 0 et 100°C. A la place, nous avons utilisé l'expression développée par Fernandez et al. (1997) (valable de -35 à 600°C).

$$\rho_s = 715{,}929 + 2{,}14T - 4{,}01.10^{-3}T^2 \tag{C.20}$$

Les coefficients d'activité des solutés sont en convention asymétrique et selon l'échelle de molalité (on calcule les $\ddot{\gamma}_i$), et celui de l'eau est en convention symétrique. On approxime l'activité de l'eau à sa fraction molaire dans la phase liquide (autrement dit, on pose $\gamma_{H_2O} = 1$).

Equilibres chimiques Nous avons en outre besoin d'une représentation des équilibres chimiques en solution (équations de réaction en partie 3.2.1).

Les constantes d'équilibre sont données dans l'échelle de molalité en convention asymétrique pour tous les solutés, et en convention symétrique pour l'eau (avec $\gamma_{H_2O} = 1$).

$$K_{H_2O} = \frac{\ddot{\gamma}_{H^+} m_{H^+} \ddot{\gamma}_{HO^-} m_{HO^-}}{a_{H_2O}} \tag{C.21}$$

$$K_{CO_2} = \frac{\ddot{\gamma}_{H^+} m_{H^+} \ddot{\gamma}_{HCO_3^-} m_{HCO_3^-}}{\ddot{\gamma}_{CO_2} m_{CO_2} a_{H_2O}} \tag{C.22}$$

$$K_{HCO_3^-} = \frac{\ddot{\gamma}_{H^+} m_{H^+} \ddot{\gamma}_{CO_3^{2-}} m_{CO_3^{2-}}}{\ddot{\gamma}_{HCO_3^-} m_{HCO_3^-}} \tag{C.23}$$

$$K_{PZH^+} = \frac{\ddot{\gamma}_{H^+} m_{H^+} \ddot{\gamma}_{PZ} m_{PZ}}{\ddot{\gamma}_{PZH^+} m_{PZH^+}} \tag{C.24}$$

$$K_{PZH_2^{2+}} = \frac{\ddot{\gamma}_{H^+} m_{H^+} \ddot{\gamma}_{PZH^+} m_{PZH^+}}{\ddot{\gamma}_{PZH_2^{2+}} m_{PZH_2^{2+}}} \tag{C.25}$$

$$K_{PZCOO^-} = \frac{\ddot{\gamma}_{HCO_3^-} m_{HCO_3^-} \ddot{\gamma}_{PZ} m_{PZ}}{\ddot{\gamma}_{PZCOO^-} m_{PZCOO^-} a_{H_2O}} \tag{C.26}$$

$$K_{PZ(COO^-)_2} = \frac{\ddot{\gamma}_{HCO_3^-} m_{HCO_3^-} \ddot{\gamma}_{PZCOO^-} m_{PZCOO^-}}{\ddot{\gamma}_{PZ(COO^-)_2} m_{PZ(COO^-)_2} a_{H_2O}} \tag{C.27}$$

$$K_{PZH^+COO^-} = \frac{\ddot{\gamma}_{PZCOO^-} m_{PZCOO^-} \ddot{\gamma}_{H^+} m_{H^+}}{\ddot{\gamma}_{PZH^+COO^-} m_{PZH^+COO^-}} \tag{C.28}$$

$$K_{MDEA} = \frac{\ddot{\gamma}_{H^+} m_{H^+} \ddot{\gamma}_{MDEA} m_{MDEA}}{\ddot{\gamma}_{MDEAH^+} m_{MDEAH^+}} \tag{C.29}$$

Des valeurs des constantes d'équilibre ont été compilées dans Dicko (2010) pour les solutions aqueuses de MDEA. Les constantes d'équilibres acido-basiques C.24 et C.25 impliquant la PZ ont été tirées de Hamborg & Versteeg (2009) (sur la base de titrages entre 20 et 80°C). Ermatchkov et al. (2003) ont déterminé des valeurs pour les constantes C.26 à C.28 à partir de données de RMN en solution chargée de PZ. Leur approche a été d'ajuster les constantes d'équilibre dans le cadre d'un modèle de Debye-Hückel. C'est une approximation significative car les mesures sont effectuées à des forces ioniques jusqu'à 1 mol/kg H_2O, mais elle est dictée par le manque de données. Les mesures sont effectuées entre 10 et 60°C.

La dépendance en température des constantes d'équilibre est donnée par l'équation C.30, dont les paramètres sont donnés dans le tableau C.2.

$$\ln K = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C \ln T + D + ET \tag{C.30}$$

TABLEAU C.2 – Coefficients de l'équation C.30 des constantes d'équilibre

Réaction	A	B	C	D	E	Référence
K_{H_2O}	0	-13445,9	-22,4773	140,932	0	Kamps et al. (2001)
K_{CO_2}	-4712910	68359,6	188,444	-1203,01	-0,206424	Kamps et al. (2001)
$K_{HCO_3^-}$	-372805	-7230,6	-30,6509	175,36	0,0131478	Kamps et al. (2001)
K_{PZH^+}	0	-1,5261	16,479	-116,23	0	Hamborg & Versteeg (2009)
$K_{PZH_2^{2+}}$	0	-0,8103	12,387	-83,066	0	Hamborg & Versteeg (2009)
K_{PZCOO^-}	0	-3616,0	0	8,6347	0	Ermatchkov et al. (2003)
$K_{PZ(COO^-)_2}$	0	-1322,1	0	3,6542	0	Ermatchkov et al. (2003)
$K_{PZH^+COO^-}$	0	-3493,0	0	-10,0255	0	Ermatchkov et al. (2003)
K_{MDEA}	0	-819,7	10,9756	-79,474	0	Pérez-Salado Kamps & Maurer (1996)

Système d'équations En phase liquide on doit résoudre un système d'équations non linéaires pour déterminer la compositions, étant donné un ensemble de $\ddot{\gamma}$. Il est composé des 9 équations d'équilibre (C.21 à C.29) et des bilans de matières relatifs au CO_2 (C.31), à chaque amine en présence (C.32 et C.33), du bilan de matière total (C.34) et d'une équation garantissant l'électroneutralité du milieu (C.35).

$$x_{CO_2,\,tot} = x_{CO_2} + x_{HCO_3^-} + x_{CO_3^{2-}} + x_{PZCOO^-} + 2.x_{PZ(COO^-)_2} + x_{PZH^+COO^-} \tag{C.31}$$

$$x_{PZ,\,tot} = x_{PZ} + x_{PZH^+} + x_{PZH_2^{2+}} + x_{PZCOO^-} + x_{PZ(COO^-)_2} + x_{PZH^+COO^-} \tag{C.32}$$

$$x_{MDEA,\,tot} = x_{MDEA} + x_{MDEAH^+} \tag{C.33}$$

$$\sum_i x_i = 1 \text{ (y compris le solvant)} \tag{C.34}$$

$$0 = x_{PZH^+} + x_{H^+} + 2.x_{PZH_2^{2+}} - (x_{HCO_3^-} + x_{PZCOO^-} + x_{HO^-} + 2.x_{CO_3^{2-}} + 2.x_{PZ(COO^-)_2}) \tag{C.35}$$

Phase vapeur

Pour le calcul de la phase vapeur, on met en place l'équation d'état de Peng-Robinson, dont la description peut être trouvée notamment dans Dicko (2010).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \tag{C.36}$$

Avec, pour un corps pur, a et b fonctions du point critique du composé, et la fonction de correction $\alpha(T)$ telle que proposée par Robinson & Peng (1978).

Suite à l'étude du système H_2O-CO_2, les coefficients d'interaction en phase vapeur ont tous été fixés à zéro, sauf $k_{H_2O,CO_2} = 0{,}1896$ selon le travail de Søreide & Whitson (1992). Ce paramètre d'interaction permet de bien représenter la fraction molaire de l'eau en phase vapeur. Les pressions et températures critiques des composés volatiles et leurs facteurs acentriques se trouvent dans le tableau C.3.

TABLEAU C.3 – Pressions et températures critiques et facteurs acentriques des composés volatiles

Espèce	P_C (MPa)	T_C (K)	ω
MDEA	3,876	677,8	1,242
PZ	5,800	661,0	0,310
CO_2	7,383	304,2	0,224
H_2O	22,055	647,1	0,345

Equilibre liquide-vapeur et données en phase liquide

On distingue le solvant – l'eau – des autres espèces pour le calcul de l'équilibre liquide-vapeur. Pour le CO_2, on utilise la constante de Henry à dilution infinie dans l'eau pure. La loi de Henry du CO_2 est corrigée en pression par le facteur exponentiel de Poynting et pour la non-idéalité en solution par le coefficient d'activité du CO_2 (équation C.14). La loi d'équilibre de l'eau et des amines est la loi de Raoult. La formulation est donnée par l'équation C.37.

$$\begin{aligned}
\phi_{H_2O} y_{H_2O} P &= x_{H_2O} P^{sat}_{H_2O} \times \exp \frac{v_{H_2O}(P - P^{sat}_{H_2O})}{RT} \\
\phi_{CO_2} y_{CO_2} P &= \ddot{\gamma}_{CO_2} m_{CO_2} H_{CO_2}(P^{sat}_{H_2O}) \times \exp \frac{v^{\infty}_{CO_2}(P - P^{sat}_{H_2O})}{RT} \\
\phi_{amine} y_{amine} P &= x_{amine} P^{sat}_{amine}
\end{aligned} \tag{C.37}$$

Les paramètres physiques impliqués sont calculés via des corrélations explicitées dans les équations C.38 à C.43 : $H^{\infty}_{CO_2}$ (Pa.kg/mol), $v^{\infty}_{CO_2}$ et v_{H_2O} (m^3/mol) et $P^0_{H_2O}$ (Pa) viennent de Dicko (2010), P^{sat}_{PZ} (Pa) de Hilliard (2008) et P^{sat}_{MDEA} (Pa) a été ajusté à partir de données d'Aspen.

$$H^{\infty}_{CO_2} = \exp\big(-9624{,}41/T - 28{,}7488 \ln T + 192{,}876 + 1{,}441.10^{-2}T\big).10^6 \tag{C.38}$$

$$v_{H_2O} = \frac{18{,}02.10^{-6}}{0{,}753597 + 1{,}877465.10^{-3}T - 3{,}563982.10^{-6}T^2} \tag{C.39}$$

$$v^{\infty}_{CO_2} = \big(5{,}6007.10^{-4}(T - 273{,}15)^2 + 3{,}296583.10^{-3}(T - 273{,}15) + 32{,}413\big).10^{-6} \tag{C.40}$$

$$P^{sat}_{H_2O} = \exp\big(\frac{-7206{,}7}{T} - 7{,}1385 \ln T + 72{,}55 + 4{,}046.10^{-6}T^2\big) \tag{C.41}$$

$$P^{sat}_{PZ} = \exp\big(70{,}50 - \frac{7915}{T} - 6{,}646 \ln T + 5{,}21.10^{-18}T^6\big) \tag{C.42}$$

$$P^{sat}_{MDEA} = \exp\big(37{,}79 - \frac{9907}{T} - 1{,}425.10^{-2}T\big) \tag{C.43}$$

D Annexes du chapitre 4

D.1 Modèle en concentrations

D.1.1 Système d'équations

Dans ce modèle, la diffusion est représentée par la loi de Fick et les lois de vitesses et d'équilibres sont écrites en concentrations. L'équilibre du gaz absorbé est représenté par une loi de Henry apparente (équation D.1).

$$c_{1,0} = \frac{H_{1,\text{app}}}{p_{1,0}} \tag{D.1}$$

Où $H_{1,\text{app}}$ est la constante de Henry apparente du gaz absorbé ($\text{m}^3.\text{Pa.mol}^{-1}$).

Lorsqu'on néglige la non idéalité du système, le système d'équations différentielles se simplifie, puisqu'on n'a plus besoin d'inverser une matrice (équation D.2). La normalisation des variables est la même que celle présentée au paragraphe 4.1.4.

$$\begin{aligned}
\frac{dC_k}{dZ} &= -E\left(\frac{\delta_{1i} + \sum_j \nu_{ij}\xi_j}{Z_{D,i}}\right) \quad k = 1..n_\text{C} \\
\frac{d\xi_j}{dZ} &= \frac{\text{Ha}_j^2}{E}\left(\prod_{\text{espèces } i} (C_i)^{o_{ij}^\text{D}} - \frac{K_{N,j}}{K_j}\prod_{\text{espèces } i} (C_i)^{o_{ij}^\text{I}}\right) \quad j = 1..n_{\text{R,cin}}
\end{aligned} \tag{D.2}$$

Le système d'équations algébriques à résoudre pour calculer les avancements des réactions à l'équilibre est le même que dans le modèle en activités (équation 4.23) ; de même pour les conditions aux limites (tableau 4.1).

D.1.2 Concentrations linéairement indépendantes

Pour simplifier le problème en concentrations, on part du constat que les flux des espèces (ou, de manière équivalente, les dérivées spatiales de leurs concentrations), sont des combinaisons linéaires des avancements, pondérées par les coefficients stoechiométriques. Or, la matrice des coefficients stoechiométriques est de taille (n_C,n_R), avec le plus souvent $n_\text{C} > n_\text{R}$. Ainsi, le rang de la matrice des coefficients stoechiométriques est au plus de n_R.

De ce fait, on peut trouver une base ν^ind de la matrice coefficients stoechiométriques pour nous permettre de réécrire tous les flux. Dans l'équation qui suit, ν est de taille (n_C,n_R), λ de taille (n_C,n_C^ind) et ν^ind de taille (n_C^ind,n_R), où n_C^ind est le nombre de flux nécessaires pour recalculer tous les flux.

$$\nu = \lambda \times \nu^\text{ind} \tag{D.3}$$

On a alors, pour les n_C^ind concentrations linéairement indépendantes C^ind :

$$\frac{dC_i^{\text{ind}}}{dZ} = -\frac{E}{Z_{D,i}^{\text{ind}}}\left(\delta_{Ai}^{\text{ind}} + (\nu^{\text{ind}}\xi)_i\right) \quad \text{d'où} \quad (\nu^{\text{ind}}\xi)_i = -\frac{Z_{D,i}^{\text{ind}}}{E}\frac{dC_i^{\text{ind}}}{dZ} - \delta_{Ai}^{\text{ind}} \tag{D.4}$$

Et pour toutes les concentrations :

$$\frac{dC_i}{dZ} = -\frac{E}{Z_{D,i}}\left(\delta_{Ai} + (\lambda \times (\nu^{\text{ind}}\xi))_i\right) \quad \text{d'où} \quad \frac{dC_i}{dZ} = -\frac{E}{Z_{D,i}}\left(\delta_{Ai} - \left[\lambda \times \left(\frac{Z_{D,i}^{\text{ind}}}{E}\frac{dC^{\text{ind}}}{dZ} + \delta_{Ai}^{\text{ind}}\right)\right]_i\right) \tag{D.5}$$

Comme on impose la composition de la phase liquide en limite de zone de mélange, on peut intégrer les flux de chaque espèce entre la limite de zone de mélange ($Z = 1$) et Z quelconque dans le film pour recalculer toutes les concentrations à partir de celles sélectionnées dans la nouvelles base. On peut le faire car l'intégration est une opération linéaire :

$$C_i = \frac{c_{\text{L},i}}{c_{N,i}} - \frac{E}{Z_{D,i}}\left(\delta_{Ai}(Z-1) - \left[\lambda \times \left(\frac{Z_{D,i}^{\text{ind}}}{E}(C_i^{\text{ind}} - C_{\text{L},i}^{\text{ind}}) + \delta_{Ai}^{\text{ind}}(Z-1)\right)\right]_i\right) \tag{D.6}$$

La sélection des variables linéairement indépendantes consiste en un *screening* de la matrice des coefficients stoechiométriques avec sélection successive des vecteurs qui participent à augmenter son rang. Le gaz absorbé, toujours d'indice 1, est sélectionné systématiquement.

D.2 Thermodynamique des solutions aqueuses de sels d'alcalin et de MDEA

L'approche de modèlisation thermodynamique pour les systèmes étudiés dans le chapitre 4 est la même que celle utilisée dans le chapitre 3 pour les systèmes PZ-H_2O-CO_2 et MDEA-PZ-H_2O-CO_2. Seuls les paramètres différents et/ou ajustés dans chaque nouveau système sont mentionnés dans cette section. En particulier, le paramètre d'interaction (CO_2,CO_2) est le même que dans le chapitre 3. La méthodologie employée est également similaire. Nous présentons ici les données utilisées conformément à l'étude de cohérence des données d'ELV de Weiland et al. (1993).

A la différence du travail du chapitre 3, outre les données d'ELV utilisées, nous nous sommes servis des données disponibles de solubilité physique du N_2O dans nos systèmes, converties en solubilité physique du CO_2 par analogie N_2O-CO_2. Ce type de données a été exploité par Gondal et al. (2016*b*) pour l'ajustement de paramètres d'interaction d'un modèle e-NRTL pour les solutions aqueuses de sels d'alcalin, en partie pour pallier le manque de données d'ELV dans les solutions contenant du lithium. Nous nous sommes par ailleurs aperçus au cours du travail d'optimisation de paramètres de la loi d'Arrhénius de constantes de vitesse de la sensibilité importante de la performance du modèle à la représentation de la solubilité physique du CO_2. De ce fait, nous avons pris en compte ce type de données pour tous les systèmes étudiés dans le chapitre 4, même pour les solutions aqueuses de MDEA.

La performance des modèles est notamment mesurée par les indicateurs de DRA (déviation relative absolue) et de biais (%), dont les définitions sont rappelées par l'équation suivante.

$$\begin{aligned} \text{dév}_i &= \frac{x_{\text{calc},i} - x_{\text{exp},i}}{x_{\text{exp},i}}.100 \\ \text{DRA} &= \frac{1}{n_m}\sum_i |\text{dév}_i| \\ \text{biais} &= \frac{1}{n_m}\sum_i \text{dév}_i \end{aligned} \tag{D.7}$$

D.2.1 Sels d'alcalin-eau-CO_2

Les rayons ioniques des ions alcalins en solution sont tirés de Marcus (1988) (tableau D.1).

TABLEAU D.1 – Rayons ioniques des ions alcalins tirés de Marcus (1988)

Ion	Rayon ionique (Å)
Li^+	2,1
Na^+	2,4
K^+	2,8

Les espèces en solutions considérées sont le CO_2, HCO_3^-, CO_3^{2-}, HO^-, H^+, H_2O et un ion alcalin donné. Les paramètres d'interaction symétriques à ajuster dans le modèle de Deshmukh-Mather sont ceux entre l'ion alcalin (noté Alk^+) et le CO_2, HCO_3^-, CO_3^{2-} et HO^-.

Le tableau D.2 fait le bilan de la littérature pour les données d'ELV disponibles dans ces systèmes. Les publications, ainsi que les fractions molaires apparentes d'ion alcalin et de CO_2, les températures et pressions partielles en CO_2, y sont listées. La colonne n_{coh} donne le nombre de données considérées cohérentes selon le critère de Weiland et al. (1993).

TABLEAU D.2 – Données d'ELV de CO_2 dans les solutions d'hydroxyde et de carbonate d'alcalins disponibles dans la littérature

Référence	Alk^+	x(Alk^+,app).10^2	x(CO_2,app).10^2	T (K)	p_{CO_2} (kPa)	n_m	n_{coh}
Walker et al. (1927)	Li^+	0,01-0,7	0,009-0,4	298-310	0,03-0,04	27	27
Ellis (1959)	Na^+	0,3-2	0,3-1	392-470	4-109	38	38
Han et al. (2011)	Na^+	0,09-2	0,2-2	313-333	310-2035	60	60
Hertz et al. (1970)	Na^+	0,2-2	0,2-2	303	0,2-5	4	4
Knuutila et al. (2010*a*)	Na^+	3-4	2-3	313-353	0,3-19	68	68
Mai & Babb (1955)	Na^+	0,2-2	0,2-2	293-338	0,9-18	16	16
Taylor (1955)	Na^+	0,4-8	0,2-4	338-368	23-84	39	39
Walker et al. (1927)	Na^+	0,01-0,3	0,009-0,4	298-310	0,03-0,04	41	41
Wong et al. (2005)	Na^+	0,2-0,9	0,2-1	278-298	98-100	25	25
Bohloul et al. (2017)	K^+	4-9	3-10	313-333	30-1120 (p_{tot})	87	38
Endo et al. (2011)	K^+	9-10	5-6	323-343	0,2-5	21	20
Grimekis et al. (2019)	K^+	7-11	5-9	353-393	2-81	56	56
Jo et al. (2012)	K^+	9-10	5-9	373-393	0,4-1465	22	22
Pérez-Salado Kamps et al. (2007)	K^+	1-6	1-7	313-393	267-9237 (p_{tot})	41	0
Tosh (1959)	K^+	6-14	3-12	343-413	0,2-923,9	132	132
Walker et al. (1927)	K^+	0,009-0,6	0,009-0,4	298-310	0,03-0,04	35	35
Total	Li^+	0,01-0,7	0,009-0,4	298-310	0,03-0,04	27	27
Total	Na^+	0,01-8	0,009-4	293-470	0,03-2035	291	291
Total	K^+	0,009-14	0,009-12	298-413	0,03-9237	307	303

Comme on peut le voir dans le chapitre D.2, les seules données d'ELV du CO_2 disponibles dans les solutions contenant du lithium proviennent de Walker et al. (1927). Elles couvrent de très faibles intervalles de concentration de Li^+ et de pression partielle de CO_2.

Les données de solubilité physique du N_2O de Knuutila et al. (2010*b*) et de Gondal et al. (2015*a*), converties par analogie N_2O-CO_2, ont été incluses pour l'ajustement des paramètres d'interaction en solution (tableau D.3).

Tableau D.3 – Données de solubilité physique du N_2O dans les solutions d'hydroxyde et de carbonate d'alcalins disponibles dans la littérature

Référence	Alk^+	x(Alk^+,app).10^2	x(HO^-,app).10^2	x(CO_2,app).10^2	T (K)	n_m
Gondal et al. (2015*a*)	Li^+	0,2-4	0,2-4	0	298-353	35
Knuutila et al. (2010*b*)	Na^+	0,4-9	0	0,2-4	298-353	41
Gondal et al. (2015*a*)	Na^+	0,2-3	0,2-3	0	298-353	20
Knuutila et al. (2010*b*)	K^+	2-10	0	0,8-5	298-353	25
Gondal et al. (2015*a*)	K^+	0,2-3	0,2-3	0	298-353	18
Total	Li^+	0,2-4	0,2-4	0	298-353	35
Total	Na^+	0,2-9	0-3	0-4	298-353	61
Total	K^+	0,2-10	0-3	0-5	298-353	43

Les paramètres d'interaction binaires ajustés (β_{ij}, en kg $H_2O.mol^{-1}$) sont présentés dans le tableau D.4.

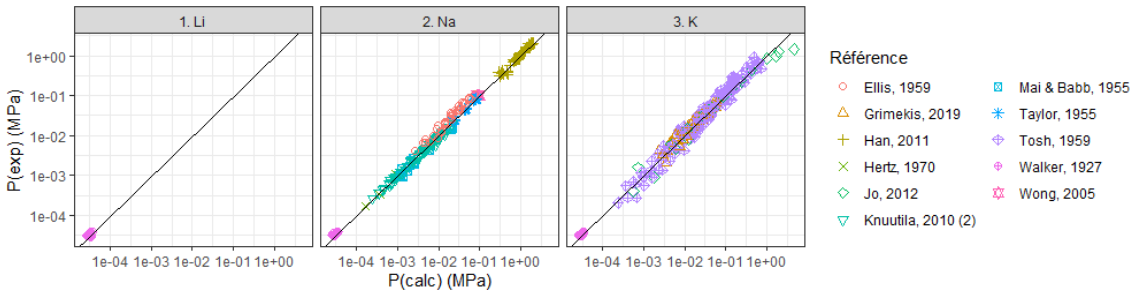
Tableau D.4 – Paramètres d'interaction binaires ajustés pour les solutions aqueuses d'hydroxydes et de carbonates d'alcalins

	Li^+	Na^+	K^+
Alk^+-CO_2	0,1305	0,1533	0,1158
Alk^+-HCO_3^-	0,2934	0,0383	0,3832
Alk^+-CO_3^{2-}	-0,1451	-0,0295	0,7783
Alk^+-HO^-	-0,0042	0,2057	0,3081

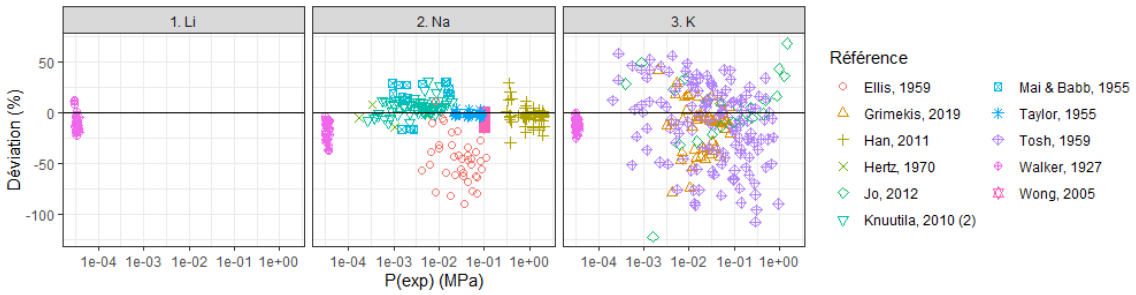
Le tableau D.5 donne la performance du modèle thermodynamique avec chaque alcalin, et pour référence, la performance du modèle développé par Gondal et al. (2016*b*), et les figures D.1 et D.2 donnent les diagrammes de parité et de déviation correspondants.

Tableau D.5 – Performance du modèle thermodynamique pour les solutions aqueuses de sels d'alcalin

	Données d'ELV		Données d'ELV par Gondal et al. (2016*b*)		Données de solubilité de N_2O		Données de solubilité de N_2O par Gondal et al. (2016*b*)
Alk^+	DRA	Biais	DRA_{tout}	$DRA_{selection}$	DRA	Biais	DRA
Li^+	11	-8,0	5,8	-	7,0	4,0	1,8
Na^+	12	-4,3	30	10	6,3	0,4	4,8
K^+	25	-0,5	24	19	10	-8,3	4,8

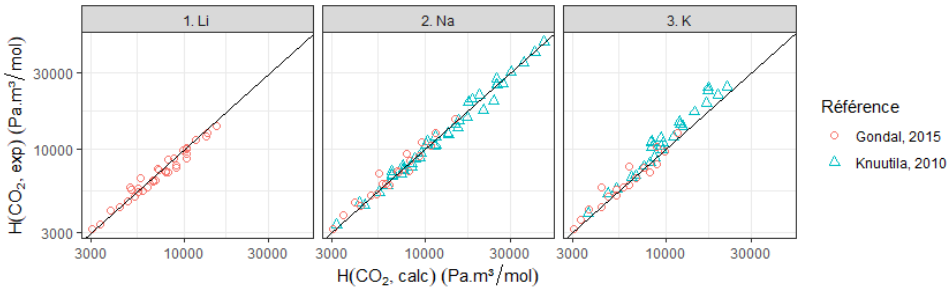


(a) Parité

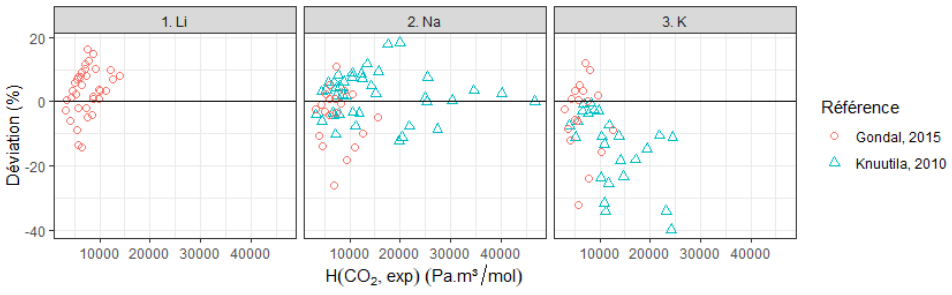


(b) Déviation

Fig. D.1 – Diagrammes de parité et de déviation du modèle thermodynamique pour les solutions aqueuses de sels d'alcalin



(a) Parité



(b) Déviation

Fig. D.2 – Diagrammes de parité et de déviation du modèle thermodynamique sur les données de solubilité physique de N_2O pour les solutions aqueuses de sels d'alcalin

D.2.2 MDEA-eau-CO_2

Nous n'avions pas initialement prévu de retravailler le modèle thermodynamique proposé par Dicko (2010). Cependant, ce modèle avait été défini à partir de données à une température de 50°C, ce qui restreint considérablement son domaine d'application. Nous avons alors décidé de refaire le travail d'ajustement des paramètres d'interaction binaires de l'équation de Deshmukh-Mather pour notre application aux mesures de flux de CO_2 dans ces solutions. A cette occasion, nous avons non seulement considéré les données d'ELV du CO_2 jugées cohérentes (tableau D.6), mais également les données de solubilité apparente du N_2O disponibles (tableau D.7), après avoir intégré ces données pour les systèmes de sels d'alcalin. Dans la version du modèle thermodynamique présenté ci-dessous, nous avons par ailleurs multiplié par 100 la contribution de la représentation des données de solubilité physique dans la fonction objectif, pour essayer d'en améliorer la représentation.

TABLEAU D.6 – Données d'ELV de CO_2 dans les solutions aqueuses de MDEA disponibles dans la littérature

Référence	$\omega_{MDEA,0}$	α (mol/mol MDEA)	T (K)	p_{CO_2} (kPa)	n_m	n_{coh}
Ahmady et al. (2010)	0,46	0,33-0,85	303-333	100-700	7	7
Arcis (2008)	0,30	0,40-0,55	373	409-899	2	2
Austgen et al. (1991)	0,23	0,01-0,84	313	0,01-93	16	14
Chakma & Meisen (1987)	0,49	0,14-0,79	373	138-3172	7	7
Cheng et al. (2010)	0,23	0,09-0,41	343	3,49-93	14	14
Dawodu & Meisen (1994)	0,49	0,12-0,84	373	162-3611	6	5
Ermatchkov et al. (2006)	0,24-0,50	0,003-0,72	313-393	0,12-69	68	68
Huang & Ng (1995)	0,23-0,50	0,001-0,78	313-393	0,002-5188	44	44
Huang & Ng (1998)	0,23	0,10-0,69	313	1,11-47	6	6
Jou et al. (1993)	0,35	0,002-0,80	313-373	0,004-262	37	37
Jou et al. (1994)	0,30	0,10-0,76	313-373	1,05-884	15	15
Kuranov et al. (1996)	0,19-0,32	0,19-0,83	313-393	66-3710	24	24
Lemoine et al. (2000)	0,24	0,02-0,26	298-313	0,02-1,64	26	24
Liu et al. (1999)	0,40	0,13-0,85	303-343	18-353	12	12
MacGregor & Mather (1991)	0,23	0,12-0,69	313	1,17-49	3	3
Ma'mun et al. (2005)	0,50	0,17-0,81	328-358	96-813	33	33
Mathonat et al. (1997)	0,30	0,51-0,76	393	2000-5000	2	2
Park & Sandall (2001)	0,50	0,01-0,49	298-373	0,78-140	30	14
Kamps et al. (2001)	0,32-0,49	0,13-0,84	313-393	169-5919	15	15
Rho et al. (1997)	0,21-0,50	0,01-0,85	323-373	0,78-173	55	50
Rogers et al. (1998)	0,23-0,50	0,0002-0,0,12	313-323	0,0001-1,00	34	17
Sairi et al. (2011)	0,46	0,64-0,83	333	367-821	4	4
Sidi-Boumedine (2003)	0,24-0,47	0,03-0,85	298-323	0,10-182	62	62
Sidi-Boumedine et al. (2004)	0,26-0,47	0,01-0,82	298-348	0,06-1022	55	52
Silkenbäumer et al. (1998)	0,24	0,24-0,80	313	4,65-79	5	5
Tomizaki et al. (2010)	0,23	0,68-0,84	343	406-839	2	2
Xu et al. (1998)	0,35-0,49	0,07-0,85	328-373	6,15-992	43	43
Total	0,19-0,50	0,0002-0,85	298-393	0,0001-5919	627	581

Les paramètres d'interaction binaires ajustés (β_{ij}, en kg H_2O.mol^{-1}) sont présentés dans le tableau D.8.

Le tableau D.9 donne la performance du modèle thermodynamique, et les figures D.3 et D.4 donnent

Tableau D.7 – Données de solubilité physique du N_2O dans les solutions aqueuses de MDEA disponibles dans la littérature

Référence	$\omega_{MDEA,0}$	T (K)	n_m
Bishnoi & Rochelle (2000)	0,20-0,50	298	2
Haimour & Sandall (1984)	0,10-0,40	298-308	10
Park & Sandall (2001)	0,50	298-333	4
Rinker & Sandall (1996)	0,10-0,50	313-333	10
Versteeg & Van Swaaij (1988)	0,06-0,32	298-333	40

Tableau D.8 – Paramètres d'interaction binaires ajustés pour les solutions aqueuses de MDEA

($kg\ H_2O.mol^{-1}$)	MDEA	$MDEAH^+$
$MDEAH^+$	$3{,}841.10^{-2}$	-
CO_2	$-6{,}340.10^{-3}$	$2{,}037.10^{-3}$
HCO_3^-	$2{,}938.10^{-3}$	$9{,}589.10^{-3}$
CO_3^{-2}	-	$1{,}156.10^{-2}$

les diagrammes de parité et de déviation correspondants.

Tableau D.9 – Performance du modèle thermodynamique pour les solutions aqueuses de MDEA (%)

Données d'ELV		Données de solubilité de N_2O	
DRA	Biais	DRA	Biais
27,0	-8,0	9,2	-0,7

D.3 Paramètres thermophysiques des solutions aqueuses de sels d'alcalin

D.3.1 Masse volumique et viscosité des solutions

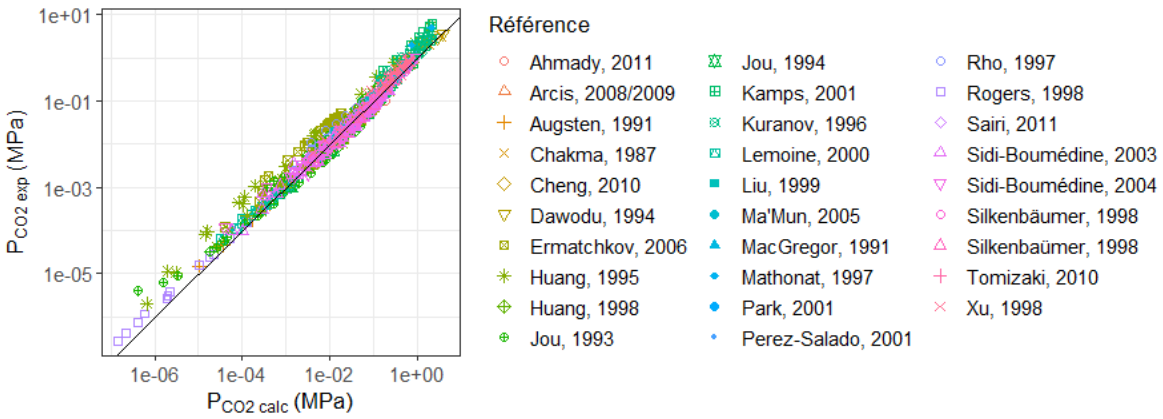
Dans les solutions aqueuses de sels d'alcalin, la masse volumique est calculée à partir des corrélations de Laliberte & Cooper (2004) (équations D.8 à D.10). Elles ont été précédemment utilisées par Gondal et al. (2016*a*) dans un contexte similaire. La viscosité est calculée à partir des corrélations de Laliberte (2007) (équations D.11 à D.13).

$$\rho = \frac{1}{\sum_i \omega_i v_i} \tag{D.8}$$

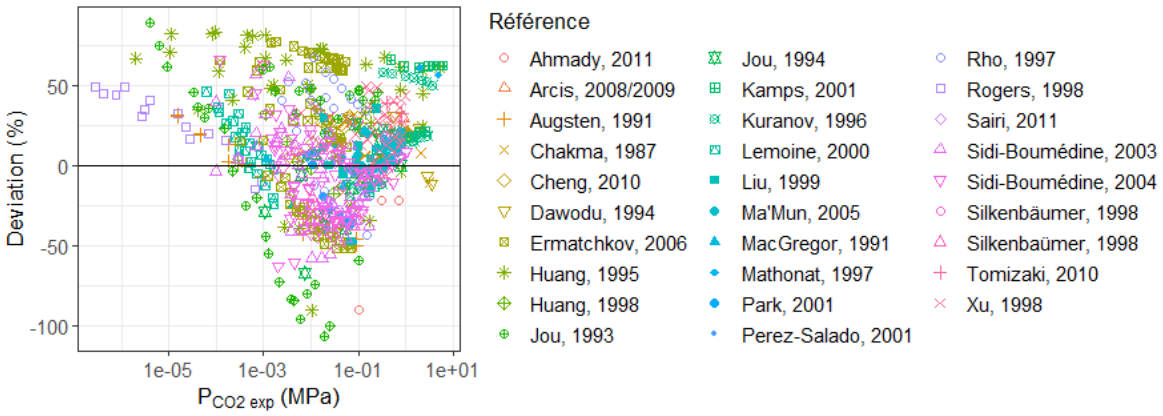
$$v_{sel,i} = \frac{\omega_{sel,i} c_2 + c_3 T}{\left(c_0 \omega_{sel,i} + c_1\right) \exp\left(1.10^{-6}(T + c_4)^2\right)} \tag{D.9}$$

$$v_{H_2O} = \frac{1 + p_1 T}{p_2 T^5 + p_3 T^4 + p_4 T^3 + p_5 T^2 + p_6 T + p_7} \tag{D.10}$$

Où ρ est la masse volumique de la solution (kg/m^3), ω_i est la fraction massique apparente du composé d'indice i, v_i est son volume spécifique (m^3/kg) et T est la température exprimée en °C. Les c_i sont les paramètres de la corrélation, donnés dans le tableau D.10. Les p_i sont les paramètres de la corrélation de volume spécifique de l'eau, donnés dans le tableau D.11.



(a) Parité



(b) Déviation

Fig. D.3 – Diagrammes de parité et de déviation du modèle thermodynamique pour les solutions aqueuses de MDEA

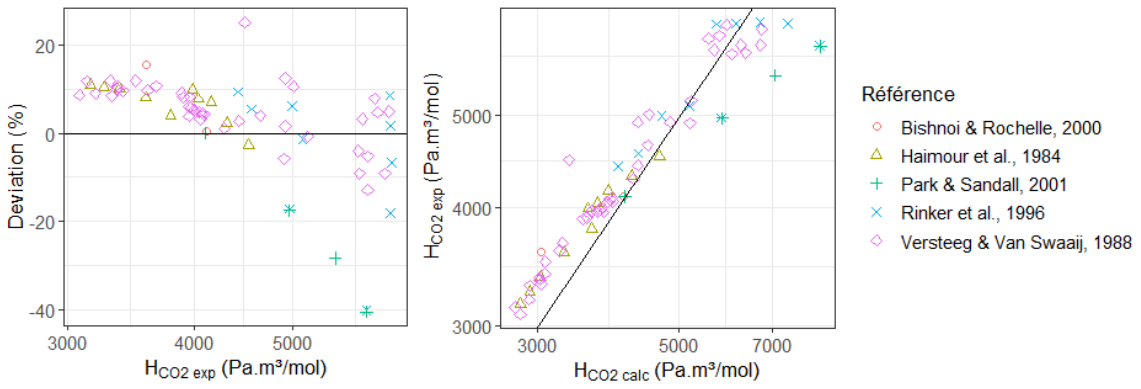


Fig. D.4 – Diagrammes de parité et de déviation du modèle thermodynamique sur les données de solubilité physique de N_2O pour les solutions aqueuses de MDEA

Tableau D.10 – Paramètres de l'équation D.9 des corrélations de masse volumique de Laliberte & Cooper (2004) pour les solutions aqueuses de sels d'alcalin

Sel	c_0 (kg/m^3)	c_1 (kg/m^3)	c_2 (-)	c_3 (1/°C)	c_4 (°C)
LiOH	Pas de paramètres disponibles, ρ_{H_2O} utilisée				
NaOH	385,55	753,47	-0,10938	6,953.10^{-4}	542,88
Na_2CO_3	0,012755	0,014217	-0,091456	0,0021342	3342,4
KOH	194,85	407,31	0,14542	0,00204	1180,9

Tableau D.11 – Paramètres de l'équation D.10 pour le volume spécifique de l'eau pure

p_1 (m^3/(kg.°C))	0,01687985
p_2 (1/°C)^5	-2,854253.10^{-10}
p_3 (1/°C)^4	1,0556302.10^{-7}
p_4 (1/°C)^3	-4,6170461.10^{-5}
p_5 (1/°C)^2	-7,9870401.10^{-3}
p_6 (1/°C)	16,945176
p_6 (-)	999,83952

$$\ln \mu = \sum_i \omega_i \ln \mu_i \tag{D.11}$$

$$\mu_{\text{sel},i} = \exp\left(\frac{v_1 \omega_{\text{sel},i}^{v_2} + v_3}{v_4 T + 1}\right) \frac{1}{v_5 \omega_{\text{sel},i}^{v_6} + 1} \tag{D.12}$$

$$\mu_{H_2O} = \frac{T + p_1}{(p_2 T + p_3)T + p_4} \tag{D.13}$$

Où μ est la viscosité de la solution (mPa.s), ω_i est la fraction massique apparente du composé d'indice i, et T est la température exprimée en °C. Les v_i sont les paramètres de la corrélation, donnés dans le tableau D.12. Les p_i sont les paramètres de la corrélation de viscosité de l'eau, donnés dans le tableau D.13.

Tableau D.12 – Paramètres de l'équation D.12 des corrélations de viscosité de Laliberte (2007) pour les solutions aqueuses de sels d'alcalin

Sel	v_1 (-)	v_2 (-)	v_3 (-)	v_4 (1/°C)	v_5 (s^{-1}.mPa^{-1})	v_6 (-)
LiOH	4017,7	3,1299	14,397	0,008346	669,91	2,1575
NaOH	440,2	0,0089764	-432,67	0,015949	107,6	4,6489
Na_2CO_3	16,179	0,48606	1,6033	0,01761	-6,9093	2,2356
KOH	57,433	3,8049	2,6226	0,010312	5219	10,946

D.3.2 Coefficients de diffusion en phase liquide

Le coefficient de diffusion du CO_2 en phase liquide est calculé par la relation de Stokes-Einstein modifiée telle que proposée par Versteeg & Van Swaaij (1988) (voir chapitre 3). Knuutila et al. (2010*c*) utilisent cette relation en combinaison avec le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'eau pure de Danckwerts (1970). Le coefficient de diffusion de l'ion HO^- est pris égal à 1,7 × D_{CO_2} en accord avec le ratio proposé par Hikita et al. (1976), et $D_{(HCO_3^-)}$ et $D_{(CO_3^{2-})}$ sont supposés égaux à $D_{(HO^-)}$.

Tableau D.13 – Paramètres de l'équation D.13 pour la viscosité de l'eau pure

p_1 (°C)	246
p_2 (1/(mPa.s.°C)^2)	0,05594
p_3 (1/(mPa.s.°C))	5,2842
p_4 (1/(mPa.s)	137,37

Les coefficients de diffusion du N_2O et du CO_2 dans l'eau pure sont calculés de la même façon que dans le chapitre 3.

D.3.3 Solubilité apparente du CO_2 en phase liquide

Pour le modèle en concentrations, les corrélations de Weisenberger & Schumpe (1996) sont utilisées (équations D.14 et D.15 et paramètres dans le tableau D.14).

$$\log_1 0 \frac{H_{N_2O,S}}{H_{N_2O,H_2O}} = \sum_i (h_i + h_G) c_i \tag{D.14}$$

Où $H_{N_2O,S}$ et H_{N_2O,H_2O} sont la solubilité physique du N_2O en solution et dans l'eau pure, respectivement (Pa.m^3.mol^{-1}), c_i est la concentration de l'ion d'indice i (mol/L), associé au facteur de contribution h_i (L.mol^{-1}). h_G est un facteur de contribution supplémentaire (L/mol, équation D.15, avec T en K).

$$h_G = h_{G,0} + h_T (T - 298{,}15) \tag{D.15}$$

Tableau D.14 – Paramètres des équations D.14 et D.15 pour la solubilité physique du N_2O

Ion	h_i (L.mol^{-1})
Li^+	0,0618
Na^+	0,1143
K^+	0,0992
HO^-	0,0839
CO_3^{2-}	0,1582
$h_{G,0}$ (L.mol^{-1})	h_T (L/(mol.K))
-0,0085	-0,786.10^{-4}

La constante de Henry apparente du N_2O est ensuite calculé par l'analogie N_2O-CO_2 (voir chapitre 3). Les constantes de Henry apparentes du N_2O et du CO_2 dans l'eau pure sont calculées de la même façon que dans le chapitre 3.

E Annexes du chapitre 5

E.1 Données de flux d'absorption sélectionnées

Les taux de charge de la solution, coefficient de transfert de matière en phase liquide calculé selon les corrélations établies au chapitre 2, pression partielle de CO_2 maximale et à l'équilibre à chaque injection de CO_2 sélectionnée sont indiquées dans le tableau E.1.

TABLEAU E.1 – Conditions (taux de charge, coefficient de transfert de matière en phase liquide, pression de CO_2 maximale et à l'équilibre*) des essais d'absorption de CO_2 dans MDEA-PZ-eau

Essai	α (mol/mol alk)	k_L (m/s)	$p^{max}_{CO_2}$ (kPa)	$p^{éq}_{CO_2}$ (kPa)*
1-1	0,002 ± 0,001	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	20,92	0,00005
1-4	0,006 ± 0,001	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	22,43	0,004
2-1	0,001 ± 0,001	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	16,90	0,000012
2-5	0,008 ± 0,001	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	20,27	0,005
3-2	0,003 ± 0,002	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	23,87	0,0005
3-1	0,001 ± 0,001	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	18,13	0,000015
4-1	0,001 ± 0,001	$2{,}4.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	11,70	0,000001
4-14	0,020 ± 0,001	$2{,}4.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	16,04	0,029
4-30	0,040 ± 0,002	$2{,}4.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	17,43	0,07
4-44	0,060 ± 0,002	$2{,}4.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	18,64	0,11
4-59	0,080 ± 0,003	$2{,}4.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	23,82	0,19
4-74	0,100 ± 0,003	$2{,}3.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	21,27	0,31
4-88	0,120 ± 0,004	$2{,}3.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	23,30	0,49
4-104	0,140 ± 0,005	$2{,}3.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	32,46	0,78
4-116	0,160 ± 0,006	$2{,}3.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	46,73	1,11
4-126	0,180 ± 0,006	$2{,}3.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	42,26	1,74
4-136	0,200 ± 0,007	$2{,}3.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	40,07	2,46
4-146	0,220 ± 0,007	$2{,}3.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	39,74	3,27
5-1	0,001 ± 0,001	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	7,910	0,000000025
5-15	0,021 ± 0,001	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	21,74	0,015
5-28	0,040 ± 0,002	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	17,34	0,03
5-42	0,059 ± 0,002	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	20,09	0,06
5-56	0,080 ± 0,003	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	17,85	0,1
5-71	0,100 ± 0,004	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	21,99	0,17
5-86	0,120 ± 0,004	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	22,48	0,27
5-101	0,140 ± 0,005	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	21,87	0,42
5-116	0,160 ± 0,005	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	22,69	0,64

*$p^{éq}_{CO_2}$: grandeur calculée, $u_C(p^{éq}_{CO_2})$ estimée à $0{,}18p^{éq}_{CO_2}/\sqrt{3}$. $u_C(p^{max}_{CO_2}) = 0{,}02$ kPa

TABLEAU E.1 – Conditions et résultats des essais d'absorption de CO_2 dans MDEA-PZ-eau (suite)

Essai	α (mol/mol alk)	k_L (m/s)	$p^{max}_{CO_2}$ (kPa)	$p^{éq}_{CO_2}$ (kPa)*
5-132	0,180 ± 0,006	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	27,03	0,96
5-147	0,200 ± 0,007	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	26,68	1,41
5-162	0,220 ± 0,007	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	23,20	1,97
6-1	0,001 ± 0,001	$2{,}8.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	20,00	0,00001
6-10	0,020 ± 0,001	$2{,}8.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	23,44	0,006
6-23	0,040 ± 0,002	$2{,}8.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	20,50	0,014
6-37	0,060 ± 0,002	$2{,}8.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	21,68	0,026
6-51	0,080 ± 0,003	$2{,}8.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	18,88	0,05
6-64	0,100 ± 0,004	$2{,}8.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	20,24	0,08
6-79	0,120 ± 0,004	$2{,}8.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	22,60	0,13
6-92	0,140 ± 0,005	$2{,}8.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	28,34	0,19
6-106	0,160 ± 0,005	$2{,}8.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	18,88	0,3
6-122	0,180 ± 0,006	$2{,}8.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	19,62	0,46
6-136	0,200 ± 0,007	$2{,}8.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	25,54	0,68
6-152	0,220 ± 0,007	$2{,}9.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	19,86	1
6-160	0,230 ± 0,008	$2{,}9.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	22,94	1,2
7-2	0,002 ± 0,001	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	14,39	0,00015
7-1	0,001 ± 0,001	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	10,95	0,0000006
8-1	0,001 ± 0,002	$2{,}4.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	18,05	0,00013
8-14	0,020 ± 0,002	$2{,}4.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	15,96	0,07
8-28	0,040 ± 0,002	$2{,}3.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	18,76	0,15
8-42	0,060 ± 0,003	$2{,}3.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	24,38	0,27
8-56	0,081 ± 0,003	$2{,}3.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	24,08	0,46
8-70	0,100 ± 0,004	$2{,}3.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	23,67	0,72
8-83	0,120 ± 0,004	$2{,}3.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	23,53	1,13
8-99	0,140 ± 0,005	$2{,}3.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	21,41	1,7
8-114	0,160 ± 0,006	$2{,}2.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	26,77	2,48
8-123	0,170 ± 0,006	$2{,}2.10^{-5} \pm 3.10^{-6}$	28,69	3,1
9-46	0,190 ± 0,006	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	31,09	1,13
9-54	0,200 ± 0,007	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	27,27	1,39
9-70	0,220 ± 0,007	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	22,73	2,03
9-85	0,240 ± 0,008	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	28,01	2,81
9-101	0,260 ± 0,009	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	23,90	3,92
9-115	0,280 ± 0,009	$2{,}4.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	35,03	5,35
9-128	0,30 ± 0,01	$2{,}4.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	39,97	7,16
9-142	0,32 ± 0,01	$2{,}4.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	42,89	9,47
9-156	0,34 ± 0,01	$2{,}4.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	45,53	12,54
10-13	0,020 ± 0,001	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	18,08	0,015
10-27	0,040 ± 0,002	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	17,38	0,03
10-42	0,062 ± 0,002	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	22,32	0,06
10-41	0,060 ± 0,002	$2{,}3.10^{-5} \pm 2.10^{-6}$	20,42	0,06

*$p^{éq}_{CO_2}$: grandeur calculée, $u_C(p^{max}_{CO_2}) = 0{,}02$ kPa

Le tableau E.2 précise la température dans la phase gazeuse de la cellule de mesure, la pression partielle de CO_2 initiale de l'intervalle de régression, la pente β et le flux d'absorption mesuré j_{CO_2}.

TABLEAU E.2 – Conditions (température et pression de CO_2 exploitées) et résultats (pente sur 30 s et flux d'absorption de CO_2) des essais d'absorption de CO_2 dans MDEA-PZ-eau

Essai	T (K)	p_{CO_2} (kPa)	$-\beta$ (s^{-1})	j_{CO_2} (mol/(m^2.s))	Essai	T (K)	p_{CO_2} (kPa)	$-\beta$ (s^{-1})	j_{CO_2} (mol/(m^2.s))
1-1	318,82	2,52	0,0360 ± 0,0003	0,0039 ± 2.10^{-4}	6-37	309,16	10,01	0,00592 ± 0,00006	0,0027 ± 1.10^{-4}
1-4	318,89	4,96	0,0356 ± 0,0002	0,0077 ± 3.10^{-4}	6-37	309,2	15,01	0,00556 ± 0,00004	0,0038 ± 2.10^{-4}
1-4	318,96	9,74	0,0415 ± 0,0001	0,0175 ± 7.10^{-4}	6-37	309,37	19,92	0,00664 ± 0,00004	0,0060 ± 2.10^{-4}
1-4	319,08	15,40	0,04488 ± 0,00007	0,030 ± 1.10^{-3}	6-51	309,19	2,55	0,0076 ± 0,0002	0,00087 ± 4.10^{-5}
1-4	319,19	20,34	0,04635 ± 0,00005	0,041 ± 2.10^{-3}	6-51	309,18	5,03	0,0067 ± 0,0001	0,00152 ± 6.10^{-5}
2-1	318,95	2,51	0,0359 ± 0,0003	0,0038 ± 2.10^{-4}	6-51	309,18	10,01	0,00512 ± 0,00006	0,00233 ± 9.10^{-5}
2-1	318,96	4,91	0,0415 ± 0,0002	0,0087 ± 4.10^{-4}	6-51	309,26	15,06	0,00529 ± 0,00004	0,0036 ± 1.10^{-4}
2-5	319,01	9,80	0,03931 ± 0,00009	0,0164 ± 7.10^{-4}	6-64	309,19	2,57	0,0058 ± 0,0002	0,00067 ± 4.10^{-5}
2-1	319,18	14,98	0,05144 ± 0,00008	0,033 ± 1.10^{-3}	6-64	309,17	5,06	0,0057 ± 0,0001	0,00131 ± 6.10^{-5}
2-5	319,25	20,27	0,04515 ± 0,00006	0,039 ± 2.10^{-3}	6-64	309,16	10,09	0,00477 ± 0,00006	0,00220 ± 9.10^{-5}
3-2	318,89	2,48	0,0315 ± 0,0003	0,0034 ± 1.10^{-4}	6-64	309,21	15,08	0,00476 ± 0,00004	0,0033 ± 1.10^{-4}
3-2	318,88	5,12	0,0311 ± 0,0002	0,0069 ± 3.10^{-4}	6-64	309,4	19,92	0,0065 ± 0,00004	0,0059 ± 2.10^{-4}
3-1	318,91	9,87	0,0438 ± 0,0001	0,0188 ± 7.10^{-4}	6-79	309,2	2,64	0,0044 ± 0,0002	0,00052 ± 3.10^{-5}
3-1	319,03	14,58	0,04717 ± 0,00008	0,030 ± 1.10^{-3}	6-79	309,19	5,13	0,0047 ± 0,0001	0,00109 ± 5.10^{-5}
3-2	319,15	19,90	0,04053 ± 0,00005	0,035 ± 1.10^{-3}	6-79	309,19	10,14	0,00377 ± 0,00006	0,00175 ± 7.10^{-5}
4-1	327,19	2,42	0,0505 ± 0,0004	0,0051 ± 2.10^{-4}	6-79	309,19	15,13	0,00338 ± 0,00004	0,00236 ± 9.10^{-5}
4-1	327,24	5,10	0,0538 ± 0,0002	0,0114 ± 5.10^{-4}	6-79	309,33	20,2	0,00389 ± 0,00003	0,0036 ± 1.10^{-4}
4-1	327,37	10,30	0,0577 ± 0,0001	0,025 ± 1.10^{-3}	6-92	309,22	2,69	0,0035 ± 0,0002	0,00041 ± 3.10^{-5}
4-14	327,35	2,54	0,0210 ± 0,0003	0,00221 ± 9.10^{-5}	6-92	309,21	5,2	0,0039 ± 0,0001	0,00092 ± 4.10^{-5}
4-14	327,36	5,15	0,0262 ± 0,0001	0,0056 ± 2.10^{-4}	6-92	309,21	10,21	0,00312 ± 0,00005	0,00146 ± 6.10^{-5}
4-14	327,45	9,93	0,03563 ± 0,00009	0,0148 ± 6.10^{-4}	6-92	309,2	15,23	0,00269 ± 0,00004	0,00189 ± 7.10^{-5}
4-14	327,56	14,85	0,03967 ± 0,00007	0,025 ± 1.10^{-3}	6-92	309,21	20,23	0,002558 ± 0,00003	0,00240 ± 9.10^{-5}
4-30	327,39	2,56	0,0114 ± 0,0002	0,00121 ± 5.10^{-5}	6-106	309,17	5,31	0,0033 ± 0,0001	0,00077 ± 4.10^{-5}
4-30	327,37	5,11	0,0123 ± 0,0001	0,0026 ± 1.10^{-4}	6-106	309,16	10,31	0,00293 ± 0,00006	0,00138 ± 6.10^{-5}
4-30	327,43	10,11	0,01781 ± 0,00007	0,0076 ± 3.10^{-4}	6-106	309,2	15,31	0,00290 ± 0,00004	0,00206 ± 8.10^{-5}
4-30	327,55	14,86	0,02286 ± 0,00005	0,0143 ± 6.10^{-4}	6-122	309,21	5,45	0,0026 ± 0,0001	0,00062 ± 3.10^{-5}
4-44	327,41	2,63	0,0084 ± 0,0002	0,00090 ± 4.10^{-5}	6-122	309,21	10,46	0,00237 ± 0,00006	0,00112 ± 5.10^{-5}

$u_C(T) = 0{,}02$ K, $u_C(p_{CO_2}) = 0{,}02$ kPa

TABLEAU E.2 – Conditions et résultats des essais d'absorption de CO_2 dans MDEA-PZ-eau (suite)

Essai	T (K)	p_{CO_2} (kPa)	$-\beta$ (s^{-1})	j_{CO_2} (mol/(m^2.s))	Essai	T (K)	p_{CO_2} (kPa)	$-\beta$ (s^{-1})	j_{CO_2} (mol/(m^2.s))
4-44	327,40	5,10	0,0079 ± 0,0001	0,00167 ± 7.10^{-5}	6-122	309,23	15,44	0,00223 ± 0,00004	0,00159 ± 6.10^{-5}
4-44	327,41	10,07	0,00953 ± 0,00006	0,0041 ± 2.10^{-4}	6-122	309,45	19,62	0,00306 ± 0,00004	0,0028 ± 1.10^{-4}
4-44	327,50	14,91	0,01365 ± 0,00005	0,0086 ± 3.10^{-4}	6-136	309,16	5,68	0,0020 ± 0,0001	0,00048 ± 3.10^{-5}
4-59	327,31	2,68	0,0058 ± 0,0002	0,00062 ± 3.10^{-5}	6-136	309,14	10,67	0,00199 ± 0,00005	0,00095 ± 4.10^{-5}
4-59	327,28	5,18	0,0063 ± 0,0001	0,00135 ± 6.10^{-5}	6-136	309,15	15,65	0,0018 ± 0,00004	0,00129 ± 5.10^{-5}
4-59	327,26	10,22	0,00757 ± 0,00006	0,0033 ± 1.10^{-4}	6-136	309,17	20,68	0,001781 ± 0,00003	0,00170 ± 7.10^{-5}
4-59	327,33	15,32	0,01018 ± 0,00004	0,0066 ± 3.10^{-4}	6-152	309,19	6	0,0016 ± 0,0001	0,00039 ± 3.10^{-5}
4-59	327,46	20,07	0,01313 ± 0,00004	0,0112 ± 4.10^{-4}	6-152	309,2	11	0,00174 ± 0,00006	0,00084 ± 4.10^{-5}
4-74	327,34	5,30	0,0046 ± 0,0001	0,00099 ± 4.10^{-5}	6-152	309,2	15,99	0,00166 ± 0,00004	0,00120 ± 5.10^{-5}
4-74	327,32	10,35	0,00526 ± 0,00006	0,00230 ± 9.10^{-5}	6-160	309,18	11,21	0,00164 ± 0,00005	0,00080 ± 4.10^{-5}
4-74	327,39	15,34	0,00708 ± 0,00004	0,0046 ± 2.10^{-4}	6-160	309,18	16,19	0,00147 ± 0,00004	0,00107 ± 5.10^{-5}
4-74	327,55	20,53	0,01028 ± 0,00004	0,0090 ± 3.10^{-4}	6-160	309,25	21,17	0,00152 ± 0,00003	0,00147 ± 6.10^{-5}
4-88	327,35	5,50	0,0032 ± 0,0001	0,00070 ± 3.10^{-5}	7-2	318,95	2,49	0,0297 ± 0,0003	0,0032 ± 1.10^{-4}
4-88	327,34	10,46	0,00337 ± 0,00006	0,00147 ± 6.10^{-5}	7-2	318,97	5,16	0,0362 ± 0,0002	0,0080 ± 3.10^{-4}
4-88	327,34	15,46	0,00359 ± 0,00004	0,00235 ± 9.10^{-5}	7-1	319,1	9,91	0,0496 ± 0,0001	0,0211 ± 9.10^{-4}
4-88	327,47	20,56	0,00533 ± 0,00003	0,0047 ± 2.10^{-4}	7-2	319,19	14,39	0,04700 ± 0,00008	0,029 ± 1.10^{-3}
4-104	327,36	5,79	0,0022 ± 0,0001	0,00049 ± 3.10^{-5}	8-1	337,88	2,46	0,0310 ± 0,0003	0,0031 ± 1.10^{-4}
4-104	327,35	10,78	0,00265 ± 0,00005	0,00117 ± 5.10^{-5}	8-1	337,9	4,99	0,0381 ± 0,0002	0,0077 ± 3.10^{-4}
4-104	327,36	15,77	0,00244 ± 0,00004	0,00161 ± 6.10^{-5}	8-1	338,01	10,31	0,0490 ± 0,0001	0,0206 ± 8.10^{-4}
4-104	327,34	20,76	0,00279 ± 0,00003	0,00247 ± 9.10^{-5}	8-1	338,11	14,47	0,05302 ± 0,00008	0,031 ± 1.10^{-3}
4-116	327,39	11,11	0,00195 ± 0,00005	0,00087 ± 4.10^{-5}	8-14	338,06	2,6	0,0139 ± 0,0002	0,00144 ± 6.10^{-5}
4-116	327,38	16,10	0,00205 ± 0,00003	0,00137 ± 5.10^{-5}	8-14	338,05	5,01	0,0135 ± 0,0001	0,0027 ± 1.10^{-4}
4-116	327,36	21,08	0,00200 ± 0,00003	0,00178 ± 7.10^{-5}	8-14	338,13	10,12	0,02176 ± 0,00007	0,0090 ± 4.10^{-4}
4-126	327,37	21,74	0,00158 ± 0,00003	0,00142 ± 6.10^{-5}	8-14	338,27	15,42	0,02783 ± 0,00006	0,0175 ± 7.10^{-4}
4-136	327,38	18,36	0,0013 ± 0,00003	0,00094 ± 4.10^{-5}	8-28	338,04	2,63	0,0106 ± 0,0002	0,00108 ± 5.10^{-5}
4-136	327,37	22,44	0,00131 ± 0,00003	0,00119 ± 5.10^{-5}	8-28	338,01	5,16	0,0089 ± 0,0001	0,00185 ± 8.10^{-5}
4-146	327,37	18,26	0,00099 ± 0,00004	0,00067 ± 3.10^{-5}	8-28	338,01	10,14	0,00692 ± 0,00006	0,0029 ± 1.10^{-4}
4-146	327,37	23,29	0,00117 ± 0,00003	0,00106 ± 4.10^{-5}	8-28	338,13	15,32	0,00901 ± 0,00005	0,0057 ± 2.10^{-4}

$u_C(T) = 0{,}02$ K, $u_C(p_{CO_2}) = 0{,}02$ kPa

TABLEAU E.2 – Conditions et résultats des essais d'absorption de CO_2 dans MDEA-PZ-eau (suite)

Essai	T (K)	p_{CO_2} (kPa)	$-\beta$ (s^{-1})	j_{CO_2} (mol/(m^2.s))	Essai	T (K)	p_{CO_2} (kPa)	$-\beta$ (s^{-1})	j_{CO_2} (mol/(m^2.s))
5-1	318,89	2,66	0,0323 ± 0,0003	0,0037 ± 2.10^{-4}	8-42	338,03	2,77	0,0080 ± 0,0002	0,00083 ± 4.10^{-5}
5-1	318,95	5,01	0,0376 ± 0,0002	0,0081 ± 3.10^{-4}	8-42	338,01	5,3	0,0069 ± 0,0001	0,00144 ± 6.10^{-5}
5-15	318,92	2,53	0,0167 ± 0,0003	0,00182 ± 8.10^{-5}	8-42	337,99	10,3	0,00564 ± 0,00006	0,00237 ± 9.10^{-5}
5-15	318,90	5,03	0,0145 ± 0,0001	0,0032 ± 1.10^{-4}	8-42	338,01	15,31	0,00477 ± 0,00004	0,0030 ± 1.10^{-4}
5-15	318,93	9,98	0,01400 ± 0,00006	0,0061 ± 2.10^{-4}	8-42	338,12	20,34	0,00532 ± 0,00003	0,0045 ± 2.10^{-4}
5-15	319,03	15,28	0,01655 ± 0,00005	0,0110 ± 4.10^{-4}	8-56	338,03	2,97	0,0049 ± 0,0002	0,00052 ± 3.10^{-5}
5-15	319,16	19,75	0,01949 ± 0,00004	0,0167 ± 7.10^{-4}	8-56	338,02	5,44	0,0053 ± 0,0001	0,00111 ± 5.10^{-5}
5-28	318,94	2,52	0,0127 ± 0,0002	0,00138 ± 6.10^{-5}	8-56	337,99	10,46	0,00458 ± 0,00006	0,00193 ± 8.10^{-5}
5-28	318,93	5,00	0,0105 ± 0,0001	0,00228 ± 9.10^{-5}	8-56	338	15,46	0,00404 ± 0,00004	0,0026 ± 1.10^{-4}
5-28	318,98	10,10	0,00885 ± 0,00006	0,0039 ± 2.10^{-4}	8-56	338,09	20,52	0,00395 ± 0,00003	0,0033 ± 1.10^{-4}
5-28	319,14	14,95	0,01034 ± 0,00005	0,0067 ± 3.10^{-4}	8-70	338,02	5,72	0,0038 ± 0,0001	0,00082 ± 4.10^{-5}
5-42	318,93	2,57	0,0102 ± 0,0002	0,00114 ± 5.10^{-5}	8-70	337,99	10,71	0,00379 ± 0,00006	0,00161 ± 6.10^{-5}
5-42	318,91	5,02	0,0084 ± 0,0001	0,00184 ± 7.10^{-5}	8-70	337,99	15,72	0,00340 ± 0,00004	0,00217 ± 8.10^{-5}
5-42	318,92	10,06	0,00614 ± 0,00006	0,0027 ± 1.10^{-4}	8-70	338,09	20,67	0,00321 ± 0,00003	0,0027 ± 1.10^{-4}
5-42	319,00	15,11	0,00602 ± 0,00004	0,0040 ± 2.10^{-4}	8-83	337,97	6,13	0,0025 ± 0,0001	0,00054 ± 3.10^{-5}
5-42	319,23	20,09	0,00742 ± 0,00004	0,0066 ± 3.10^{-4}	8-83	337,94	11,15	0,00295 ± 0,00005	0,00127 ± 5.10^{-5}
5-56	318,91	2,60	0,0076 ± 0,0002	0,00085 ± 4.10^{-5}	8-83	337,94	16,1	0,00282 ± 0,00004	0,00182 ± 7.10^{-5}
5-56	318,90	5,13	0,0069 ± 0,0001	0,00154 ± 6.10^{-5}	8-83	338,05	21,17	0,00278 ± 0,00003	0,00239 ± 9.10^{-5}
5-56	318,91	10,07	0,00597 ± 0,00006	0,0027 ± 1.10^{-4}	8-99	338	11,7	0,00216 ± 0,00006	0,00093 ± 4.10^{-5}
5-56	319,03	15,00	0,00670 ± 0,00005	0,0044 ± 2.10^{-4}	8-99	338	16,7	0,00225 ± 0,00004	0,00146 ± 6.10^{-5}
5-71	318,95	2,68	0,0056 ± 0,0002	0,00063 ± 3.10^{-5}	8-99	338,23	21,41	0,00261 ± 0,00004	0,00223 ± 8.10^{-5}
5-71	318,96	5,19	0,0057 ± 0,0001	0,00128 ± 5.10^{-5}	8-114	337,96	12,47	0,00154 ± 0,00005	0,00067 ± 3.10^{-5}
5-71	318,95	10,16	0,00456 ± 0,00006	0,00204 ± 8.10^{-5}	8-114	337,96	17,46	0,00175 ± 0,00004	0,00114 ± 5.10^{-5}
5-71	318,97	15,15	0,00415 ± 0,00004	0,0028 ± 1.10^{-4}	8-114	337,98	22,44	0,00176 ± 0,00003	0,00154 ± 6.10^{-5}
5-71	319,15	20,15	0,00492 ± 0,00003	0,0044 ± 2.10^{-4}	8-123	337,96	13,09	0,00123 ± 0,00005	0,00054 ± 3.10^{-5}
5-86	318,99	2,78	0,0041 ± 0,0002	0,00047 ± 3.10^{-5}	8-123	337,96	18,12	0,00149 ± 0,00004	0,00098 ± 4.10^{-5}
5-86	318,98	5,29	0,0045 ± 0,0001	0,00101 ± 4.10^{-5}	8-123	337,97	23,1	0,001562 ± 0,00003	0,00137 ± 5.10^{-5}
5-86	318,96	10,29	0,00369 ± 0,00006	0,00167 ± 7.10^{-5}	9-46	319,06	6,14	0,0020 ± 0,0001	0,00046 ± 3.10^{-5}

$u_C(T) = 0{,}02$ K, $u_C(p_{CO_2}) = 0{,}02$ kPa

TABLEAU E.2 – Conditions et résultats des essais d'absorption de CO_2 dans MDEA-PZ-eau (suite)

Essai	T (K)	p_{CO_2} (kPa)	$-\beta$ (s^{-1})	j_{CO_2} (mol/(m^2.s))	Essai	T (K)	p_{CO_2} (kPa)	$-\beta$ (s^{-1})	j_{CO_2} (mol/(m^2.s))
5-86	318,97	15,28	0,00329 ± 0,00004	0,00223 ± 9.10^{-5}	9-46	319,04	11,14	0,00207 ± 0,00005	0,00096 ± 4.10^{-5}
5-86	319,11	20,29	0,00363 ± 0,00003	0,0033 ± 1.10^{-4}	9-46	319,03	16,15	0,00188 ± 0,00004	0,00130 ± 5.10^{-5}
5-101	319,00	5,41	0,0037 ± 0,0001	0,00083 ± 4.10^{-5}	9-46	319,03	21,12	0,00171 ± 0,00003	0,00157 ± 6.10^{-5}
5-101	318,99	10,42	0,00324 ± 0,00006	0,00148 ± 6.10^{-5}	9-54	319,06	6,39	0,0017 ± 0,0001	0,00039 ± 3.10^{-5}
5-101	319,00	15,43	0,00292 ± 0,00004	0,00200 ± 8.10^{-5}	9-54	319,05	11,38	0,00190 ± 0,00005	0,00088 ± 4.10^{-5}
5-101	319,15	20,37	0,00315 ± 0,00003	0,0029 ± 1.10^{-4}	9-54	319,03	16,37	0,00182 ± 0,00004	0,00126 ± 5.10^{-5}
5-116	318,93	5,65	0,0028 ± 0,0001	0,00064 ± 3.10^{-5}	9-54	319,04	21,39	0,00170 ± 0,00003	0,00157 ± 6.10^{-5}
5-116	318,92	10,62	0,00268 ± 0,00005	0,00123 ± 5.10^{-5}	9-70	319,12	12,01	0,00154 ± 0,00005	0,00072 ± 4.10^{-5}
5-116	318,93	15,65	0,00257 ± 0,00004	0,00177 ± 7.10^{-5}	9-70	319,12	17,01	0,00153 ± 0,00004	0,00107 ± 5.10^{-5}
5-116	319,05	20,64	0,00301 ± 0,00003	0,0028 ± 1.10^{-4}	9-70	319,29	22,02	0,00166 ± 0,00003	0,00155 ± 6.10^{-5}
5-132	318,97	6,15	0,0020 ± 0,0001	0,00049 ± 3.10^{-5}	9-85	319,13	12,81	0,00127 ± 0,00005	0,00060 ± 3.10^{-5}
5-132	318,95	10,95	0,00217 ± 0,00005	0,00100 ± 4.10^{-5}	9-85	319,12	17,8	0,00130 ± 0,00004	0,00092 ± 4.10^{-5}
5-132	318,95	15,93	0,00201 ± 0,00004	0,00139 ± 6.10^{-5}	9-85	319,12	22,79	0,00131 ± 0,00003	0,00123 ± 5.10^{-5}
5-132	318,94	20,93	0,00196 ± 0,00003	0,00182 ± 7.10^{-5}	9-101	319,12	13,91	0,00102 ± 0,00005	0,00048 ± 3.10^{-5}
5-147	318,96	7,06	0,00161 ± 0,00009	0,00042 ± 3.10^{-5}	9-101	319,11	18,91	0,00111 ± 0,00004	0,00079 ± 4.10^{-5}
5-147	318,95	11,40	0,00183 ± 0,00005	0,00085 ± 4.10^{-5}	9-101	319,3	23,9	0,00130 ± 0,00003	0,00123 ± 5.10^{-5}
5-147	318,95	16,41	0,00177 ± 0,00004	0,00124 ± 5.10^{-5}	9-115	319,12	15,35	0,00075 ± 0,00005	0,00036 ± 3.10^{-5}
5-147	318,95	21,44	0,00168 ± 0,00003	0,00157 ± 6.10^{-5}	9-115	319,11	20,35	0,00088 ± 0,00004	0,00063 ± 3.10^{-5}
5-162	318,96	11,97	0,00157 ± 0,00005	0,00074 ± 4.10^{-5}	9-115	319,1	25,33	0,00091 ± 0,00003	0,00086 ± 4.10^{-5}
5-162	318,95	16,97	0,00157 ± 0,00004	0,00110 ± 5.10^{-5}	9-128	319,04	22,17	0,00076 ± 0,00004	0,00055 ± 3.10^{-5}
5-162	319,04	21,99	0,00183 ± 0,00003	0,00172 ± 7.10^{-5}	9-128	319,03	27,15	0,00080 ± 0,00003	0,00077 ± 4.10^{-5}
6-1	309,06	2,45	0,0233 ± 0,0003	0,0025 ± 1.10^{-4}	9-142	319,09	24,47	0,00064 ± 0,00004	0,00047 ± 3.10^{-5}
6-1	309,06	5,12	0,0236 ± 0,0001	0,0053 ± 2.10^{-4}	9-142	319,08	29,47	0,00071 ± 0,00003	0,00068 ± 4.10^{-5}
6-1	309,14	10,13	0,02695 ± 0,00008	0,0121 ± 5.10^{-4}	9-156	319,11	27,53	0,00059 ± 0,00004	0,00043 ± 3.10^{-5}
6-1	309,26	14,83	0,03001 ± 0,00006	0,0197 ± 8.10^{-4}	9-156	319,09	32,53	0,00063 ± 0,00003	0,00061 ± 3.10^{-5}
6-1	309,37	20,00	0,03297 ± 0,00005	0,029 ± 1.10^{-3}	10-13	319,04	2,48	0,0162 ± 0,0003	0,00174 ± 7.10^{-5}
6-10	309,16	2,54	0,0141 ± 0,0002	0,00159 ± 7.10^{-5}	10-13	319,03	5,04	0,0136 ± 0,0001	0,0030 ± 1.10^{-4}
6-10	309,15	5,06	0,0122 ± 0,0001	0,0028 ± 1.10^{-4}	10-13	319,07	10,05	0,01324 ± 0,00006	0,0058 ± 2.10^{-4}

$u_C(T) = 0{,}02$ K, $u_C(p_{CO_2}) = 0{,}02$ kPa

Tableau E.2 – Conditions et résultats des essais d'absorption de CO_2 dans MDEA-PZ-eau (suite)

Essai	T (K)	p_{CO_2} (kPa)	$-\beta$ (s^{-1})	j_{CO_2} (mol/(m^2.s))	Essai	T (K)	p_{CO_2} (kPa)	$-\beta$ (s^{-1})	j_{CO_2} (mol/(m^2.s))
6-10	309,16	10,05	0,01058 ± 0,00006	0,0047 ± 2.10^{-4}	10-13	319,2	15,27	0,01623 ± 0,00005	0,0108 ± 4.10^{-4}
6-10	309,26	15,14	0,01191 ± 0,00004	0,0080 ± 3.10^{-4}	10-27	319,08	2,54	0,0122 ± 0,0002	0,00134 ± 6.10^{-5}
6-10	309,41	20,04	0,01484 ± 0,00004	0,0132 ± 5.10^{-4}	10-27	319,07	4,99	0,0098 ± 0,0001	0,00213 ± 9.10^{-5}
6-23	309,18	2,52	0,0113 ± 0,0002	0,00127 ± 6.10^{-5}	10-27	319,08	10,09	0,00763 ± 0,00006	0,0034 ± 1.10^{-4}
6-23	309,16	5,05	0,0094 ± 0,0001	0,00211 ± 9.10^{-5}	10-27	319,2	15	0,00816 ± 0,00005	0,0054 ± 2.10^{-4}
6-23	309,17	9,98	0,00743 ± 0,00006	0,0033 ± 1.10^{-4}	10-42	319,06	2,56	0,0103 ± 0,0002	0,00115 ± 5.10^{-5}
6-23	309,25	15,11	0,00764 ± 0,00004	0,0052 ± 2.10^{-4}	10-41	319,07	5,07	0,0084 ± 0,0001	0,00186 ± 8.10^{-5}
6-23	309,41	19,86	0,00996 ± 0,00004	0,0089 ± 3.10^{-4}	10-42	319,05	10,08	0,00657 ± 0,00006	0,0029 ± 1.10^{-4}
6-37	309,17	2,54	0,0091 ± 0,0002	0,00104 ± 5.10^{-5}	10-42	319,1	15,1	0,00632 ± 0,00004	0,0042 ± 2.10^{-4}
6-37	309,16	5,02	0,0074 ± 0,0001	0,00168 ± 7.10^{-5}	10-41	319,33	20,07	0,00812 ± 0,00004	0,0072 ± 3.10^{-4}

$u_C(T) = 0{,}02$ K, $u_C(p_{CO_2}) = 0{,}02$ kPa

E.2 Précisions sur les coefficients de diffusion des amines en solutions aqueuses de MDEA-PZ

Derks et al. (2008) ont évalué le coefficient de diffusion de la PZ proche des conditions de dilution infinie dans l'eau ($c_{PZ} \leq 1{,}6.10^{-3}$ mol/L) entre 293 et 368 K. Le même travail a été effectué pour la MDEA proche de la dilution infinie dans l'eau ($c_{PZ} \leq 8.10^{-3}$ mol/L) entre 298 et 348 K par Snijder et al. (1993). Nous en avons déduit deux corrélations suivant l'équation E.1 pour $D_{amine,0}$ (en m^2/s, avec T en K).

$$\ln D_{amine,0} = A + \frac{B}{T} \tag{E.1}$$

Les paramètres et leurs écarts-types sont donnés dans le tableau E.3, ainsi que les performances (DRA, biais) de chaque corrélation.

TABLEAU E.3 – Paramètres des corrélations de coefficients de diffusion de chaque amine à dilution infinie

Amine	A	B (K)	DRA (%)	Biais (%)
MDEA	(-13,86 ± 0,07)	(-2,11 ± 0,01).10^3	0,84	4.10^{-3}
PZ	(-14,2 ± 0,1)	(-1,97 ± 0,04).10^3	2,3	0,04
Unique	(-14,1 ± 0,1)	(-2,01 ± 0,05).10^3	3,9	0,1

Les corrélations de diffusivité à dilution infinie des deux amines sont compatibles en prenant en compe la barre d'erreur (figure E.1). Nous avons alors pris un seul coefficient de diffusion pour les deux amines, suivant la loi de Stokes-Einstein avec une loi unique présentée dans le tableau E.3. Les coefficients de diffusion des ions sont pris égaux à ce coefficient de diffusion unique des amines.

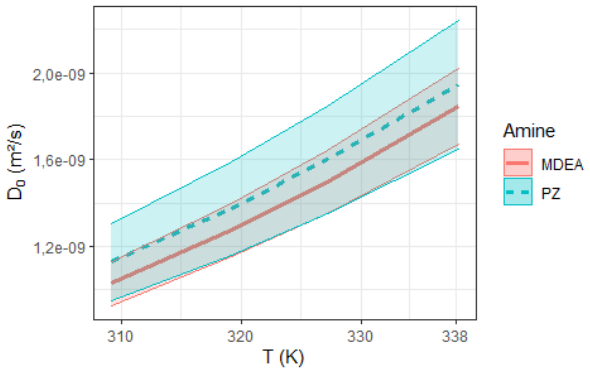


Fig. E.1 – Diffusivités à dilution infinie des deux amines en fonction de la température et barre d'erreur

Bibliographie

Aboudheir, A., Tontiwachwuthikul, P., Chakma, A. & Idem, R. 2003 Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO2-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions. *Chemical Engineering Science* **58** (23), 5195 – 5210.

Ahmadi, A. 2011 Modélisation de l'absorption réactive multiconstituant : application au traitement des gaz acides par des solvants aux alcanolamines. PhD thesis, Université de Toulouse, thèse de doctorat dirigée par Meyer, Michel Génie des Procédés et de l'Environnement Toulouse, INPT 2011.

Ahmadi, A., Meyer, M., Rouzineau, D., Prevost, M., Alix, P. & Laloue, N. 2010 Rigorous Multicomponent Reactive Separations Modelling : Complete Consideration of Reaction-Diffusion Phenomena. *Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles* **65** (5), 735–749.

Ahmady, A., Hashim, M. A. & Aroua, M. K. 2010 Experimental investigation on the solubility and initial rate of absorption of CO2 in aqueous mixtures of methyldiethanolamine with the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *Journal of Chemical & Engineering Data* **55** (12), 5733–5738.

Al-Ghawas, H. A., Hagewiesche, D. P., Ruiz-Ibanez, G. & Sandall, O. C. 1989 Physicochemical properties important for carbon dioxide absorption in aqueous methyldiethanolamine. *Journal of Chemical and Engineering Data* **34** (4), 385–391.

Ali, B. S. & Aroua, M. 2004 Effect of piperazine on CO 2 loading in aqueous solutions of MDEA at low pressure. *International journal of thermophysics* **25** (6), 1863–1870.

Álvarez, E., Gómez-Díaz, D., La Rubia, M. D. & Navaza, J. M. 2006 Densities and viscosities of aqueous ternary mixtures of 2-(methylamino) ethanol and 2-(ethylamino) ethanol with diethanolamine, triethanolamine, N-methyldiethanolamine, or 2-amino-1-methyl-1-propanol from 298.15 to 323.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **51** (3), 955–962.

Amann, J.-M. 2007 Etude de procédés de captage du CO2 dans les centrales thermiques. Theses, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Amann, J.-M. G. & Bouallou, C. 2009 A new aqueous solvent based on a blend of N-methyldiethanolamine and triethylene tetramine for CO2 recovery in post-combustion : Kinetics study. *Energy Procedia* **1** (1), 901–908.

Amararene, F. 2003 Absorption de composés soufrés par des solvants à base d'alcanolamines. PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Arachchige, U., Aryal, N., Eimer, D. A. & Melaaen, M. C. 2013 Viscosities of pure and aqueous solutions of monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA) and N-methyldiethanolamine (MDEA). *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society* **21**, 299.

Archane, A., Fürst, W. & Provost, E. 2011 Influence of Poly(ethylene oxide) 400 (PEG400) on the Absorption of CO2 in Diethanolamine (DEA)/H2O Systems. *Journal of Chemical & Engineering Data* **56** (5), 1852 – 1856.

Arcis, H. 2008 Etude thermodynamique de la dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d'alcanolamines. PhD thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.

Aronu, U. E., Gondal, S., Hessen, E. T., Haug-Warberg, T., Hartono, A., Hoff, K. A. & Svendsen, H. F. 2011 Solubility of CO2 in 15, 30, 45 and 60 mass% MEA from 40 to 120 C and model representation using the extended UNIQUAC framework. *Chemical Engineering Science* **66** (24), 6393–6406.

Aroua, M. & Mohd Salleh, R. 2004 Solubility of CO2 in Aqueous Piperazine and its Modeling using the Kent-Eisenberg Approach. *Chemical Engineering & Technology* **27** (1), 65–70.

Astarita, G., Savage, D. & Longo, J. 1981 Promotion of CO2 mass transfer in carbonate solutions. *Chemical Engineering Science* **36** (3), 581 – 588.

Austgen, D. M., Rochelle, G. T. & Chen, C. C. 1991 Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems. 2. Representation of hydrogen sulfide and carbon dioxide solubility in aqueous MDEA and carbon dioxide solubility in aqueous mixtures of MDEA with MEA or DEA. *Industrial & engineering chemistry research* **30** (3), 543–555.

Benamor, A. & Aroua, M. K. 2007 An experimental investigation on the rate of CO 2 absorption into aqueous methyldiethanolamine solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering* **24** (1), 16–23.

Bernal-García, J. M., Galicia-Luna, L. A., Hall, K. R., Ramos-Estrada, M. & Iglesias-Silva, G. A. 2004 Viscosities for Aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamine from 313.15 to 363.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **49** (4), 864–866.

Bernal-García, J. M., Ramos-Estrada, M., Iglesias-Silva, G. A. & Hall, K. R. 2003 Densities and excess molar volumes of aqueous solutions of n-methyldiethanolamine (MDEA) at temperatures from (283.15 to 363.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **48** (6), 1442–1445.

Bindwal, A., Vaidya, P. & Kenig, E. 2011 Kinetics of carbon dioxide removal by aqueous diamines. *Chemical Engineering Journal* **169** (1), 144 – 150.

Bird, R., Stewart, W. & Lightfoot, E. 2006 *Transport Phenomena. Wiley International edition* 1. Wiley.

Bishnoi, S. & Rochelle, G. 2000 Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine : reaction kinetics, mass transfer and solubility. *Chemical Engineering Science* **55** (22), 5531 – 5543.

Bishnoi, S. & Rochelle, G. 2002 Absorption of carbon dioxide in aqueous piperazine/methyldiethanolamine. *AIChE Journal* **48** (12), 2788 – 2799.

Bohloul, M., Sadeghabadi, M. A., Peyghambarzadeh, S. & Dehghani, M. 2017 CO2 absorption using aqueous solution of potassium carbonate : Experimental measurement and thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilibria* **447**, 132–141.

Bottoms, R. 1931 Organic bases for gas purification. *Industrial & Engineering Chemistry* **23** (5), 501–504.

Bougie, F. & Iliuta, M. C. 2011 CO2 absorption in aqueous piperazine solutions : experimental study and modeling. *Journal of Chemical & Engineering Data* **56** (4), 1547–1554.

Brenan, K. E., Campbell, S. L. & Petzold, L. R. 1995 *Numerical solution of initial-value problems in differential-algebraic equations*. SIAM.

Brian, P., Hurley, J. & Hasseltine, E. 1961 Penetration theory for gas absorption accompanied by a second order chemical reaction. *AIChE Journal* **7** (2), 226–231.

Brönsted, J. N. 1922 Studies on Solubility. IV. The Principle of the Specific Interaction of Ions. *Journal of the American Chemical Society* **44** (5), 877–898.

Butler, J. 1964 Ionic equilibrium Addison-Wesley Publ. Co. *Inc., Reading, Mass* **547**.

Böttger, A., Ermatchkov, V. & Maurer, G. 2009 Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and piperazine in the high gas loading region. *Journal of Chemical & Engineering Data* **54** (6), 1905–1909.

Böttinger, W., Maiwald, M. & Hasse, H. 2008 Online NMR Spectroscopic Study of Species Distribution in MDEA- H2O- CO2 and MDEA- PIP- H2O- CO2. *Industrial & engineering chemistry research* **47** (20), 7917–7926.

Cadours, R. 1998 Acid gases absorption/desorption by alkanolamines aqueous solutions. PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Cadours, R., Roquet, D. & Perdu, G. 2007 Competitive Absorption- Desorption of Acid Gas into Water- DEA Solutions. *Industrial & engineering chemistry research* **46** (1), 233–241.

Camacho, F., Sánchez, S., Pacheco, R., La Rubia, M. D. & Sánchez, A. 2009 Kinetics of the reaction of pure CO2 with N-methyldiethanolamine in aqueous solutions. *International Journal of Chemical Kinetics* **41** (3), 204–214.

Capannelli, G., Comite, A., Costa, C. & Di Felice, R. 2013 Effect of Absorbent Type and Concentration on CO2 Capture from a Gas Stream into a Liquid Phase. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **52** (36), 13128 – 13136.

Caplow, M. 1968 Kinetics of carbamate formation and breakdown. *Journal of the American Chemical Society* **90** (24), 6795 – 6803.

Chabab, S. 2020 Thermodynamic study of complex systems containing gas, water, and electrolytes : application to underground gas storage. PhD thesis, Université Paris sciences et lettres.

Chabab, S., Théveneau, P., Corvisier, J., Coquelet, C., Paricaud, P., Houriez, C. & El Ahmar, E. 2019 Thermodynamic study of the CO2–H2O–NaCl system : Measurements of CO2 solubility and modeling of phase equilibria using Soreide and Whitson, electrolyte CPA and SIT models. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **91**, 102825.

Chakma, A. & Meisen, A. 1987 Solubility of carbon dioxide in aqueous methyldiethanolamine and N, N-bis (hydroxyethyl) piperazine solutions. *Industrial & engineering chemistry research* **26** (12), 2461–2466.

Chang, C. S. & Rochelle, G. T. 1982 Mass transfer enhanced by equilibrium reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **21** (4), 379–385.

Chen, C.-C. & Evans, L. B. 1986 A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. *AIChE Journal* **32** (3), 444–454.

Chen, X. 2011 Carbon dioxide thermodynamics, kinetics, and mass transfer in aqueous piperazine derivatives and other amines. PhD thesis, University of Texas at Austin.

Cheng, M.-D., Caparanga, A. R., Soriano, A. N. & Li, M.-H. 2010 Solubility of CO2 in the solvent system (water+ monoethanolamine+ triethanolamine). *The journal of chemical thermodynamics* **42** (3), 342–347.

Conway, W., Fernandes, D., Beyad, Y., Burns, R., Lawrance, G., Puxty, G. & Maeder, M. 2013 Reactions of CO_2 with aqueous piperazine solutions : formation and decomposition of mono- and dicarbamic acids/carbamates of piperazine at 25.0 °C. *The Journal of Physical Chemistry A* **117**, 806 – 813.

Conway, W., Wang, X., Fernandes, D., Burns, R., Lawrance, G., Puxty, G. & Maeder, M. 2011 Comprehensive Kinetic and Thermodynamic Study of the Reactions of CO2(aq) and HCO3– with Monoethanolamine (MEA) in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry A* **115** (50), 14340 – 14349, pMID : 22035132.

Cornelisse, R., Beenackers, A., Van Beckum, F. & Van Swaaij, W. P. M. 1980 Numerical calculation of simultaneous mass transfer of two gases accompanied by complex reversible reactions. *Chemical engineering science* **35** (5), 1245–1260.

Costa, C., Demartini, M., Di Felice, R., Oliva, M. & Pagliai, P. 2018 Piperazine and methyldiethanolamine interrelationships in CO2 absorption by aqueous amine mixtures. Part I : Saturation rates of single-reagent solutions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* .

Costa, C., Di Felice, R., Moretti, P., Oliva, M. & Ramezani, R. 2020 Piperazine and methyldiethanolamine interrelationships in CO2 absorption by aqueous amine mixtures. Part II—Saturation rates of mixed reagent solutions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **98** (12), 2516–2529.

Couchaux, G., Barth, D., Jacquin, M., Faraj, A. & Grandjean, J. 2014 Kinetics of Carbon Dioxide with Amines. I. Stopped-Flow Studies in Aqueous Solutions. A Review. *Oil Gas Science & Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles* **69** (5), 865 – 884.

Cremona, R., Delgado, S., Valtz, A., Conversano, A., Gatti, M. & Coquelet, C. 2021 Density and Viscosity Measurements and Modeling of CO2-Loaded and Unloaded Aqueous Solutions of Potassium Lysinate. *Journal of Chemical & Engineering Data* **66** (12), 4460–4475.

Crooks, J. & Donnellan, J. 1989 Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **2** (4), 331 – 333.

Cullinane, J. 2005 Thermodynamics and kinetics of aqueous piperazine with potassium carbonate for carbon dioxide absorption. PhD thesis, University of Texas at Austin.

Cussler, E. 2009 *Diffusion : Mass Transfer in Fluid Systems*. *Cambridge Series in Chemical Engineering* 1. Cambridge University Press.

Da Silva, E. & Svendsen, H. 2004 Ab initio study of the reaction of carbamate formation from CO2 and alkanolamines. *Industrial & engineering chemistry research* **43** (13), 3413 – 3418.

Danckwerts, P. 1951 Significance of liquid film coefficients in gas absorption. *Industrial and Engineering Chemistry* **43**, 1460.

Danckwerts, P. 1970 *Gas-liquid Reactions. Chemical engineering series* 1. McGraw-Hill Book Company.

Danckwerts, P. 1979 The reaction of CO2 with ethanolamines. *Chemical Engineering Science* **34** (4), 443 – 446.

Dash, S. K. & Bandyopadhyay, S. S. 2016 Studies on the effect of addition of piperazine and sulfolane into aqueous solution of N-methyldiethanolamine for CO2 capture and VLE modelling using eNRTL equation. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **44**, 227–237.

Dash, S. K., Samanta, A., Samanta, A. N. & Bandyopadhyay, S. S. 2011 Vapour liquid equilibria of carbon dioxide in dilute and concentrated aqueous solutions of piperazine at low to high pressure. *Fluid Phase Equilibria* **300** (1), 145 – 154.

Daubert, T., Danner, R., Sibul, H. & Stebbins, C. 1996 DIPPR Data compilation of pure compound properties, Version 11.0, Database 11. *NIST Standard Reference Data Program, Gaithersburg, MD* .

Davies, J., Kilner, A. & Ratcliff, G. 1964 The effect of diffusivities and surface films on rates of gas absorption. *Chemical Engineering Science* **19** (8), 583–590.

Dawodu, O. F. & Meisen, A. 1994 Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of alkanolamines. *Journal of Chemical and Engineering Data* **39** (3), 548–552.

DeCoursey, W. 1974 Absorption with chemical reaction : development of a new relation for the Danckwerts model. *Chemical Engineering Science* **29**, 1867–1872.

Derks, P. 2006 Carbon dioxide absorption in piperazine activated N-methyldiethanolamine. PhD thesis, University of Twente, Netherlands.

Derks, P., Hogendoorn, J. & Versteeg, G. 2010 Experimental and theoretical study of the solubility of carbon dioxide in aqueous blends of piperazine and N-methyldiethanolamine. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **42** (1), 151–163.

Derks, P., Kleingeld, T., van Aken, C., Hogendoorn, J. & Versteeg, G. 2006 Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous piperazine solutions. *Chemical Engineering Science* **61**, 6837–6854.

Derks, P. W., Hogendoorn, K. J. & Versteeg, G. F. 2005 Solubility of N2O in and Density, Viscosity, and Surface Tension of Aqueous Piperazine Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* **50** (6), 1947–1950.

Derks, P. W. J., Hamborg, E. S., Hogendoorn, J. A., Niederer, J. P. M. & Versteeg, G. F. 2008 Densities, Viscosities, and Liquid Diffusivities in Aqueous Piperazine and Aqueous (Piperazine + N-Methyldiethanolamine) Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* **53** (5), 1179–1185.

Deshmukh, R. & Mather, A. 1981 A mathematical model for equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous alkanolamine solutions. *Chemical engineering science* **36** (2), 355–362.

Diab, F., Provost, E., Laloué, N., Alix, P., Souchon, V., Delpoux, O. & Fürst, W. 2012 Quantitative analysis of the liquid phase by FT-IR spectroscopy in the system CO2/diethanolamine (DEA)/H2O. *Fluid Phase Equilibria* **325**, 90 – 99.

Dicko, M. 2010 Développement de modèles thermodynamiques pour les procédés en conditions complexes : application à la capture des gaz acides et aux fluides supercritiques. PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, thèse de doctorat dirigée par Coquelet, Christophe Génie des procédés Paris, ENMP 2010.

Dicko, M., Coquelet, C., Jarne, C., Northrop, S. & Richon, D. 2010 Acid gases partial pressures above a 50 wt% aqueous methyldiethanolamine solution : Experimental work and modeling. *Fluid phase equilibria* **289** (2), 99–109.

Donaldson, T. & Nguyen, Y. 1980 Carbon dioxide reaction kinetics and transport in aqueous amine membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **19** (3), 260 – 266.

Dubois, L. & Thomas, D. 2009 CO2 absorption into aqueous solutions of monoethanolamine, methyldiethanolamine, piperazine and their blends. *Chemical engineering & technology* **32** (5), 710–718.

Dugas, R. 2009 Carbon dioxide absorption, desorption, and diffusion in aqueous piperazine and monoethanolamine. PhD thesis, University of Texas at Austin.

Edali, M., Aboudheir, A. & Idem, R. 2009 Kinetics of carbon dioxide absorption into mixed aqueous solutions of MDEA and MEA using a laminar jet apparatus and a numerically solved 2D absorption rate/kinetics model. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **3** (5), 550 – 560.

Ellis, A. 1959 The system Na (sub 2CO 3-NaHCO 3-CO 2-H 2 O at temperatures up to 200 degrees. *American Journal of Science* **257** (4), 287–296.

Endo, K., Nguyen, Q. S., Kentish, S. E. & Stevens, G. W. 2011 The effect of boric acid on the vapour liquid equilibrium of aqueous potassium carbonate. *Fluid Phase Equilibria* **309** (2), 109–113.

Enea, O., Houngbossa, K. & Berthon, G. 1972 Chaleurs de protonation de la piperazine et de quelques-uns de ses derives. *Electrochimica Acta* **17** (9), 1585–1594.

Ermatchkov, V., Kamps, Á. P.-S. & Maurer, G. 2003 Chemical equilibrium constants for the formation of carbamates in (carbon dioxide+ piperazine+ water) from 1H-NMR-spectroscopy. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **35** (8), 1277 – 1289.

Ermatchkov, V., Pérez-Salado Kamps, Á., Speyer, D. & Maurer, G. 2006 Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Piperazine in the Low Gas Loading Region. *Journal of Chemical & Engineering Data* **51** (5), 1788–1796.

Eyring, H. 1936 Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. *The Journal of chemical physics* **4** (4), 283–291.

Fernandez, D., Goodwin, A., Lemmon, E. W., Levelt Sengers, J. & Williams, R. 1997 A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238 K to 873 K at pressures up to 1200 MPa, including derivatives and Debye–Hückel coefficients. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **26** (4), 1125–1166.

Fick, A. 1855 Ueber diffusion. *Annalen der Physik* **170** (1), 59–86.

Finlayson, B. A. 1980 Orthogonal collocation on finite elements—progress and potential. *Mathematics and Computers in simulation* **22** (1), 11–17.

Frailie, P. T. I. 2014 Modeling of carbon dioxide absorption/stripping by aqueous methyldiethanolamine/piperazine. PhD thesis, University of Texas, Texas, USA.

Freeman, S. A. & Rochelle, G. T. 2011 Density and Viscosity of Aqueous (Piperazine + Carbon Dioxide) Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* **56** (3), 574–581.

Fu, D., Qin, L. & Hao, H. 2013 Experiment and model for the viscosity of carbonated piperazine-N-methyldiethanolamine aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids* **186**, 81–84.

Fürst, W. & Renon, H. 1993 Representation of excess properties of electrolyte solutions using a new equation of state. *AIChE Journal* **39** (2), 335–343.

Garcia, M., Knuutila, H. K., Aronu, U. E. & Gu, S. 2018 Influence of substitution of water by organic solvents in amine solutions on absorption of CO2. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **78**, 286 – 305.

Gladis, A., Gundersen, M. T., Thomsen, K., Fosbøl, P. L., Woodley, J. M. & von Solms, N. 2017 Comparison of the Kinetic Promoter Piperazine and Carbonic Anhydrase for CO2 Absorption. *Energy Procedia* **114**, 719–725.

Glasscock, D. A. & Rochelle, G. T. 1989 Numerical simulation of theories for gas absorption with chemical reaction. *AIChE journal* **35** (8), 1271–1281.

Gondal, S., Asif, N., Svendsen, H. F. & Knuutila, H. 2015*a* Density and N2O solubility of aqueous Hydroxide and Carbonate Solutions in the temperature range from 25 to 80 C. *Chemical Engineering Science* **122**, 307–320.

Gondal, S., Asif, N., Svendsen, H. F. & Knuutila, H. 2015*b* Kinetics of the absorption of carbon dioxide into aqueous hydroxides of lithium, sodium and potassium and blends of hydroxides and carbonates. *Chemical Engineering Science* **123**, 487–499.

Gondal, S., Svendsen, H. F. & Knuutila, H. K. 2016*a* Activity based kinetics of CO2-OH- systems with Li+, Na+ and K+ counter ions. *Chemical Engineering Science* **151**, 1 – 6.

Gondal, S., Usman, M., Monteiro, J. G., Svendsen, H. F. & Knuutila, H. 2016*b* VLE Modeling of Aqueous Solutions of Unloaded and Loaded Hydroxides of Lithium, Sodium and Potassium. *Energy Procedia* **86**, 282–293, the 8th Trondheim Conference on CO2 Capture, Transport and Storage.

Gordesli, F. & Alper, E. 2011 The kinetics of carbon dioxide capture by solutions of piperazine and N-methyl piperazine. *International Journal of Global Warming* **3** (1-2), 67 – 76.

Grimekis, D., Giannoulidis, S., Manou, K., Panopoulos, K. D. & Karellas, S. 2019 Experimental investigation of CO2 solubility and its absorption rate into promoted aqueous potassium carbonate solutions at elevated temperatures. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **81**, 83–92.

Haase, S., Murzin, D. Y. & Salmi, T. 2016 Review on hydrodynamics and mass transfer in minichannel wall reactors with gas–liquid Taylor flow. *Chemical Engineering Research and Design* **113**, 304–329.

Haimour, N., Bidarian, A. & Sandall, O. 1987 Kinetics of the reaction between carbon dioxide and methyldiethanolamine. *Chemical engineering science* **42** (6), 1393 – 1398.

Haimour, N. & Sandall, O. C. 1984 Absorption of carbon dioxide into aqueous methyldiethanolamine. *Chemical Engineering Science* **39** (12), 1791–1796.

Hamborg, E. S. & Versteeg, G. F. 2009 Dissociation constants and thermodynamic properties of amines and alkanolamines from (293 to 353) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **54** (4), 1318–1328.

Hamborg, E. S. & Versteeg, G. F. 2012 Absorption and desorption mass transfer rates in chemically enhanced reactive systems. Part II : Reverse kinetic rate parameters. *Chemical engineering journal* **198**, 561–570.

Han, X., Yu, Z., Qu, J., Qi, T., Guo, W. & Zhang, G. 2011 Measurement and correlation of solubility data for CO2 in NaHCO3 aqueous solution. *Journal of Chemical & Engineering Data* **56** (4), 1213–1219.

Harun, N. & Masiren, E. E. 2017 Molecular dynamic simulation of CO2 absorption into mixed aqueous solutions MDEA/PZ. *Chemical Engineering Research Bulletin* pp. 1–11.

Haubrock, J., Hogendoorn, J. & Versteeg, G. 2007 The applicability of activities in kinetic expressions : A more fundamental approach to represent the kinetics of the system CO2–OH—salt in terms of activities. *Chemical engineering science* **62** (21), 5753–5769.

Haubrock, J., Hogendoorn, J. & Versteeg, G. F. 2005 The applicability of activities in kinetic expressions : a more fundamental approach to represent the kinetics of the system CO2-OH-in terms of activities. *International journal of chemical reactor engineering* **3** (1).

Hawrylak, B., Burke, S. E. & Palepu, R. 2000 Partial molar and excess volumes and adiabatic compressibilities of binary mixtures of ethanolamines with water. *Journal of solution chemistry* **29** (6), 575–594.

Hertz, M., Godbold, T. & Roth, J. A. 1970 Sodium carbonate-bicarbonate equilibrium with monoethanolamine additive. *Journal of Chemical and Engineering Data* **15** (1), 137–139.

Hessen, E. T., Haug-Warberg, T. & Svendsen, H. F. 2010 The refined e-NRTL model applied to CO2–H2O–alkanolamine systems. *Chemical Engineering Science* **65** (11), 3638 – 3648.

Hetzer, H., Robinson, R. & Bates, R. 1968 Dissociation constants of piperazinium ion and related thermodynamic quantities from 0 to 50. deg. *The Journal of Physical Chemistry* **72** (6), 2081 – 2086.

Heydarifard, M., Pashaei, H., Ghaemi, A. & Nasiri, M. 2018 Reactive absorption of CO2 into Piperazine aqueous solution in a stirrer bubble column : Modeling and experimental. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **79**, 91 – 116.

Higbie, R. 1935 The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Transport phenomena and fluid mechanics A.I.Ch.E.* **35**, 365.

Hikita, H., Asai, S. & Takatsuka, T. 1976 Absorption of carbon dioxide into aqueous sodium hydroxide and sodium carbonate-bicarbonate solutions. *The Chemical Engineering Journal* **11** (2), 131–141.

Hikita, H. & Ishikawa, H. 1969 Physical absorption in agitated vessels with a flat gas-liquid interface. *Bulletin of University of Osaka Prefecture. Series A, Engineering and natural sciences.* **18** (2), 427–437.

Hilliard, M. D. 2008 A predictive thermodynamic model for an aqueous blend of potassium carbonate, piperazine, and monoethanolamine for carbon dioxide capture from flue gas. PhD thesis, University of Texas at Austin.

Huang, S. & Ng, H.-J. 1995 *Solubility of H2S and CO2 in alkanolamines*. Gas Processors Association.

Huang, S. & Ng, H.-J. 1998 *Solubility of H2S and CO2 in alkanolamines*. Gas Processors Association.

Idem, R., Edali, M. & Aboudheir, A. 2009 Kinetics, modeling, and simulation of the experimental kinetics data of carbon dioxide absorption into mixed aqueous solutions of MDEA and PZ using laminar jet apparatus with a numerically solved absorption-rate/kinetic model. *Energy Procedia* **1** (1), 1343–1350.

Idris, Z., Kummamuru, N. B. & Eimer, D. A. 2017 Viscosity measurement of unloaded and CO2-loaded aqueous monoethanolamine at higher concentrations. *Journal of Molecular Liquids* **243**, 638–645.

Jackson, P., Robinson, K., Puxty, G. & Attalla, M. 2009 In situ Fourier Transform-Infrared (FT-IR) analysis of carbon dioxide absorption and desorption in amine solutions. *Energy Procedia* **1** (1), 985 – 994, greenhouse Gas Control Technologies 9.

Jamal, A., Meisen, A. & Jim Lim, C. 2006 Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor–II : Experimental results and parameter estimation. *Chemical Engineering Science* **61** (19), 6590 – 6603.

Jang, W. J., Yoon, Y. I., Park, S. D., Rhee, Y. W. & Baek, I. H. 2008 Absorption of CO2 Using Mixed Aqueous Solution of N-methyldiethanolamine with Piperazine for Pre-combustion CO2 Capture. *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry* **19** (6), 645–651.

Jenab, M. H., Abdi, M. A., Najibi, S. H., Vahidi, M. & Matin, N. S. 2005 Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of N-methyldiethanolamine plus piperazine plus sulfolane. *Journal of Chemical and Engineering Data* **50** (2), 583–586.

Jing, G., Zhou, L. & Zhou, Z. 2012 Characterization and kinetics of carbon dioxide absorption into aqueous tetramethylammonium glycinate solution. *Chemical Engineering Journal* **181-182**, 85 – 92.

Jo, H., Lee, M.-g., Kim, B., Song, H.-J., Gil, H. & Park, J. 2012 Density and solubility of CO2 in aqueous solutions of (potassium carbonate+ sarcosine) and (potassium carbonate+ pipecolic acid). *Journal of Chemical & Engineering Data* **57** (12), 3624–3627.

Jou, F.-Y., Carroll, J. J., Mather, A. E. & Otto, F. D. 1993 The solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in a 35 wt% aqueous solution of methyldiethanolamine. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **71** (2), 264–268.

Jou, F.-Y., Otto, F. D. & Mather, A. E. 1994 Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine and methyldiethanolamine. *Industrial & engineering chemistry research* **33** (8), 2002–2005.

Kabadi, V. 2007 Heat of dissolution measurements for CO2 in mixed alkanolamine solvents. *Tech. Rep.*. North Carolina Agricultural & Technical University Incorporated.

Kadiwala, S., Rayer, A. V. & Henni, A. 2010 High pressure solubility of carbon dioxide (CO2) in aqueous piperazine solutions. *Fluid Phase Equilibria* **292** (1-2), 20–28.

Kafarov, V., Klipinitser, V., Belyakov, N. & Smurov, S. 1978 Influence of the coefficient of molecular diffusion on mass transfer in the liquid phase in gas-liquid systems. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **238**, 170–173.

Kamps, Á. P.-S., Balaban, A., Jödecke, M., Kuranov, G., Smirnova, N. A. & Maurer, G. 2001 Solubility of single gases carbon dioxide and hydrogen sulfide in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine at temperatures from 313 to 393 K and pressures up to 7.6 MPa : New experimental data and model extension. *Industrial & engineering chemistry research* **40** (2), 696 – 706.

Kamps, Á. P.-S., Xia, J. & Maurer, G. 2003 Solubility of CO2 in (H2O+piperazine) and in (H2O+MDEA+piperazine). *AIChE Journal* **49** (10), 2662–2670.

Kanawade, R., Vaidya, P., Subramanian, K., Kulkarni, V. & Kenig, E. 2016 Kinetics of Carbon Dioxide Removal by n-Propyl- and n-Butylmonoethanolamine in Aqueous Solutions. *Energy & Fuels* **30** (6), 5077 – 5082.

Kern, D. M. 1960 The hydration of carbon dioxide. *Journal of Chemical Education* **37** (1), 14.

Khan, A. A., Halder, G. & Saha, A. 2017*a* Experimental investigation on efficient carbon dioxide capture using piperazine (PZ) activated aqueous methyldiethanolamine (MDEA) solution in a packed column. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **64**, 163 – 173.

Khan, S. N., Hailegiorgis, S. M., Man, Z., Shariff, A. M. & Garg, S. 2017*b* Thermophysical properties of concentrated aqueous solution of N-methyldiethanolamine (MDEA), piperazine (PZ), and ionic liquids hybrid solvent for CO2 capture. *Journal of Molecular Liquids* **229**, 221 – 229.

Kierzenka, J. & Shampine, L. F. 2001 A BVP solver based on residual control and the Maltab PSE. *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)* **27** (3), 299–316.

Kierzkowska-Pawlak, H. & Chacuk, A. 2010 Kinetics of carbon dioxide absorption into aqueous MDEA solutions. *Ecol. Chem. Eng. S* **17** (4), 463 – 475.

Kigoshi, K. & Hashitani, T. 1963 The self-diffusion coefficients of carbon dioxide, hydrogen carbonate ions and carbonate ions in aqueous solutions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **36** (10), 1372–1372.

Kim, I. & Svendsen, H. F. 2007 Heat of absorption of carbon dioxide (CO2) in monoethanolamine (MEA) and 2-(aminoethyl) ethanolamine (AEEA) solutions. *Industrial & engineering chemistry research* **46** (17), 5803–5809.

Kim, I. & Svendsen, H. F. 2011 Comparative study of the heats of absorption of post-combustion CO2 absorbents. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **5** (3), 390–395.

King, C. 1966 Turbulent liquid phase mass transfer at a free gas-liquid interface. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **5** (1), 1.

Knuutila, H., Hessen, E. T., Kim, I., Haug-Warberg, T. & Svendsen, H. F. 2010*a* Vapor–liquid equilibrium in the sodium carbonate–sodium bicarbonate–water–CO2-system. *Chemical Engineering Science* **65** (6), 2218–2226.

Knuutila, H., Juliussen, O. & Svendsen, H. F. 2010*b* Density and N2O solubility of sodium and potassium carbonate solutions in the temperature range 25 to 80 C. *Chemical engineering science* **65** (6), 2177–2182.

Knuutila, H., Juliussen, O. & Svendsen, H. F. 2010*c* Kinetics of the reaction of carbon dioxide with aqueous sodium and potassium carbonate solutions. *Chemical Engineering Science* **65** (23), 6077–6088.

Ko, J.-J. & Li, M.-H. 2000 Kinetics of absorption of carbon dioxide into solutions of N-methyldiethanolamine+water. *Chemical Engineering Science* **55** (19), 4139 – 4147.

Korson, L., Drost-Hansen, W. & Millero, F. J. 1969 Viscosity of water at various temperatures. *The Journal of Physical Chemistry* **73** (1), 34–39.

Kortunov, P., Siskin, M., Baugh, L. & Calabro, D. 2015*a* In situ nuclear magnetic resonance mechanistic studies of carbon dioxide reactions with liquid amines in aqueous systems : new insights on carbon capture reaction pathways. *Energy & Fuels* **29** (9), 5919 – 5939.

Kortunov, P., Siskin, M., Baugh, L. & Calabro, D. 2015*b* In Situ Nuclear Magnetic Resonance Mechanistic Studies of Carbon Dioxide Reactions with Liquid Amines in Non-aqueous Systems : Evidence for the Formation of Carbamic Acids and Zwitterionic Species. *Energy & Fuels* **29** (9), 5940 – 5966.

Kozinski, A. A. & King, C. J. 1966 The influence of diffusivity on liquid phase mass transfer to the free interface in a stirred vessel. *AIChE Journal* **12** (1), 109–116.

van Krevelen, D. & Hoftijzer, P. 1948 Kinetics of gas-liquid reactions part I. General theory. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **67** (7), 563 – 586.

Kucka, L., Kenig, E. Y. & Górak, A. 2002 Kinetics of the Gas-Liquid Reaction between Carbon Dioxide and Hydroxide Ions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **41** (24), 5952–5957.

Kummamuru, N. B., Idris, Z. & Eimer, D. A. 2019 Viscosity Measurement and Correlation of Unloaded and CO2-Loaded Aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamine-Piperazine. *Journal of Chemical & Engineering Data* **64** (11), 4692–4700.

Kuranov, G., Rumpf, B., Smirnova, N. A. & Maurer, G. 1996 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. *Industrial & engineering chemistry research* **35** (6), 1959–1966.

Lagarias, J. C., Reeds, J. A., Wright, M. H. & Wright, P. E. 1998 Convergence properties of the Nelder–Mead simplex method in low dimensions. *SIAM Journal on optimization* **9** (1), 112–147.

Laliberte, M. 2007 Model for calculating the viscosity of aqueous solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* **52** (2), 321–335.

Laliberte, M. & Cooper, W. E. 2004 Model for calculating the density of aqueous electrolyte solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* **49** (5), 1141–1151.

Lemmon, E., Huber, M. L., Mclinden, M. O. et al. 2007 NIST standard reference database 23 : reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP, version 8.0. *NIST* .

Lemmon, E. W. & Span, R. 2006 Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids. *Journal of Chemical & Engineering Data* **51** (3), 785–850.

Lemoine, B. 1995 Absorption de gaz acides par des solutions aqueuses de mdea. Acquisition de donnees et de parametres cinetiques et thermodynamiques. PhD thesis, Paris, ENMP.

Lemoine, B., Li, Y.-G., Cadours, R., Bouallou, C. & Richon, D. 2000 Partial vapor pressure of CO2 and H2S over aqueous methyldiethanolamine solutions. *Fluid phase equilibria* **172** (2), 261–277.

Li, M.-H. & Lie, Y.-C. 1994 Densities and viscosities of solutions of monoethanolamine+ N-methyldiethanolamine+ water and monoethanolamine+ 2-amino-2-methyl-1-propanol+ water. *Journal of Chemical and Engineering Data* **39** (3), 444–447.

Linek, V., Mayrhoferova, J. & Mošnerová, J. 1970 The influence of diffusivity on liquid phase mass transfer in solutions of electrolytes. *Chemical Engineering Science* **25** (6), 1033–1045.

Littel, R., Filmer, B., Versteeg, G. & Van Swaaij, W. P. M. 1991 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. *Chemical engineering science* **46** (9), 2303–2313.

Littel, R., Van Swaaij, W. & Versteeg, G. 1990 Kinetics of carbon dioxide with tertiary amines in aqueous solution. *AIChE journal* **36** (11), 1633 – 1640.

Liu, H.-B., Zhang, C.-F. & Xu, G.-W. 1999 A study on equilibrium solubility for carbon dioxide in methyldiethanolamine- piperazine- water solution. *Industrial & engineering chemistry research* **38** (10), 4032–4036.

Liu, J., Pope, G. A. & Sepehrnoori, K. 1995 A high-resolution finite-difference scheme for nonuniform grids. *Applied mathematical modelling* **19** (3), 162–172.

Liu, J., Wang, S., Hartono, A., Svendsen, H. F. & Chen, C. 2012*a* Solubility of N2O in and Density and Viscosity of Aqueous Solutions of Piperazine, Ammonia, and Their Mixtures from (283.15 to 323.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **57** (9), 2387–2393.

Liu, J., Wang, S., Svendsen, H. F., Idrees, M. U., Kim, I. & Chen, C. 2012*b* Heat of absorption of CO2 in aqueous ammonia, piperazine solutions and their mixtures. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **9**, 148–159.

Lu, J., Wang, L., Sun, X., Li, J. & Liu, X. 2005 Absorption of CO2 into aqueous solutions of methyldiethanolamine and activated methyldiethanolamine from a gas mixture in a hollow fiber contactor. *Industrial & engineering chemistry research* **44** (24), 9230–9238.

Luo, X., Hartono, A., Hussain, S. & Svendsen, H. F. 2015 Mass transfer and kinetics of carbon dioxide absorption into loaded aqueous monoethanolamine solutions. *Chemical Engineering Science* **123**, 57 – 69.

Lv, B., Xia, Y., Shi, Y., Liu, N., Li, W. & Li, S. 2016 A novel hydrophilic amino acid ionic liquid [C2OHmim][Gly] as aqueous sorbent for CO2 capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **46**, 1 – 6.

MacGregor, R. J. & Mather, A. E. 1991 Equilibrium solubility of H2S and CO2 and their mixtures in a mixed solvent. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **69** (6), 1357–1366.

Machoň, V. & Linek, V. 1974 Effect of salts on the rate of mass transfer across a plane interface between a gas and mechanically agitated aqueous solutions of inorganic electrolytes. *The Chemical Engineering Journal* **8** (1), 53–61.

Magné-Drisch, J. & Gonnard, S. 2015 Traitement du gaz naturel. *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique* **base documentaire : TIP452WEB.** (ref. article : j5482), fre.

Maham, Y., Teng, T. T., Mather, A. E. & Hepler, L. G. 1995 Volumetric properties of (water+ diethanolamine) systems. *Canadian Journal of Chemistry* **73** (9), 1514–1519.

Mai, K. & Babb, A. 1955 Vapor-liquid equilibria by radioactive tracer techniques-system carbon dioxide-hydrogen sulfide-sodium carbonate-sodium bicarbonate-sodium sulfide-water. *Industrial & Engineering Chemistry* **47** (9), 1749–1757.

Ma'mun, S., Nilsen, R., Svendsen, H. F. & Juliussen, O. 2005 Solubility of carbon dioxide in 30 mass% monoethanolamine and 50 mass% methyldiethanolamine solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* **50** (2), 630–634.

Mandal, B. P., Kundu, M. & Bandyopadhyay, S. S. 2003 Density and viscosity of aqueous solutions of (N-methyldiethanolamine+ monoethanolamine),(N-methyldiethanolamine+ diethanolamine),(2-amino-2-methyl-1-propanol+ monoethanolamine), and (2-amino-2-methyl-1-propanol+ diethanolamine). *Journal of Chemical & Engineering Data* **48** (3), 703–707.

Marcus, Y. 1988 Ionic radii in aqueous solutions. *Chemical Reviews* **88** (8), 1475–1498.

Mathonat, C., Majer, V., Mather, A. & Grolier, J.-P. 1997 Enthalpies of absorption and solubility of CO2 in aqueous solutions of methyldiethanolamine. *Fluid phase equilibria* **140** (1-2), 171–182.

McCann, N., Phan, D., Wang, X., Conway, W., Burns, R., Attalla, M., Puxty, G. & Maeder, M. 2009 Carbamate formation from $CO_{2(aq)}$, carbonate species, and monoethanolamine in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry A* **113** (17), 5022 – 5029.

Michelsen, M. & Mollerup, J. 2004 *Thermodynamic Modelling : Fundamentals and Computational Aspects*. Tie-Line Publications.

Moioli, S. & Pellegrini, L. 2015 Physical properties of PZ solution used as a solvent for CO2 removal. *Chemical Engineering Research and Design* **93**, 720 – 726.

Moioli, S. & Pellegrini, L. A. 2018 Describing physical properties of CO2 unloaded and loaded MDEA+ PZ solutions. *Chemical Engineering Research and Design* **138**, 116–124.

Monteiro, J. G. M.-S., Pinto, D. D. D., Luo, X., Knuutila, H., Hussain, S., Mba, E., Hartono, A. & Svendsen, H. F. 2013 Activity-based kinetics of the reaction of carbon dioxide with aqueous amine systems. Case studies : MAPA and MEA. *Energy Procedia* **37**, 1888–1896.

Mudhasakul, S., Ku, H.-m. & Douglas, P. L. 2013 A simulation model of a CO2 absorption process with methyldiethanolamine solvent and piperazine as an activator. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **15**, 134–141.

Muhammad, A., Mutalib, M. I. A., Murugesan, T. & Shafeeq, A. 2009 Thermophysical Properties of Aqueous Piperazine and Aqueous (N-Methyldiethanolamine + Piperazine) Solutions at Temperatures (298.15 to 338.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **54** (8), 2317–2321.

Muhammad, A., Mutalib, M. I. A., Wilfred, C. D., Murugesan, T. & Shafeeq, A. 2008 Viscosity, refractive index, surface tension, and thermal decomposition of aqueous N-methyldiethanolamine solutions from (298.15 to 338.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **53** (9), 2226–2229.

Newman, J. 1973 Electrochemical Systems, Prentice-Hall, Inc. *Englewood Cliffs, NJ* .

Nguyen, T., Hilliard, M. & Rochelle, G. T. 2010 Amine volatility in CO2 capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **4** (5), 707 – 715.

Nijsing, R., Hendriksz, R. & Kramers, H. 1959 Absorption of CO2 in jets and falling films of electrolyte solutions, with and without chemical reaction. *Chemical Engineering Science* **10** (1-2), 88–104.

Norouzbahari, S., Shahhosseini, S. & Ghaemi, A. 2015 CO2 chemical absorption into aqueous solutions of piperazine : modeling of kinetics and mass transfer rate. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **26**, 1059–1067.

Pacheco, M. A., Kaganoi, S. & Rochelle, G. T. 2000 CO2 absorption into aqueous mixtures of diglycolamine® and methyldiethanolamine. *Chemical engineering science* **55** (21), 5125–5140.

Pagano, J. M., Goldberg, D. E. & Fernelius, W. C. 1961 A thermodynamic study of homopiperazine, piperazine and N-(2-aminoethyl)-piperazine and their complexes with copper (II) ion. *The Journal of Physical Chemistry* **65** (6), 1062–1064.

Pani, F., Gaunand, A., Cadours, R., Bouallou, C. & Richon, D. 1997 Kinetics of Absorption of CO2 in Concentrated Aqueous Methyldiethanolamine Solutions in the Range 296 K to 343 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **42** (2), 353 – 359.

Park, M. K. & Sandall, O. C. 2001 Solubility of carbon dioxide and nitrous oxide in 50 mass methyldiethanolamine. *Journal of Chemical & Engineering Data* **46** (1), 166–168.

Patil, G., Vaidya, P. & Kenig, E. 2012 Reaction Kinetics of CO2 in Aqueous Methyl- and Dimethylmonoethanolamine Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51** (4), 1592 – 1600.

Paul, S. & Mandal, B. 2006 Density and Viscosity of Aqueous Solutions of (N-Methyldiethanolamine + Piperazine) and (2-Amino-2-methyl-1-propanol + Piperazine) from (288 to 333) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **51** (5), 1808–1810.

Penttilä, A., Dell'Era, C., Uusi-Kyyny, P. & Alopaeus, V. 2011 The Henry's law constant of N2O and CO2 in aqueous binary and ternary amine solutions (MEA, DEA, DIPA, MDEA, and AMP). *Fluid Phase Equilibria* **311**, 59–66.

Pérez-Salado Kamps, Á. & Maurer, G. 1996 Dissociation constant of N-methyldiethanolamine in aqueous solution at temperatures from 278 K to 368 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **41** (6), 1505–1513.

Pérez-Salado Kamps, Á., Meyer, E., Rumpf, B. & Maurer, G. 2007 Solubility of CO2 in aqueous solutions of KCl and in aqueous solutions of K2CO3. *Journal of Chemical & Engineering Data* **52** (3), 817–832.

Perry, J. H. 1950 Chemical engineers' handbook.

Petzold, L. 1983 A description of DASSL : a differential/algebraic system solver, Scientific Computing, IMACS.

Pinsent, B., Pearson, L. & Roughton, F. 1956 The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions. *Transactions of the Faraday Society* **52**, 1512–1520.

Pinsent, B. & Roughton, F. 1951 The kinetics of combination of carbon dioxide with water and hydroxide ions. *Transactions of the Faraday Society* **47**, 263 – 269.

Pinto, D. D., Monteiro, J. G.-S., Johnsen, B., Svendsen, H. F. & Knuutila, H. 2014 Density measurements and modelling of loaded and unloaded aqueous solutions of MDEA (N-methyldiethanolamine), DMEA (N, N-dimethylethanolamine), DEEA (diethylethanolamine) and MAPA (N-methyl-1, 3-diaminopropane). *International Journal of Greenhouse Gas Control* **25**, 173–185.

Pohorecki, R. & Moniuk, W. 1988 Kinetics of reaction between carbon dioxide and hydroxyl ions in aqueous electrolyte solutions. *Chemical engineering science* **43** (7), 1677–1684.

Polat, H. M., de Meyer, F., Houriez, C., Coquelet, C., Moultos, O. A. & Vlugt, T. J. 2022 Transport properties of mixtures of acid gases with aqueous monoethanolamine solutions : A molecular dynamics study. *Fluid Phase Equilibria* p. 113587.

Posey, M. L. 1996 *Thermodynamic model for acid gas loaded aqueous alkanolamine solutions*. The University of Texas at Austin.

du Preez, L., Barnard, J., Callanan, L. H. & Knoetze, J. H. 2018*a* Reaction Kinetics of CO2 with Monoethanolamine in n-Propanol. 1. Reaction Kinetic Data and Comparison with Existing Rate Law Expressions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **57** (29), 9716 – 9724.

du Preez, L., Callanan, L. & Knoetze, J. 2018*b* An in situ Fourier transform infrared spectroscopy method for collecting real-time data for the liquid-phase reaction of CO2 and mono-ethanolamine in alcoholic solvent systems. *Vibrational Spectroscopy* **99**, 25 – 33.

Putta, K., Svendsen, H. & Knuutila, H. 2017*a* CO2 absorption into loaded aqueous MEA solutions : Impact of different model parameter correlations and thermodynamic models on the absorption rate model predictions. *Chemical Engineering Journal* **327**, 868 – 880.

Putta, K. R., Knuutila, H. & Svendsen, H. F. 2014 Activity based kinetics and mass transfer of CO2 absorption into MEA using penetration theory. *Energy Procedia* **63**, 1196–1205.

Putta, K. R., Pinto, D. D., Svendsen, H. F. & Knuutila, H. K. 2016 CO2 absorption into loaded aqueous MEA solutions : Kinetics assessment using penetration theory. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **53**, 338 – 353.

Putta, K. R., Svendsen, H. F. & Knuutila, H. K. 2017*b* Kinetics of CO2 Absorption in to Aqueous MEA Solutions Near Equilibrium. *Energy Procedia* **114**, 1576 – 1583, 13th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-13, 14-18 November 2016, Lausanne, Switzerland.

Puxty, G. & Rowland, R. 2011 Modeling CO2 Mass Transfer in Amine Mixtures : PZ-AMP and PZ-MDEA. *Environmental Science & Technology* **45** (6), 2398 – 2405, pMID : 21329341.

Qian, Z. & Guo, K. 2009 Modeling and Kinetic Study on Absorption of CO2 by Aqueous Solutions of N-methyldiethanolamine in a Modified Wetted Wall Column. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **17** (4), 571 – 579.

Rangwala, H., Morrell, B., Mather, A. & Otto, F. 1992 Absorption of CO2 into aqueous tertiary amine/MEA solutions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **70** (3), 482 – 490.

Rebolledo-Libreros, M. E. & Trejo, A. 2006 Density and Viscosity of Aqueous Blends of Three Alkanolamines : N-Methyldiethanolamine, Diethanolamine, and 2-Amino-2-methyl-1-propanol in the Range of (303 to 343) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **51** (2), 702–707.

Redlich, O. & Kister, A. 1948 Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial & Engineering Chemistry* **40** (2), 345–348.

Rho, S.-W., Yoo, K.-P., Lee, J. S., Nam, S. C., Son, J. E. & Min, B.-M. 1997 Solubility of CO2 in aqueous methyldiethanolamine solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* **42** (6), 1161–1164.

Richner, G. & Puxty, G. 2012 Assessing the Chemical Speciation during CO2 Absorption by Aqueous Amines Using in Situ FTIR. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51** (44), 14317 – 14324.

Rinker, E., Ashour, S. & Sandall, O. 2000 Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of diethanolamine and methyldiethanolamine. *Industrial & engineering chemistry research* **39** (11), 4346 – 4356.

Rinker, E. & Sandall, O. 1996 Solubility of nitrous oxide in aqueous solutions of methyldiethanolamine, diethanolamine and mixtures of methyldiethanolamine and diethanolamine. *Chemical Engineering Communications* **144** (1), 85–94.

Rinker, E. B., Oelschlager, D. W., Colussi, A. T., Henry, K. R. & Sandall, O. C. 1994 Viscosity, Density, and Surface Tension of Binary Mixtures of Water and N-Methyldiethanolamine and Water and Diethanolamine and Tertiary Mixtures of These Amines with Water over the Temperature Range 20-100. degree. C. *Journal of Chemical and Engineering Data* **39** (2), 392–395.

Rinker, E. B., Sami, S. A. & Sandall, O. C. 1995 Kinetics and modelling of carbon dioxide absorption into aqueous solutions of N-methyldiethanolamine. *Chemical Engineering Science* **50** (5), 755–768.

Robinson, D. B. & Peng, D.-Y. 1978 *The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng-Robinson programs*. Gas processors association.

Rogers, W. J., Bullin, J. A. & Davison, R. R. 1998 FTIR measurements of acid-gas–methyldiethanolamine systems. *AIChE journal* **44** (11), 2423–2430.

Roizard, J., Wild, G. & Charpentier, J.-C. 1994 Absorption avec réaction chimique. *Tech. Rep.*. Techniques de l'Ingénieur.

Saidi, M. 2017 Rate-Based Modeling of CO2 Absorption into Piperazine-Activated Aqueous N-Methyldiethanolamine Solution : Kinetic and Mass Transfer Analysis. *International Journal of Chemical Kinetics* **49** (9), 690–708.

Sairi, N. A., Yusoff, R., Alias, Y. & Aroua, M. K. 2011 Solubilities of CO2 in aqueous N-methyldiethanolamine and guanidinium trifluoromethanesulfonate ionic liquid systems at elevated pressures. *Fluid Phase Equilibria* **300** (1-2), 89–94.

Salvi, A., Vaidya, P. & Kenig, E. 2014 Kinetics of carbon dioxide removal by ethylenediamine and diethylenetriamine in aqueous solutions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **92** (12), 2021 – 2028.

Samanta, A. & Bandyopadhyay, S. 2007 Kinetics and modeling of carbon dioxide absorption into aqueous solutions of piperazine. *Chemical Engineering Science* **62** (24), 7312 – 7319, 8th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering.

Samanta, A. & Bandyopadhyay, S. 2011 Absorption of carbon dioxide into piperazine activated aqueous N-methyldiethanolamine. *Chemical engineering journal* **171** (3), 734–741.

Samanta, A. & Bandyopadhyay, S. S. 2006 Density and Viscosity of Aqueous Solutions of Piperazine and (2-Amino-2-methyl-1-propanol + Piperazine) from 298 to 333 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **51** (2), 467–470.

Samanta, A., Roy, S. & Bandyopadhyay, S. S. 2007 Physical solubility and diffusivity of N2O and CO2 in aqueous solutions of piperazine and (N-methyldiethanolamine+ piperazine). *Journal of Chemical & Engineering Data* **52** (4), 1381–1385.

Savage, D. W., Astarita, G. & Joshi, S. 1980 Chemical absorption and desorption of carbon dioxide from hot carbonate solutions. *Chemical Engineering Science* **35** (7), 1513–1522.

Schäfer, B., Mather, A. & Marsh, K. 2002 Enthalpies of solution of carbon dioxide in mixed solvents. *Fluid phase equilibria* **194**, 929–935.

Schiesser, W. E. 2012 *The numerical method of lines : integration of partial differential equations*. Elsevier.

Servia, A. 2013 Étude cinétique des phénomènes d'activation pour l'absorption de CO2 par des mélanges d'amines. PhD thesis, Université de Lorraine.

Sidi-Boumedine, R. 2003 Etude des systèmes gaz acide - Alcanolamine - Eau : Mesures couplées de composition de la phase liquide et de solubilité. PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, thèse de doctorat dirigée par Furst, Walter Génie des procédés Paris, ENMP 2003.

Sidi-Boumedine, R., Horstmann, S., Fischer, K., Provost, E., Fürst, W. & Gmehling, J. 2004 Experimental determination of hydrogen sulfide solubility data in aqueous alkanolamine solutions. *Fluid Phase Equilibria* **218** (1), 149–155.

Silkenbäumer, D., Rumpf, B. & Lichtenthaler, R. N. 1998 Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of 2-Amino-2-methyl-1-propanol and N-Methyldiethanolamine and Their Mixtures in the Temperature Range from 313 to 353 K and Pressures up to 2.7 MPa. *Industrial & engineering chemistry research* **37** (8), 3133–3141.

Tavares de Silva, A. & Danckwerts, P. 1968 The effects of diffusivity in the liquid on rates of gas absorption. *Chem Eng Symp Ser*, , vol. 28, pp. 48–63.

Sirs, J. A. 1958 Electrometric stopped flow measurements of rapid reactions in solution. Part 1.—Conductivity measurements. *Transactions of the Faraday Society* **54**, 201–206.

Snijder, E. D., te Riele, M. J., Versteeg, G. F. & Van Swaaij, W. 1993 Diffusion coefficients of several aqueous alkanolamine solutions. *Journal of Chemical and Engineering data* **38** (3), 475–480.

Sodiq, A., Rayer, A. & Abu-Zahra, M. 2014 The Kinetic Effect of Adding Piperazine Activator to Aqueous Tertiary and Sterically-hindered Amines Using Stopped-flow Technique. *Energy Procedia* **63**, 1256 – 1267, 12th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-12.

Søreide, I. & Whitson, C. H. 1992 Peng-Robinson predictions for hydrocarbons, CO2, N2, and H2 S with pure water and NaCI brine. *Fluid Phase Equilibria* **77**, 217–240.

Souchon, V., de Oliveira Aleixo, M., Delpoux, O., Sagnard, C., Mougin, P., Wender, A. & Raynal, L. 2011 In situ determination of species distribution in alkanolamine- H2O - CO2 systems by Raman spectroscopy. *Energy Procedia* **4**, 554 – 561, 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies.

Span, R. & Wagner, W. 1996 A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *Journal of physical and chemical reference data* **25** (6), 1509–1596.

Speyer, D., Ermatchkov, V. & Maurer, G. 2010 Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and piperazine in the low gas loading region. *Journal of Chemical & Engineering Data* **55** (1), 283–290.

Suleman, H., Maulud, A. S. & Man, Z. 2018 Experimental measurements and modelling of carbon dioxide solubility in aqueous AMP/MDEA and Piperazine/MDEA blends. *Fluid Phase Equilibria* **463**, 142–148.

Sumon, K., Henni, A. & East, A. 2014 Molecular dynamics simulations of proposed intermediates in the CO2+ aqueous amine reaction. *The journal of physical chemistry letters* **5** (7), 1151 – 1156.

Sun, W.-C., Yong, C.-B. & Li, M.-H. 2005 Kinetics of the absorption of carbon dioxide into mixed aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-l-propanol and piperazine. *Chemical Engineering Science* **60** (2), 503 – 516.

Svensson, H., Hulteberg, C. & Karlsson, H. T. 2013 Heat of absorption of CO2 in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and piperazine. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **17**, 89–98.

Taylor, B. N., Kuyatt, C. E. et al. 1994 *Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results*, , vol. 1297. US Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of ....

Taylor, C. E. 1955 Thermodynamics of sodium carbonate in solution. *The Journal of Physical Chemistry* **59** (7), 653–657.

Taylor, R. & Krishna, R. 1993 *Multicomponent mass transfer*, , vol. 2. John Wiley & Sons.

Teng, T. T., Maham, Y., Hepler, L. G. & Mather, A. E. 1994 Viscosity of aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and of diethanolamine. *Journal of Chemical and Engineering Data* **39** (2), 290–293.

Tomcej, R. & Otto, F. 1989 Absorption of CO2 and N2O into aqueous solutions of methyldiethanolamine. *AIChE journal* **35** (5), 861 – 864.

Tomizaki, K.-y., Shimizu, S., Onoda, M. & Fujioka, Y. 2010 Heats of reaction and vapor- liquid equilibria of novel chemical absorbents for absorption/recovery of pressurized carbon dioxide in integrated coal gasification combined cycle- carbon capture and storage process. *Industrial & engineering chemistry research* **49** (3), 1214–1221.

Toor, H. L. & Marchello, J. M. 1958 Film-penetration model for mass and heat transfer. *AIChE Journal* **4** (1), 97–101.

Tosh, J. S. 1959 *Equilibrium Study of the System Potassium Carbonate, Potassium Biocarbonate, Carbon Dioxide, and Water*, , vol. 5484. United States Department of the Interior, Bureau of Mines.

Versteeg, G., Blauwhoff, P. & van Swaaij, W. P. M. 1987 The effect of diffusivity on gas-liquid mass transfer in stirred vessels. Experiments at atmospheric and elevated pressures. *Chemical Engineering Science* **42** (5), 1103–1119.

Versteeg, G., Kuipers, J., Beckum, F. V. & Swaaij, W. V. 1989 Mass transfer with complex reversible chemical reactions—I. Single reversible chemical reaction. *Chemical Engineering Science* **44** (10), 2295 – 2310.

Versteeg, G., Kuipers, J., Van Beckum, F. & Van Swaaij, W. 1990 Mass transfer with complex reversible chemical reactions—II. parallel reversible chemical reactions. *Chemical Engineering Science* **45** (1), 183 – 197.

Versteeg, G. & van Swaaij, W. 1988 On the kinetics between CO2 and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions—II. Tertiary amines. *Chemical Engineering Science* **43** (3), 587 – 591.

Versteeg, G. & Van Swaaij, W. 1988 Solubility and diffusivity of acid gases (carbon dioxide, nitrous oxide) in aqueous alkanolamine solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* **33** (1), 29 – 34.

Villadsen, J. & Michelsen, M. L. 1978 Solution of differential equation models by polynomial approximation(Book). *Englewood Cliffs, N. J., Prentice-Hall, Inc., 1978. 460 p* .

Villadsen, J. & Stewart, W. E. 1967 Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation. *Chemical Engineering Science* **22** (11), 1483–1501.

Villermaux, C., Wild, G. & Charpentier, J.-C. 1997 Réacteurs chimiques – Principes. *Tech. Rep.*. Techniques de l'Ingénieur.

Vinel, D. & Bouallou, C. 2004 Propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses d'alcanolamines utilisées dans le traitement du gaz. *Scientific Study & Research* **1**, 2.

Wade, A. D., Wang, L.-P. & Huggins, D. J. 2018 Assimilating Radial Distribution Functions To Build Water Models with Improved Structural Properties. *Journal of Chemical Information and Modeling* **58** (9), 1766–1778.

Walker, A. C., Bray, U. B. & Johnston, J. 1927 Equilibrium in solutions of alkali carbonates. *Journal of the American Chemical Society* **49** (5), 1235–1256.

Wang, T., Liu, F., Ge, K. & Fang, M. 2017 Reaction kinetics of carbon dioxide absorption in aqueous solutions of piperazine, N-(2-aminoethyl) ethanolamine and their blends. *Chemical Engineering Journal* **314**, 123–131.

Weiland, R. H., Chakravarty, T. & Mather, A. E. 1993 Solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in aqueous alkanolamines. *Industrial & engineering chemistry research* **32** (7), 1419–1430.

Weiland, R. H., Dingman, J. C., Cronin, D. B. & Browning, G. J. 1998 Density and viscosity of some partially carbonated aqueous alkanolamine solutions and their blends. *Journal of Chemical & Engineering Data* **43** (3), 378–382.

Weisenberger, S. & Schumpe, d. A. 1996 Estimation of Gas Solubilities in Salt-Solutions at Temperatures from 273 K to 363 K. *AIChE Journal* **42** (1), 298–300.

Welsh, L. M. & Davis, R. A. 1995 Density and Viscosity of Aqueous Blends of N-Methyldiethanolamine and 2-Amino-2-methyl-1-propanol. *Journal of Chemical and Engineering Data* **40** (1), 257–259.

Whitman, W. 1923 The Two-Film Theory of Gas Absorption. *Chemical Metallurgy Engineering* **29**, 146–148.

Wong, C. S., Tishchenko, P. Y. & Johnson, W. K. 2005 Solubility of carbon dioxide in aqueous HCl and NaHCO3 solutions from 278 to 298 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **50** (3), 817–821.

Xu, G., Zhang, C., Qin, S. & Wang, Y. 1992 Kinetics study on absorption of carbon dioxide into solutions of activated methyldiethanolamine. *Industrial & engineering chemistry research* **31** (3), 921 – 927.

Xu, G.-W., Zhang, C.-F., Qin, S.-J., Gao, W.-H. & Liu, H.-B. 1998 Gas- liquid equilibrium in a CO2- MDEA- H2O system and the effect of piperazine on it. *Industrial & engineering Chemistry research* **37** (4), 1473–1477.

Yang, L., Tan, J., Wang, K. & Luo, G. 2014 Mass transfer characteristics of bubbly flow in microchannels. *Chemical Engineering Science* **109**, 306–314.

Ying, J. & Eimer, D. A. 2012 Measurements and correlations of diffusivities of nitrous oxide and carbon dioxide in monoethanolamine+ water by laminar liquid jet. *Industrial & engineering chemistry research* **51** (50), 16517–16524.

Ying, J., Raets, S. & Eimer, D. 2017 The Activator Mechanism of Piperazine in Aqueous Methyldiethanolamine Solutions. *Energy Procedia* **114**, 2078 – 2087.

Zanone, A., Trigilio Tavares, D. & de Paiva, J. 2018 An FTIR spectroscopic study and quantification of 2-amino-2-methyl-1-propanol, piperazine and absorbed carbon dioxide in concentrated aqueous solutions. *Vibrational Spectroscopy* **99**, 156 – 161.

Zhang, X., Wang, J., Zhang, C.-F., Yang, Y.-H. & Xu, J.-J. 2003 Absorption rate into a MDEA aqueous solution blended with piperazine under a high CO2 partial pressure. *Industrial & engineering chemistry research* **42** (1), 118 – 122.

Zhang, X., Zhang, C.-F. & Liu, Y. 2002 Kinetics of absorption of CO2 into aqueous solution of MDEA blended with DEA. *Industrial & engineering chemistry research* **41** (5), 1135–1141.

Zhang, X., Zhang, C.-F., Qin, S.-J. & Zheng, Z.-S. 2001 A kinetics study on the absorption of carbon dioxide into a mixed aqueous solution of methyldiethanolamine and piperazine. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **40** (17), 3785 – 3791.

Zhang, Y. & Chen, C.-C. 2011 Thermodynamic modeling for CO2 absorption in aqueous MDEA solution with electrolyte NRTL model. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **50** (1), 163–175.

Zheng, C., Zhao, B., Wang, K. & Luo, G. 2015 Determination of kinetics of CO2 absorption in solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol using a microfluidic technique. *AIChE Journal* **61** (12), 4358–4366.

RÉSUMÉ

Dans le contexte du traitement du gaz naturel, nous étudions l'absorption de CO_2 par un mélange aqueux de méthyldiéthanolamine (MDEA) et de pipérazine (PZ), qui a une grande réactivité avec le CO_2 lors de l'absorption et une faible énergie pour la désorption. L'objectif est la caractérisation cinétique et la modélisation de l'absorption de CO_2 par ces solutions, dont l'enjeu principal est la compréhension des synergies entre les deux amines. Le travail réalisé repose sur une étude expérimentale de l'absorption de CO_2 et sur sa modélisation pour des systèmes de plus en plus complexes en termes de mécanismes réactionnels. La campagne expérimentale a été effectuée dans une cellule de Lewis adaptée à la mesure de flux d'absorption dans des solutions très réactives, où un capteur de pression différentielle précis à 0,3 mbar mesure directement la pression partielle de CO_2. Les deux corrélations de transfert de matière en phase liquide obtenues sont utilisées pour interpréter les mesures de flux d'absorption chimique du CO_2, d'abord dans des solutions aqueuses de MDEA, de PZ, puis dans le mélange MDEA-PZ à 38-6wt%, où une synergie cinétique est mise en évidence en solutions non chargées. La démarche de modélisation vise à considérer la non-idéalité de la solution dans la représentation de la diffusion, des réactions et des équilibres. Nous avons identifié des corrélations adaptées de masse volumique et de coefficients de diffusion en solution, et avons choisi une description de la viscosité des solutions, des équilibres et non-idéalité des systèmes, de l'hydrodynamique, de la diffusion et des vitesses de réactions. En régime permanent, les avancements de réaction explicitent les couplages entre les flux dus aux réactions, tout en conservant une formulation générale. Appliqué aux données de flux d'absorption et de désorption de CO_2 publiées dans des solutions aqueuses de sels d'alcalin, puis de MDEA, les résultats du modèle cinétique soulignent l'importance de la représentation de la concentration de CO_2 moléculaire à l'interface gaz-liquide. Un mécanisme réactionnel donné avec ses expressions de vitesse et paramètres cinétiques va de pair avec la modélisation des équilibres choisie. La non-transférabilité de notre modèle thermodynamique d'une solution d'une amine seule au mélange MDEA-PZ, et la limitation du domaine de conditions étudié pour les solutions aqueuses de PZ, expliquent l'absence de représentation de nos données dans le mélange MDEA-PZ par le modèle.

MOTS CLÉS

Traitement du gaz naturel, absorption chimique, cinétique, thermodynamique, CO_2.

ABSTRACT

In the context of natural gas treatment, we focus on CO_2 absorption into aqueous mixtures of methyldiethanolamine (MDEA) and piperazine (PZ), which displays a high reactivity of CO_2 during absorption and low regeneration energy requirements. The aim is the kinetic characterisation and modelling of CO_2 absorption into these solutions, and in particular the study of synergies between the two amines. The present work is based on an experimental study of CO_2 absorption as well as its modelling for systems of increasing complexity in terms of reaction mechanisms. The experimental campaign was performed in a stirred-cell contactor suited to absorption flux measurements in highly reactives solutions, where a 0.3 mbar-accurate differential pressure transducer directly measures CO_2 partial pressure. The two resulting liquid-side mass transfer correlations are used for CO_2 chemical absorption flux interpretation, first in aqueous solutions of MDEA, of PZ and in the MDEA-PZ mixture at 38-6wt%, where a kinetic synergy is displayed in unloaded solutions. The modelling approach aims at considering solution non-ideality in the representation of diffusion, reactions and equilibria. We have identified adequate correlations for solution density and diffusion coefficients, and have selected a description for solution viscosity, equilibria and system non-ideality, hydrodynamics, diffusion and reaction rates. In steady state modelling, extents of reaction relate to fluxes through stochiometric constraints of reactions, while keeping a general formulation. Applied to published absorption and desorption flux data into aqueous solutions of alkaline salts, and then MDEA, kinetic modelling results emphasize the significance of molecular CO_2 concentration representation at the gas-liquid interface. A given reaction mechanism with its rate expressions and kinetic parameters goes hand in hand with the chosen modelling for equilibria. The lack of transferability of our thermodynamic model of a solution of one amine to the MDEA-PZ mixture, and the restriction of experimental conditions for PZ aqueous solutions, account for the poor representation of our data in the MDEA-PZ mixture by our model.

KEYWORDS

Natural gas treatment, chemical absorption, kinetics, thermodynamics, CO_2.