

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

N° D'ORDRE:  
SERIE:

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE  
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

## THÈSE

En vue de l'obtention

DU DOCTORAT EN SCIENCES  
EN GENIE DES PROCEDES

Par

AZEDDINE KABOUCHE

**Etude de l'élimination de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S par absorption  
utilisant des solutions d'alcanolamines. Test du couplage  
de différentes théories de transfert de matière**

- Jury -

MR. M. KADJA	Professeur, Université de Constantine	Président
Mr A.H. MENIAI	Professeur, Université de Constantine	Rapporteur
Mr E. MALEK RASSOUL	Professeur, Centre Universitaire Larbi Ben M'Hidi O. E. Bouaghi	Examineur
MR. M. BENCHEIKH – LEHOCINE	Professeur, Université de Constantine	Examineur
Mr D. BARKAT	MC, Université Med Khider, Biskra	Examineur

03 / Mars/ 2007

## RESUME

Différentes techniques de dépollution des émissions gazeuses existent, parmi lesquelles l'absorption par des solutions d'alcanolamines qui a été retenue dans le présent travail, sous l'aspect de la modélisation.

La théorie du double film a été prise en considération pour quantifier ce transfert par le biais des lois de Fick et de Maxwell-Stefan.

Néanmoins pour la modélisation de la colonne et la simulation du contacteur, deux modèles, l'un d'équilibre et l'autre de non équilibre, ont été adoptés.

Le modèle général est une sorte de combinaison de différents modèles tels que le modèle cinétique qui permet de quantifier le terme de source dans l'équation de continuité, le modèle de transfert qui donne la relation entre les concentrations et les flux de matière, finalement le modèle thermodynamique qui permet de résoudre le problème de la physico-chimie.

Il peut être conclu, à partir des résultats obtenus, que chacun des deux modèles de colonne, présente certains avantages. Le premier, le modèle de non équilibre, est plus général et permet l'incorporation des différents potentiels à la fois, avec toutefois un inconvénient sa complexité. Le modèle d'équilibre par contre est recommandé dans les cas de simulation où une certaine idéalité des systèmes prévaut.

Mots clés : Absorption; Alcanolamines ; Modèle d'équilibre ; Modèle de non équilibre; Loi de Fick, Loi de Maxwell-Stefan

## ملخص

لقد اصبحت الإفراز الغازية مسألة سياسية نضرا لتأثيرها على البيئة و مشاكل التلوث. عدة حلول اقترحت ، من بينها طريقة الإمتصاص باستعمال الألكنولامينات. التصميم النموذجي يركز على نضرية الغشاءين و التي بدورها تعتمد على نضرية فيك او ماكسوال ستيفان. و لكن لتصميم الجهاز الممتص لبد من استعمال نموذج التوازن او غير التوازن او غيرهما. النموذج العام هو عبارة عن اتصالات ملتقة بين نماذج اخرى, كنموذج الحركية و تول المادة.

بعد تطرقنا لنموذجين, نستطيع ان نستخلص أن كليهما صالح الإستعمال في الظروف المناسبة له.

**كلمات مفتاحية:** الإمتصاص; الألكنولامينات; نموذج التوازن; انموذج غير التوازن; نضرية فيك; نضرية ماكسوال ستيفان

## ABSTRACT

Different techniques of depollution of gaseous emissions existent, among which the absorption by means of alkanolamine solutions, which has been retained in the present work, under the modelling aspect.

The double film theory has been taken into consideration to quantify this transfer by means of the laws of Fick and Maxwell-Stefan.

However, for the modelling of the column and the simulation of the contactor, two models, one of equilibrium and the other of non equilibrium, have been adopted.

The general model is a sort of combination of different models such as that of kinetic which enables to quantify the source term in the continuity equation, the transfer model which gives the relation between the concentrations and the mass fluxes, and finally the thermodynamic model which enables the resolution of the physico-chemical problem.

It can be concluded from the obtained results, that each of the two column models, presents certain advantages. The first, the non equilibrium model, is more general and enables the incorporation of different potentials, simultaneously, but with an inconvenient, its complexity. The equilibrium model is recommended for simulation cases where a certain system ideality prevails.

Keywords: Absorption; Alkanolamines ; Double film; Fick's law, Maxwell-Stefan's law

*Remerciements*

Avant tout je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a permis de mener à terme ce travail;

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse A.H Meniai, Professeur à l'université de Constantine et directeur du laboratoire LIPE, pour m'avoir dirigé le long du parcours doctoral et pour son application dans la finalisation de la thèse; Qu'il reçoit l'expression de remerciements les plus sincères;

Ce fut agréable de travailler avec lui, d'abord durant la préparation du Magister puis du Doctorat. Encore une fois, je lui serai toujours reconnaissant;

Je tiens à remercier le Professeur Kadja Mahfoud qui m'a honoré en acceptant de présider le jury;

Je remercie également le Professeur E. Malek Rassoul du Centre universitaire Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi, le Professeur M Bencheikh Lehocine de l'université de Constantine et le Professeur D. Barkat de l'université Mohamed Khider de Biskra pour avoir accepté d'examiner mon travail;

Je remercie également les Professeurs Mr Bouallou Chakib, de l'école des mines de paris, Mr Gary T. Rochelle, de l'université de Texas à Austin, Mr Krishna Ross de l'université d'Amsterdam, Mr John Carroll de l'université d'Alberta, et Mr Gorak A. de l'université de Dortmund, tant pour leurs conseils que pour la documentation personnelle;

Un remerciement particulier aux Professeurs Henri Delmas, Michel Meyer et Michel Prevost pour l'attention accordée à mon travail au cours d'un débat fructueux à L'ENSIACET de TOULOUSE et pour m'avoir accueilli au laboratoire de génie chimique sans oublier Mourad Korichi pour le chaleureux accueil d'abord à Blagnac et pour l'agréable séjour à Daniel Faucher.

Enfin, j'espère que ce travail soit la bonne expression de ma gratitude.

## DEDICACES

Il est un plaisir immense de partager ma joie avec ma grande et petite famille, mes amis, mes collègues et toute la communauté scientifique, espérant que cette thèse permettra de transmettre notre point de vu et servira à d'éventuels développements.

Je dédie ce modeste travail à mes parents :

Said & Messaouda

A la mémoire de ma grand-mère Wanassa

Ma femme :

Fouzia

Mes filles

Sara, Dounia & Ghada

A la mémoire de ma défunte sœur Wahiba

A la mémoire de mon frère Abdel-Hafid

Mes Sœurs :

Saliha, Farida & Habiba

Mes frères :

Toufik, Mustapha, Boubakeur & Fayçal

Ma deuxième famille :

Mafoud, Manouba, Zlikha, Nacer, Imed & Hassina

Mes amis :

Amir, Ahmed, H'sen, Laarbi, Lyes...

A tous mes collègues de travail.

# SOMMAIRE

Nomenclature	(iv)
Liste des figures	(viii)
Liste des tableaux	(x)
Introduction générale	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	5
1.1 Procédés d'absorption pour l'élimination de CO <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> S	8
1.2 Les axes de recherches en séparation réactive	10
1.2.1 La faisabilité	11
1.2.2 La conception	11
1.2.3 La modélisation et simulation	11
1.3 Notion d'intensification des procédés	12
1.3.1 Organigramme	12
1.3.1a Les réacteurs multifonctionnels	13
1.3.1b Séparation hybrides	14
1.3.1c Sources d'énergie alternative	14
1.3.2. Démarche de la conception	14
1.3.3 Séparations réactives	15
1.3.4 Contraintes physico-chimiques	15
1.3.5 Les contacteurs gaz-liquide	16
1.4 Modélisation	17
1.4.1 Le modèle hydrodynamique ou d'écoulement	19
1.4.2 Les modèles bases sur le transfert de matière et de chaleur	19
1.4.2a Modèle d'équilibre	19
1.4.2b Modèles de colonnes avec coefficients de transfert	19
1.4.3 Modèles des milieux continus	21
1.4.4 Technique pour la modélisation du transfert entre phase	22
1.4.5 Formulation du des coefficients d'activité	23
1.4.5a Modèle de Debye-Huckel	23
1.4.5b Modèle de Deshmukh-Mather	24
Chapitre II : Les mécanismes cinétiques d'absorption de H <sub>2</sub> S et CO <sub>2</sub> par les alcanolamines	25
2.1 Introduction	25
2.2 Mécanismes cinétiques de réaction de CO <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> S dans les solutions aqueuses d'alcanolamines	26
2.2.1 Réaction entre H <sub>2</sub> S et les amines	27

2.2.2 Cinétique des réactions entre CO <sub>2</sub> et les amines primaires et secondaires	28
2.2.3 Cinétique des réactions entre CO <sub>2</sub> et les amines tertiaires	31
2.2.3a Le mécanisme global :	34
2.2.3b Cas du mélange d'amines	34
<b>2.3 Procédés de désacidification du gaz naturel</b>	<b>35</b>
2.3.1 Les procédés hybrides	37
2.3.2 Procédés utilisant les activateurs des amines tertiaires	37
<b>2.4 Propriétés physico-chimiques des solutions d'alcanolamines</b>	<b>38</b>
2.4.1 Masse volumique	38
2.4.2 Constante de Henry	39
2.4.3 Viscosité des solutions aqueuses d'alcanolamines	42
2.4.4 Diffusion de CO <sub>2</sub> dans les alcanolamines	43
2.4.5 Diffusivité de H <sub>2</sub> S dans les solutions d'alcanolamines	44
2.4.6 Diffusivité des ions et des anions	44
2.4.7 Diffusivité des amines en solution aqueuse	44
2.4.8 Diffusivité des ions en solutions aqueuses d'amines	45
2.4.9 Coefficient de diffusion binaire dans la phase gaz	47
2.4.10 Utilisation du coefficient de diffusion	47
<b>Chapitre III : Modélisation du transfert de matière</b>	<b>50</b>
<b>3.1 La loi de Fick</b>	<b>50</b>
<b>3.2 Dérivation des équations de Maxwell-Stefan</b>	<b>52</b>
3.2.1 Equations de Maxwell-Stefan pour des systèmes binaires et ternaires	52
3.2.2 Equations de Maxwell-Stefan pour les systèmes à plusieurs constituants	55
<b>3.3 Force motrice et non idéalité</b>	<b>57</b>
<b>3.4 Comparaison des Equations de Maxwell-Stefan et des équations de Fick</b>	<b>58</b>
<b>3.5 Les systèmes électrolytes</b>	<b>59</b>
<b>3.6 Théorie du double film</b>	<b>61</b>
3.6.1 Equation de continuité	61
<b>3.7 Modélisation de l'absorption de CO<sub>2</sub> par MDEA</b>	<b>62</b>
3.7.1 Modèle 1	62
3.7.1a Les conditions aux limites	65
3.7.1b Technique de résolution du modèle 1	66
3.7.1c Résultats du 1 <sup>re</sup> Modèle	67
3.7.2 Modèle 2	71
3.7.2a Technique de résolution du modèle 2	72
<b>3.8 Résultats et interprétations :</b>	<b>75</b>
<b>Chapitre IV : Modèles d'équilibre et de non équilibre pour l'absorption réactive</b>	<b>81</b>
<b>4.1 Introduction</b>	<b>81</b>
<b>4.2 Modèle d'équilibre</b>	<b>81</b>

<b>4.2.1</b>	<b>Ecriture des équations du modèle</b>	<b>82</b>
<b>4.2.1a</b>	<b>Equations du bilan de matière</b>	<b>83</b>
<b>4.2.1b</b>	<b>Equation du bilan énergétique</b>	<b>83</b>
<b>4.2.1c</b>	<b>Equation d'équilibre entre les phases</b>	<b>83</b>
<b>4.2.1d</b>	<b>Equation d'équilibre chimique et cinétique des réactions</b>	<b>83</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Technique de résolution des équations</b>	<b>84</b>
<b>4.2.2a</b>	<b>Stratégie de résolution</b>	<b>85</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Limitation du modèle d'équilibre</b>	<b>88</b>
<b>4.3</b>	<b>Modèle de non équilibre</b>	<b>88</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Equations du bilan matière</b>	<b>90</b>
<b>4.3.1a</b>	<b>Bilan de matière dans la phase vapeur</b>	<b>90</b>
<b>4.3.1b</b>	<b>Bilan de matière dans la phase liquide</b>	<b>90</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Bilan énergétique</b>	<b>91</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Équations des flux</b>	<b>91</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Equation des flux d'énergie</b>	<b>92</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Modèle d'interface</b>	<b>93</b>
<b>4.3.4a</b>	<b>Méthode de résolution</b>	<b>93</b>
<b>4.3.5</b>	<b>Discussion des résultats d'application du modèle</b>	<b>93</b>
	<b>Conclusion générale</b>	<b>98</b>
	<b>Références</b>	<b>101</b>
	<b>Annexes</b>	<b>108</b>

# NOMENCLATURE

## Nomenclature Chapitre I

CO : monoxyde d'azote

CO<sub>2</sub> : dioxyde de carbone

DEA : diéthanolamine

DiPA : diisopropanolamine

HCl : acide chlorhydrique

HF : acide fluorhydrique

H<sub>2</sub>O : eau

H<sub>2</sub>S : sulfure d'hydrogène

MDEA : méthyl-diéthanolamine

MEA : monoéthanolamine

N<sub>2</sub> : azote

N<sub>2</sub>O : l'oxyde nitrique

N<sup>G</sup> : flux molaire

SO<sub>2</sub> : dioxyde de carbone

TEA : triéthanolamine

x<sub>i</sub> : fraction molaire

## **Lettres grecques**

Φ : densité de flux molaire

a<sup>1</sup> : aire interfaciale en (m<sup>2</sup>)

v : coefficient stœchiométrique

ζ : avancement de la réaction

Ω<sub>C</sub> : rapport inverse du volume réactionnel (m<sup>-3</sup>)

## Nomenclature Chapitre II

Amp : 2-amino-2-méthyl-1-propanol

AMPD : 2-amino-2-méthyl-1-propanediol

B<sub>i</sub> : une base quelconque

C<sub>MDEA</sub> : concentration de MDEA

D : coefficient de diffusion ( $m^2/s$ )  
DMMEA : diméthyléthanolamine  
DEMMEA : diéthyléthanolamine  
 $E_a$  : facteur d'accélération  
H : constante d'Henry  
 $HCO_3^-$  : l'ion bicarbonate  
k : constante de vitesse  
M : masse moléculaire  
MDEAH<sup>+</sup> : l'ion méthyl-diéthanolamine protoné  
OH<sup>-</sup> : l'ion hydroxyde  
2-Pe : 2-pipéridineéthanol  
r : vitesse de la réaction  
 $R_2N$  : l'alcanolamine secondaire  
 $R_3N$  : l'alcanolamine tertiaire  
 $R_2NCOO^-$  : l'ion zwitterion de l'amine secondaire  
 $R_3NCOO^-$  : l'ion du zwitterion de l'amine tertiaire  
TBAE : 2-(tert-butylamino) éthanol  
w : fraction massique

### **Lettres grecques**

$\mu$  : viscosité en (cp)  
 $\Omega_D$  : paramètre de collision adimensionnel

### **Nomenclature Chapitre III**

B : matrice des coefficients de diffusion MS  
 $D_{ij}$  : Coefficient de diffusion ( $m^2/s$ ).  
 $d_i$  : Force de potentiel.  
 $c_t$  : concentration totale  
F : Constante de Faraday.  
Int : Interface gaz-liquide.  
J : flux diffusionnel  
 $k_{1f}$  : Constante de vitesse dans le premier sens.

$k_{2b}$  : Constante de vitesse dans sens inverse.  
 $K_j$  : Constante d'équilibre de la réaction j.  
MDEA: Méthyldiéthanolamine.  
MEA: Monoéthanolamine.  
MS : Maxwell-Stefan  
NC : Nombre de constituants.  
 $N_i$  : flux molaire ( $\text{mol/m}^2\text{s}$ )  
 $n_i$ : nombre de moles du constituant i.  
NR : Nombre de réactions.  
R: Constante des gaz parfaits.  
 $R_i$  : Vitesse de réaction du constituant i ( $\text{mol/m}^3\text{s}$ ).  
 $t$  : Temps (s).  
 $T$  : Température (K).  
 $x_i$  : fraction molaire  
 $z$  : Distance dans le film à partir de l'interface(m).  
 $z_i$ : Charge ionique.

### **Lettres grecques**

$\Gamma_{ij}$  : matrice des coefficients d'activité  
 $\xi$ : Avancement chimique en ( $\text{mol/m}^3$ ).  
 $\delta_{ij}$ : coefficient stœchiométrique du constituant i dans la réaction j.  
 $\alpha_{ij}$ : ordre du produit ou du réactif i dans la réaction j.  
 $\Phi$ : potentiel électrostatique (V/m)

### **Nomenclature Chapitre IV**

$A$  : Premier coefficient de la matrice tridiagonale  
 $a_{ik}$  : Constante du polynôme de la constante d'équilibre

$B$  : Deuxième coefficient de la matrice tridiagonale

$C$  : Troisième coefficient de la matrice tridiagonale

$c_i$  : Concentration totale en (kmole/m<sup>3</sup>)

$D$  : Terme de source dans l'algorithme de Thomas

$E_j$  : Energie Totale à l'étage  $j$

$F_j$  : Débit molaire d'alimentation (kmole/h)

$H_{Fj}$  : Enthalpie d'alimentation en (kmole/h)

$H_{Lj}$  : Enthalpie de la phase liquide en (kmole/h)

$H_{Vj}$  : *Enthalpie de vapeur en (kJoule/h)*

$k$  : Constante de vitesse

$K_{ij}$  : Constante d'équilibre thermodynamique

$L_j$  : Débit molaire total de la phase liquide à l'étage  $j$  en (kmole/h)

$M_{ij}$  : Nombre de moles de  $i$  à l'étage  $j$

$T_j$  : Température à l'étage  $j$  en (°C)

$U_j$  : Débit molaire de soutirage de la phase liquide en (kmole/h)

$V_j$  : Débit molaire total de la phase gazeuse à l'étage  $j$  en (kmole/h)

$W_j$  : Débit de soutirage de la phase gazeuse en (kmole/h)

$x_{ij}$  : Fraction molaire du constituant  $i$  à l'étage  $j$  dans la phase liquide

$y_{ij}$  : Fraction molaire du constituant  $i$  à l'étage  $j$  dans la phase gazeuse

$z_{ij}$  : Fraction molaire du constituant  $i$  à l'étage  $j$  dans l'alimentation

### **Lettres grecques**

$d_{ij}$  : Coefficient stœchiométrique du constituant  $i$  par rapport à la réaction  $j$

## LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1 Schéma du procédé d'absorption d'amine
- Figure 1.2 Organigramme général - Intensification des procédés
- Figure 2.1 mécanisme de Crooks & Donnellan
- Figure 2.2 Mécanisme de Donaldson & Nguyen
- Figure 3.1 Représentation du dispositif expérimental
- Figure 3.2 Profil des fractions des constituants
- Figure 3.3 Volume de contrôle
- Figure 3.4 Comparaison des coefficients de diffusion
- Figure 3.5 modèle du double film
- Figure 3.7 variation de la concentration des différentes espèces moléculaires et ioniques à travers le film pour  $[\text{CO}_2] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$
- Figure 3.8 Variation de la concentration des différentes espèces moléculaires et ioniques à travers le film pour  $[\text{CO}_2] = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$
- Figure 3.9 Comparaison du profil de concentration du modèle 1&2
- Figure 3.10 Variation du flux des espèces dans le film
- Figure 3.11 Variation du facteur d'accélération en fonction de la concentration à l'interface
- Figure 3.12 Profile de variation de la concentration des espèces ioniques
- Figure 3.13 Profile de concentration de  $\text{H}_2\text{S}$
- Figure 4. 1 Schéma d'un étage d'équilibre.
- Figure 4.2 Schéma d'un étage de non équilibre
- Figure 4.3 Variation des propriétés physiques de la phase liquide
- Figure 4.4 Variation des propriétés physiques de la phase vapeur
- Figure 4.5 Profil de variation de la température le long de la colonne
- Figure 4.6 Variation des enthalpies dans les deux phases
- Figure 4.7 Variation des flux de la phase vapeur
- Figure 4.8 Variations des flux des constituants de la phase liquide
- Figure A.1 Variation de la concentration de  $\text{CO}_2$

Figure A.2 Variation de la concentration de MDEA  
Figure A.3 Variation de la concentration de MDEAH<sup>+</sup>  
Figure A.3 Variation de la concentration de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
Figure A.4 Variation de la concentration de OH<sup>-</sup>  
Figure A.5 Variation de la concentration de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>  
Figure A.6 Variation de la densité de flux de CO<sub>2</sub>  
Figure A.7 Variation de la densité de flux de MDEA  
Figure A.8 Variation de la densité de flux de MDEAH<sup>+</sup>  
Figure A.9 Variation de la densité de flux de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
Figure A.10 Variation de la densité de flux de OH<sup>-</sup>  
Figure A.11 Variation de la densité de flux de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>  
Figure A.12 Variation du flux de MDEA  
Figure A.13 Variation du flux de H<sub>2</sub>S  
Figure A.14 Variation du flux de H<sub>2</sub>O  
Figure A.15 Variation du flux de CH<sub>4</sub>  
Figure A.16 Variation du flux de MDEA  
Figure A.17 Variation du flux de H<sub>2</sub>S  
Figure A.18 Variation du flux de H<sub>2</sub>O  
Figure A.19 Variation du flux de CO<sub>2</sub>  
Figure A.19 Variation du flux de CH<sub>4</sub>

## LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 1.1 Composition moyenne d'une fumée, Le Goux et Le Douce (1995)
- Tableau 1.2 Normes de rejets en  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ , Bicocchi S et Antonini G (1998)
- Tableau 1.3 Caractéristiques des différents contacteurs, Lee et Tsui (1999), Roizand et al. (1997)
- Tableau 1.4 Travaux basés sur le schéma réactionnel du Zwitterion
- Tableau 2.1 Valeurs de  $\text{p}k_a$  pour quelques alcanolamines.
- Tableau 2.2 Valeur de l'énergie d'activation selon quelques références
- Tableau 2.3 : Valeurs cinétiques selon Bouhamra et al (1999)
- Tableau 2.4 : Comparaison des vitesses de réactions de  $\text{CO}_2$  avec AMPD et DEA
- Tableau 2.5: paramètres Weiland (1996)
- Tableau 2.6 : Paramètres  $g_{i,j}$  de la corrélation 2.25
- Tableau 2.7 : Coefficients  $a_i$  de la corrélation de Versteeg et Van Swaaj (1988)
- Tableau 2.8 : Paramètres  $g_{i,j}$  de la corrélation 2.25
- Tableau 2.9 : valeurs de  $a$  ,  $b$  (Rinker et al (1997))
- Tableau 2.10 : Coefficient  $d_i \cdot 10^{10}$  (Rowley (1999))
- Tableau 2.11 : valeurs de  $a$  et  $b$
- Tableau 2.12 : diffusivité.  $10^{10} \text{ m}^2/\text{s}$
- Tableau 2.13 Paramètre  $a_i$  &  $b_i$
- Tableau 3.1 Paramètres de Simulation
- Tableau 3.2 Résultats de la simulation

## INTRODUCTION GENERALE

La nature des rejets de gaz issus principalement d'unités industrielles, est devenue un souci majeur pour les pouvoirs publics et les organisations internationales concernées par la protection de l'environnement. A titre d'exemple, les industries pétrochimiques peuvent être citées car elles peuvent constituer des sources de pollution de l'atmosphère assez importantes.

Par conséquent, ceci a motivé et encouragé le développement de nouvelles techniques de dépollution ou l'amélioration de celles déjà existantes, et dont l'objectif est de pouvoir se conformer aux normes imposées à l'échelle internationale aux concentrations des espèces polluantes renfermées par les rejets.

En effet différentes techniques de traitement des effluents gazeux surtout industriels, existent. Elles incluent principalement l'adsorption, la condensation, l'absorption avec ou sans réaction chimique, où cette dernière s'est avérée comme étant une opération assez performante dans la dépollution des effluents gazeux pollués. Par exemple, l'absorption réactive s'est montrée assez efficace pour l'élimination de certains gaz acides tels que le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{H}_2\text{S}$  véhiculés par certains effluents industriels.

Ceci explique aussi l'expansion formidable montrée par les technologies de purification de gaz où parmi les éléments devant être éliminés lors d'un procédé de purification,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$  etc., peuvent être cités, et où justement ce présent travail concerne l'élimination des deux premiers gaz ( $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{CO}_2$ ), par le biais de l'absorption utilisant des solutions alcanolamines.

Différents procédés de traitement de gaz contenant le gaz carbonique  $\text{CO}_2$  et le sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  existent et peuvent, à titre indicatif, être regroupés dans le tableau montré comme suit :

**Tableau 1 Guide pour la sélection des procédés d'élimination de H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub>**

Type de procédé	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	Dimension	P.Partielle
Abs. /Sol alcalines	A	A	H	L
Absorption physique	A	A	H	H
Absorption /Oxydation	A	-	H	L
Désorption/ Réaction	A	-	L	L
Membrane perméable	A	A	L	H
Adsorption	A	A	L	L
Méthanation	-	A	L	L

A : Moyen; H : Elevé; L : Faible

Comme mentionné ci-dessus, l'absorption gaz – liquide a été envisagée dans cette thèse, où d'une manière générale, cette opération est basée sur le transfert d'un ou plusieurs constituants de la phase gazeuse vers la phase liquide dans laquelle ce ou ces constituants sont solubles. Similairement, le stripping ou la désorption est exactement le phénomène inverse (transfert de constituant de la phase liquide vers la phase gazeuse). L'absorption telle que appliquée à la purification de gaz, peut être classée en trois catégories principales à savoir :

1. Absorption physique : dans ce type d'opération le constituant absorbé ne réagit pas avec le solvant. La concentration à l'équilibre du constituant absorbé dépend fortement de la pression partielle dans la phase gazeuse. Comme exemple on peut citer l'absorption du CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S par le diméthyl éther de polyéthylène glycol ;
2. Absorption avec réaction réversible : dans ce cas une ou plusieurs réactions chimiques ont lieu avec le solvant (ou les solvants). Dans cette catégorie l'analyse du système est compliquée par la forme non linéaire de la courbe d'équilibre et l'influence de la vitesse de réaction (ou des vitesses des réactions) sur le coefficient de transfert de matière ( $k_f$ );
3. Absorption avec réaction irréversible : dans ce type d'absorption, le produit de réaction ne peut se décomposer.

Cependant l'efficacité d'une opération d'absorption est aussi conditionnée dans une large mesure par le type de contacteur utilisé. En effet la principale tâche que doit remplir le contacteur gaz – liquide sélectionné, est d'offrir une grande surface d'échange entre les deux phases sous des conditions favorisant le transfert de matière, où les trois différents mécanismes suivants peuvent être envisagés pour favoriser ce dernier:

- 1- Pulvériser la phase gazeuse dans une phase liquide continue (colonne à bulle) ;
- 2- Injecter le liquide sous forme d'un film ruisselant à travers une phase gazeuse continue (colonne à garnissage) ;
- 3- Pulvériser la phase liquide en formes gouttelettes à travers une phase gazeuse continue (colonne à pulvérisation);

Dans cette étude, l'élimination des gaz  $H_2S$  et  $CO_2$  passe par l'usage de solutions d'alcanolamines qui, justement, sont assez utilisées dans le traitement des effluents gazeux. Par conséquent, ce travail se rapporte à la deuxième catégorie du type d'absorption citée ci-dessus et dont l'objectif principal est surtout de modéliser les phénomènes de transfert accompagnés de réactions chimiques. La complexité du problème réside d'une part dans le transfert de plusieurs constituants moléculaires et ioniques et les mécanismes réactionnels qui peuvent être assez complexes, et d'autre part la physico-chimie du système reste un grand handicap dans le travail de modélisation.

La question du transfert de matière a été résolue en utilisant les équations de Maxwell-Stefan issues de la théorie cinétique des gaz, où sa grande robustesse pour la modélisation de ce genre de problèmes, a été démontrée par Krishnamurthy (1986) et Taylor & Krishna (1993). Les facteurs qui ont surtout motivé cette initiative sont le fait, qu'en effet, l'approche pseudo binaire est inadéquate pour représenter la complexité du transfert de matière de plusieurs constituants. De plus, elle est basée sur la loi de Fick et n'offre pas une souplesse pour l'incorporation, à la fois, des potentiels chimique, électrique, et centrifuge, etc. Aussi la non idéalité ne peut être incorporée dans les équations de transfert.

Par conséquent la tâche principale est d'appliquer de nouveaux outils de simulation au cas de l'absorption de gaz par des solutions d'alcanolamines.

Le mémoire décrivant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Dans le chapitre I, sont rassemblés certains travaux d'expérimentation extraits de la littérature qui est en fait très abondante sur les problèmes d'absorption du dioxyde de carbone

et du sulfure d'hydrogène par différents composés d'alcanolamines. Différents axes de recherches ont aussi été brièvement abordés, tels que la question d'intensification des procédés. Dans ce même chapitre quelques travaux de modélisation et de simulation, sont aussi présentés.

Le chapitre II, traite les mécanismes de réaction, vu le désaccord remarquable, des auteurs, sur la façon dont les réactions d'alcanolamines avec les gaz ont lieu.

Puisque la théorie du double film a été adoptée, deux modèles liés génériquement ont été proposés, donnant lieu à deux chapitres distincts.

En effet le chapitre III, après une analyse des équations de transfert, met en valeur les équations de Maxwell-Stefan dans le processus de transfert. Cependant l'approche pseudo effective a été considérée, parallèlement, à titre comparatif.

Dans le chapitre IV, c'est la modélisation de toute la colonne à travers l'application de deux modèles différents, celui d'équilibre et de non équilibre.

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des recommandations futures pour une éventuelle amélioration de cette étude.

# CHAPITRE I

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'activité de l'être humain est l'une des plus importantes sources de la pollution de par la production de déchets, de différentes origines. Certains déchets sont biodégradables et finissent par disparaître dans la nature, par contre d'autres tels que les gaz acides que certaines unités industrielles déversent dans l'atmosphère, doivent être impérativement éliminés.

Généralement, les émissions gazeuses sont le résultat d'une combustion, où à titre indicatif, une composition moyenne de la fumée à la sortie d'une chaudière, rapportée dans la littérature par Le Gout & Le Doux (1995), est donnée par le tableau suivant :

**Tableau 1.1 Composition moyenne d'une fumée, Le Goux et Le Douce (1995)**

Composés	Teneur
O <sub>2</sub>	7-12% en volume
H <sub>2</sub> O	12-16% en volume
N <sub>2</sub>	65-68% en volume
O <sub>2</sub>	7-13% en volume
Poussières	2-5 g/Nm <sup>3</sup>
CO	40-10 mg/Nm <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	20-200 mg/Nm <sup>3</sup>
HCl	800-2000 mg/Nm <sup>3</sup>
HF	0,5-2 mg/Nm <sup>3</sup>
Organochlorés	0,0001 mg/Nm <sup>3</sup>
Métaux lourds	5-10 mg/Nm <sup>3</sup>

Cependant, les normes imposées aux rejets de gaz dans des pays industrialisés, sont montrées dans le tableau suivant :

**Tableau 1.2 Normes de rejets en mg/Nm<sup>3</sup>, Bicocchi S et Antonini G (1998)**

Polluant \ Pays	France	Allemagne	Pays bas	UK	USA	CEE	Projet Directeur Européen
CO	50	50	50	100	89	100	50
HCl	10	10	10	30	95% red	50	10
HF	1	1	1	2	-	2	1
SO <sub>x</sub>	50	50	40	300	80% red	300	50
NO <sub>x</sub>	-	200	70	350	264	-	200

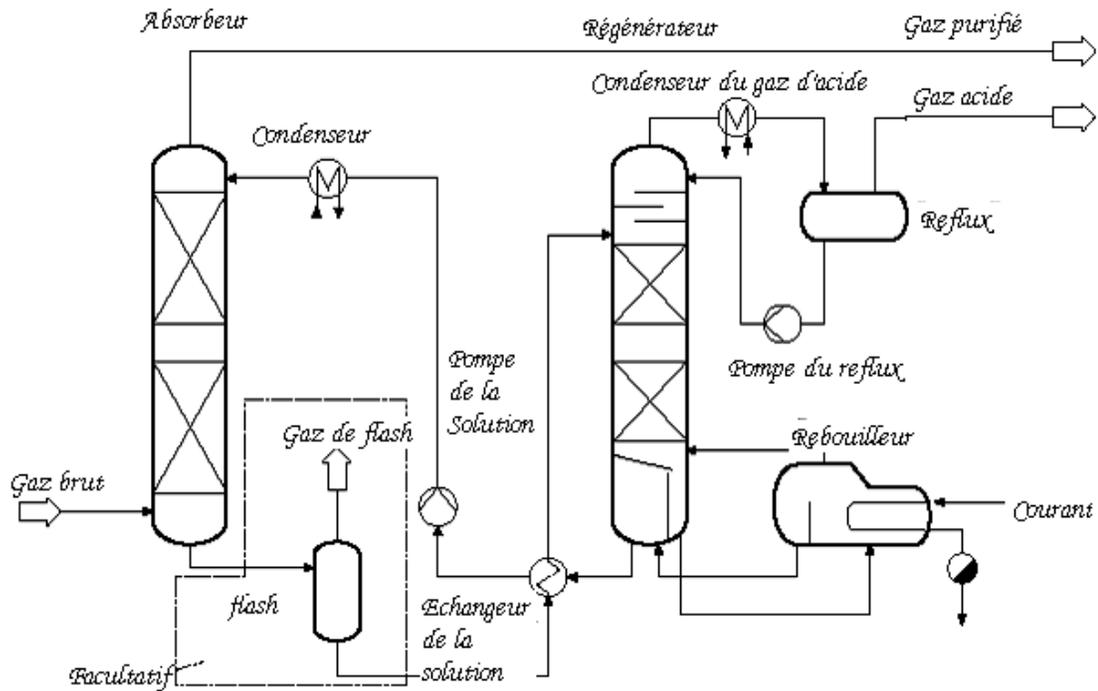
A titre d'exemple, pour le cas des ordures ménagères après leur incinération, les polluants les plus importants à éliminer, sont :

- Le HCl
- Les métaux lourds particulaire et le Hg
- Les poussières
- Le CO<sub>2</sub> et le NO<sub>x</sub>
- Les dioxines et furane

A travers ces exemples, l'application des réglementations fixant les teneurs limitées et tolérables en certains gaz, dans des émissions gazeuses, a donné lieu au développement de diverses techniques et méthodes pour pouvoir respecter et se conformer à ces restrictions imposées. Plusieurs procédés existent et où les plus importants sont présentés brièvement, surtout ceux les plus utilisées à l'échelle industrielle tels que les procédés de transfert : liquide-liquide, biologiques et liquide-solide, gaz-liquide, etc. Roquet (2002).

L'élimination de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S a été pratiquée à l'échelle industrielle depuis plusieurs décennies déjà et où dans la majorité des cas, elle est une étape nécessaire d'un bon nombre de procédés différents. A titre d'exemple, dans les procédés de gaz naturel, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène sont éliminés pour réduire le coût de compression et de transport du gaz. Aussi dans les procédés de fabrication de l'ammoniac, le dioxyde de carbone

est éliminé du courant d'hydrogène car il est considéré comme un contaminant (poison) pour le catalyseur dans la réaction entre l'hydrogène et l'azote. A titre d'illustration, la figure 2.1 montre un exemple de "flowsheet" sur lequel sont basés la majorité des procédés, mentionnés ci-dessus.



**Figure 1.1 Schéma du procédé d'absorption d'amine**

Cependant, l'utilisation des procédés de purification de gaz est tout à fait récente, à l'échelle industrielle, où dans ces cas, le gaz carbonique est surtout éliminé pour des considérations environnementales, en particulier l'effet de serre de la planète. Cette question est devenue de plus en plus cruciale du fait de son importance d'ordre environnemental et aussi politique. Elle a abouti au protocole d'accord de Kyoto de 1997 où quarante et un pays ont signé une convention pour la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> à une valeur approximative de l'ordre de 5 % moins que celle de 1990, en une période de cinq années allant de 2008 à 2012.

Par conséquent, à ce stade l'importance de l'élimination de ces gaz, peut être déjà constatée. La revue bibliographique a surtout ciblé les procédés d'élimination basés sur l'absorption réactive et utilisant de solutions d'alcanolamines, comme décrit dans la section suivante.

## 1.1 Procédés d'absorption pour l'élimination de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S

L'élimination ou la capture du gaz carbonique et du sulfure d'hydrogène se fait grâce aux solutions d'alcanolamines; ces dernières sont des amines primaires, secondaires ou tertiaires et renferment un groupement hydroxyle pour faciliter la solubilité dans l'eau. Les alcanolamines ont un caractère basique et réagissent avec les gaz d'acide pour donner différents produits de réaction.

Cette situation place l'élimination du gaz carbonique en tête des préoccupations économiques de la plupart des pays. Mais dans une unité quelconque de purification de gaz, le procédé de capture de 90 % de CO<sub>2</sub>, consomme à lui seul 30 % de l'énergie de toute l'unité. Ceci représente un coût assez économiquement, d'où la nécessité de financer des recherches pour la réduction des besoins en énergie.

La réduction du CO<sub>2</sub> est spécifiquement faite par les différentes alcanolamines dont on peut citer, la MEA(monoéthanolamine), DEA(diéthanolamine), TEA(triéthanolamine), MDEA(méthyl-diéthanolamine). Il y a une abondante littérature qui s'est intéressée au sujet sous ses différents aspects, notamment la faisabilité des procédés et de la modélisation et simulation des phénomènes qui s'y accompagnent, l'étude de la physico-chimie des systèmes mis en place et la variabilité des systèmes gaz-liquide mis en contact.

Danckwerts et al. (1979) ont mesuré le flux de transfert de matière de la réaction de CO<sub>2</sub> avec la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA) et la triéthanolamine (TEA), les différents flux ont été comparés.

Blauwhoff et al. (1984) ont étudié expérimentalement l'absorption de CO<sub>2</sub> par différentes solutions d'alcanolamines, où les auteurs ont montré que la réaction entre CO<sub>2</sub> et MEA (monoéthanolamine) est du premier ordre. Leurs données mesurées expérimentalement, sur DEA et DIPA ont été très bien exprimées en se basant sur le mécanisme qu'ils ont proposé. Ils ont montré qu'il y a une forte dépendance de l'ion hydroxyde OH<sup>-</sup> qui a été d'ailleurs incorporé dans le mécanisme de la réaction. Avec TEA (triéthanolamine) et MDEA (méthyl-diéthanolamine), les résultats ont montré la non existence (la non formation) des alkylcarbonates.

Cadours et al. (1997) ont déterminé expérimentalement la cinétique de désorption de CO<sub>2</sub> à partir d'une solution concentrée de méthyl-diéthanolamine dans l'intervalle de 312-383

K. La désorption s'effectue en un régime réactionnel rapide selon la théorie du film. Dans leur travail, les auteurs ont dimensionné un appareil thermorégulé pour la mesure de l'aire interfaciale du réacteur dans le but d'effectuer des mesures précises de la désorption de  $\text{CO}_2$  jusqu'à la température de 383 K. Le flux de désorption du dioxyde de carbone à partir de la méthyl-diéthanolamine a été mesuré pour une charge en  $\text{CO}_2$  de 0.05 à 0.85 mole de gaz par mole d'amine. Pour des charges inférieures à 0.5 mole, les flux de désorption sont comparables avec ceux prédits par leur modèle mais pour des valeurs supérieures, la déviation est remarquable. Cette déviation est d'autant plus remarquable que l'alcanolamine est concentrée. Les auteurs supposent que cet écart est principalement du au fait qu'il ont négligé l'effet des espèces ioniques sur la constante d'Henry et les coefficients de diffusion, d'où la nécessité d'un modèle rigoureux de thermodynamique qui prend en considération l'effet des espèces ioniques dans la mesure du flux de désorption notamment pour les systèmes à charge et à température élevées.

Pani et al. (1997) ont étudié expérimentalement l'absorption de  $\text{H}_2\text{S}$  par une solution de méthyl-diéthanolamine dans l'intervalle de température 296-343 K. Dans leur travail, ils ont développé un appareil pour la détermination de la cinétique d'absorption des gaz d'acides par des solutions d'alcanolamines, où des résultats sont obtenus dans le cas de l'absorption du disulfure d'hydrogène par la méthyl-diéthanolamine (MDEA) à 50% en poids et des concentrations en  $\text{H}_2\text{S}$  utilisées variant entre 0 et 0.44 moles de gaz par mole d'amine. Les flux d'absorption expérimentaux, ont été testés avec un modèle de transfert de masse, en incorporant une réaction réversible, pour la détermination du coefficient de diffusion de l'amine MDEA.

Pani et al. (1997) ont aussi déterminé expérimentalement la cinétique d'absorption de  $\text{CO}_2$  par une solution concentrée de méthyl-diéthanolamine dans l'intervalle 296-343 K où la réaction s'est montrée du premier ordre. Leurs expériences ont été faites sur la base d'une alcanolamine (MDEA) ayant une concentration de 10 à 50 % en masse et les résultats ont été comparés avec ceux de la littérature. Les mesures de la cinétique ont été faites en enregistrant les valeurs de la pression grâce à un appareil du type Lewis thermorégulé. Les propriétés de transfert pour cet appareil ont été caractérisées par comparaison avec le système (MDEA + Eau +  $\text{N}_2\text{O}$ ) à partir de corrélations. Le traitement des données dépend de la constante d'Henry et des coefficients de diffusion dont les mesures doivent être aussi précises que possible.

Blauwhoff et al. (1984) ont montré que l'absorption sélective de H<sub>2</sub>S réduit considérablement le coût de traitement des effluents gazeux, en réduisant le flux de transfert de CO<sub>2</sub>. Ce flux est généralement beaucoup moins important pour les amines tertiaires que pour les amines secondaires et primaires, ce qui explique l'utilisation des amines tertiaires dans l'absorption sélective. Par contre il est plus recommandé d'utiliser les amines primaire et secondaire quand il s'agit d'éliminer le CO<sub>2</sub> uniquement.

Littel et al. (1992) ont étudié la cinétique d'absorption du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) dans une solution d'amine primaire et secondaire et la cinétique de déprotonation de DEA (diéthanolamine) et DIPA (diisopropanolamine) à partir de mélange aqueux d'alcanolamines.

Olgac et al. (1999) ont étudié la cinétique et le mécanisme des alcanolamines primaires et secondaires avec le dioxyde de carbone à savoir : 1-amino-2-propanol, 3-amino-1-propanol, 2-méthyl aminoéthanol et 2-éthyl aminoéthanol. Pour une concentration de l'amine entre 0.025 et 0.05 kg/m<sup>3</sup>, l'ordre varie entre 1.1 et 2.0, ce qui prouve que le mécanisme réactionnel passe par la formation de carbamates donc en plusieurs étapes plutôt qu'une réaction qui se fait en une seule étape. Les auteurs ont utilisé par ailleurs, des données expérimentales de la littérature pour évaluer les constantes de vitesse de réaction à la température de 303 K.

Cette brève revue bibliographique sur les travaux expérimentaux effectués sur le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène montre déjà que ce thème de recherche est très vaste et présente différents axes qui sont discutés brièvement dans la section suivante, suivis d'une autre revue bibliographique sur le travail de modélisation.

## **1.2 Les axes de recherche en séparation réactive**

Comme pour tout procédé les axes de recherche peuvent concerner les trois points suivants :

- La faisabilité du procédé
- La conception
- La modélisation et simulation

Bien que ce travail est surtout concerné par le dernier axe, il est peut être utile de revoir les deux autres assez brièvement.

### **1.2.1 La faisabilité**

Cet axe de recherche permet de savoir si un procédé quelconque est faisable c'est-à-dire que l'on peut atteindre les performances et aussi bien une qualité que quantité de produit désiré. Pour les séparations réactives le nombre adimensionnel de Dam Kohler (Da) est introduit. Si le Dam Kohler est un nombre infini les réactions sont considérées en équilibre chimique et s'il est un nombre fini les réactions sont dites contrôlées Rouzineau D. (2002).

Ung et Doherty (1995) proposent une méthode dans le cas des problèmes de faisabilité des réactions chimiques.

Venimadhavan et al (1999) travaillant sur la faisabilité des réactions contrôlées par la cinétique proposent l'approche de bifurcation qui est basée notamment sur la détermination du Dam Kohler.

Giessler et al (1999) ont proposé une méthode appelée méthode d'analyse des régimes permanents dont les hypothèses sont comme suit :

- Les débits liquides et vapeur sont très grands ;
- L'équilibre chimique est instantanément atteint ;
- Le plateau est considéré comme théorique ;
- Le régime est considéré permanent.

Travaillant sur la distillation réactive, ces auteurs ont décomposé la distillation réactive en deux étapes successives : l'étape de la réaction chimique proprement dite et l'étape de la séparation pure.

Nisoli (1997) a proposé une méthode de faisabilité dite méthode des régimes accessibles.

### **1.2.2 La conception**

L'axe de recherche concernant la conception d'un procédé touche à la taille des équipements et les paramètres de fonctionnement.

Barbosa et Doherty (1988) proposent une méthode dénommée méthode du point fixe appliquée aux colonnes réactives ayant une seule alimentation.

### **1.2.3 La modélisation et simulation**

Cet axe de recherche est discuté en détail dans une section suivante et concerne l'élaboration de modèles mathématiques fiables ayant pour rôle la prévision du comportement des contacteurs. La simulation permet de se prononcer sur la faisabilité du procédé ou d'une opération quelconque.

### **1.3 Notion d'intensification des procédés**

Cette stratégie vise à développer des équipements moins coûteux mais fiables et sans impact sur l'environnement. L'avantage de cette stratégie est la réduction de la taille des équipements, l'amélioration de l'intégration énergétique, de la sélectivité et du taux de conversion de la réaction chimique, tout en limitant des réactions parasites.

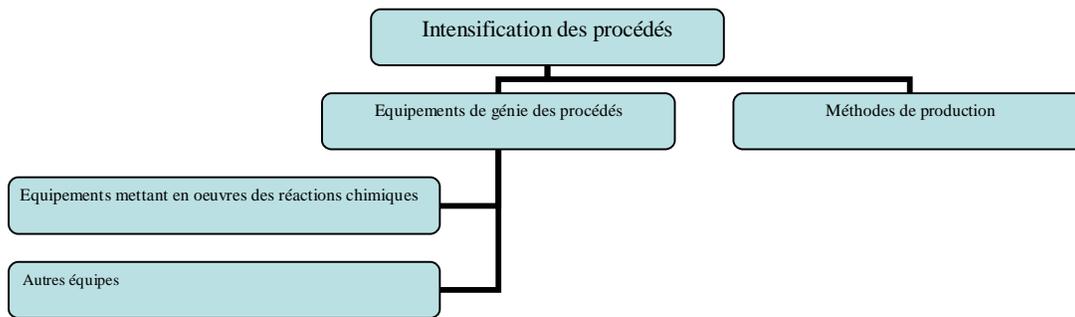
Malgré l'avantage apparent du fait de coupler dans un même appareil, le phénomène de la réaction chimique et celui de la séparation proprement dite, le dimensionnement et la conduite d'un tel équipement sont délicats.

Parmi les domaines d'investigation en relation avec l'intensification des procédés, il y a le cas des réacteurs multifonctionnels, siège de phénomènes multiples tels que le transfert de matière, de chaleur et éventuellement de changement de phase.

Le concept d'intensification des procédés présente un grand intérêt non seulement sur le plan économique mais aussi sur celui de la sécurité, la diminution de la consommation énergétique, l'augmentation la production et la préservation de l'environnement. Le concept peut être défini comme étant le domaine des techniques multifonctionnelles du point de vue transfert et réaction Thery R. (2002).

#### **1.3.1 Organigramme**

La conception (et le contrôle) d'un procédé basé sur des opérations multifonctionnelles est une tâche ardue et bien plus complexe que la conception d'un réacteur ou une colonne traditionnelle. La compagnie Américaine Shell est parmi les premières au monde à utiliser la distillation réactive par exemple, mais peu d'informations sont données sur les manières utilisées pour combiner les phénomènes réactionnels et de séparation, dans un même appareil. Malgré l'hésitation de certains industriels à privilégier le développement de nouveaux équipements dans la stratégie multifonctionnelle, l'intensification des procédés reste un domaine de recherche prometteur, comme montré par la figure 1.2.



**Figure 1.2 Organigramme général - Intensification des procédés**

Parmi les équipements mettant en œuvre des réacteurs chimiques, on peut en citer quelques uns, comme suit :

- Réacteurs à disques rotatifs
- Réacteurs à mélange statique
- Catalyseur à mélange statique
- Microréacteurs
- Réacteurs à lit fixe

D'autres équipements peuvent servir en intensification des procédés, à savoir :

- Les mélangeurs statiques
- Les échangeurs de chaleur compacts
- Les garnissages rotatifs

Dans l'organigramme, il a été aussi question des méthodes de production. Ces dernières englobent un certain nombre d'opérations et d'appareils dont quelques uns sont cités comme suit :

Les réacteurs multifonctionnels :

- Réacteurs à contre-courant
- Distillation réactive
- Extraction réactive
- Cristallisation réactive
- Réacteurs chromatographiques
- Réacteurs à membrane

- Extrusion réactive

#### Séparation hybride :

- Absorption à membranes
- Distillation à membrane
- Distillation

#### Sources d'énergie alternatives :

- Les ultrasons
- Energie solaire
- Micro-ondes
- Technologie des plasmas

D'autres méthodes sont utilisées comme celles faisant intervenir des fluides supercritiques dans les séparations.

### **1.3.2 Démarche de la conception**

La conception concerne les dimensions des appareillages afin d'atteindre des objectifs bien précis. Dans un procédé simple, la conception passe par des spécifications concernant la pureté ou bien le taux de récupération de certains constituants clés. Par ailleurs, l'efficacité d'un procédé est reliée au taux de conversion de la réaction mise en jeu.

La démarche de conception d'un procédé passe par plusieurs étapes qui peuvent être résumées comme suit :

- Une étape dite de pré-dimensionnement et qui consiste à s'assurer que les contraintes du système sont satisfaites notamment les conditions opératoires et la durée de vie du catalyseur.
- La deuxième étape fait appel à la confrontation des résultats du pré dimensionnement à la simulation et à l'expérience à l'échelle du laboratoire. Il faut noter que dans cette étape on peut faire une optimisation des paramètres à partir du recueil des résultats.
- La dernière étape permet de passer à la phase industrielle en déterminant les dimensions des appareillages.
- L'analyse de faisabilité : elle consiste à vérifier que pour une alimentation donnée (composition, température), les objectifs visés (pureté, taux de récupération, taux de conversion), sont accessibles. Ces derniers sont, généralement, atteints en faisant varier les conditions d'alimentation.

- La synthèse : l'information recueillie au cours de l'analyse de faisabilité est exploitée pour déterminer les configurations de la colonne (zone réactive et zone de séparation).
- La conception : dans cette phase, la taille des équipements, le taux de reflux, les quantités de catalyseur, la rétention liquides l'apport ou l'extraction de chaleur sont évalués.

### 1.3.3 Séparations réactives

Dans les séparations réactives on peut citer la distillation réactive qui peut être une bonne alternative en intensification de procédés. Pour cette opération, une seule colonne est nécessaire pour obtenir une conversion proche de 100%. Les exemples Acide citrique + Méthanol  $\rightarrow$  Acétate de Méthyle + Eau et *iso* – Butène + Méthanol  $\Leftrightarrow$  MTBE Sundmacher (1995), peuvent être cités.

De plus le procédé traditionnel, qui consistait à mettre en série un réacteur et une colonne de distillation, peut être évité, lorsque la distillation réactive est adoptée Doherty et Buzad (1992).

D'après Ciric et al. (1994), la distillation réactive a été utilisée pour l'obtention du mono-éthylène glycol par l'oxyde d'éthylène et d'eau, évitant la formation du diéthylène glycol, du fait que la concentration de l'oxyde d'éthylène dans la phase liquide est assez faible, à cause de sa grande volatilité. En plus la chaleur de la réaction qui est assez élevée, contribue à faire évaporer la phase liquide.

Ces faits ont été élucidés par Velo et al. (1988) pour l'hydratation du *iso*-Butène en *tert*-Butanol et par Gonzales et Fair (1997) concernant l'hydratation du 2-méthyl-2-butene en alcool *tert*-amyl.

L'exemple de la réaction : Propène + Benzène  $\Leftrightarrow$  Cumène (Shumacher et Jones (1987)) est un cas de réaction fortement exothermique pris en charge par la distillation réactive.

### 1.3.4 Contraintes physico-chimiques

- La volatilité des réactifs et produits doit être suffisamment grande pour maintenir une forte concentration en réactifs et une faible concentration en produits dans la zone de réaction;
- Les réactions lentes posent le problème du temps de séjours ;
- Les conditions opératoires de T et P doivent coïncider avec celles auxquelles a lieu la distillation.

- Contraintes matérielles : le temps de séjour augmente pour avoir un taux de conversion convenable. La grande rétention qui en résulte donne un régime de fonctionnement proche de l'émulsion (pulvérisation pour la distillation non réactive). Pour pallier au problème causé par le phénomène d'émulsion Taylor et Krishna (2000) proposent des géométries (garnissage spécifique) qui peuvent contenir le catalyseur. Ces formes sont des géométries en tôle métallique (1-3mm), en gouttier ou en forme de tube pour garnissage structuré. Les grains de catalyseur sont mis entre les tôles métalliques en forme de cubique cylindrique. Ces structures permettent une distillation radiale de liquide. Il y a aussi la possibilité de rendre actif un garnissage en vrac.

Pour les plateaux, des enveloppes métalliques contenant des particules de catalyseurs sont proposées. Ces derniers sont placés soit juste à l'entrée de l'alimentation de liquide soit un peu plus bas que l'alimentation. Un montage mixte permet de mettre des plateaux classiques alternés par des lits catalytiques.

### **1.3.5 Les contacteurs gaz-liquide**

L'absorption est une opération unitaire de séparation qui se fait au moyen du transfert de matière. Elle permet de dissoudre les constituants solubles d'un mélange gazeux dans un liquide. Ce procédé de séparation peut être physique ou bien avec réaction chimique. On peut donner l'exemple de l'absorption physique d'hydrocarbure par d'autre hydrocarbure ayant une volatilité inférieure. L'exemple de l'absorption de gaz par les alcanolamines est du domaine de l'absorption par réaction chimique. Le phénomène inverse qui consiste à transférer les substances des constituants contenu dans un solvant vers une phase gazeuse est appelé désorption ou bien stripping.

Il existe plusieurs technologies de contacteurs gaz-liquide, leur fonctionnement est basé sur les phénomènes de transfert entre phases en contact.

Le tableau suivant résume le domaine d'application de quelques contacteurs les plus importants :

**Tableau 1.3 Caractéristiques des différents contacteurs, Lee et Tsui (1999), Roizard et al. (1997)**

Réacteurs	$i_G$ %	$a(m^2 / m^3)$	$k_{L_a} \cdot 10^{-4} (s^{-1})$	Exemples d'application
Colonne à bulles	<20	≈ 20	50-100	Oxydation, chloration
Colonne à pulvérisation	>80	10-100	7-150	Lavage de gaz chargé en poussière
Colonne à garnissage (contre courant)	>95	≈ 200	50-200	Absorption, lavage de gaz
Colonne à plateaux	>80	100-400	100-500	Fabrication de HNO <sub>3</sub>
Cuve mécanique agitée	<10	≈ 200	200-2000	Oxydation, fermentation
Venturi	≈ 50	1000-7000	1000-7000	Lavage de gaz chargé en poussière

Hydrodynamique des colonnes garnies : elle concerne des paramètres tels que l'engorgement, le taux de mouillage, la rétention liquide, les pertes de charge, etc.

#### 1.4 La modélisation des colonnes d'absorption

La recherche bibliographique concernant la modélisation des colonnes d'absorption réactive a montré la nécessité de développer des modèles assez fiables. Cependant les principes sur lesquels sont basés ces modèles sont assez simples vu que l'on doit respecter les principes de la conservation de matière et de chaleur qui sont bien connus depuis longtemps déjà. Les différences entre les modèles de colonne résident dans l'utilisation de certaines variables. En mécanique des milieux continus par exemple, on utilise la vitesse dans l'équation de continuité, qui peut être éventuellement complétée par les équations de mouvement. Dans certains modèles de colonnes, on utilise les flux molaires sans considération des équations de mouvement comme c'est le cas de modèles dits d'équilibre ou de non équilibre. Dans notre cas la modélisation est compliquée par la présence du terme de source dans l'équation de continuité, causé par les réactions chimiques. Donc un autre type de modélisation s'impose : c'est la modélisation de la cinétique. On peut dire qu'un modèle de colonne est surtout une ramification d'autres modèles qui concernent la cinétique, l'hydrodynamique et la thermodynamique. En effet cette dernière nous offre la possibilité d'exprimer l'écart par rapport à l'idéalité à travers des coefficients d'activité, de fugacité etc.

La complexité de ce problème est aussi un autre facteur qui doit stimuler ces travaux de modélisation. Dans la littérature, différentes classes de modèles sont présentées. Dans certains modèles de colonne, la séparation des constituants d'une phase à l'autre est conditionnée par un gradient de potentiel qui peut être d'origine thermodynamique, mécanique ou même électrostatique.

Bon nombre de recherches sur la modélisation des colonnes réactives ont été faites dans la littérature où la base commune est l'interprétation du phénomène de transfert et l'hydrodynamique du système. Pacheco et al. (1998) ont étudié l'absorption sélective de  $H_2S$  à partir d'un combustible gazeux contenant du  $CO_2$  en utilisant la méthyl-diéthanolamine (MDEA). Un modèle mathématique a été développé par ces auteurs en se basant sur les théories de Maxwell-Stefan et celle du facteur d'efficacité. Ils ont utilisé un module faisant parti du simulateur ASPEN où le résultat obtenu pour une colonne garnie est que l'absorption de  $CO_2$  est contrôlée par le phénomène diffusionnel avec des réactions chimiques rapides. Pour une colonne à plateaux, l'absorption est plutôt contrôlée par l'absorption physique. La résistance au transfert dans le film gazeux n'est notable que pour le  $H_2S$ , de plus ce dernier contrôle la résistance au transfert dans le film liquide.

Glasscock et al. (1993) ont comparé une méthode rigoureuse et une méthode approximative pour la simulation de l'absorption de  $CO_2$  par un mélange d'alcanolamines constitué de méthyl-diéthanolamine et de diéthanolamine. Dans leur méthode approximative, le pseudo premier ordre a été considéré. Dans la méthode approximative, les auteurs ont examiné plusieurs méthodes à savoir l'interpolation approximative de Welke et al. (1978), la méthode algébrique des flux combinés et l'approximation des flux combinés modifiée. La dernière approximation utilise le concept de la zone de réaction pour déterminer la cinétique d'absorption préférentielle à l'interface gaz-liquide. Dans les conditions de leurs études, cette dernière méthode approximative semble donner des résultats précis pour les flux de  $CO_2$  et  $H_2S$  dans un mélange d'alcanolamine par comparaison avec la solution rigoureuse des équations différentielles.

Brinkmann et al. (1998) ont utilisé la théorie de renouvellement de surface avec des conditions de turbulences, présentant l'avantage de considérer l'hydrodynamique du système.

La théorie du double film a été la plus utilisée dans la littérature. Franck et al. (1995) l'ont utilisée avec des approximations des équations de Maxwell-Stefan. Le problème de la résolution numérique a été posé par Rascol et al. (1998). Plusieurs problèmes peuvent être rencontrés dans la modélisation des séparations complexes mettant en jeu des réactions

chimiques. Kreul et al. (1999) ont étudié l'effet de la physico-chimie dans une colonne à garnissage et comparé les modèles d'équilibre et de non équilibre.

Baur et al. (2000) ont montré que l'introduction de cellules dans une colonne à plateaux a permis l'obtention de régimes permanents. Les auteurs ont utilisé pour la simulation, le modèle de non équilibre par le biais des équations de Maxwell-Stefan. La géométrie des internes des colonnes a été étudiée par Aroonwilas et al. (2001), qui ont utilisé : Gempak 4A, Mellapak 400x, Mellapak 500X.

#### **1.4.1 Le modèle hydrodynamique ou d'écoulement**

En se basant sur la mécanique des fluides et l'équation de Navier-stokes, les pertes de charges dans les appareillages ainsi que les profils de vitesse à travers les différentes géométries, peuvent être déterminés.

#### **1.4.2 Les modèles basés sur le transfert de matière et de chaleur**

Ces modèles déterminent les profils de concentration ou de fraction molaire et de température à travers la colonne. Ces modèles sont généralement couplés d'un coté aux modèles thermodynamiques et de l'autre aux modèles hydrodynamiques.

##### **1.4.2a Modèle d'équilibre**

L'intérêt fondamental de ce modèle est le fait qu'il permet de dimensionner l'équipement de séparation sans avoir recours aux données relatives aux écoulements ou aux cinétiques de transfert.

Le modèle des étapes d'équilibre est assez simple et capable de décrire le fonctionnement en régime permanent d'une opération unitaire de séparation par transfert de matière. Cependant il ne permet pas d'indiquer la relation entre le nombre d'étages théoriques et les nombres d'étages réels, bien que l'introduction de la notion d'efficacité tente de résoudre cette question.

##### **1.4.2b Les modèles de colonnes avec coefficients de transfert**

L'écoulement est supposé piston, les variables d'état sont constantes à travers sa section normale. L'hypothèse de l'écoulement piston s'applique aux réacteurs de formes tubulaires dans lesquels le régime est turbulent et les deux phases en contact (gaz et liquide) sont considérées à contre courant, échangeant de la matière et de l'énergie, au niveau de l'interface qui est généralement considérée plane et immobile.

Lorsque la diffusion axiale n'est pas négligeable, la réaction est dite piston à diffusion axiale. Un modèle de diffusion est intégré au modèle piston :

**- Bilan de matière partiel (2n<sub>c</sub> équation) :**

-Coté gaz :

$$\frac{\partial}{\partial Z} (x_i^G . N^G) + f_i^l . a^l . \Omega_C = \left[ \sum_{k=1}^{n_{r_c}^G} u_{i,k}^{C,G} . r_k^G + \sum_{k=1}^{n_{r_e}^G} u_{i,k}^{e,G} . z_k^G \right] . e^G . \Omega_C \quad (I.1)$$

$f$  : Densité de flux de matière.

-Coté liquide :

$$-\frac{\partial}{\partial Z} (x_i^L . N^L) - f_i^l . a^l . \Omega_C = \left[ \sum_{k=1}^{n_{r_c}^L} u_{i,k}^{C,L} . r_k^L + \sum_{k=1}^{n_{r_e}^L} u_{i,k}^{e,L} . z_k^L \right] . e^L . \Omega_C \quad (I.2)$$

**- Bilan enthalpique :**

-Gaz :

$$\frac{\partial}{\partial Z} (N^G . h^G) + [f^l . h^G + f^l] a^l . \Omega_C = d . Q \frac{e^G}{Hg} \quad (I.3)$$

-Liquide :

$$-\frac{\partial}{\partial Z} (N^L . h^L) + [f^l . h^G + f^l] a^l . \Omega_C = d . Q \frac{e^L}{Hg} \quad (I.4)$$

$f$  : Densité de flux de chaleur

**- Equations de sommation :**

$$\text{Gaz : } \sum_{i=1}^{n_c} x_i^G = 1 \quad (I.5)$$

$$\text{Liquide : } \sum_{i=1}^{n_c} x_i^L = 1 \quad (I.6)$$

**- Equilibre chimique : (n<sub>r<sub>c</sub></sub><sup>L</sup> + n<sub>r<sub>c</sub></sub><sup>G</sup>) équations**

$$\text{Gaz : } K_k^G - \prod_{i=1}^{n_c} (a_i^G)^{u_{i,k}^{e,G}} = 0 \quad (\text{I.7})$$

$$\text{Liquide : } K_k^L - \prod_{i=1}^{n_c} (a_i^L)^{u_{i,k}^{e,L}} = 0 \quad (\text{I.8})$$

Le système présente autant d'équations que d'inconnues ( $N^G, N^L, T^L, T^G, x_i^L, x_i^G, z_k^G, z_k^L$ ), il est donc fermé.

La réaction chimique a pour effet de perturber le transfert de matière au sein du contacteur gaz liquide et les profils de concentration seront alternés. Le facteur d'accélération est introduit pour calculer les coefficients de transfert avec réaction chimique à partir des coefficients sans réaction chimique, de sorte que  $k_A^{\text{avec-réaction}} = E.k_A^{\text{sans-réaction}}$ . Ce facteur est défini comme étant le rapport de la densité de flux avec et sans réaction chimique. Il dépend du type de réaction mis en jeu. Le tableau en annexe Chang & Rochelle (1982) récapitule l'expression des différents facteurs d'accélération pour différentes réactions instantanées équilibrées

### 1.4.3 Modèle/ Mécanique des milieux continus

#### - Equation de continuité

L'équation de continuité exprime le principe de la conservation de la matière, en tout point d'un milieu continu en tenant compte de la production (terme de source), on peut écrire :

$$z_i = \frac{\partial r_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (r_i \vec{n}_i) \quad (\text{I.9})$$

Le terme source provenant des réactions chimiquement équilibrées ou pas, est donné par l'expression suivante qui exprime en fait l'avancement chimique d'une réaction :

$$z_i = \left( \sum_{r=1}^{n_r} d_{ir}^c . r_r + \sum_{r=1}^{n_r} d_{ir}^e . z_r \right) M_i \quad (\text{I.10})$$

En terme de densité de flux massique, l'équation de continuité s'écrit :

$$\frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{m}_i = \left( \sum_{r=1}^{n_{r_c}} d_{ir}^c \cdot r_r + \sum_{r=1}^{n_{r_e}} d_{ir}^e \cdot z_r \right) M_i \quad (\text{I.11})$$

Si on utilise le flux de diffusion, l'expression devient :

$$\frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{r}_i \vec{n}) + \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{r}_i \cdot (\vec{v}_i - \vec{v})) = \left( \sum_{r=1}^{n_{r_c}} d_{ir}^c \cdot r_r + \sum_{r=1}^{n_{r_e}} d_{ir}^e \cdot z_r \right) M_i \quad (\text{I.12})$$

$$\text{D'où : } \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{r}_i \cdot \vec{v}) + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i = \left( \sum_{r=1}^{n_{r_c}} d_{ir}^c \cdot r_r + \sum_{r=1}^{n_{r_e}} d_{ir}^e \cdot z_r \right) M_i \quad (\text{I.13})$$

Les forces extérieures peuvent découler du champ électrostatique (des électrolytes) et du champ gravitationnel. La force électrostatique agissant par mole d'espèce  $i$  est donnée par l'équation de Nernst-Planck :

$$\vec{F}_i^{elec} = -Z_i \cdot F^0 \cdot \vec{\nabla} j \quad (\text{I.14})$$

Avec :

$Z$  : charge ionique

$F$  : constante de Faraday ( $9,65 \cdot 10^4 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$j$  : Potentiel électrique en volt

La densité massique de force issue des champs de gravité est donnée comme suit :

$$\vec{f}_i^2 = 2$$

Pour une espèce ionique la force résultante qui s'exerce peut s'écrire :

$$\vec{f}_i = \vec{f}_i^2 + \vec{f}_i^{el} = -\frac{Z_i}{M_i} F^0 \vec{\nabla} j + \vec{g} \quad (\text{I.15})$$

#### 1.4.4 Technique pour la modélisation du transfert entre phases :

Le tableau 1.4 rassemble quelques techniques expérimentales et travaux d'auteurs ayant travaillé sur la modélisation du transfert entre phases en présence de réactions chimiques, avec comme application l'absorption réactive de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$ , par des mélanges d'alcanolamines.

**Tableau 1.4 Travaux basés sur le schéma réactionnel du Zwitterion**

Auteurs	Technique exp.	Température	Amines
Barth et al. (1984)	Flux stoppé	25	DEA
Blawhoff et al (1984)	Réacteur agité	25	DEA, DiPA
Sada et al. (1985)	Réacteur agité	30	DEA, MEA
Versteeg et Van Swaaij (1989 a)	Réacteur agité	25 20-60	DEA DiPA
Versteeg et al.(1989 )	Réacteur agité	25	DEA
Littel et al (1982 b)	Réacteur agité	20-60	DEA, DiPA, MEA, MDEA
Rinker et al. (1996)	Jet laminaire	20-60	DEA

#### 1.4.5 Formulation des coefficients d'activité en milieu ionique.

Les interactions entre particules chargées s'exercent à des distances bien plus grandes que celles entre particules neutres. Il s'en suit que l'écart avec les lois des solutions diluées apparaît même à faibles concentrations.

##### 1.4.5a Modèle de Debye-Hukel

Il s'agit du modèle le plus classique, développé en 1923 permettant d'atteindre les coefficients d'activité individuels des ions et à l'origine de nombreux travaux Zemaitis et al (1986). Ce modèle a comme point de départ l'évaluation du travail électrique nécessaire à l'ion pour passer de l'état réel à celui où les interactions ioniques seraient supprimées. Il est exprimé, après développements, comme suit :

$$\log g_{+-} = -A|Z_+ Z_-| \times \sqrt{I} \quad (\text{I.16})$$

A : constante de Debye-Huckel qui est reliée à la fois à la température et à la constante diélectrique du solvant,  $Z_+$  et  $Z_-$  sont les charges des espèces se trouvant dans le mélange, et I la force ionique du mélange fonction des modalités  $m_i$  dans le mélange et est définie comme suit :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 \quad (\text{I.17})$$

Cette loi de Debye-Huckel n'est valable que dans des solutions très diluées ayant des forces ioniques inférieures à 0.001 molaire. Pour l'améliorer, les auteurs ont introduit l'expression suivante qui est devenue la loi de Debye-Huckel :

$$\log g_{+-} = \frac{-A|Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (\text{I.18})$$

Avec B une fonction de la température et de la constante diélectrique du solvant et a la distance d'approche, donnée en Angstrom, entre deux ions. Ce paramètre ne peut pas être mesuré et Zemaitis et al (1986) ont suggéré une valeur comprise entre 3.5 et 6.2 Å. Cette expression tient compte des interactions de nature électrostatique, mais ne prend pas en considération les interactions à courtes distances.

Huckel a voulu améliorer cette équation en la complétant par un terme correctif faisant intervenir la grandeur C empirique, pour laquelle on a suggéré la valeur de 0.055 l/mol Zemaitis (1986), pour avoir :

$$\log Y_{+-} = \frac{-A|Z_+ Z_-| \times \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + C.I \quad (\text{I.19})$$

#### 1.4.5b Modèle de Deshmukh-Mather

Deshmukh et Mather (1981) ont utilisé l'expression de Debye-Huckel modifiée par Guggenheim pour calculer les coefficients d'activité de toutes espèces présentes dans un système :

$$\log g_i = \frac{-A.Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B.a\sqrt{I}} + 2 \sum_j B_{ij}.m_j \quad (\text{I.20})$$

Le premier terme représente les forces électrostatiques alors que le deuxième prend en compte les forces de Van der Waals, qui sont de courtes portées, par le biais de paramètres binaires  $B_{ij}$  représentant l'effet des diverses interactions binaires entre les solutés moléculaires et ioniques. Ces paramètres binaires sont symétrique d'où  $B_{ij} = B_{ji}$

Dans une solution d'alcanolamines, il y a un nombre important de possibilités d'interaction entre les espèces (Deshmukh – Mather (1981)).

## Chapitre II

### Les mécanismes cinétiques d'absorption de H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> par les alcanolamines

#### 2.1 Introduction

Les gaz CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S peuvent engendrer certaines conséquences assez néfastes pour l'environnement où principalement, le premier est un gaz à effet de 'serre' alors que le second provoque des pluies acides et peut même être un poison pour l'être vivant. Ceci a incité les pouvoirs publics à imposer des restrictions visant à réduire les émissions de ces deux gaz.

La présence de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S domine le pouvoir calorifique du gaz naturel. Par conséquent, ceci a stimulé le développement d'un bon nombre de procédés pour le traitement de ce gaz naturel liquéfié, où la technique d'absorption peut jouer un rôle assez important.

En effet l'absorption des gaz acides repose sur l'utilisation de solvants organiques polaires qui sont inertes vis-à-vis de CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S, mais qui les solubilisent sélectivement par rapport aux hydrocarbures tels que l'éther diméthylique de propylène de glycol (procédé Selexol) ou le N-méthylpyrrolidone (procédé Purisol).

Les facteurs d'efficacité de ces procédés dépendent des forces motrices qui favorisent la solubilisation des gaz acides et ils ne sont donc utilisés que lorsque les pressions partielles des gaz acides sont importantes. L'apport énergétique nécessaire à la régénération des solvants est également minimisé puisqu'une simple diminution de la pression partielle de ces gaz provoquera leur désorption.

L'absorption des gaz acides par l'utilisation de solvants chimiques représente les procédés les plus utilisés, où les solvants rencontrés les plus fréquemment sont les alcanolamines qui possèdent un groupement hydroxyle favorisant leur solubilité dans l'eau et un groupement amine basique qui réagit avec les gaz acides.

Les alcanolamines les plus utilisées sont principalement le diéthanolamine (DEA) et la N- Méthyl-diéthanolamine (MDEA) qui sont, respectivement, une amine secondaire et tertiaire. Une autre amine secondaire 2-amino-méthyl-1- propanol (AMP) est actuellement

étudiée (Mandal et al (2001) ; Xiao et al (2000)). Ces alcanolamines réagissent avec H<sub>2</sub>S lors de réactions acide- base, instantanées, mais différemment pour le cas de CO<sub>2</sub>. Leur utilisation diffère selon leur encombrement stérique ainsi que le degré de substitution de l'azote. Les amines primaires et secondaires forment avec CO<sub>2</sub> des carburants dont la stabilité varie en fonction de l'encombrement stérique des amines. Cependant la réaction de CO<sub>2</sub> avec les amines tertiaires ne peut pas conduire à un carbonate et est moins exothermique et plus lente que celles mettant en jeu des carbonates stables. La régénération des solutions d'alcanolamines tertiaires nécessite donc moins d'énergie qu'avec les amines primaires ou secondaires.

La MDEA est utilisée afin d'éliminer sélectivement le H<sub>2</sub>S du gaz naturel, présent même à des concentrations inférieures à 4 ppm, en minimisant la présence de CO<sub>2</sub> dans le flux de H<sub>2</sub>S ce qui est particulièrement intéressant au vu de l'utilisation du procédé Claus, pour transformer H<sub>2</sub>S en soufre. L'énergie nécessaire à la régénération de la MDEA est également moindre qu'avec la DEA d'où des économies énergétiques substantielles. Néanmoins, les spécifications sur le CO<sub>2</sub> étant inférieures à 2% en volume, l'absorption de CO<sub>2</sub> par des solutions de MDEA peut être améliorée par addition d'une faible quantité d'amine primaire ou secondaire (généralement la DEA) (Kath et al (1987), Pani et al (1996)). Cette addition permet d'augmenter très notablement l'absorption de CO<sub>2</sub> par la MDEA par accélération de la cinétique sans apport d'énergie supplémentaire lors de la régénération.

Cependant il faut noter qu'il n'y a pas eu beaucoup de recherche sur la régénération des solvants amines. Par contre un grand nombre de travaux ont été menés concernant les mécanismes cinétiques pouvant expliquer les réactions de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S avec les solutions aqueuses d'alcanolamines, comme décrit dans la section suivante.

## **2.2 Mécanismes cinétiques de réaction de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S dans les solutions aqueuses d'alcanolamines**

L'élimination des gaz acides dépend de leur capacité à réagir avec les alcanolamines. H<sub>2</sub>S est un acide de Bronsted qui réagit de manière instantanée avec les amines en échangeant un proton. Par contre le CO<sub>2</sub> est un acide de Lewis comportant deux doublets électroniques libres, et qui réagit avec les alcanolamines à une vitesse finie mais avec des mécanismes réactionnels variables suivant le degré de substitution ou d'encombrement stérique de l'azote de l'amine. Industriellement, les amines qui ont le plus d'importance sont la MEA, la DEA et la MDEA. Ils peuvent être utilisés seules ou en mélange afin de combiner les deux avantages suivants :

- Une haute réactivité de CO<sub>2</sub> avec les amines primaires et secondaires ;
- une économie d'énergie réalisée pour la régénération des amines tertiaires.

### 2.2.1 Réaction entre H<sub>2</sub>S et les amines

Les réactions entre H<sub>2</sub>S et les amines, sont principalement basées sur les deux réactions suivantes :



Les constantes d'acidité des deux réactions à 291.15°K sont respectivement donnés par :

$$pk_a^1 = 7,04, pk_a^2 = 11,96 \quad (2.3)$$

**Tableau 2.1 Valeurs de pk<sub>a</sub> pour quelques alcanolamines.**

Alcanolamines	DEA	DEMEA	DiPA	DMMEA	MDEA	TEA
pk <sub>a</sub> (298°K)	8.88	9.61	8.89	9.91	8.63	7.88

Pour éviter le rejet de H<sub>2</sub>S dans l'atmosphère, il est soit brûlé ou soit éliminé, en aval, par le biais du procédé Claus où il est transformé en soufre stable. Dans ce procédé, l'alcanolamine utilisée pour traiter le gaz doit permettre lors de la régénération, d'obtenir un gaz riche en H<sub>2</sub>S et pauvre en CO<sub>2</sub>. Les amines tertiaires telle que la MDEA peuvent remplir ce rôle. En effet de par sa basicité élevée, la MDEA permet une bonne absorption de H<sub>2</sub>S, mais de plus le CO<sub>2</sub> réagit plus lentement avec cette amine qu'avec les amines primaires et secondaires. En utilisant la MDEA, le gaz sera totalement débarrassé de H<sub>2</sub>S, contrairement au CO<sub>2</sub>. Une amine tertiaire activée (la MDEA mélangée avec des amines primaires ou secondaires) peut être utilisée comme aussi une amine primaire ou secondaire afin d'extraire le CO<sub>2</sub> restant.

### 2.2.2 Cinétique des réactions entre CO<sub>2</sub> et les amines primaires et secondaires

La réaction de CO<sub>2</sub> avec les alcanolamines primaires et secondaires a fait l'objet de nombreuses études expérimentales (Ali et al (2002), Xiao et al (2000), Rinker et al (1996), Littel et al (1992a et b), Glasscock et al (1991)). Dans la littérature deux mécanismes ont été

principalement avancés, afin d'expliquer la réaction entre CO<sub>2</sub> et les amines primaires ou secondaire, l'un de Zwitterion, proposé par Caplow (1968) et l'autre de Crooks et Donnellan (1989).

Le mécanisme de Zwitterion est explicite en considérant la réaction entre le CO<sub>2</sub> et une amine secondaire. Ce mécanisme serait exactement le même si une amine primaire est considérée.

Le mécanisme du Zwitterion de Caplow (1968) comprend deux étapes. Les deux réactions sont considérées comme réversibles de manière à pouvoir tenir compte à la fois de la désorption et de l'absorption (Glasscock et al (1990)) et sont comme suit :



La première étape est la réaction entre CO<sub>2</sub> et l'alcanolamine pour former une espèce instable globalement neutre mais localement chargée qu'on appelle Zwitterion. Cette réaction est d'ordre 1 par rapport à l'amine et au CO<sub>2</sub>, respectivement. Dans cette étape, le Zwitterion est supposé en étape quasi stationnaire et l'on peut écrire :

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_1[CO_2] \times [R_2NH] - \sum_i k_{b_i}[B_i] \times [Z] - k_{-1}[Z] = 0 \quad (2.6.1)$$

L'expression de la concentration du zwitterion est donnée par :

$$[Z] = \frac{k_1[CO_2] \times [R_2NH]}{k_{-1} + \sum_i k_{b_i}[B_i]} \quad (2.6.2)$$

La vitesse de la réaction du CO<sub>2</sub> selon ce mécanisme s'écrit alors :

$$r_{CO_2, Zwit} = k_1[CO_2] \times [R_2NH] - k_{-1}[Z] \quad (2.6.3)$$

La deuxième étape est la déprotonation de ce Zwitterion qui réagit avec les bases (B<sub>i</sub>) présentes en solutions pour former un carbonate stable. La base peut être l'eau, l'amine, OH<sup>-</sup>, etc. La réaction de déprotonation est d'ordre 1 par rapport à chaque base B<sub>i</sub> présente en solution. Selon Blauwhoff et al. (1984), en supposant un état quasi stationnaire et en considérant que la deuxième réaction (de déprotonation) est instantanée, le Zwitterion donne

l'expression de la cinétique de CO<sub>2</sub> en éliminant la concentration [Z] de l'équation précédente, on aura finalement :

$$R_{CO_2} = \frac{C_{R_2NH} C_{CO_2}}{\frac{1}{k_1} + \frac{k_{-1}}{k_1 \sum k_b C_b}} \quad (2.6.4)$$

Pour un mélange d'amines, l'expression de la cinétique comme suit :

$$R_{CO_2} = \frac{R_{R_2NH} C_{CO_2}}{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_{H_2O} C_{H_2O} + k_{R_2NH} C_{R_2NH} + k_{R_3N} C_{R_3N}}} \quad (2.7)$$

$$\text{Avec : } k_{H_2O} = \frac{k_1 k_{b,H_2O}}{k_{-1}} \quad (2.8.1)$$

$$k_{R_2NH} = \frac{k_1 k_{b,R_2NH}}{k_{-1}} \quad (2.8.2)$$

$$k_{R_3N} = \frac{k_1 k_{b,R_3N}}{k_{-1}} \quad (2.8.3)$$

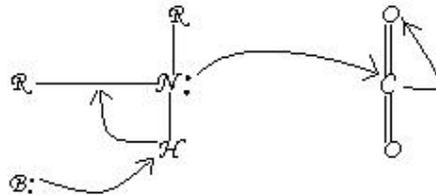
Dans la première équation, l'ordre de la réaction vis-à-vis de l'amine secondaire R<sub>2</sub>NH peut varier entre 1 et 2. En effet deux cas peuvent se produire :

- La formation du Zwitterion est l'étape limitante du mécanisme et dans ce cas, les vitesses de réaction sont plus simples à calculer car la réaction de déprotonation est instantanée ce qui est le cas avec les mélanges d'amines telles que MEA/MDEA, MEA/TEA et MMEA/MDEA qui ont été étudiés par Glasscock et al. (1991), Versteeg et al. (1990), Rangwala et al. (1988). La vitesse globale de disparition du CO<sub>2</sub> correspond alors uniquement à la vitesse de la réaction de formation du Zwitterion. Or cette réaction est d'ordre un par rapport à l'amine.

- La réaction de déprotonation est l'étape limitante et dans ce cas il faut alors tenir compte de toutes les bases présentes dans la solution pour la réaction de déprotonation du Zwitterion. La constante de vitesse de la réaction de déprotonation dépend de la base considérée et doit être déterminée afin d'exprimer la vitesse globale. C'est le cas notamment des mélanges DEA/MDEA et DiPA/MDEA, étudiés par Teng et al (1988), Versteeg et al (1990) et Glasscock et al (1991). L'amine secondaire intervient dans la formation du Zwitterion mais

aussi au tant que base dans la déprotonation, par conséquent l'ordre apparent de la réaction vis-à-vis de l'amine secondaire est fractionnaire et est compris entre 1 et 2.

Crooks et Donnellan (1989) ont proposé un mécanisme en une seule étape pour la réaction entre CO<sub>2</sub> et les amines primaires ou secondaires qui ferait réagir ensemble et simultanément les trois constituants : une base, le CO<sub>2</sub>, et l'amine :



**Figure 2.1 mécanisme de Crooks & Donnellan**

Avec ce mécanisme, l'expression de la vitesse de la réaction CO<sub>2</sub> est donnée par :

$$R_{CO_2} = \{k_{Am} [R_1R_2NH]^2 + k_{H_2O} [R_1R_2NH][H_2O]\}[CO_2] \quad (2.9)$$

D'une manière générale, la méthode utilisée pour la détermination de la cinétique entre le CO<sub>2</sub> et les amines primaires et secondaires est celle du flux arrêté (stopped-flow) Vinel (2003). Dans cette technique le facteur d'avancement de la réaction est mesuré par conductimètre (Crooks et Donnellan (1989), Alper (1990)) ou par un suivi de la température. Littel (1992) a utilisé la technique du réacteur parfaitement agité, similairement à Versteeg et Oyevar (1989). Les résultats expérimentaux provenant des deux techniques, celle du flux arrêté (stopped-flow) et du réacteur parfaitement agité, se recoupent fort bien lorsque l'étape limitante de la cinétique du système est la formation du Zwitterion. Ces différences peuvent trouver une de leurs origines dans le schéma réactionnel retenu pour traiter les points expérimentaux dans le cas de la méthode du 'stopped-flow'. Cet écart peut être expliqué par le fait que certains auteurs considèrent q'une seule réaction a lieu en une seule étape. Les réactions rapides consécutives peuvent compliquer l'interprétation des résultats expérimentaux. Ces réactions peuvent produire des ions qui ne sont pas pris en considération, faussant ainsi les mesures de conductivité.

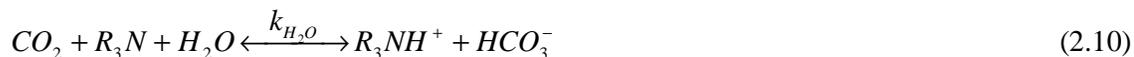
De plus ces réactions peuvent être endo ou bien exothermiques et donc agir sur les mesures de température. Pour avoir des résultats plus ou moins fiables, il faut s'assurer de la

stabilité des produits où particulièrement celle des carbonates formés lors de la réaction de CO<sub>2</sub> avec les alcanolamines primaires ou secondaires, décroît avec la température et l'encombrement de l'azote de l'amine.

Le mécanisme de Crooks et Donnellan (1989) n'a pas réussi à expliquer les ordres fractionnaires par rapport à l'amine, lesquels sont observés expérimentalement, contrairement au mécanisme de Zwitterion.

### 2.2.3 Cinétique des réactions entre CO<sub>2</sub> et les amines tertiaires

Dans un premier temps, Barth et al (1989) on réfléchi à la possibilité de former un intermédiaire comme le Zwitterion qui conduirait à la formation d'un alkyl carbonique. Mais cette réaction est considérée comme très improbable sauf dans le cas de solutions de CO<sub>2</sub> et de l'alcanolamine tertiaire. Cette réaction est possible grâce à la réaction entre CO<sub>2</sub> et l'eau (Donaldson et Nguyen (1980)), et est considérée comme une réaction de catalyse basique, c'est-à-dire sans laquelle la réaction entre CO<sub>2</sub> et les alcanolamines tertiaires n'aurait pas lieu, comme décrit par la réaction suivante :



Ce mécanisme implique que l'amine tertiaire ne réagit pas directement avec le CO<sub>2</sub>.

Versteeg et Van Swaaj (1988) ont étudié l'absorption du CO<sub>2</sub> dans une solution de MDEA dans l'éthanol. Ils ont démontré que seule une absorption physique avait eu lieu dans une solution non aqueuse d'alcanolamine tertiaire. Ces résultats confortent la validité du mécanisme de Donaldson et Nguyen (1980).

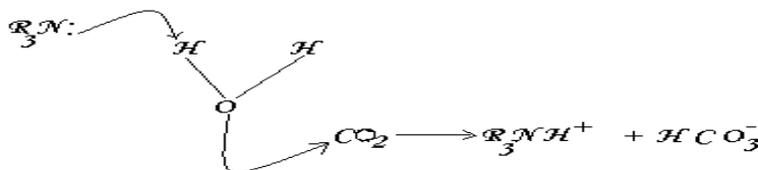


Figure 2.2 Mécanisme de Donaldson & Nguyen

Les valeurs de  $k_{H_2O}$  varient d'un auteur à l'autre. Cette constante est difficile à déterminer à défaut de pouvoir la mesurer directement. Seule la vitesse globale de  $CO_2/MDEA$  est accessible et est en fait la somme de la vitesse des réactions entre  $CO_2/MDEA$  et entre  $CO_2$  et  $OH^-$ .



La vitesse de la réaction avec l'hydroxyde a été corrélée par Sherwood et al (1975) et Astarita et al (1983), incluant la force ionique du système comme suit :

$$\log_{10}(k_{OH^-}) = 13,635 - \frac{2895}{T} + 0,08.I \quad (2.12)$$

La force ionique  $I$  est en  $mol.kg^{-1}$  du solvant.

Certains auteurs comme Littel et al (1990) ont négligé l'apport de cette réaction (2.11) utilisant pour  $k_{H_2O}$  l'expression suivante :

$$k_{H_2O} = 2,91.10^4 \exp\left(\frac{-4579}{T}\right) \quad (2.13)$$

Des valeurs de l'énergie d'activation issues de différentes sources sont montrées dans le tableau suivant :

**Tableau 2.2 Valeur de l'énergie d'activation selon quelques références**

Source de la littérature	Energie d'activation en $10^3 \text{ J.mole}^{-1}$
Yu et al (1985)	38,5
Haimour et al (1987)	71,5
Versteeg et Van swaaj (1988)	42,4
Tomcej et Otto (1989)	42,7
Littel et al (1990)	48
Rangwala et al (1992)	47,9
Rinker et al (1995)	38,1
Pani et al (1997)	44,3
Ko et Li (2000)	44,9
Pacheco et al (2000)	48,9

Certains travaux ont établi la dépendance de la vitesse  $k_{H_2O}$  vis-à-vis de la concentration en MDEA (Rinker et al (1995) et Glasscock et al (1991)), où pour une température de 313°K et une concentration en MDEA variant entre 820 et 2560 mol/m<sup>3</sup>, l'expression est comme suit :

$$k_{H_2O} = 11,27 \cdot 10^{-3} + 2,2757 \cdot 10^{-6} \cdot C_{MDEA}^{total} \quad (2.14)$$

$$k_{H_2O} \text{ en } m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}, C_{MDEA}^{total} \text{ en } mol/m^3$$

Pani et al (1997) ont également établi une corrélation pour  $k_{H_2O}$  en ajoutant la dépendance par rapport à la température comme suit :

$$\ln(k_{H_2O}) = 12,2 + 0,879 \ln(C_{MDEA}^{total}) - \frac{4957}{T} \quad (2.15)$$

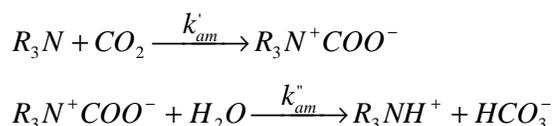
En effet la concentration de MDEA a une influence sur la constante de la réaction (2.11) qui diminue avec la concentration de MDEA. Par ailleurs le CO<sub>2</sub> absorbé réagit rapidement avec les ions hydroxyles présents juste à l'interface gaz – liquide. Mais il y a un autre facteur qui devrait diminuer la mobilité de OH<sup>-</sup> du fait la viscosité qui augmente en fonction de la concentration en MDEA.

### 2.2.3a Le mécanisme global

Il a été trouvé que l'ordre global de la réaction égal à deux pour l'expression de la cinétique, soit :  $r_{CO_2, R_3N} = k_{R_3N} [CO_2] \times [R_3N]$

Blauwhoff et al (1984) toute en confirmant ce mécanisme, ont établi que l'activité catalytique croit avec la basicité de l'amine, par ce que la valeur de  $pK_a$  de la plupart des alkanolamine est plus faible que celle de la solution dans laquelle elles se trouvent, une quantité importante d'amines n'est pas protonée, et l'amine est donc libre pour catalyser la réaction.

Yu et al (1985) ont tenté d'expliquer l'effet catalytique par une formation d'une espèce intermédiaire ce qui a conduit à postuler la formation d'un Zwitterion, les deux étapes du mécanisme :



A fin de vérifier le mécanisme global, Vesteege et Van Swaij (1988a et b) ont effectué des expériences en milieu non aqueux. L'absorption du  $CO_2$  dans une solution de MDEA et l'éthanol a été réalisée pour montrer que la réactivité de ce mélange était nulle, car en l'absence d'eau le mécanisme proposé ne peut pas s'effectuer. Leurs résultats ont montré qu'il n'existe que l'absorption physique du  $CO_2$  par cette solution. Ainsi le mécanisme global a pu être retenu pour cette réaction.

### 2.2.3b Cas du mélange d'amines

Une amine tertiaire seule dans une solution n'a de possibilité de réaction que très limitée avec le  $CO_2$ , car sa structure empêche la formation de carbonate, son utilisation pour des gaz contenant une quantité importante de  $CO_2$  n'est pas donc idéale. Néanmoins il a été montré que ces amines peuvent être activées en rajoutant de faibles quantités d'amines primaires ou secondaires (Chakravarty et al (1985), Critchfield et Rochelle (1987)). Ce qui permet d'améliorer l'efficacité de l'absorption tout en gardant les avantages d'utilisation de l'amine tertiaire. En effet un mélange d'amines dans de bonnes propriétés produit un solvant avec des propriétés d'absorptions excellentes ainsi que des qualités de régénération supérieure. Chakravarty et al (1985) ont montré qu'une solution comportant 30 % massique d'un mélange de MEA et MDEA, avec seulement 10% massique de MEA (et 20% MDEA), améliore

l'absorption du CO<sub>2</sub> par un facteur de 15 en comparaison avec une solution de 30% de MDEA seul. Par contre, en continuant d'augmenter la quantité de MEA dans les solutions, l'amélioration reste limitée et décroît à partir d'une certaine concentration en MEA, cette concentration limite étant fonction de la charge de la solution en CO<sub>2</sub>.

L'absorption du CO<sub>2</sub> dans un mélange aqueux d'une amine primaire ou secondaire avec une amine tertiaire a fait l'objet de plusieurs études (Rangwala et al (1988), Teng et al (1988), Versteeg et al (1990), Glasscock et al (1991) et Littel et al. (1992b)). Rangwala et al (1988), Glasscock et al (1991) et Littel et al (1992b) ont en plus étudié la cinétique de ces systèmes. Le mécanisme de Zwitterion a été adopté pour ces mélanges d'amine ou l'influence de l'amine tertiaire est ajoutée à l'expression globale de déprotonation du Zwitterion. Cette contribution de l'amine tertiaire à la déprotonation du Zwitterion est complétée par une réaction directe avec le CO<sub>2</sub>, cette dernière ayant l'objet de plusieurs études.

D'un point de vue cinétique, ces mélanges d'amines sont classables en deux ensembles en fonction de l'étape limitante de la réaction (Littel et al. (1992b)).

Si la réaction de la formation du Zwitterion est celle qui limite la vitesse de réaction, le processus d'absorption peut être décrit par les vitesses de réaction du CO<sub>2</sub> avec chaque base du mélange, indépendamment de la formation du Zwitterion. Le calcul de l'absorption pour ces systèmes est simple et ne nécessite pas de données cinétiques. Des exemples de ces mélanges sont : MEA – MDEA ; MEA – MTEA et MMEA – MDEA.

Si par contre la déprotonation du Zwitterion est l'étape limitante, toutes les bases dans le mélanges contribuent à cet effet et il faut alors déterminer l'influence de chacune des bases dans la solution, c'est le cas des mélanges DEA – DiPA – MDEA.

Littel (1992b) conclue qu'en faisant varier le type d'amine et sa concentration on influe d'une manière significative sur l'étape limitante.

### **2.3 Procédés de désacidification du gaz naturel**

De nouvelles amines sont de plus en plus proposées pour le traitement du gaz naturel, et généralement elles sont stériquement encombrées. Ce sont des amines primaires dont le groupement est quasiment fixé sur un atome de carbone tertiaire, ou des amines secondaires dont l'azote est fixé sur un carbone secondaire ou tertiaire. Les amines les plus étudiées sont 2-amino-2-méthyl-1-propanol (Amp), 2-amino-2-méthyl-1-propanediol (AMPD), 2-pipéridineéthanol (2-PE) et le 2-(tert-butylamino) éthanol (TBAE). Ces amines montrent des caractéristiques intermédiaires entre les amines secondaires habituelles et les amines tertiaires.

Les amines primaires stériquement encombrées présentent deux avantages où le premier est la grande vitesse du CO<sub>2</sub> relativement aux amines tertiaires alors que le deuxième est que le carbonate formé avec le CO<sub>2</sub> est moins stable qu'avec des amines primaires ou secondaires non stériquement encombrées. De ce fait, l'énergie nécessaire à la régénération de ces amines est moins importante que pour les amines primaires ou secondaires habituelles. L'AMP qui est une amine moyennement encombrée (paramètre de Taft entre 1.3 et 2) a été étudiée par (Bosh et al (1990), Saha et al (1995), Messaoudi et Saha (1996), Xu et al (1996)). Le modèle du Zwitterion a été retenu pour décrire la réaction entre CO<sub>2</sub> et AMP ainsi que celle du CO<sub>2</sub> avec AMPD.



$k_{am}$  est défini en se référant à l'équation de la vitesse de la réaction des amines secondaires avec le dioxyde de carbone selon le mécanisme du zwitterion.

**Tableau 2.3 : Valeurs cinétiques selon Bouhamra et al (1999)**

Système	$T(^{\circ}K)$	$k_1 (m^3.kmol^{-1}.s^{-1})$	$\frac{k_1 k_{am}}{k_{-1}}$	$\frac{k_1 k_{H_2O}}{k_{-1}} (m^6.kmol^{-2}.s^{-1})$
CO <sub>2</sub> / AMP	288	524.7	1501.4	1.14
CO <sub>2</sub> / AMPD	278	71.4	330.0	0.33
CO <sub>2</sub> / AMPD	288	120.7	647.0	0.74
CO <sub>2</sub> / AMPD	303	242.1	1630.0	2.65

Xiao et al (2000) ont proposé des corrélations sur un intervalle de température [303.15 – 313.15] pour le système CO<sub>2</sub> / AMP / MEA, exprimées comme suit :

$$\log(k_{1,AMP}) = 6,595 - \frac{1059,2}{T} \quad (2.18)$$

$$\log\left(\frac{k_{1,AMP} k_{H_2O}}{k_{-1}}\right) = 6,952 - \frac{2392,9}{T} \quad (2.19)$$

$$\log\left(\frac{k_{1,AMP} k_{AMP}}{k_{-1}}\right) = 13,23 - \frac{3036,3}{T} \quad (2.20)$$

**Tableau 2.4 : Comparaison des vitesses de réactions de CO<sub>2</sub> avec AMPD et DEA**

Référence	Système	$k_1 (m^3 / kmol.s)$	$\frac{k_1 k_{am}}{k_{-1}} (m^3 . kmol^{-2} . s^{-1})$
Bouhamra (1999)	CO <sub>2</sub> / AMPD	242,1	1630,0
Rinker et al (1996)	CO <sub>2</sub> / DEA	5121	1511
Littel et al (1992)	CO <sub>2</sub> / DEA	4360	1300

### 2.3.1 Les procédés hybrides

Le procédé hybride associe un processus membranaire avec un procédé d'absorption chimique. Dans un tel système les membranes (en amont) permettent de diminuer le taux résiduel de CO<sub>2</sub> du gaz naturel à traiter, jusqu'à moins de 2% molaire, permettant ainsi de n'avoir en aval qu'un procédé d'absorption sélective, utilisant la MDEA, par exemple. Or le procédé d'absorption chimique sélective à la MDEA est plus économique en énergie lors de la régénération et requiert des colonnes de dimension plus faible qu'un procédé à la DEA. L'utilisation de ces membranes est donc très intéressante dans les domaines de plates-formes pétrolières, où le moindre gain en poids sur le procédé est primordial. Malgré leur surcoût important, les membranes permettent de diminuer la taille des équipements en aval. Par contre, pour des procédés sur terre où le poids importe peu, le coût des membranes peut être un facteur limitant.

### 2.3.2 Procédés utilisant les activateurs des amines tertiaires

Les mélanges d'amines primaires ou secondaires dans les solutions d'amines tertiaires sont couramment utilisés afin d'améliorer l'absorption de CO<sub>2</sub>. Cependant l'apport positif de ces amines qui forment rapidement des carbonates avec CO<sub>2</sub>, est contre balancé par des effets indésirables comme l'augmentation de la corrosion et l'apport énergétique accru lors de la régénération. Afin de profiter des avantages de l'activation, des travaux présentés par Schubert et al (2001), ont étudié l'utilisation de groupements amines primaires ou secondaires fixés sur des particules solides. Ces activateurs ne sont utilisés que dans la colonne d'absorption ou ils accélèrent le transfert de part leurs groupements mais également grâce à un mécanisme de transport ('Shuttle mechanism') décrit par Alper et al (1993)). Ces activateurs peuvent être fixés sur des garnissages structurés ou constituer des lits fluidisés (Beenakers et al (1993)).

## 2.4 Propriétés physico-chimiques des solutions d'alcanolamines

Certaines propriétés physico-chimiques des solutions d'alcanolamines conditionnent leurs comportements vis-à-vis des gaz acides, et dont les principales sont les suivantes :

### 2.4.1 Masse volumique

D'après la corrélation de Weiland (1996) la masse volumique d'une solution aqueuse d'alcanolamines s'écrit :

$$\mathbf{I} = \frac{X_{AM} \cdot M_{AM} + x_{H_2O} M_{H_2O} + x_{CO_2} M_{CO_2}}{V_s (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})} \quad (2.21)$$

$$\text{Avec } V_s = x_{AM} V_{AM} + x_{H_2O} V_{H_2O} + x_{CO_2} V_{CO_2} + x_{AM} x_{H_2O} V^* + x_{AM} x_{CO_2} V^{**} \quad (2.22)$$

$$V_{AM} = \frac{M_{AM}}{aT^2 + bT + c} \quad \text{Et } V^{**} = d + e \cdot x_{AM} \quad (2.23)$$

D'après cette corrélation  $V^*$  et  $V^{**}$  sont les paramètres d'interaction respectifs de l'eau et de l'amine avec le dioxyde de carbone. Cette corrélation est en fait applicable pour des températures inférieures à 398°K, des fractions massiques inférieures à 50% et des taux de charge en CO<sub>2</sub> inférieures à 60% pour la MEA et la DEA et à 80%.

**Tableau 2.5: paramètres de Weiland (1996)**

Constituant Paramètre	MEA	DEA	MDEA
$a(g.K^{-2}.cm^{-3})$	$-5,352.10^{-7}$	$-6,913.10^{-7}$	$-4,861.10^{-7}$
$b(g.K^{-1}.cm^{-3})$	$-4,514.10^{-4}$	$-2,066.10^{-4}$	$-4,249.10^{-4}$
$c(g.cm^{-3})$	1,195	1,217	1,205
$d(cm^3.mol^{-1})$	-	-	12,983
$e(cm^3.mol^{-1})$	-	-	397,720
$M(g.mol^{-1})$	61,090	105,140	119,170
$V_{CO_2}(cm^3.mol^{-1})$	0,047	0,044	-2,856
$V^*(cm^3.mol^{-1})$	-1,822	-2,966	-6,650

Al-Ghawas et al (1989) ont proposé pour la MDEA la corrélation suivante :

$$\mathbf{I} = G_1 + G_2T + G_3T^2 \quad (2.24)$$

$$G_i = g_{i,1} + g_{i,2}w_{am} + g_{i,3}w_{am}^2 + g_{i,4}w_{am}^3 \quad (2.25)$$

Avec  $w_{am}$  la fraction massique en pourcentage d'amine dans la solution

**Tableau 2.6 : Paramètres  $g_{i,j}$  de la corrélation d'Al-Ghawas et al. (1989)**

Paramètre $g_{i,j}(g.cm^{-3})$				
i/j	1	2	3	4
1	0.7159	0.3960	0.9280	-0.7949
2	0.0021	-0.0020	-0.0039	0.0030 <sup>6</sup>
3	$-4.01 \cdot 10^{-6}$	$3.07 \cdot 10^{-6}$	$3.585 \cdot 10^{-6}$	$-2.709 \cdot 10^{-6}$

### 2.4.2 Constante de Henry

C'est un paramètre de grande importance qui ne peut pas être mesuré directement. Un bon nombre de corrélations ont été proposées dans la littérature dont les plus importantes sont encore rapportées dans ce qui suit.

Certaines corrélations et pour le cas du dioxyde de carbone qui réagit avec les alcanolamines, la similitude de ce dernier avec le N<sub>2</sub>O est utilisée, surtout point de vue masse et structure moléculaires, paramètres ε et σ du potentiel de Lennard –Jones, etc. La similarité entre le deux gaz est exprimée par le biais de la relation suivante :

$$\frac{H_{CO_2}^{solution}}{H_{N_2O}^{solution}} = \frac{H_{CO_2}^{eau}}{H_{N_2O}^{seau}} \quad (2.26)$$

Différentes corrélations pour NO<sub>2</sub> ont été proposées par dans la littérature, comme celle donnée par Versteeg et Van Swaaj (1988) et exprimée comme suit :

$$H_{N_2O}^{MDEA} = \frac{R.T}{\sum_{i=0}^{i=5} a_i C_{MDEA}^i} \quad (2.27)$$

Avec les coefficients a<sub>i</sub> présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 2.7 : Coefficients a<sub>i</sub> de la corrélation de Versteeg et Van Swaaj (1988)**

T en °K	a <sub>0</sub>	10 <sup>3</sup> .a <sub>1</sub>	10 <sup>6</sup> .a <sub>2</sub>	10 <sup>9</sup> .a <sub>3</sub>	10 <sup>12</sup> .a <sub>4</sub>	10 <sup>15</sup> .a <sub>5</sub>
293	0,689	-0,005	-0,066	0,048	-0,011	-
298	0,615	-0,221	0,57	-0,606	0,266	-0,041
308	0,493	0,022	-	-	-	-
318	0,403	0,091	-	-	-	-
333	0,314	-	-	-	-	-

Al Ghawas et al (1989) ont proposé la relation suivante :

$$\ln(H_{N_2O}^{MDEA}) = G_4 + \frac{G_5}{T} + \frac{G_6}{T} \quad (2.28)$$

Avec les G<sub>i</sub> calculés selon la relation 2.25 et dont les coefficients g<sub>ij</sub> sont montrés dans le tableau suivant :

**Tableau 2.8 : Paramètres  $g_{i,j}$  de la corrélation 2.25**

Paramètres $g_{ij}$ (définis dans l'équation (II.25))				
i / j	1	2	3	4
4	-27,6708	-25,1807	294,904	-485,183
5	20815,6	16293	-186665	303313
6	-3422410	-2593430	2957270	-47463200

Van Swaaj (1988) a proposé la corrélation suivante :

$$H_{N_2O}^{eau} = 8,547.10^6 \exp\left(\frac{-2284}{T}\right) \quad (2.29)$$

D'après Wang et al (1992), cette corrélation peut être extrapolée entre 380 et 390°K pour donner la relation suivante :

$$\ln(H_{N_2O}^{solMDEA}) = HE_{eau/MDEA} + x_{eau} \cdot \ln(H_{N_2O}^{eau}) + x_{MDEA} \cdot \ln(H_{N_2O}^{MDEApure}) \quad (2.30)$$

Avec :

$$H_{N_2O}^{MDEApure} = 1,524.10^5 \exp\left(\frac{-1312,7}{T}\right) \quad (2.31)$$

$$HE_{eau/MDEA} = x_{eau} \cdot x_{MDEA} \cdot (23,378 - 0,0659 \cdot T - 2,427 \cdot x_{MDEA}) \quad (2.32)$$

L'équation (2.32) représente la Constante d'Henry pour H<sub>2</sub>S dans le système H<sub>2</sub>O/MDEA

Van Krevelen et Hoftijzer (1948) ont aussi proposé la relation suivante :

$$\log_{10}\left(\frac{H_{H_2S}^{sol,amine}}{H_{H_2S}^{eau}}\right) = (h_+ + h_- + h_g) \cdot I \quad (2.33)$$

Avec  $h_+$ ,  $h_-$ ,  $h_g$  et I représentant respectivement l'effet de sel du aux ions positif, négatif, au gaz dissous et la force ionique du milieu. Les coefficients  $h_+$  et  $h_-$  sont considérés constants alors que  $h_g$  varie avec la température.

De leur coté Rinker et al (1997) ont proposé la corrélation suivante :

$$\frac{H_{H_2S}^{solution.a\ min\ e}}{H_{H_2S}^{eau}} = 1 - b \cdot x_{a\ min\ e} \quad (2.34)$$

$$\text{Avec } b = 0,917 - 0,0334.M_{a\ min\ e} \quad (2.35)$$

La constante de Henry dans ces équations est exprimée en Pa.

$$H_{H_2S}^{solution.a\ min\ e} = (H_{H_2S}^{eau}) \mathbf{1} \sum_i \frac{w_i}{M_i} \quad (2.36)$$

Lee et Mathieu (1977) ont proposé la relation suivante :

$$\ln(H_{H_2S}^{eau}) = 18,1937 - \frac{2808,5}{T} + 2,5629 \cdot \ln(T) - 0,01868 \cdot T \quad (2.37)$$

Edwards et al (1978) ont proposé l'expression similaire suivante :

$$\ln(H_{H_2S}^{eau}) = 358,138 - \frac{13236,8}{T} - 55,0551 \cdot \ln(T) + 0,059565 \cdot T \quad (2.38)$$

Toutes les corrélations utilisées dans ce paragraphe concernant le calcul de la constante d'Henry sont valables uniquement dans l'intervalle de température variant entre 273 et 423 K.

### 2.4.3 Viscosité des solutions aqueuses d'alcanolamines

Il est nécessaire de connaître la viscosité des solutions aqueuses d'alcanolamines, particulièrement pour le calcul des coefficients de diffusion, comme montré dans la section suivante. Cependant, les valeurs expérimentales de ce paramètre ne sont pas toujours disponibles et il est donc important d'avoir des corrélations pour son calcul.

Pour les solutions aqueuses de MDEA, Al Ghawas et al (1989) ont proposé la corrélation suivante :

$$\ln(m_{MDEA}) = k_7 + \frac{k_8}{T} + k_9 \cdot T \quad (2.39)$$

Les conditions d'utilisation de cette corrélation, concerne le pourcentage massique de l'amine  $w_{MDEA} < 50\%$  et une température comprise entre dans l'intervalle :  $288,15 \text{ K} < T < 323,15 \text{ K}$ , ainsi les paramètres  $k_7, k_8, k_9$  sont déterminés par Al-Ghawas et al. (1989).

Dans un travail de Rinker et al (1997), une corrélation pour le calcul de la viscosité de MDEA a été proposée pour une température comprise dans la plage de  $293,15 \text{ K}$  à  $373,15 \text{ K}$  et un pourcentage massique de l'amine  $w_{MDEA}$  inférieur à  $50\%$ , comme suit :

$$\ln(m_{MDEA}) = A + \frac{B}{T} \quad (2.40)$$

Avec

$$A = -5,84969 - 6,21046.w_{MDEA} - 4,67885.w_{DEA} \quad (2.41)$$

$$B = 1651,37 + 3341,21.w_{MDEA} + 2867,85.w_{DEA} \quad (2.42)$$

#### 2.4.4 Diffusion de $\text{CO}_2$ dans les alcanolamines

Similairement, au cas de la détermination de la constante de Henry pour le calcul de la solubilité, le coefficient de diffusion est aussi déterminé expérimentalement en suivant la même approche par le biais de  $\text{N}_2\text{O}$ , d'où l'on peut écrire :

$$\frac{D_{\text{CO}_2 / \text{solution.amine}}}{D_{\text{N}_2\text{O} / \text{solution.amine}}} = \frac{D_{\text{CO}_2 / \text{eau}}}{D_{\text{N}_2\text{O} / \text{eau}}} \quad (2.43)$$

Il est nécessaire d'avoir les coefficients de diffusion de  $\text{N}_2\text{O}$  dans l'eau et l'amine en solution, puisqu'ils sont liés à la viscosité. Un bon nombre de corrélations ont été développées sur cette base, comme celle de Stokes- Einstein qui est exprimée comme suit :

$$D_i^{sol} \frac{m_i^{a_i^{sol}}}{T} = b_i^{sol} \quad (2.44)$$

Les paramètres  $a$  &  $b$  sont des paramètres déterminés expérimentalement.

**Tableau 2.9 : valeurs de  $a$ ,  $b$  (Rinker et al (1997))**

Constituant Paramètres	N <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
$a$	1,034	1,035
$b$	$5,17.10^{-10}$	$5,35.10^{-10}$

#### 2.4.5 Diffusivité de H<sub>2</sub>S dans les solutions d'alcanolamines

La relation de Wilke- chang (Reid et al (1987)) peut être utilisée pour l'estimation des coefficients de diffusion dans les solutions d'alcanolamines, comme suit :

$$D_{H_2S}^{sol.a\ min\ e} = \frac{7,4.10^{-12} \sqrt{j \cdot M_{sol.a\ min\ e}} \cdot T}{m_{sol.a\ min\ e} \cdot V_{H_2S}^{0,6}} \quad (2.45)$$

(  $m = 2.6$  pour des solutions aqueuses)

$$D_{H_2S}^{eau} \frac{m^{0,72}}{T} = 22,4.10^{-14} \text{ (Rinker et al (1997))} \quad (2.46)$$

#### 2.4.6 Diffusivité des ions et des anions

Il a été souvent supposé que les amines et les anions protonés ont les mêmes coefficients de diffusion, ce qui est le cas aussi pour les gaz dissous et leur forme ionique. Des travaux de Rowley (1999) ont montré que la diffusion (qui contrôle le transfert de matière) est surtout le fait des espèces ioniques, plutôt que les gaz dissous, Ces ions sont présents en grandes quantités, juste au niveau de l'interface gaz-liquide. La diffusion des espèces ioniques depuis l'interface constitue l'étape limitante du transfert de matière. (Rowley (1999))

#### 2.4.7 Diffusivité des amines en solution aqueuse

Les travaux expérimentaux de (Rowley (1999)) permettent de calculer la diffusivité des amines dans la solution comme suit :

$$D_{a\ min\ e}^{sol} = d_0 + d_1 \cdot w_{a\ min\ e} + d_2 \cdot w_{a\ min\ e}^2 \quad (2.47)$$

**Tableau 2.10 : Coefficient  $d_i \cdot 10^{10}$  (Rowley (1999))**

Température	Coefficients pour MDEA			Coefficients pour DEA		
	$d_0$	$D_1$	$d_2$	$d_0$	$d_1$	$D_1$
289	7,429	-16,2	15,26	7,951	-15,8	10,72
323	13,351	-26,5	21,47	14,004	-19,3	3,66
348	19,887	-30,7	17,78	21,021	-29,8	13,9
373	25,767	-23,3	-	28,167	-27,3	-

En utilisant les résultats expérimentaux de Rowley (1999), des corrélations de type Stokes-Einstein ont été développés. Elles sont applicables dans le domaine de température allant de 298°K à 373°K et une fraction massique  $w_{amine} < 0,5$ , et qui peuvent être extrapolées jusqu'à 390°K. D'où :

$$a = \sum_{i=1}^3 a_i \cdot w_{amine}^{i-1} \quad (2.48)$$

$$b = \sum_{i=1}^3 b_i \cdot w_{amine}^{i-1} \quad (2.49)$$

Les valeurs des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  sont données dans le tableau suivant :

**Tableau 2.11 : valeurs de  $a$  et  $b$**

Indice Paramètre	I	1	2	3
$a_i$	MDEA	0,99	-0,25	-0,97
$a_i$	DEA	0,93	$-2,35 \cdot 10^{-2}$	-1,03
$b_i$	MDEA	$2 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-12}$	$-2 \cdot 10^{-12}$
$b_i$	DEA	$3 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-12}$

D'autres corrélations pour le calcul du coefficient de diffusion de la MDEA en solution ont été proposées par Snijder et al (1993) et par Hikita et al (1980), respectivement, comme suit :

$$D_{MDEA}^{sol} = 2,07 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-2360,7}{T} - 24,727 \cdot 10^{-5} C_{MDEA}\right) \quad (2.50)$$

Avec  $C_{MDEA}$  représentant la concentration de méthyl-diéthanolamine en  $\text{kmoles} \cdot \text{m}^{-3}$

Une autre corrélation, plus ancienne, a été proposée par Hikita & al (1980) :

$$D_{MDEA}^{sol} = 4,68 \cdot 10^{-4} \cdot u^{-0,57} \cdot T \quad (2.51)$$

Avec  $u$  la viscosité cinématique.

#### 2.4.8 Diffusivité des ions en solutions aqueuses d'amines

De manière générale, les concentrations de  $H^+$ ,  $CO_3^{-2}$ ,  $OH^-$  sont suffisamment faibles pour que leur diffusion n'intervienne pas dans l'étape limitante du transfert de matière. Leur diffusivité peut donc être fixée à  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  sans aucune incidence sur les calculs. Les ions majoritairement présents dans la solution sont les ions bicarbonates ( $HCO_3^-$ ) et l'amine protonée ( $MDEAH^+$ ,  $DEAH^+$ ). Pour des raisons d'électroneutralité, leurs coefficients de diffusion doivent être les mêmes. Les mesures expérimentales effectuées par Rowley (1999) sur la diffusivité des espèces ioniques :  $MDEAH^+$ ,  $DEAH^+$  et  $HCO_3^-$  dans la MDEA et la DEA sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau 2.12 : diffusivité.  $10^{10} \text{ m}^2/\text{s}$**

Constituant \ % massique amine	% massique amine	T=298°K	T=318°K
$MDEAH^+ / HCO_3^-$	20	2,35	5,03
	35	1,46	3,39
	50	0,55	0,98
$DEAH^+ / HCO_3^-$	20	1,56	4,50
	35	0,41	1,97
	50	0,39	0,39

Une corrélation du type Stokes -Einstein développé par Vinel (2003) donne :

$$a = \sum_{i=1}^3 a_i \cdot w_{amine}^{i-1} \quad (2.52)$$

$$b = \sum_{i=1}^3 b_i \cdot w_{a \min e}^{i-1} \quad (2.53)$$

**Tableau 2.13 Paramètre  $a_i$  &  $b_i$**

Indice Paramètre	I	1	2	3
$a_i$	$MDEAH^+ / HCO_3^-$	-0,86	-4,3	9,39
	$DEAH^+ / HCO_3^-$	1,48	2,95	-
$b_i$	$MDEAH^+ / HCO_3^-$	$-3 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$-6 \cdot 10^{-11}$
	$DEAH^+ / HCO_3^-$	$-2 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-11}$	-

#### 2.4.9 Coefficient de diffusion binaire dans la phase gaz

En utilisant la théorie cinétique des gaz pour un mélange de plusieurs constituants, l'expression suivante peut être utilisée pour le calcul du coefficient :

$$D_{ij} = C^{3/2} \cdot \sqrt{T} \cdot \frac{\sqrt{M_i + M_j}}{p S_{ij}^2 \Omega_D} \quad (2.54)$$

Avec  $M_i$  la masse molaire de l'espèce  $i$ ,  $S_i$  la longueur caractéristique en  $10^{-10}$  m,  $\Omega_D$  le paramètre de collision adimensionnel,  $C$  une constante égale à 0,001883 et  $p$  la pression en Pascal. Le paramètre  $\Omega_D$  est une fonction de la constante de Boltzmann, de la température et d'un paramètre d'énergie moléculaire.

## 2.4.10 Utilisation du coefficient de diffusion

L'importance des différents coefficients de diffusion discutés ci-dessus peut être constatée à travers le calcul du facteur d'accélération et du nombre adimensionnel de Hatta. Les différents cas suivants en sont une illustration, comme suit :

- Cas d'une seule réaction équilibrée : à titre d'exemple, la réaction considérée est la suivante :



Pour ce cas, Danckwerts (1970) a donné l'expression analytique du facteur d'accélération à l'interface gaz-liquide, comme suit :

$$E_a = 1 + \frac{D_{MEAH^+}}{D_{H_2S}} \cdot \frac{h}{(C_{H_2S}^{int} - C_{H_2S}^{bulk})} = \frac{j_{H_2S}}{k_L (C_{H_2S}^{int} - C_{H_2S}^{bulk})} \quad (2.56)$$

Avec

$$h = \left\{ \begin{array}{l} 0,5 \cdot \left[ \left( \frac{D_{HS^-}}{D_{MEAH^+}} - 1 \right) \sqrt{k \cdot C_{MEA}^{bulk} \cdot C_{H_2S}^{bulk}} + \frac{D_{HS^-}}{D_{MEA}} \cdot C_{H_2S}^{int} \cdot K \right]^2 \\ + 4 \cdot C_{H_2S}^{int} \cdot K \cdot \frac{D_{HS^-}}{D_{MEA}} \cdot \left( \frac{D_{MEA}}{D_{MEAH^+}} \cdot C_{MEA}^{bulk} + \sqrt{k \cdot C_{MEA}^{bulk} \cdot C_{H_2S}^{bulk}} \right) \end{array} \right\}^{0,5} - 0,5 \cdot \left[ \left( \frac{D_{HS^-}}{D_{MEAH^+}} - 1 \right) \sqrt{k \cdot C_{MEA}^{bulk} \cdot C_{H_2S}^{bulk}} + \frac{D_{HS^-}}{D_{MEA}} \cdot C_{H_2S}^{int} \cdot K \right] \quad (2.57)$$

- Cas d'une seule réaction irréversible : à titre d'exemple, la réaction suivante peut être citée :



Pour ce cas, Wang (1992) a trouvé une solution analytique pour le flux transféré à l'interface gaz-liquide en utilisant un modèle de double film. Pour ce cas l'absorption de CO<sub>2</sub> par une solution aqueuse et considérant uniquement la réaction irréversible avec OH<sup>-</sup>, l'expression analytique est donnée comme suit :

$$N_{CO_2}^{int} = j \cdot k_2 \left( \frac{P_{CO_2}^{bulk.gaz}}{H_{CO_2}} - f \cdot C_{CO_2}^{bulk.liquide} \right) \quad (2.59)$$

$$\text{Avec : } f = l \cdot H_a \cdot \sinh(H_a) + \cosh(H_a) \quad (2.60)$$

$$j = \left( l \cdot \cosh(H_a) + \frac{\sinh(H_a)}{(H_a)} \right)^{-1} \quad (2.61)$$

$$l = \frac{k_L}{H_{CO_2} \cdot k_G} \quad (2.62)$$

$$H_a = d_L \sqrt{\frac{k_d}{D_{CO_2}^L}} \quad (2.63)$$

• **Cas de deux réactions consécutives** : la théorie de pénétration de Higbie (1935), Van Bhat et al (1999a et b) ont étudiée l'absorption d'un composé gazeux A au sein d'une solution aqueuse dans laquelle deux réactions chimiques ont lieu de cette manière :



$$R_i = \frac{D_i}{D_B}, i = \{A, C, D, E, F\} \quad (2.66)$$

$$E_a = \frac{N_a}{k_L (C_A^{int} - C_A^{bulk.liquide})} \quad (2.67)$$

$$H_a = \frac{\sqrt{k_{1,1} \cdot C_B^{bulk.gaz} \cdot D_A}}{k_L} \quad (2.68)$$

Avec  $R_i$  représentant le rapport des diffusivité réactifs ou bien produit à celui du réactif B et  $E_a$  le facteur d'accélération représentant l'effet accélérateur induit par la réaction chimique.

En conclusion il a été question des mécanismes des réactions de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$  avec les alcanolamines. En effet un travail de modélisation & simulation sur l'absorption réactive ne peut se faire sans la connaissance de la cinétique des réactions mises en jeu. On retient pour les alcanolamines primaires et secondaires les mécanismes de Crooks & Donnellan et celui du zwitterion (Caplow), dans le cas du premier la réaction se fait en une seule étape par contre dans le deuxième cas elle se fait en deux étapes. Pour les amines tertiaires on rencontre le mécanisme de Donaldson & Nguyen et le mécanisme global, bien qu'il existe une tendance à croire en l'existence de la formation du zwitterion comme pour les alcanolamines primaire et secondaire. Les mélanges offrent la possibilité d'améliorer l'efficacité de l'absorption de gaz par les amines tertiaires. On peut aussi remarquer le désaccord entre auteurs au niveau de l'adoption du mécanisme et parfois même dans les résultats expérimentaux, notamment ceux qui concernent le calcul des constantes de vitesse et l'énergie d'activation. Pour cela nous avons exposé les différentes corrélations rapportées par différents auteurs sur le calcul des constantes de vitesse; des propriétés physico-chimique telle que la masse volumique, la constante d'Henry, la viscosité, ou encore les coefficients de diffusion, et ce pour montrer la différence qui peut exister entre les auteurs et la nécessité d'avoir des données sur les différents paramètre physico-chimique.

## Chapitre III

### Modélisation du transfert de matière

Ce chapitre présente les différentes étapes du développement du modèle de transfert de matière, particulièrement pour le cas où plusieurs constituants sont mis en jeu. Un grand nombre de théories de transfert de matière sont généralement utilisées pour l'élaboration de ces modèles. Cependant les deux lois de transfert de matière, le plus fréquemment utilisées sont celles de Fick et de Stefan Maxwell. Par conséquent, a priori leur discussion et comparaison sont données pour justifier le choix dans le présent travail.

#### 3.1 La loi de Fick

La loi de Fick est assez utilisée pour quantifier le flux de transfert de matière particulièrement pour des mélanges binaires. Cependant des travaux assez récents ont montré ses limites, surtout dans les cas où son utilisation est étendue aux systèmes faisant intervenir plusieurs constituants, où son expression mathématique est basée sur les deux points suivants :

- a- Le flux de transfert de chaque espèce est proportionnel à sa diffusivité et à son propre gradient de concentration ;
- b- Le flux de transfert de matière est le produit d'une différence de concentration fois un coefficient de transfert de masse.

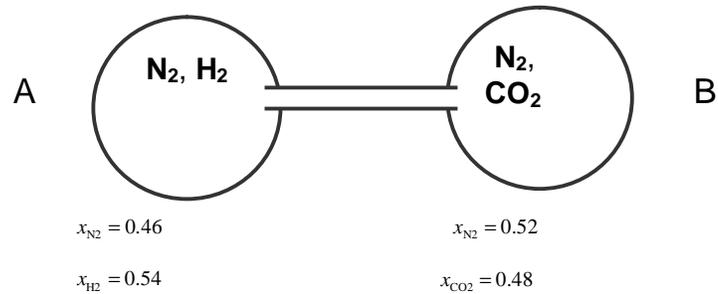
Elle est exprimée comme suit :

$$j_i = -D_i \frac{dc_i}{dz} = -k_i \Delta c_i \quad (3.1)$$

Avec  $j_i$  le flux de transfert de matière par diffusion,  $D_i$  le coefficient de diffusion de l'espèce  $i$  dans le mélange,  $c_i$ , la concentration de l'espèce  $i$ ,  $z$  la distance le long de laquelle se passe le transfert de matière,  $dc_i/dz$  le gradient de concentration,  $k_i$  le coefficient de transfert de matière égal à  $D_i/\Delta z_i$  et  $\Delta c_i$  la différence de concentration.

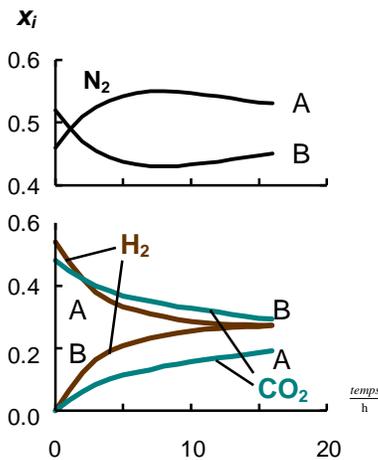
La relation donnée par l'équation 1.1 exprime la première la loi de Fick. Elle donne une indication sur la capacité, à l'échelle microscopique, des espèces à se déplacer dans un milieu (liquide, gazeux ou solide) sous l'influence de leur propre gradient de concentration.

Cependant, la loi de Fick reste incapable d'expliquer le comportement des espèces dans les cas de systèmes à plusieurs constituants. Cette limitation, Taylor & Krishna (1993), ne peut être mieux démontrée que par le biais de l'exemple de la figure suivante :



**Figure 3.1 Représentation du dispositif expérimental**

Les deux ballons A et B sont de même volume et contenant chacun un gaz considéré comme parfait. Le ballon A contient de l'azote et de l'hydrogène, alors que le B est rempli d'azote et de dioxyde de carbone. Les deux enceintes sont aux mêmes pressions et températures. A un certain moment, les deux ballons sont connectés par le biais d'un tube capillaire, comme montré par la figure 1.1, permettant aux gaz de diffuser d'un ballon à l'autre. Les variations des fractions molaires des différents gaz dans chaque ballon sont données par les graphes de la figure suivante :



**Figure 3.2 Profil des fractions des constituants**

D'après le graphe 3.2b, le comportement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone est conforme à loi de Fick où leurs fractions molaires diminuent progressivement jusqu'à devenir égales dans les deux ballons. Pour le cas de l'azote, ce dernier montre un comportement bien différent. En effet initialement  $N_2$  diffuse du ballon B qui a la concentration la plus élevée vers le ballon A qui a la concentration la moins élevée. Après une heure, la concentration de l'azote sera la même dans les deux ballons. Cependant, la diffusion de l'azote continue et ce en absence de gradient de concentration, permettant au ballon B de s'enrichir en  $N_2$ , au détriment du ballon A. Après 8 heures de temps, la concentration de  $N_2$  diminue pour s'égaliser dans les deux enceintes.

Par conséquent, le comportement de l'azote ne peut être expliquée par son propre gradient de concentration, ce qui conduit à conclure que l'azote diffuse selon les gradients du dioxyde de carbone et de l'hydrogène. Ceci peut être expliqué par le fait que le  $CO_2$  en diffusant de B vers A, entraîne l'azote dans son mouvement par les phénomènes de frottement entre les molécules des deux espèces. Les forces de frottements entre  $CO_2$  et  $N_2$  sont nettement plus grandes que celles entre  $CO_2$  et  $H_2$  (du fait que la molécule de  $CO_2$  est plus lourde que celle de  $H_2$ ).

D'après cet exemple illustratif, il peut être conclu que la loi de Fick reste incapable d'expliquer le comportement de plusieurs constituants diffusant simultanément. Pour remédier à ce problème, les équations de Maxwell Stefan doivent être utilisées. Ces dernières doivent leur origine à la théorie cinétique des gaz qui décrit le mouvement aléatoire des molécules distribuées dans l'espace, où un terme de collision est utilisé, correspondant à un terme de frottement intervenant dans le développement des équations de Maxwell-Stefan Krishna (2000).

### **3.2 Dérivation des équations de Maxwell-Stefan**

#### **3.2.1 Equations de Maxwell-Stefan pour des systèmes binaires et ternaires**

Le développement de ces équations démarre de la mécanique de collision moléculaire entre deux molécules moyennes des espèces 1 et 2, de masses respectives  $m_1$  et  $m_2$  et de vitesses respectives  $u_1$  et  $u_2$ . Les quantités de mouvement respectives de ces deux molécules moyennes sont  $m_1u_1$  et  $m_2u_2$ . La quantité de mouvement totale est égale à  $m_1u_1 + m_2u_2$  et est conservée après collision. Les vitesses respectives après collision étant  $u_1'$  et  $u_2'$ , le bilan de quantité de mouvement peut donc être écrit comme suit :

$$m_1 u_1 + m_2 u_2 = m_1 u_1' + m_2 u_2' \quad (3.2a)$$

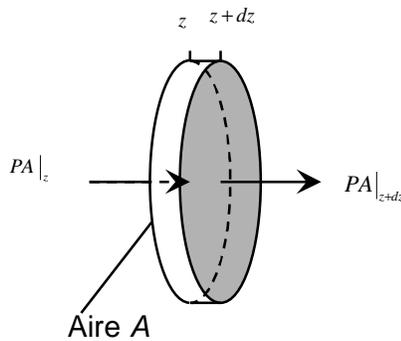
Ou :

$$m_1 (u_1 - u_1') + m_2 (u_2 - u_2') = 0 \quad (3.2b)$$

Ceci montre que la quantité de mouvement transférée par, exemple, de la molécule 1 à la molécule 2 est égale à  $m_1(u_1 - u_1')$ . Le problème est de déterminer la vitesse moyenne  $u_1'$  après le choc entre les molécules, nécessitant la connaissance du type de collision. En effet, dans une collision non élastique, les deux corps subissent le choc mais restent collés et la quantité de mouvement est conservée, contrairement à l'énergie cinétique. Dans une collision élastique les deux corps continuent leurs parcours séparément après le choc mais avec des vitesses différentes qui peuvent être considérées comme étant égales aux barycentres des deux corps. Pour la molécule 1, cette vitesse peut être exprimée comme suit :

$$u_1' = \frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_1 + m_2} \quad (3.3)$$

Donc la quantité de mouvement transférée de la molécule 1 vers la molécule 2 serait égale d'après l'équation 3.2b, à  $\frac{m_1 m_2 (u_1 - u_2)}{m_1 + m_2}$ . Ce résultat montre que la quantité de mouvement perdue par la molécule 1 dépend uniquement des chocs de cette dernière avec les autres molécules.



**Figure 3.3** Volume de contrôle

Un bilan de la quantité de mouvement par rapport à l'entrée et à la sortie du volume de contrôle montré dans la figure 3.3, montre que la variation de la quantité de mouvement est

balancée par la somme des forces extérieures qui s'exercent sur ce volume de contrôle. Les forces peuvent être de surfaces, comme celles de pression et des contraintes de cisaillement causées par le gradient de vitesse, ou bien de volumes comme la force de gravité. Si on considère que seules les forces de pression s'exercent sur l'élément de volume, la fréquence des collisions entre la molécule 1 et les molécules de l'espèce 2, dépend des nombres de molécules de chaque espèce par unité de volume et donc de leurs concentrations.

La concentration est exprimée en fonction de la fraction molaire par  $c_i = c_t * x_i$ . Par conséquent, le nombre de collisions 1-2 par unité de volume et de temps est proportionnel au produit  $x_1 x_2$ . D'autre part le taux de variation de la quantité de mouvement des molécules de type 1 par unité de volume est égal à la variation de la quantité de mouvement échangée lors d'un simple choc 1-2 multipliée par le nombre de collisions, par unité de volume et par unité de temps.

Il peut être conclu d'après ci-dessus, que la variation de la quantité de mouvement est proportionnelle à la différence des vitesses et le produit des fractions molaires.

Concernant les forces s'exerçant sur le volume de contrôle, et en considérant l'effet des forces de pression, on peut écrire : la force qui agit sur les molécules de l'espèce 1 est égale à la pression  $p_1 = P x_1$  multiplié par la surface A, d'où  $p_1 A|_z$  et  $p_1 A|_{z+dz}$  aux points z et z+dz, respectivement. La force nette agissant sur les molécules de l'espèce 1 par unité de volume est donc  $\frac{(p_1|_z - p_1|_{z+dz})}{\Delta z}$ . Cette grandeur représente le gradient de pression s'exerçant sur les molécules de l'espèce 1.

En conclusion le gradient de pression est proportionnel au produit des fractions molaires des deux espèces multiplié par le gradient de vitesse. On peut donc écrire :

$$\nabla p = -f_{12} x_1 x_2 (u_1 - u_2) \quad \text{Avec } f_{12} \text{ un coefficient de proportionnalité.}$$

En définissant le coefficient de Maxwell-Stefan comme étant  $D_{12} = \frac{P}{f_{12}}$ , l'équation précédente

s'écrira donc comme suit :

$$d_1 = \frac{\nabla p_1}{P} = -\frac{x_1 x_2 (u_1 - u_2)}{D_{12}} \quad (3.4)$$

avec  $d_1$  exprimant la force motrice

Par analogie avec les molécules de l'espèce 1, la force motrice des molécules de l'espèce de type 2, s'écrira :

$$d_2 = \frac{\nabla p_2}{P} = -\frac{x_2 x_1 (u_2 - u_1)}{D_{21}} \quad (3.5)$$

Les relation (3.4) et (3.5) sont valables pour un système binaire, les équation de Maxwell-Stefan pour un système ternaire sont données par les forces motrices  $d_1, d_2$  et  $d_3$  en considérant que chaque espèce subit des chocs binaires avec les autres espèces, d'où :

$$d_1 = -\frac{x_1 x_2 (u_1 - u_2)}{D_{12}} - \frac{x_1 x_3 (u_1 - u_3)}{D_{13}} \quad (3.6)$$

$$d_2 = -\frac{x_2 x_1 (u_2 - u_1)}{D_{21}} - \frac{x_2 x_3 (u_2 - u_3)}{D_{23}} \quad (3.7)$$

$$d_3 = -\frac{x_3 x_1 (u_3 - u_1)}{D_{31}} - \frac{x_3 x_2 (u_3 - u_2)}{D_{32}} \quad (3.8)$$

### 3.2.2 Equations de Maxwell-Stefan pour les systèmes à plusieurs constituants

En s'inspirant des relations pour les systèmes binaires et ternaires, des relations valables pour les mélanges contenant plusieurs constituants peuvent être aussi dérivées, en écrivant la force motrice  $d_i$ , comme suit :

$$d_i = -\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j (u_i - u_j)}{D_{ij}} \quad (3.9)$$

Le flux molaire  $N_i = c_i u_i$  peut être utilisé pour éliminer les vitesses de diffusion, l'expression de la force motrice devient :

$$d_i = \sum_{j=1}^n \frac{(x_i N_j - x_j N_i)}{c_i D_{ij}} \quad (3.10)$$

En terme de flux de diffusions, l'équation (3.10) s'écrira sous la forme suivante :

$$d_i = \sum_{j=1}^n \frac{(x_i J_j - x_j J_i)}{c_i D_{ij}} \quad (3.11)$$

L'équation (3.11) est basée sur les flux molaires en utilisant un système de coordonnées fixes, alors que l'équation (3.9) est écrite en fonction des flux molaires définis par rapport à la vitesse moyenne des molécules.

Du fait des contraintes imposées au nombre de moles, les équations (3.8) et (3.9) ne sont pas indépendantes, contrairement aux (n-1) équations suivantes :

$$\nabla x_n = -\sum_{k=1}^{n-1} \nabla x_k \quad (3.10)$$

Il est donc préférable d'écrire les équations (3.9) sous forme de (n-1) équations indépendantes, en utilisant les flux de diffusion suivants :

$$J_n = -\sum_{i=1}^{n-1} J_i \quad (3.11)$$

et en écrivant les équations (3.9) sous la forme suivante :

$$c_i d_i = -B_{ii} J_i - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n-1} B_{ij} J_j \quad (3.12)$$

Après identification des équations (3.9) et (3.12), les coefficients de la matrice  $[B]$  sont définis par les relations suivantes :

$$B_{ii} = \frac{x_i}{D_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ i \neq k}}^n \frac{x_k}{D_{ik}} \quad (3.13)$$

$$B_{ij} = -x_i \left( \frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{in}} \right) \quad (3.14)$$

Une fois les éléments de la matrice définis, les équations (3.12) peuvent se mettre sous la forme matricielle suivante :

$$c_i(d) = -[B](J) \quad (3.15)$$

Il est à remarquer que les équations (3.15) sont de dimension (n-1) et la matrice  $[B]$  est de dimension (n-1) (n-1).

Cette forme des équations de Maxwell-Stefan est assez commode du fait que les flux peuvent être calculés, connaissant la matrice inverse des coefficients et la force motrice, comme suit :

$$(J) = -c_i [B]^{-1} (d) \quad (3.15)$$

### 3.3 Force motrice et non idéalité

Dans le cas de la non idéalité du système, la force motrice est exprimée en fonction du gradient de potentiel chimique comme suit :

$$d_i = \frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} m_i \quad (3.16)$$

Les potentiels chimiques peuvent être exprimés en fonction des coefficients d'activité selon la relation suivante :

$$d_i = \sum_{j=1}^{n-1} \Gamma_{ij} \nabla x_j \quad (3.17)$$

Dans les équations (3.17) les coefficients d'activité sont définis comme suit :

$$\Gamma_{ij} = d_{ij} + x_i \left. \frac{\partial \ln g_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} \quad (3.18)$$

La force motrice  $d_i$  relie donc les coefficients d'activité et les gradients de fractions molaires aux flux molaires en utilisant les équations de Maxwell-Stefan. Sous forme matricielle, ces dernières s'écrivent :

$$-c_i [\Gamma](\nabla x) = [B](J) \quad (3.19)$$

Les équations (3.19) permettent de donner l'expression des flux molaires en fonction des gradients de fractions molaires en tenant compte de la non idéalité du système, selon l'expression suivante :

$$(J) = -c_i [B]^{-1} [\Gamma](\nabla x) \quad (3.20)$$

### 3.4 Comparaison des Equations de Maxwell-Stefan et des équations de Fick

Selon la loi de Fick, le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration qui représente la force motrice du transfert de matière, pour un mélange binaire, on peut écrire :

$$J_1 = -D_{12} \nabla c_1 = -c_1 D_{12} \nabla x_1 \quad (3.21)$$

Pour un mélange contenant plusieurs constituants, la loi de Fick généralisée s'écrira,

$$J_i = -c_i \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla x_k \quad (3.22)$$

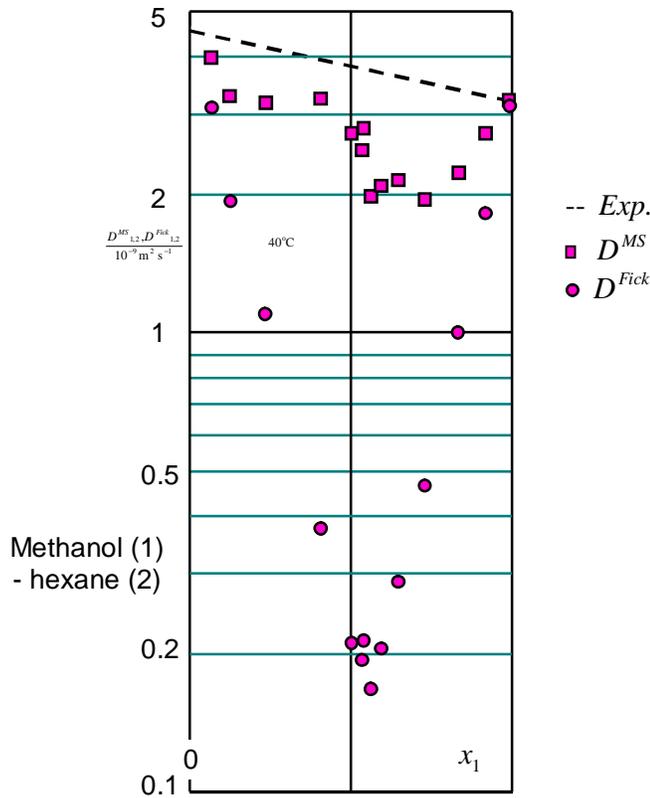
Et sous forme matricielle, les équations de Fick s'écrivent sous la forme suivante :

$$(J) = -c_i [D] (\nabla x) \quad (3.23)$$

En comparant les équations (3.23) et (3.20), on remarque que dans les équations de Fick généralisées, la matrice des coefficients d'activité n'y figure pas, la non idéalité du système n'est pas considérée. En égalisant les deux relations, on obtient :

$$[D_{fick}] = [B]^{-1} [\Gamma] \quad (3.24)$$

Cette relation permet de relier les matrices des coefficients de diffusion de Fick à celles de Maxwell-Stefan. Les travaux de Taylor & Krishna (1993), Krishna & Wesselingh (2000) ont montré que les coefficients de Maxwell-Stefan sont plus proches des valeurs expérimentales que ceux de Fick, en plus de la dépendance de ces derniers par rapport aux fraction molaires.



**Figure 3.4 Comparaison des coefficients de diffusion**

D'après la figure 1.4 rapportée dans Krishna & Wesselingh (2000), on remarque que le coefficient de diffusion de Maxwell-Stefan est relativement acceptable par rapport à l'expérience alors que ceux de Fick s'éloignent des valeurs expérimentales, notamment pour des valeurs de la concentration assez élevées. Il peut donc être conclu que l'effet de la concentration sur les coefficients Maxwell-Stefan est assez négligeable, d'où une stabilité de ces derniers.

### 3.5 Les systèmes électrolytes

L'étude de la diffusion dans les systèmes électrolytes nécessite un modèle de diffusion qui tient compte d'un potentiel électrique ou électrostatique. L'équation de Nernst-Planck permet de relier le flux molaire au gradient de potentiel électrique, selon la relation suivante :

$$N_i = -D_{in}^{\circ} \nabla c_i - c_i z_i D_{in}^{\circ} \frac{F}{RT} \nabla f + c_i u_n \quad (3.25)$$

Le premier terme à droite de l'égalité représente la diffusion des espèces moléculaires ou ioniques sous l'effet du gradient de concentration. Le deuxième terme représente la migration des espèces ioniques uniquement due au gradient de potentiel électrique qui peut exister même s'il n'y a pas un courant appliqué car la différence des charges électrique entre les ions induit un potentiel électrostatique.

Le dernier terme de l'égalité de l'équation (3.25) représente la convection créée par la vitesse des espèces présentes.

Dans un système électrolyte la condition d'électroneutralité est exprimée comme suit :

$$\sum z_i \nabla c_i = 0 \quad (3.26)$$

On remarque d'après l'équation de Nernst-Planck, que la non idéalité du système n'est pas considérée. En utilisant les équations de Maxwell-Stefan, il faut avoir l'expression de la force motrice qui tient compte de l'effet du gradient de concentration et celui du potentiel électrostatique selon la relation suivante :

$$d_i = \nabla x_i + x_i z_i \frac{F}{RT} \nabla f \quad (3.27)$$

Les équations de Maxwell-Stefan pour un système électrostatique peuvent se mettre alors sous la forme suivante :

$$\nabla x_i + x_i z_i \frac{F}{RT} \nabla f = \sum_{j=1}^n \frac{(x_i N_j - x_j N_i)}{c_i D_{ij}} \quad (3.28)$$

Dans les équations (3.28) la non idéalité peut être considérée dans le terme de gauche de l'équation qui représente la force motrice du système. La condition d'électroneutralité requise pour un système contenant des espèces ioniques, implique que seuls (n-2) gradients de concentration sont indépendants.

Dans ce travail, les équations de Nernst-Planck ou bien celles de Maxwell-Stefan sont couplées avec les équations de continuité, permettant ainsi de résoudre le problème de transfert de matière en utilisant la théorie du double film, comme montré dans la section suivante.

### 3.6 Théorie du double film

Dans la théorie du double film, les deux phases en contact sont séparées par une interface séparant deux couches limites appelées aussi films, comme montré par la figure 1.5. Loin des films, se trouvent les cœurs des solutions. Les résistances au transfert de matière sont localisées dans les films, alors que les cœurs des solutions sont supposés suffisamment agitées pour négliger tout gradient de potentiel.

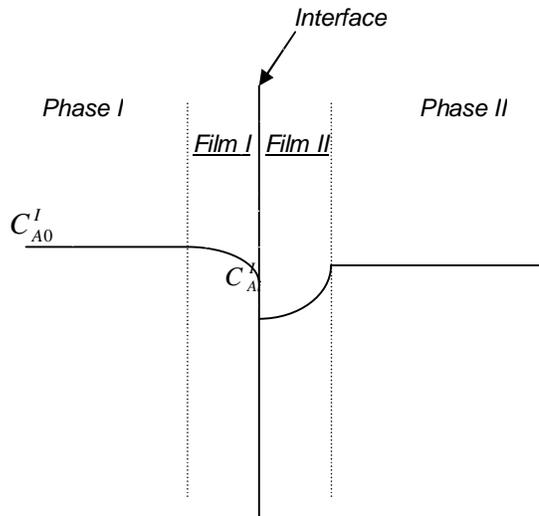


Figure 3.5 modèle du double film

A l'interface séparant les deux phases, un équilibre thermodynamique est supposé. Dans le cas d'une phase gazeuse et une autre liquide, cet équilibre peut être défini en utilisant la loi d'Henry suivante :

$$P_{Ai} = HC_{Ai} \quad (3.29)$$

#### 3.6.1 Equation de continuité

L'équation de continuité exprime la conservation de la matière à travers les deux films, sur un élément de volume, le bilan de matière s'écrit pour les deux films, comme suit :

- Pour le film gazeux : en supposant, pour se limiter aux applications du sujet, qu'il n'y a pas de réactions chimiques dans le film gazeux, l'équation de continuité s'écrit alors, comme suit :

$$\frac{\partial C_i(z,t)}{\partial t} = - \frac{\partial N_i}{\partial z} \quad (3.30)$$

- Pour le film liquide : dans la région liquide, les réactions chimiques ont lieu généralement dans le film et peuvent accélérer le phénomène de transfert de matière, selon le facteur d'accélération. L'équation de continuité est exprimée comme suit :

$$\frac{\partial C_i(z,t)}{\partial t} = - \frac{\partial N_i}{\partial z} + R_i(z,t) \quad (3.31)$$

### 3.7 Modélisation de l'absorption de CO<sub>2</sub> par MDEA

Le problème de l'absorption de gaz par des solutions d'alcanolamines s'accompagne de réactions chimiques, c'est un problème de transfert de matière de plusieurs constituants avec des réactions complexes. Des espèces chargées électriquement sont également impliquées dans ce système. Deux modèles différents sont proposés pour la simulation du processus dans le film.

#### 3.7.1 Modèle 1

Dans ce modèle et comme mentionné auparavant, l'initiative a été prise de coupler l'équation de continuité (3.31) aux flux de matière donnés par l'équation de Nernst-Planck, pour obtenir l'expression suivante :

$$\frac{\partial C_i(z,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(z,t)}{\partial z^2} - z_i D_i \frac{F}{RT} \frac{\partial (f(z,t) C_i(z,t))}{\partial z} + R_i(z,t) \quad (3.31.a)$$

En utilisant l'équation d'électroneutralité dynamique de Nernst-Einstein, le potentiel électrostatique peut être exprimé par l'expression suivante :

$$f(z,t) = \frac{RT}{F} \frac{\sum_{q=1}^{NC} z_q D_q \frac{\partial C_q(z,t)}{\partial z}}{\sum_{q=1}^{NC} z_q^2 D_q C_q(z,t)} \quad (3.31.b)$$

Le terme de la cinétique chimique est donné par l'expression générale suivante :

$$R_i(z,t) = \sum_j^{N_r} d_{ij} k_j \prod_{q=1}^{N_c} C_q^{a_{qj}} \quad (3.31.c)$$

L'absorption de CO<sub>2</sub> par la monoéthanolamine se fait selon le mécanisme proposé par Donaldson et Nguyen (1980), où (I) et (II) sont deux réactions instantanées, alors que les réactions (III) et (IV) décrivent des équilibres chimiques. Les différentes réactions chimiques mises en jeu sont les suivantes :



En incorporant ces étapes cinétiques, le modèle général est complété pour simuler l'absorption avec réactions chimiques. Cependant les équations (3.31) nécessitent des conditions aux limites du film. A l'interface gaz-liquide, la relation d'Henry est utilisée alors que les conditions limites avec le cœur de la phase II (voir figure 1-5) sont fournies en considérant l'équilibre pour toutes les réactions. Ceci pourrait être justifié par le fait que dans cette région le régime permanent est établi. Le traitement mathématique de cette dernière région repose sur le concept d'avancement chimique et les relations d'équilibre, comme suit :

$$C_i = C_{i0} + \sum_j^{NR} d_{ij} x_j \quad (3.33)$$

Dans cette relation l'avancement chimique est exprimé en nombre de mole par unité de volume de la solution. Les relations d'équilibre chimique s'écrivent :

$$K_j = \frac{\prod_i^{N_{pj}} C_i^{a_{ij}}}{\prod_q^{N_{rj}} C_q^{a_{qj}}} \quad (3.34)$$

Puisque dans ce cas, les réactions chimiques ont lieu dans la phase liquide, l'effet du volume n'est pas considéré et on peut utiliser les concentrations dans la relation de l'avancement chimique (3.33). Les fonctions à résoudre pour avoir les concentrations dans phase II se présentent sous la forme suivante :

$$F_j = K_j \left( \prod_q^{N_{rj}} (C_{q0} + \sum_j^{N_r} d_{qj} X_j)^{a_{qj}} - \left( \prod_i^{N_{pj}} (C_{i0} + \sum_j^{N_r} d_{ij} X_j)^{a_{ij}} \right) \right) \quad (3.35)$$

Cette relation est obtenue en combinant les relations (3.34) et (3.33), la résolution de ces fonctions permet de connaître les conditions aux limites du cœur de la solution de la *phase II*. La connaissance des différentes constantes d'équilibre s'avère indispensable et pour cela des corrélations rapportées de la littérature Cadours & al. (1998) sont utilisées et sont exprimées comme suit :

- La constante de dissociation de l'eau est donnée par la corrélation (293-573 K)

$$\log(K_V) = 8909.483 - 142613.6/T - 4229.195 \log(T) + 9.7384T - 0.0129638T^2 + 1.15068 * 10^{-5} T^3 - 4.602 * 10^{-9} T^4 \quad (3.36a)$$

- Dans le même intervalle de température, elle est exprimée comme suit :

$$\log(K_V / K_{II}) = 179.648 + 0.019244 * T - 67.341 \log(T) - 7495.441/T \quad (3.36b)$$

- Entre 273 et 323 K, elle est donnée comme suit :

$$\log(K_V / K_{III}) = 6.498 - 0.0238 * T - 2902.4/T \quad (3.36c)$$

- Et finalement entre 273 et 333 K, elle est :

$$\log(K_V / K_{IV}) = -14.01 + 0.018 * T \quad (3.36d)$$

Il est à remarquer que toutes ces corrélations ont été extrapolées par Pani & al. (1997), Jusqu'à la température de 343 K.

Connaissant les différentes constantes d'équilibre chimique et en appliquant la relation (3.35), on obtient le système non linéaire de quatre équations à quatre inconnues, suivant :

$$F_1 = K_1 C_{10} C_{20} - x_1 (K_1 C_{10} + K_1 C_{20}) + x_2 K_1 C_{20} - x_4 K_1 C_{10} + x_1^2 (K_1 - 1) + x_1 x_2 (1 - K_1) - x_1 x_3 + x_1 x_4 (K_1 - 1) + x_2 x_4 (1 - K_1) + x_3 x_4 \quad (a)$$

$$F_2 = x_1 K_2 + x_2 (-K_2 - C_{10}) + x_3 (K_2 - C_{10}) - x_4 C_{10} - x_2^2 + x_1 x_2 + x_1 x_3 + x_1 x_4 - x_2 x_3 - x_2 x_4 \quad (b)$$

$$F_3 = -x_3 K_3 + x_2^2 - x_3^2 - x_1 x_2 - x_1 x_3 - x_1 x_4 + x_2 x_4 - x_3 x_4 \quad (c)$$

$$F_4 = K_4 C_{20} - x_1 K_4 - x_4 K_4 - x_4^2 - x_1 x_2 - x_1 x_3 - x_1 x_4 - x_2 x_4 - x_3 x_4 \quad (d)$$

### 3.7.1a Les conditions aux limites

La résolution des équations du modèle 1, n'est possible que si l'on connaît les conditions aux limites du film liquide. Ces dernières sont définies comme suit :

- Pour  $z = 0$ , à l'interface :

Pour les constituants de la phase gazeuse (*phase I*), en utilisant la loi de Fick pour la densité de flux,

$$k_{Gi} (P_i - H_i C_i) = -D_i \left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (3.37a)$$

Pour les constituants de la phase liquide (*phase II*), on supposera que le profil de concentration sera développé,

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (3.37b)$$

- Pour  $z = \delta$ , la limite du film de la phase II :

La résolution des équations non linéaires (3.35) permet d'avoir les différentes concentrations dans le cœur de la solution de la *phase II*. La méthode de résolution repose sur la technique de Newton-Raphson.

$$C_i = C_{ib} \quad (3.37c)$$

Les variables du système sont les avancements chimiques des réactions, et connaissant les valeurs de ces dernières, l'équation (3.33) permet d'avoir les concentrations  $C_{ib}$  de chaque constituant. Le calcul est effectué selon la relation suivante :

$$\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k - [\mathbf{J}^{(k)}]^{-1} \mathbf{F}^{(k)} \quad (3.38)$$

Avec le vecteur d'avancement chimique  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3, x_4)^t$ , les fonctions définies par la relation de l'équation (3.35),  $\mathbf{F} = (F_1, F_2, F_3, F_4)^t$  et  $[\mathbf{J}]$  la matrice jacobéenne définie par les dérivées partielles de ces fonctions par rapport aux variables du système, comme suit :

$$[\mathbf{J}] = \left[ -\frac{\partial F_i}{\partial x_j} \right] \text{ avec } i = 1,4 \text{ et } j = 1,4$$

Le système est résolu en suivant les étapes suivantes :

- *Etape 1* : données initiales :  $(\mathbf{x}^{(0)})$ ,  $e, k_{\max}$  (*nombre d'iterations maximales*)
- *Etape 2* : calcul de la matrice Jacobéenne  $[\mathbf{J}]$
- *Etape 3* : calcul de  $[\mathbf{J}]^{-1}$  par la méthode de *Gauss-Jordan*
- *Etape 4* : résoudre le système en utilisant l'équation (3.38)
- *Etape 5* : test de convergence :  $|\mathbf{x}^{(k+1)} - \mathbf{x}^{(k)}| < \varepsilon$
- *Etape 6* : reprendre les calculs à partir de l'étape 2 jusqu'à satisfaction du critère de convergence.

### 3.7.1b Technique de résolution du modèle 1

L'équation (3.31) traduit l'existence de trois phénomènes dynamiques : le transfert de matière des espèces sous l'impulsion de leur propre potentiel chimique, la migration des espèces ioniques sous l'effet du potentiel électrostatique et les réactions chimiques entre les

différents constituants. La méthode utilisée pour résoudre cette équation consiste à discrétiser les dérivées partielles selon la procédure suivante :

- Equation de discrétisation

$$A_j * C_i(j-1, k) + B_j * C_i(j, k) + C_j * C_i(j+1, k) = D_j \quad (3.39)$$

Il faut noter la différence entre la concentration  $C_i$  et le coefficient  $C_j$  de l'équation de discrétisation.

Pour terme transitoire

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{C_i(j, k+1) - C_i(j, k)}{\text{Delt}} \quad (3.40)$$

Avec, Delt le pas du temps

Pour le terme de diffusion

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = \frac{C_i(j+1, k) - 2 * C_i(j, k) + C_i(j-1, k)}{\text{Delx}^2} \quad (3.41)$$

Avec, Delx le pas de la distance

Le terme de migration et de réactions chimiques sont non linéaires et entrent donc dans le terme de source de l'équation de discrétisation (3.39). Le système d'équations obtenu forme une matrice tridiagonale et l'algorithme de Thomas est utilisé pour la résolution finale.

Il est finalement indispensable d'avoir tous les paramètres de la simulation, à savoir les constantes d'équilibre chimique, les constantes de vitesse pour les réactions instantanées, les coefficients de diffusion, la constante d'Henry et les concentrations initiales. Par souci de valider cette simulation et comparer les résultats avec ceux de la littérature, les paramètres du tableau 1 ont été tirés des travaux de Glasscock (1989), Cadours & al. (1998).

### **3.7.1c Résultats du 1<sup>re</sup> Modèle**

Les paramètres sur lesquels a été basée la simulation sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 3.1 Paramètres de Simulation**

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>	<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>
$k_{1f}$	$10 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{OH^-}$	$4.50 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$k_{1b}$	$3.47 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$K_1$	132.
$H_{CO_2}$	$50 \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$	$K_2$	$4.18 \cdot 10^{-8} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
$D_{CO_2}$	$1.62 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$K_3$	$5.96 \cdot 10^{-4} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
$D_{MDEA}$	$0.75 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$K_4$	$5.51 \cdot 10^{-6} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
$D_{HCO_3^-}$	$0.94 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$C_{10}$	0.01 $\text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
$D_{CO_3^{--}}$	$0.70 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$C_{20}$	2.0 $\text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2 et afin de les comparer avec ceux de la littérature, il a été nécessaire de se mettre dans les mêmes conditions de température et de pression que ceux de Cadours & al. (1998), à savoir T=318 K et à la pression normale.

**Tableau 3.2 Résultats de la simulation**

<b>Espèces</b>	<b>Concentrations</b>	<b>Avancement chimique</b>	<b>Réaction</b>
$CO_2$	$C_{1b} = 3.730 \cdot 10^{-7} \text{ kmol/m}^3$		
$MDEA$	$C_{2b} = 1.983 \text{ kmol/m}^3$		
$MDEAH^+$	$C_{3b} = 1.680 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$	$x_1 = 1.434 \cdot 10^{-2}$	(I)
$HCO_3^-$	$C_{4b} = 4.086 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$	$x_2 = 4.340 \cdot 10^{-3}$	(II)
$OH^-$	$C_{5b} = 8.872 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$	$x_3 = -5.914 \cdot 10^{-3}$	(III)
$CO_3^{--}$	$C_{6b} = 5.914 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$	$x_4 = 2.461 \cdot 10^{-3}$	(IV)

Le tableau 2 traduit résultats de la simulation au cœur de la solution de la phase II où la résolution des équations (a-c) en utilisant l'algorithme NR donne les avancement chimiques et par conséquent, les différentes concentration des espèces.

En utilisant le modèle 1, qui consiste à combiner l'équation de continuité à l'équation de Nernst-Planck, les courbes (3.6), (3.7) et (3.8) sont obtenues. Ces courbes montrent la variation de la concentration ou les concentrations des espèces par rapport à la position dans le film de la phase liquide.

- Comparaison avec le modèle du pseudo Premier ordre

Dans le modèle de pseudo premier ordre, la solution analytique de l'équation de transfert de matière par rapport au  $CO_2$  donne l'expression suivante :

$$C(x) = \frac{C_{1b} \cdot sh(wx) + C_{1e} \cdot sh(w(d-x))}{sh[wd]} \quad (3.42a)$$

$$\text{avec } w = \sqrt{\frac{-d_{CO_2} k_{1f} C_{2b}}{D_{CO_2}}} \quad (3.42b)$$

La figure 1.6 montre la comparaison entre les résultats issus des deux modèles, où la surestimation de la concentration de  $CO_2$  à travers le film en utilisant le modèle de pseudo premier ordre, peut être constatée, engendrant une différence non négligeable.

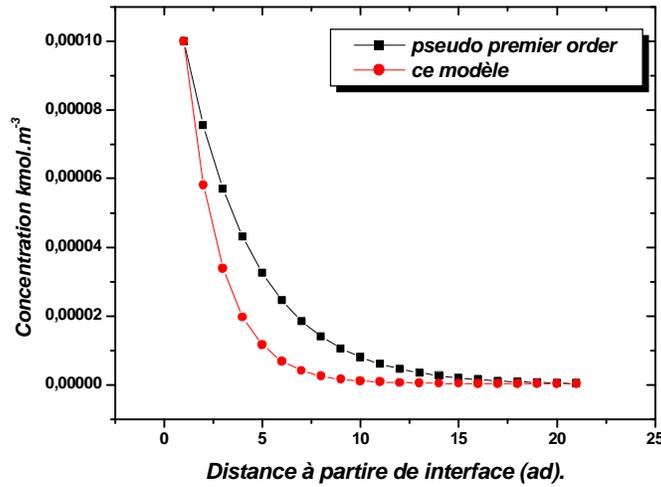


Figure 3.6 Modèle du pseudo premier ordre

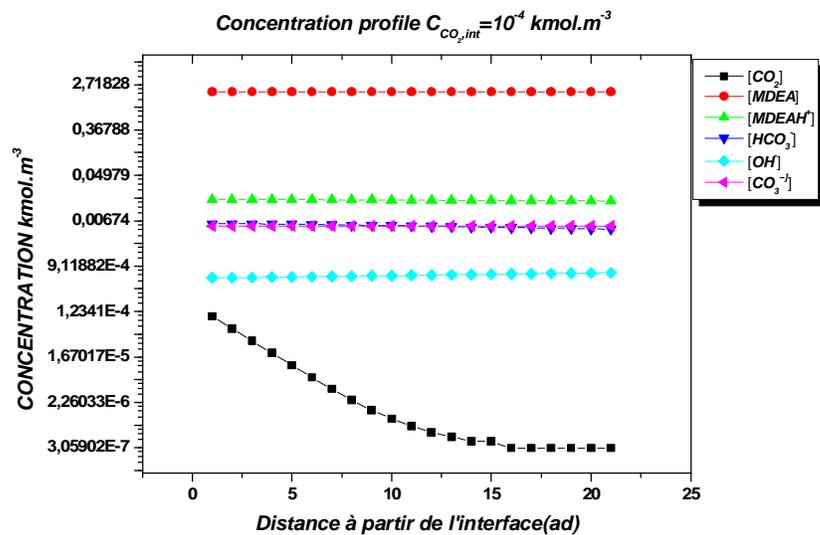
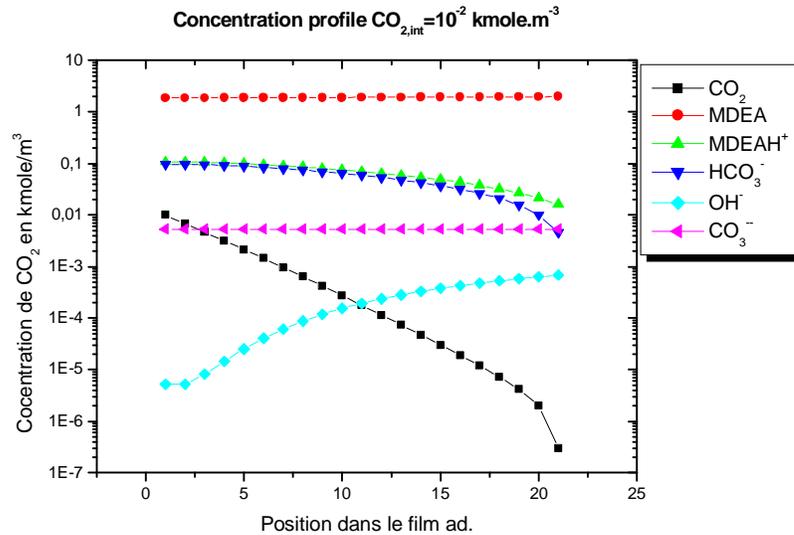


Figure 3.7 Variation de la concentration des différentes espèces moléculaires et ioniques à travers le film pour  $[CO_2] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$

La figure 3.7 décrit la variation de la concentration des différentes espèces moléculaires et ioniques à travers la région du film de la *phase II*, pour la concentration de  $CO_2$  indiquée, le régime est chimique et la totalité des réactions chimiques ont lieu dans le film.



**Figure 3.8 Variation de la concentration des différentes espèces moléculaires et ioniques à travers le film pour  $[\text{CO}_2] = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$**

La figure 3.8 montre que pour une concentration de  $\text{CO}_2$  plus élevée à l'interface, le régime chimique est plus lent mais la concentration du gaz est plus élevée dans le cœur de la *phase II*.

Il est à remarquer que la non idéalité n'a pas été considérée pour plusieurs raisons. En effet le modèle 1 n'offre pas la possibilité de d'observer l'écart de l'idéalité dans le cas du transfert de matière de plusieurs constituants, néanmoins cette simplification est justifiée par le fait que la concentration du gaz est relativement faible dans la solution d'alcanolamine.

D'après le mécanisme choisi pour la réaction de  $\text{CO}_2$  par la monoéthanolamine, on remarque que l'ion hydroxyde  $\text{OH}^-$  joue le rôle d'un catalyseur par échange entre les trois réactions : *II, III et IV*. Il est à noter que la réaction de dissociation de l'eau a été négligée du fait de la faible concentration de l'ion hydronium  $\text{HO}_3^+$ .

Dans la figure (3.7), la concentration des espèces ioniques reste invariable, alors que dans la figure (3.8) elle change à cause de la concentration élevée de  $\text{CO}_2$  utilisée dans la phase gazeuse et par conséquent celle à l'interface des deux phases en contact. L'effet de la concentration du gaz est plus notable pour l'ion hydroxyde que pour les autres espèces, il

l'est moins pour la monoéthanolamine, ceci pourrait être expliqué par le fait que la concentration en *MDEA* est initialement plus élevée que celle de l'ion hydroxyde.

### 3.7.2 Modèle 2

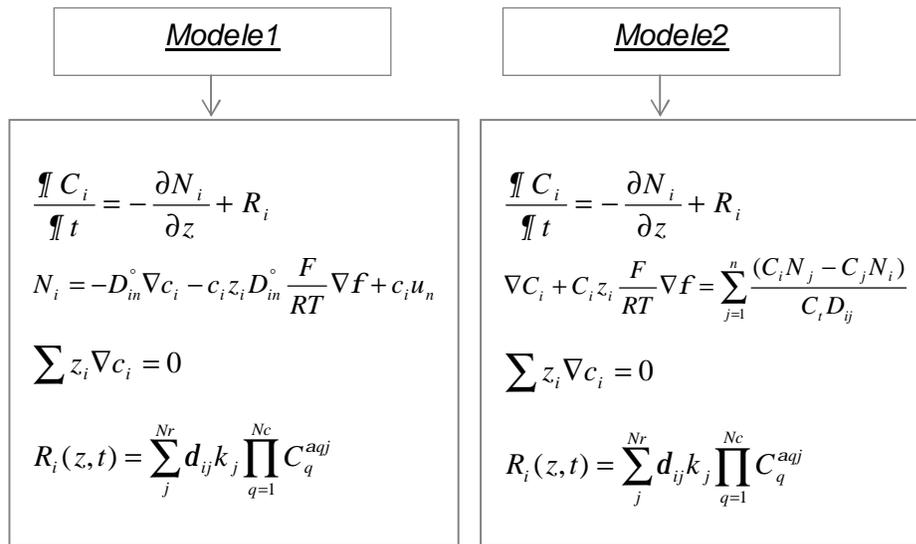
Dans ce modèle, la théorie du double film est toujours utilisée, par contre l'équation de continuité (3.31) sera couplée aux équations de Maxwell-Stefan (3.28) au lieu de celles de Nernst-Planck. Puisque l'on travaille en phase liquide et dans le souci de présenter les équations du modèle 2 selon le même schéma que le modèle 1, Il y a lieu de considérer les équations de Maxwell-Stefan en fonction de la concentration.

$$\nabla C_i + C_i z_i \frac{F}{RT} \nabla f = \sum_{j=1}^n \frac{(C_i N_j - C_j N_i)}{C_i D_{ij}} \quad (3.43)$$

Dans cette expression le potentiel électrostatique est donné par l'équation d'électroneutralité dynamique de Nernst-Einstein (3.31.b). Le modèle2 est alors constitué de l'équation de continuité (3.31), des équations de Maxwell-Stefan (3.43) et de l'équation d'électroneutralité équation (3.26).

La différence entre les deux modèles envisagés dans ce travail, peut être facilement constatée, en comparant les équations correspondantes, comme montré dans la section ci dessous. Le premier modèle repose sur les équations de Maxwell-Stefan, alors que le deuxième utilise celles de Nernst-Planck. Dans la littérature c'est le premier modèle qu'on rencontre et ce pour plusieurs raisons. D'abord l'intégration numérique est facilement réalisable, de plus dans le cas où les pressions partielles des gaz traités sont faibles la non idéalité du système peut être négligée. Mais toujours est-il que ce modèle reste restrictif et ne peut être applicable à toutes les séparations qu'on rencontre en génie des procédés. Ce qui nous a ramené à rassembler un certain nombre d'information concernant le transfert de matière de plusieurs constituants, des études montrent Taylor & Krishna (1993), Krishna & Wesselingh (2000) que dans ce domaine, les lois de Fick n'expliquent pas ce type de transfert multi constituants. Il a été question, alors, de considérer les équations de Maxwell Stefan, ces dernières n'ont pas été prises en considération par la majorité des auteurs, travaillant sur les alcanolamines, vu leurs complexités et leur forte non linéarité notamment quand on les prend dans un système aussi complexe. Malgré la difficulté du problème, il a été montré qu'en considérant les équations MS et se rapportant à un système simple comme c'est le cas de

l'absorption de H<sub>2</sub>S par la monoéthanolamine, les deux modèles donnent les mêmes résultats de la simulation comme le montrent les figures (3.12) et (3.13). Par contre dans le cas de l'absorption de CO<sub>2</sub> par les alcanolamines, la question est loin d'être une mince affaire, les deux modèles montrent leurs divergences à mesure que la complexité augmente. On entend ici par complexité, la non idéalité, l'incorporation de différents potentiels autre que le potentiels chimique.



**Diagramme 3.1 Comparaison entre les modèles 1 et 2**

### 3.7.2a Technique de résolution du modèle2

Les équations de ce deuxième modèle sont plus difficiles à résoudre, comparativement au premier. En effet les équations de Maxwell-Stefan ne peuvent fusionner avec l'équation de continuité pour en donner une seule comme pour le premier modèle. La technique de résolution diffère par rapport à la première. Deux méthodes sont proposées, basées chacune sur la discrétisation de l'équation de continuité, alors que les équations de Maxwell-Stefan sont linéarisés par la méthode de Newton-Raphson.

La première méthode consiste à linéariser toutes les équations par rapport à chaque constituant par la méthode de Newton-Raphson. Les variables du système sont les flux  $N_i$  et les concentrations  $C_j$ . Le nombre total de variables pour le nombre  $N_p$  de points choisis, est

égal à  $(2Nc \times N_t)$  avec un nombre d'équations égal à  $(2Nc + 1) \times N_t$ . Par conséquent le système est 'surdéfini' et pour qu'il soit consistant et fermé avec un nombre d'équations égal au nombre d'inconnues, une équation doit être éliminée, qui peut être celle de continuité ou de Maxwell-Stefan par rapport à un constituant choisi, l'équation d'électroneutralité étant indispensable et doit impérativement être incluse. Le système obtenu formera alors une matrice jacobienne qui sera résolue selon la stratégie de Newton-Raphson déjà utilisée.

La deuxième méthode consiste à résoudre les équations de continuité en globalité. Le système est tri diagonal par bloc de matrice, lequel est résolu selon l'algorithme suivant :

#### Matrice de l'équation de discrétisation

La matrice tridiagonale par rapport à la variable  $[\Theta]$ , qui peut être soit la concentration ou bien le flux, s'écrira sous la forme matricielle suivante :

$$[A_{j-1}] \times [\Theta_{j-1}] + [B_j] \times [\Theta_j] + [C_{j+1}] \times [\Theta_{j+1}] = [D_j] \quad (3.44)$$

#### Algorithme tri diagonal par bloc

$$\begin{aligned} [P_1] &= [B_1]^{-1} \times [C_1] \\ [Q_1] &= [B_1]^{-1} \times [D_1] \\ [P_j] &= [B_j - A_j \times P_{j-1}]^{-1} \times [C_j] \\ [Q_j] &= [B_j - A_j \times P_{j-1}]^{-1} \times [D_j - A_j \times Q_{j-1}] \\ [\Theta_N] &= [Q_N] \\ [\Theta_j] &= [Q_j] - [P_j] \times [\Theta_{j+1}] \end{aligned}$$

Les matrices  $[A_{j-1}], [B_{j-1}], [C_{j-1}], [D_{j-1}]$  sont définies par les dérivées partielles des équations discrétisées par rapport à la position dans le film.

$$[A_j] = \frac{\partial(G(j))}{\partial(X(j-1))} \text{ avec } j = 2, n$$

$$[B_j] = \frac{\partial(G(j))}{\partial(X(j))} \text{ avec } j = 1, n$$

$$[C_j] = \frac{\partial(G(j))}{\partial(X(j+1))} \text{ avec } j = 1, n-1$$

Avec  $(X(j))$  le vecteur contenant des variables du système à la position  $j$  et  $(G(j))$  représente le vecteur des équations discrétisées à la position  $j$ . La discrétisation des équations de continuité est faite par la méthode des différences finies avec schéma implicite, et pour les équations de Maxwell-Stefan, la méthode de Newton-Raphson est utilisée, pour donner les expressions suivantes :

$$(X(j)) = (C_1(j), C_2(j), C_3(j), C_4(j), C_5(j), C_6(j), N_1(j), N_2(j), N_3(j), N_4(j), N_5(j), N_6(j))^t$$

$$(G(j)) = (G_1(j), G_2(j), G_3(j), G_4(j), G_5(j), G_6(j), G_7(j), G_8(j), G_9(j), G_{10}(j), G_{11}(j), G_{12}(j))^t$$

Les coefficients :  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  sont alors des matrices carrées de dimension  $12 \times 12$  issues de la dérivation de tous les éléments de  $(G(j))$  par rapport à tous les éléments de  $(X(j))$ .

Pour distinguer les différentes espèces mises en jeu dans le système, au cours de la simulation, il a été procédé à une numérotation de tous les constituants, comme suit :  $CO_2$  (1), MDEA (2), MDEAH<sup>+</sup> (3),  $HCO_3^-$  (4), OH<sup>-</sup> (5) et  $CO_3^{2-}$  (6).

En se plaçant dans les mêmes conditions que celles du modèle 1, et en considérant l'idéalité thermodynamique du système, les équations discrétisées, s'écrivent comme suit :

$$G_i(j) = N_i^k(j) - N_i^k(j+1) + R_i^k(j) - \frac{(C_i^k(j) - C_i^{k-1}(j))}{delt} \text{ pour } i = 1,6 \quad (3.45-1)$$

$$G_7(j) = \frac{C_2^k \times N_1^k - C_1^k \times N_2^k}{D_{12} \times C_t} + \frac{C_1^k(j) - C_1^k(j-1)}{\text{del}z} \quad (3.45-2)$$

$$G_8(j) = \frac{C_1^k \times N_2^k - C_2^k \times N_1^k}{D_{21} \times C_t} + \frac{C_2^k(j) - C_2^k(j-1)}{\text{del}z} \quad (3.45-3)$$

$$G_9(j) = \frac{C_2^k \times N_3^k - C_3^k \times N_2^k}{D_{32} \times C_t} + \frac{C_3^k(j) - C_3^k(j-1)}{\text{del}z} \quad (3.45-4)$$

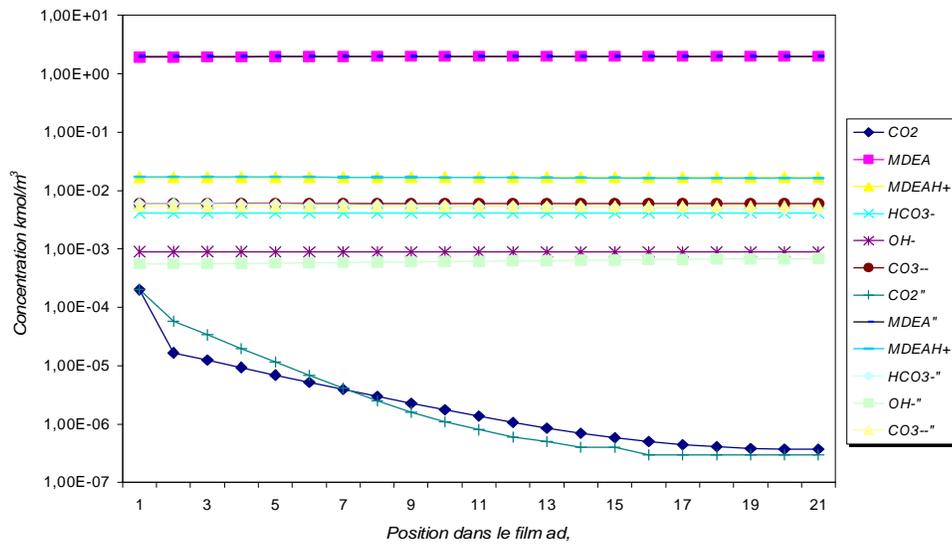
$$G_{10}(j) = \frac{C_2^k \times N_4^k - C_4^k \times N_2^k}{D_{42} \times C_t} + \frac{C_4^k(j) - C_4^k(j-1)}{\text{del}z} \quad (3.45-5)$$

$$G_{11}(j) = \frac{C_2^k \times N_5^k - C_5^k \times N_2^k}{D_{52} \times C_t} + \frac{C_5^k(j) - C_5^k(j-1)}{\text{del}z} \quad (3.45-6)$$

$$G_{12}(j) = Z(3) \times C_3^k(j) + Z(4) \times C_4^k(j) + Z(5) \times C_5^k(j) + Z(6) \times C_6^k(j) \quad (3.45-7)$$

### 3.8 Résultats et interprétations :

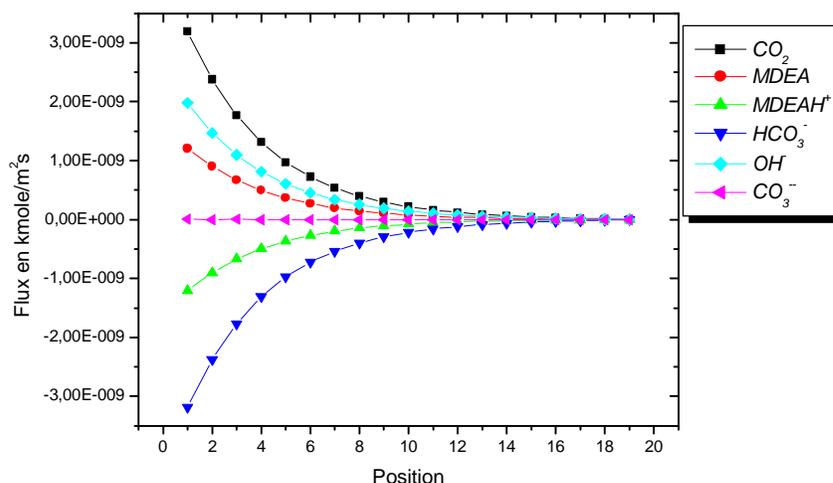
En utilisant les mêmes paramètres de simulation que celles adoptées pour le modèle 1, les résultats obtenus sont représentés par les courbes suivantes :



**Figure 3.9 Comparaison du profil de concentration du modele1&2**  
 Pour  $C_{CO_2 \text{ int}} = 2.10^{-4} \text{ kmole} / \text{m}^3$

La figure 3.9 ci-dessus, illustre la variation de la concentration de toutes les espèces présentes dans le système par rapport à la position dans le film; la distance dans le film est ramenée à une grandeur adimensionnelle obtenue en divisant  $z$  par  $\delta$  et puis on multiplie par le nombre de points pour obtenir finalement juste la position dans le film. Cette figure permet de comparer les profils de concentration en utilisant les modèles considérés dans ce travail, où malgré l'apparence qu'il n'y a pas de différence entre les modèles, il existe néanmoins des écarts entre les concentrations des différentes espèces. Cette petite différence peut être expliquée par le fait que les conditions de simulation tolèrent la non utilisation des coefficients d'activité et par conséquent la non idéalité n'est pas considérée, en effet les gaz sont à des pressions partielles modérées. La différence ou l'écart observé même s'il n'est pas très prononcé, s'explique par le fait qu'au niveau du transfert diffusionnel les équations diffèrent. Dans le deuxième modèle tous les potentiels peuvent avoir de l'effet sur le transfert diffusionnel, alors que dans le premier modèle seul le potentiel chimique est responsable du mouvement microscopique. Notre thèse se distingue par deux apports au niveau de la modélisation, le premier est d'avoir incluse les différents potentiels dans les équations de transfert, le deuxième concerne la méthode de résolution elle-même, n'ayant pas fait recours à aucun logiciel ni code pré écrit, nous avons tenter d'apporter notre contribution sur ce plan.

Dans les différentes sources, les flux de transfert dans le film sont linéaires d'où la facilité de résolution des équations de Maxwell-Stefan. En effet, il est difficile de résoudre un problème de transfert de plusieurs constituants sans connaître toutes les conditions aux limites concernant les flux de transfert des différentes espèces. Dans notre cas on a considéré, sauf pour les espèces dont les flux sont connus, un profil développé qui se corrige au fur et à mesure des itérations. La figure 3.10 montre ces différents profils et démontre aussi que l'hypothèse de la linéarité n'est pas justifiée.

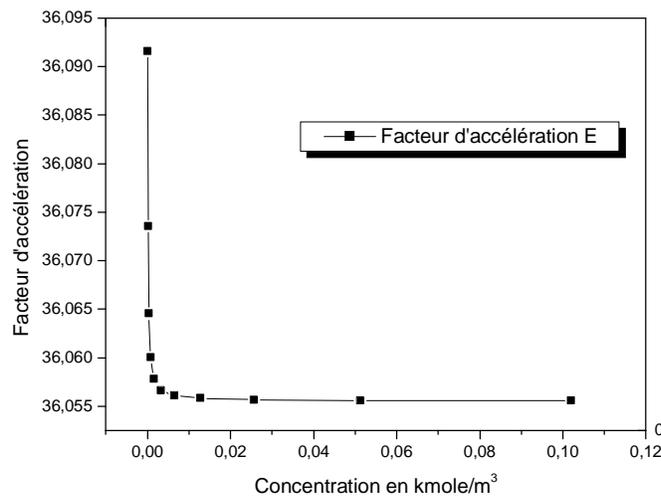


**Figure 3.10 Variation du flux des espèces dans le film**

La figure 3.10 retrace l'évolution des profils des flux de matière des constituant à travers le film de la région réactive. La caractérisation des flux en utilisant le deuxième modèle est parmi l'un des avantages de cette approche où, en effet, dans le premier modèle les flux de matière n'apparaissent pas directement dans l'équation de transfert. On remarque que le profil du flux de  $CO_2$  diminue et perd de son importance à travers le film jusqu'à la valeur nulle, signifiant que les réactions chimiques ne jouent aucun rôle à la limite du cœur de la phase II. Le profil de toutes les autres espèces va en augmentant pour atteindre une valeur maximale à l'interface des deux phases, ceci s'expliquerait par le fait qu'il y a d'avantage de dioxyde de carbone au voisinage de l'interface augmentant ainsi les échanges de matière par réaction chimique.

En conclusion, la validation des deux modèles a été faite avec un seul exemple qui est l'absorption du dioxyde de carbone par une solution de méthyl-diéthanolamine. Ce choix est motivé par le thème du sujet lui-même et de plus ce système est d'une complexité qui nécessite un modèle générique et flexible. En effet l'existence simultanée des espèces moléculaires et ioniques, imposant le couplage des potentiels chimique et électrostatique, conduit à prendre en considération tous ces paramètres qui influencent le transfert de matière, le transport des ions et les réactions chimiques. Le premier modèle a été validé par rapport à celui rapporté de la littérature Glasscock (1989) et Cadours & al. (1998). Pour le deuxième modèle, les résultats sont comparés avec les valeurs du premier.

La non idéalité peut être considérée dans le deuxième modèle en calculant les coefficients d'activité et de fugacité. Pour les espèces ioniques le modèle de Clegg-Pitzer est recommandé pour l'estimation des coefficients d'activité, et pour les espèces moléculaires le modèle UNIQUAC peut être utilisé. Cependant, les coefficients d'activité ne peuvent être calculés, en utilisant directement les modèles thermodynamiques, que si tous les paramètres sont disponibles, ce qui n'est pas toujours le cas. Un autre travail serait nécessaire pour d'abord déterminer les paramètres d'interaction nécessaires en minimisant une fonction objective bien définie qui fait intervenir des données expérimentales.



**Figure 3.11 Variation du facteur d'accélération en fonction de la concentration à l'interface**

Un paramètre qui n'est pas sans importance est le facteur d'accélération qui permet de savoir si le transfert de matière a été accéléré par la présence de réactions chimiques et dans quelle région exactement. Il est défini comme étant le rapport du flux de transfert de matière avec réaction chimique et celui sans considération de réactions. La figure 3.11 visualise ce fait et montre que dans le cas de l'absorption du dioxyde de carbone par la méthyl-diéthanolamine, le transfert est nettement accéléré à l'interface et diminue d'une manière brusque dans le reste de la région du film liquide tout en gardant sa constance.

Dans les figures 3.12 et 3.13, la concentration des espèces est portée en ordonnées et la distance dans le film, le premier graphe montre la variation de la concentration de MEA et celle des différentes espèces ioniques présentes dans le système. On note que la concentration de MEA est contrebalancée par celle de MEA.

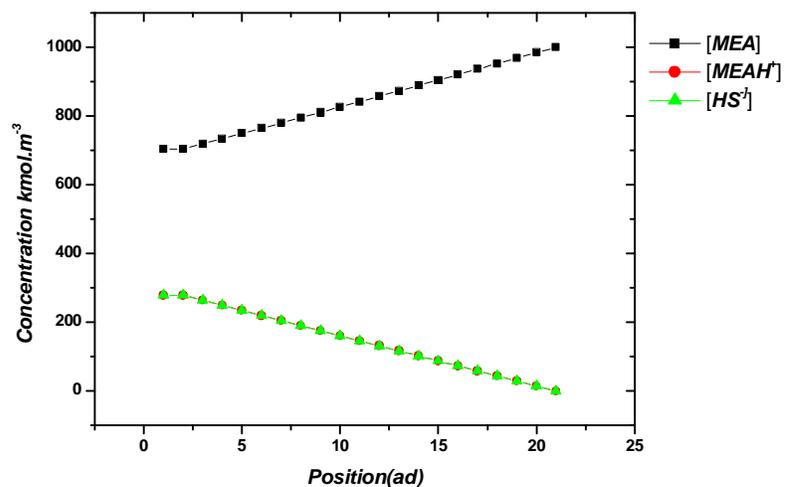


Figure 3.12 Profile de variation de la concentration des espèces ioniques

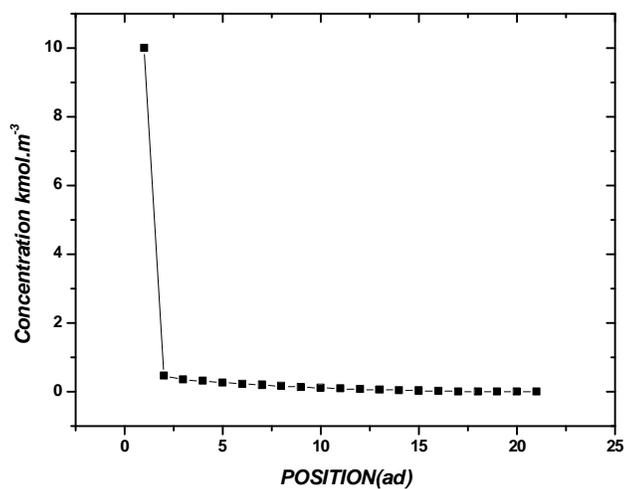


Figure 3.13 Profile de concentration de H<sub>2</sub>S

Les concentrations des deux espèces ioniques étant identiques, cela assure l'électroneutralité du système du fait que les charges sont opposées. Le deuxième graphe est représenté la

variation de la concentration du gaz  $H_2S$  seul du fait de l'ordre de grandeur qui est notable par rapport aux autres espèces, on remarque une courbe qui descend d'une manière brusque. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à l'interface le transfert est important et se stabilise à fur et à mesure quand avance dans le film liquide. Le cas de  $H_2S$  n'est pas compliqué du fait que la réaction est instantanée après échange d'un proton avec l'amine (MEA), cette réaction se fait en une seule étape, la résolution des modèles est simple.

# CHAPITRE IV

## Modèles d'équilibre et de non équilibre pour l'absorption réactive

### 4.1 Introduction

Le développement des moyens de calcul a grandement contribué à la résolution des modèles mathématiques assez complexes et très difficile à résoudre analytiquement, particulièrement pour les systèmes non idéaux, contenant plusieurs constituants. Pour les séparations concernant des systèmes à plusieurs composées et opérant en plusieurs étages, un bon nombre de modèles ont été développés et rapportés dans la littérature. Parmi les plus fiables et les plus utilisés, trois types peuvent être cités : le modèle d'équilibre, le modèle d'efficacité qui dérive de ce dernier et le modèle de non équilibre. Dans ce travail, une attention particulière a été accordée au dernier modèle, de par sa nouveauté et du fait qu'il tient compte du transfert de matière sur chaque étage théorique.

Une description des modèles d'équilibre et de non équilibre est donnée dans la section suivante.

### 4.2 Modèle d'équilibre

Ce type de modèle est utilisé pour l'étude et la simulation des cas complexes de séparation gaz-liquide ou liquide-liquide incorporant plusieurs constituants avec ou sans réactions chimiques et qui ne peuvent pas être résolus par les méthodes graphiques et/ou par les méthodes approximatives qui sont généralement applicables aux séparations de mélanges ne dépassant pas trois constituants, au plus.

Pour une simulation fiable et rigoureuse, un recours aux équations du modèle des étages d'équilibre Seader (1985), est assez recommandé.

En effet la conception d'équipements pour la réalisation de séparations avec ou sans réactions chimiques de plusieurs constituants, nécessite une connaissance précise de plusieurs

paramètres tels que la température, la pression, le débit, les fractions molaires dans les deux phases et les flux de transfert de chaleur sur chaque étage.

La détermination des valeurs de ces variables est obtenue par le biais de la résolution des bilans de matière, du bilan énergétique et des relations d'équilibre, tout en respectant les contraintes telles que celles concernant les sommations des fractions molaires.

Les relations obtenues sont généralement non linéaires et couplées les une aux autres, nécessitant ainsi l'utilisation de méthodes numériques assez robustes pour la résolution de l'ensemble des équations du système.

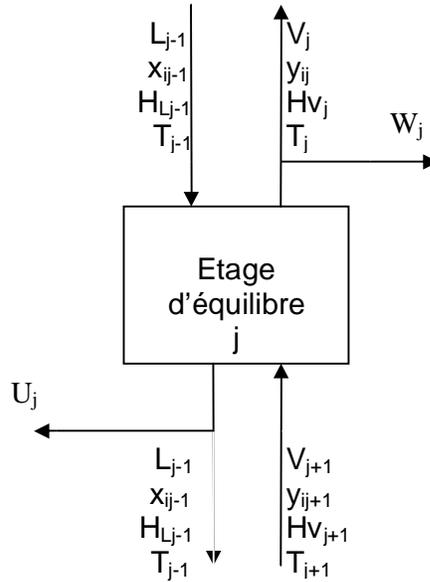
Le modèle d'équilibre est basé sur le fait que sur chaque étage théorique, un équilibre thermodynamique peut être considéré où le courant de la phase vapeur quittant l'étage est en équilibre avec celui de la phase liquide entrant ce même étage.

Limité par le concept d'équilibre, les effets de transfert de matière et de chaleur sur la séparation ne sont pas considérés. Cela a l'avantage de réduire la complexité des équations des bilans, facilitant ainsi la résolution du modèle mathématique.

#### **4.2.1 Ecriture des équations du modèle**

En considérant un système gaz-liquide pour la séparation d'un mélange de plusieurs constituants contenus dans la phase gazeuse par une phase liquide qui peut contenir aussi plusieurs constituants. La séparation peut être accompagnée par une ou plusieurs réactions chimiques réversibles ou non réversibles.

Les équations du modèle représentent alors le bilan de matière appliqué à chaque constituant le bilan énergétique (ou bilan enthalpique), les relations d'équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase liquide, les relations d'équilibre chimique ou bien la cinétique des réactions chimiques, et ce sur chaque étage, montré schématiquement par la figure 1 suivante :



**Figure 4. 1 Schéma d'un étage d'équilibre.**

#### 4.2.1a Equations du bilan de matière

En se référant à la figure 1, ci-dessus, un bilan de matière entre l'entrée et la sortie par rapport à chaque constituant, peut s'écrire comme suit :

$$L_{j-1}x_{ij-1} + V_{ij+1}y_{ij+1} + F_j z_{ij} - (L_j + W_j)x_{ij} - (V_j + W_j)y_{ij} + \sum_k d_{ik} r_{kj} = 0 \quad (4.1)$$

#### 4.2.1b Equation du bilan énergétique

Le bilan énergétique exprime l'équilibre thermique entre les deux phases sur chaque étage, pour s'écrire comme suit :

$$L_{j-1}H_{L_{j-1}} + V_{ij+1}H_{V_{j+1}} + F_j H_{F_j} - (L_j + W_j)H_{L_j} - (V_j + W_j)H_{V_j} - Q_j = 0 \quad (4.2)$$

#### 4.2.1c Equation d'équilibre entre les phases

Les relations d'équilibre relient les fractions molaires dans les deux phases par le biais du coefficient d'équilibre thermodynamique comme suit :

$$y_{ij} - K_{ij}x_{ij} = 0 \quad (4.3)$$

Le coefficient  $K_{ij}$  dépend des coefficients d'activité de la phase liquide et de la fugacité de la phase gazeuse.

#### 4.2.1d Equation d'équilibre chimique et cinétique des réactions

Dans certains cas, les séparations gaz-liquide, des équilibres chimiques ou des réactions chimiques peuvent accompagner le processus.

- Equilibre chimique : pour les réactions équilibrées, la connaissance des constantes d'équilibre chimique est nécessaire pour relier les fractions molaires des réactifs et produits, comme montré par la relation suivante :

$$\prod_i^{Nc} x_{ij}^{d_{kj}} c_t^{\Delta d_k} - K_{kj}^{eq} = 0 \quad (4.4.a)$$

- Cinétique chimique : dans le cas des réactions chimiques réversibles, la connaissance des constantes de vitesse et des constantes d'équilibre chimique permet de relier les fractions molaires des réactifs et produits aux relations chimiques, comme suit.

$$r_{kj} - k_{kj} \prod_i^{Ncr} x_{ij}^{d_{ki}} c_t^{\Delta d_{kr}} \left[ 1 - \frac{\prod_{i=1}^{Nc} x_{ij}^{d_{ki}} c_t^{\Delta d_k}}{K_{kj}^{eq}} \right] * V_j^p = 0 \quad (4.4.b)$$

Ce système d'équations représente le modèle d'équilibre pour une séparation gaz-liquide basée sur le concept d'équilibre thermodynamique, accompagné d'un équilibre ou d'une réaction chimique.

#### 4.2.2 Technique de résolution des équations

Plusieurs méthodes ont été développées pour la résolution des équations du modèle d'équilibre notamment pour les séparations sans réactions chimiques. Peuvent être cités la méthode de Wang-Henk et l'algorithme (BP) pour la distillation qui est basé sur le calcul des fractions molaires, puis la température à partir de la relation d'équilibre, le débit de vapeur est calculé après réarrangement du bilan énergétique. La méthode de Burningham-Otto ou (SR) méthode est utilisée dans le cas de l'absorption ou désorption, après calcul des fractions

liquides. Les débits de vapeur et liquide et les températures sont calculés à partir du bilan thermique après traitement par la méthode de Newton-Raphson Seader (1985), Taylor (1993). Il est à remarqué que la méthode (BP) n'est pas applicable pour l'absorption et la méthode (SR) ne l'est pas pour la distillation

La méthode de Newton-Raphson pour la résolution des équations de bilan avec ou sans réaction chimique a montré certains succès dans la majorité des cas.

#### 4.2.2a Stratégie de résolution

La performance des méthodes (BP) et (SR) réside dans l'utilisation de l'algorithme de la matrice tri diagonale ou tout simplement l'algorithme de Thomas. Dans ces méthodes, le bilan molaire s'écrit comme suit :

$$A_j x_{ij-1} + B_j x_{ij} + C_j x_{ij+1} = D_j \quad (4.5)$$

Avec :

$$A_j = V_j + \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m) - V_1 \quad 2 \leq j \leq N \quad (4.6)$$

$$B_j = \left[ V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - W_m - U_m) - V_1 + U_j + (V_j + W_j) K_{ij} \right] \quad 1 \leq j \leq N \quad (4.7)$$

$$C_j = V_{j+1} K_{ij+1} \quad 1 \leq j \leq N - 1 \quad (4.8)$$

$$D_j = -F_j Z_{ij} \quad 1 \leq j \leq N \quad (4.9)$$

Dans le cas des séparations avec réaction chimique, le terme correspondant est incorporé dans le coefficient  $D_j$ .

- Méthode de Wang-Henk : dans la méthode de BP la relation d'équilibre thermodynamique est utilisée pour le calcul de température, d'où :

$$\sum_{i=1}^{N_c} K_{ij} x_{ij} - 1 = 0 \quad (4.10)$$

Les coefficients d'équilibre entre phase sont des fonctions polynomiales par rapport à la température sont données par des relations polynomiales comme suit :

$$K_{ij} = a_{1i} + a_{2i}T + a_{3i}T^2 + a_{4i}T^3 \quad (4.11)$$

Le bilan énergétique est utilisé pour le calcul des débits de la phase vapeur comme suit :

$$a_j V_j + b_j V_{j+1} = I_j \quad (4.12)$$

C'est un système d'équations bi diagonales qui en découle, avec les coefficients  $\alpha_j$ ,  $\beta_j$  et  $\lambda_j$  définis par les expressions suivantes :

$$a_j = H_{L_{j-1}} - H_{V_j} \quad (4.13)$$

$$b_j = H_{V_{j+1}} - H_{L_j} \quad (4.14)$$

$$I_j = \left[ \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m) - V_1 \right] (H_{L_j} - H_{L_{j-1}}) + F_j (H_{L_j} - H_{F_j}) + W_j (H_{V_j} - H_{L_j}) + Q_j \quad (4.15)$$

La matrice bi-diagonale est facilement résolue par le biais de la relation suivante :

$$V_j = \frac{I_{j-1} - a_{j-1} V_{j-1}}{b_j} \quad (4.16)$$

- Méthode de Burningham-otto : dans la méthode SR, le bilan énergétique est utilisé pour le calcul de la température. La méthode de NR est appliquée pour linéarisation et mettre les équations sous forme tri diagonal par rapport à la température, comme suit :

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T_{j-1}} \right)^{(k)} \Delta T_{j-1}^{(k)} + \left( \frac{\partial H_j}{\partial T_j} \right)^{(k)} \Delta T_j^{(k)} + \left( \frac{\partial H_j}{\partial T_{j-1}} \right)^{(k)} \Delta T_{j+1}^{(k)} = -H_j^{(k)} \quad (4.17)$$

Avec  $H_j$  représentant l'équation du bilan énergétique,

$$\Delta T_j^{(k)} = T_j^{(k+1)} - T_j^{(k)} \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial H_j}{\partial T_{j-1}} = L_{j-1} \frac{\partial H_{L_{j-1}}}{\partial T_{j-1}} \quad (4.19)$$

$$\frac{\partial H_j}{\partial T_j} = -(L_j + U_j) \frac{\partial H_{L_j}}{\partial T_j} - (V_j + W_j) \frac{\partial H_{V_j}}{\partial T_j} \quad (4.20)$$

$$\frac{\partial H_j}{\partial T_{j+1}} = V_{j+1} \frac{\partial H_{V_{j+1}}}{\partial T_{j+1}} \quad (4.21)$$

Dans ce cas il est préférable d'avoir les expressions des enthalpies liquides et vapeur sous forme de polynômes par rapport à la température, comme suit :

$$H_{V_j} = \sum_{i=1}^{N_c} y_{ij} (A_i + B_i T + C_i T^2) \quad (4.22)$$

$$H_{L_j} = \sum_{i=1}^{N_c} x_{ij} (a_i + b_i T + c_i T^2) \quad (4.23)$$

Les différentes expressions polynomiales des coefficients d'équilibre thermodynamique et celles des enthalpies sont obtenues par régression par rapport aux données expérimentales en minimisant la fonction objective.

Il peut être noté que les équations de bilans sont applicables à n'importe quel système, avec seulement la stratégie de résolution qui diffère d'un cas à un autre. Néanmoins la méthode de Newton-Raphson, peut être correctement appliquée à n'importe quel cas dont on peut citer la distillation, l'absorption et l'extraction liquide – liquide.

En fait les deux méthodes citées précédemment sont limitées chacune à un système bien particulier. La méthode BP donne d'excellents résultats pour les constituants ayant une température d'ébullition assez proches, alors que la méthode SR est bien appliquée pour l'absorption gaz liquide.

### 4.2.3 Limitation du modèle d'équilibre.

Malgré la grande utilisation de ce modèle par certains auteurs Seader (1985) et son incorporation dans les différents simulateurs qui existent même commercialement, en génie chimique, il reste limité du fait même du concept d'équilibre.

En réalité un étage d'une colonne n'est pas un étage d'équilibre. En d'autres termes, le courant de la phase vapeur quittant l'étage n'est pas réellement en équilibre avec le courant liquide entrant ce même étage. En fait la séparation sur un étage dépend aussi du transfert de matière entre les phases en contact. Ce transfert de matière peut être accéléré ou ralenti par le transfert de chaleur et l'hydrodynamique.

Cette limite du modèle d'équilibre est relativement corrigée en introduisant le concept d'efficacité, appelé aussi efficacité de Murphree, dans les relations d'équilibre thermodynamique et qui est exprimée comme suit :

$$E_{ij}K_{ij}x_{ij} - y_{ij} - (1 - E_{ij})y_{ij+1} \quad (4.24)$$

Sous forme matricielle l'efficacité de Murphree s'écrit :

$$[E](y^* - y_E) = (y_L - y_E) \quad (4.25)$$

Pour un étage j :

$$E_{ij}(y_{ij}^* - y_{ij-1}) = (y_{ij} - y_{ij-1}) \quad (4.26)$$

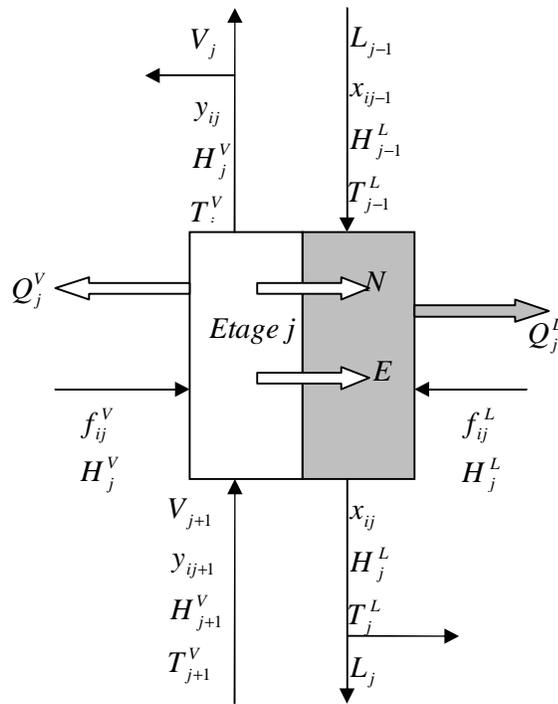
Bien que le concept d'efficacité apporte une amélioration pour le modèle basé sur le concept d'équilibre, le problème de transfert de matière reste toujours sans résolution. On ne peut donc pas connaître l'effet du transfert de matière ou de chaleur sur les performances de notre système. Des auteurs Krishnamurthy (1986), Taylor (1993), Krishna (1997) ont introduit le concept de non équilibre par analogie avec celui d'équilibre, la différence résidant alors dans le transfert de matière qui est pris en compte en utilisant la théorie du double film.

### 4.3 Modèle de non équilibre

Dans ce modèle on développera les équations suivantes :

- Les équations du bilan de matière sur chaque étage théorique par rapport à chaque constituant ;
- L'équation de la conservation d'énergie sur chaque étage ;
- Les relations d'équilibre entre les phases ;
- Les équations du modèle de transfert de matière.

Les trois premières parties sont communes avec le modèle des étages d'équilibre, alors que le dernier représente la clé du modèle et la grande contribution qu'apporte le concept de non équilibre.



**Figure 4.2 Schéma d'un étage de non équilibre**

Dans la figure 2, il peut être constaté que l'étage théorique est divisé en deux parties distinctes : la partie en gris représente la phase liquide alors que celle en blanc constitue la phase gazeuse. Les deux phases sont séparées par une interface qui est le siège du transfert de matière et où l'équilibre peut être considéré comme atteint.

### 4.3.1 Equations du bilan matière

#### 4.3.1a Bilan de matière dans la phase vapeur

En se référant à la figure 2, le bilan de matière dans la phase vapeur peut s'écrire comme suit :

$$M_{ij}^V = (1 + r_j^V)V_j y_{ij} - V_{j+1} y_{ij+1} + N_{ij}^L = 0 \quad (4.27)$$

Avec  $N_{ij}^L$  le flux de transfert de matière de la phase gazeuse vers la phase liquide.

#### 4.3.1b Bilan de matière dans la phase liquide

Similairement le bilan de matière dans la phase liquide s'écrit comme suit :

$$M_{ij}^L = (1 + r_j^L)L_j x_{ij} - L_j x_{ij-1} - N_{ij}^L = 0 \quad (4.28)$$

Avec  $N_{ij}^L$  le flux de transfert de matière de la phase gazeuse vers la phase liquide.

Les flux de transfert dans chaque phase sont donnés par les relations suivantes :

$$N_{ij}^V = \int N_{ij}^V da_j \quad (4.29)$$

$$N_{ij}^L = \int N_{ij}^L da_j \quad (4.30)$$

A l'interface des phases en contact, les flux molaires des deux phases sont égaux d'où :

$$M_{ij}^I = N_{ij}^V - N_{ij}^L = 0 \quad (4.31)$$

Les bilans totaux de matière pour les deux phases sont obtenus en faisant une sommation par rapport au constituant i, ce qui donne :

$$M_{it}^V = (1 + r_j^V) \cdot V_j - V_{j+1} - F_j^V + N_{ij}^L = 0 \quad (4.32)$$

$$M_{it}^L = (1 + r_j^L) \cdot L_j - L_{j-1} - F_j^L + N_{ij}^L = 0 \quad (4.33)$$

Avec  $F_j$  représentant le flux total d'alimentation sur l'étage j,

$$F_j = \sum_1^c f_{ij} \quad (4.34)$$

### 4.3.2 Bilan énergétique

Le bilan énergétique pour la phase vapeur est donné par l'équation suivante :

$$E_j^V = (1 + r_j^V)V_j H_j^V - V_{j+1} H_{j+1}^V - F_j^V H_j^{VF} + Q_j^V + E_j^V = 0 \quad (4.35)$$

De la même manière, le bilan énergétique dans la phase liquide s'exprime ainsi :

$$E_j^L = (1 + r_j^L)L_j H_j^L - L_{j+1} H_{j+1}^L - F_j^L H_j^{LF} + Q_j^L - E_j^L = 0 \quad (4.36)$$

Les derniers termes dans les deux équations du bilan énergétique représentent le gain ou la perte en énergie à l'interface et sont exprimés comme suit :

$$E_j^V = \int E_j^V da_j \quad (4.37)$$

$$E_j^L = \int E_j^L da_j \quad (4.38)$$

Et comme pour les flux molaires à l'interface des deux phases, l'égalité des deux dernières équations s'impose d'où :

$$E_j^L = E_j^V - E_j^L = 0 \quad (4.39)$$

### 4.3.3 Équations des flux

Il est indispensable d'avoir les différentes expressions des densités de flux molaires pour chaque phase afin de compléter les différents bilans. Ces derniers sont exprimés comme suit :

$$N_i^V = J_i^V + N_i^V y_i^V \quad (4.40)$$

$$N_i^L = J_i^L + N_i^L x_i^L \quad (4.41)$$

Les fractions molaires des deux phases liquide et vapeur sont celles des régions "bulk" ou bien cœur de la solution.

Les flux molaires diffusionnels peuvent s'exprimer par les relations de transfert de matière comme suit :

$$(J^V) = c_i^V [k^V] (y^V - y^I) \quad (4.42)$$

$$(J^L) = c_i^L [k^L] (x^I - x^L) \quad (4.43)$$

Les matrices des coefficients de transfert peuvent être obtenues en calculant les coefficients de transfert binaire, qui constituent les éléments de la matrice, à partir de corrélations.

Les expressions des flux de transfert de matière sont données par les relations suivantes :

$$(N_j^V) = c_{ij}^V [k_j^V] a_j (y_j - y_j^I) + N_{ij}^V (y_j) \quad (4.44)$$

Et de la même manière pour la phase liquide, le flux de transfert de matière s'écrit :

$$(N_j^L) = c_{ij}^L [k_j^L] a_j (x_j^I - x_j) + N_{ij}^L (x_j) \quad (4.45)$$

#### 4.3.4 Equation des flux d'énergie

Les densités de flux d'énergie peuvent être obtenues en considérant l'échange convectif entre la phase vapeur ou liquide et l'interface ainsi que les enthalpies des constituants mis en jeu :

$$E_j^V = h_j^V (T_j^V - T_j^I) + \sum_{i=1}^C N_{ij} H_{ij}^V \quad (4.46)$$

$$E_j^L = h_j^L (T_j^I - T_j^L) + \sum_{i=1}^C N_{ij} H_{ij}^L \quad (4.47)$$

Les coefficients de transfert de chaleurs peuvent être estimés à partir de corrélations correspondantes et les flux d'énergie peuvent être obtenus en les multipliant par la surface d'échange, pour obtenir donc :

$$E_j^V = h_j^V a_j (T_j^V - T_j^I) + \sum_{i=1}^C N_{ij} H_{ij}^V \quad (4.48)$$

$$E_j^L = h_j^L a_j (T_j^I - T_j^L) + \sum_{i=1}^C N_{ij} H_{ij}^L \quad (4.49)$$

#### 4.3.4 Modèle d'interface

A l'interface séparant les deux phases en contact, l'équilibre est supposé atteint, les fractions molaires des deux phases sont reliées par un coefficient d'équilibre dont l'expression en fonction de la variable utilisée en programmation (la température dans ce cas), doit être connue.

$$Q_{ij}^I = K_{ij} x_{ij}^I - y_{ij}^I = 0.0 \quad (4.50)$$

Les fractions molaires doivent obéir à la normalisation, c'est-à-dire que leurs sommes doivent être égales à l'unité, d'où :

$$S_j^{VI} = \sum_{i=1}^c y_{ij}^I - 1 = 0.0 \quad (4.51)$$

$$S_j^{II} = \sum_{i=1}^c x_{ij}^I - 1 = 0.0 \quad (4.52)$$

Une autre équation qui peut compléter le modèle de non équilibre, est de nature hydraulique exprimant la perte de pression le long de la colonne. Elle est généralement fonction de la géométrie du système, selon qu'une colonne à un garnissage ou bien à plateaux, est utilisée. L'étage est supposé en équilibre mécanique vis à vis des deux phases, d'où :

$$P_j^V = P_j^L = P_j \quad (4.53)$$

$$P_1 = P_{spec} - P_1 = 0.0 \quad (4.54)$$

$$P_1 = P_j - P_{j-1} - (\Delta P_{j-1}) = 0.0 \quad j=2,3,\dots, n \quad (4.54)$$

#### 4.3.4a Méthode de résolution

La méthode de résolution est la même que pour le modèle d'équilibre, les mêmes variables sont à spécifier pour la résolution du système. Ce dernier est fortement non linéaire, rendant la méthode de Newton Raphson très appropriée. Il suffit pour cela de choisir un bon vecteur initial pour le démarrage des itérations.

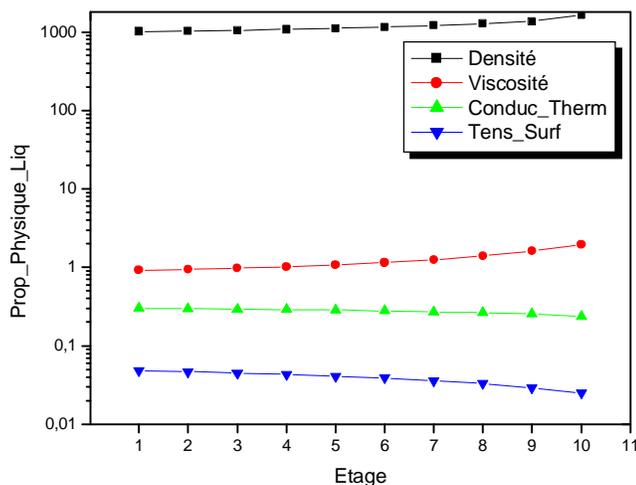
#### 4.3.5 Discussion des résultats d'application du modèle

Dans la résolution du modèle mathématique, plusieurs difficultés peuvent empêcher l'aboutissement à des résultats. Parmi ces dernières, on peut citer la physico-chimie du

système dont la connaissance n'est pas tout à fait évidente vu la complexité du cas. La connaissance parfaite du comportement thermodynamique à l'interface des deux phases est une autre contrainte à résoudre, et il faut bien choisir le modèle thermodynamique qui permettra de donner l'expression de la constante d'équilibre reliant les fractions molaires dans les deux phases. L'expression de la constante d'équilibre doit être une fonction polynomiale de la température pour faciliter la programmation, nécessitant un travail d'interpolation. Dans le présent travail, on a eu recours aux données de procédés du simulateur Chemcad (2001). Ce simulateur est muni d'une base de données pour le choix du modèle thermodynamique représentant l'équilibre, le modèle cinétique et les réactions mises en jeu, les conditions d'opération, les flux de l'alimentation de la colonne, etc.

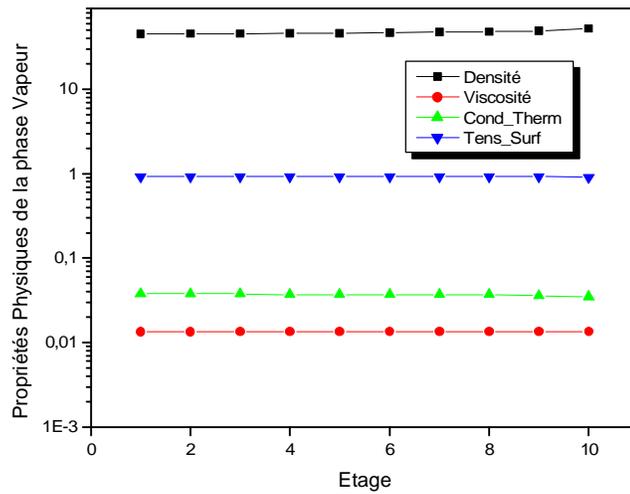
Le système choisi est l'absorption de  $H_2S$  et  $CO_2$ , contenus dans les gaz d'acides industriels, par le biais d'une solution de méthyldiéthanolamine. Ce système présente la particularité d'avoir plusieurs réactions simultanées entre espèces ioniques et espèces moléculaires.

Dans la figure 3 les propriétés physiques de la phase liquide sont représentées en fonction des étages de la colonne. Il peut être remarqué que puisque la numérotation de la colonne est faite de haut en bas, la densité et la viscosité augmentent du fait de l'enrichissement progressif de la phase liquide.



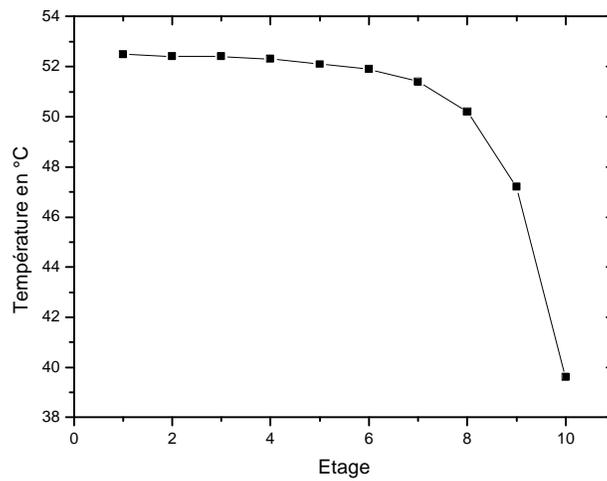
**Figure 4.3** Variation des propriétés physiques de la phase liquide

Dans la figure 4 les propriétés de la phase vapeur ne présentent pas de variations notables, sauf pour la densité à cause de l'appauvrissement dû au phénomène d'absorption.



**Figure 4.4** Variation des propriétés physiques de la phase vapeur

La figure 5 montre la variation de la température le long de la colonne où on remarque une diminution en allant du haut vers le bas de la colonne. Ceci peut être expliqué par le fait que la phase liquide est introduite à une température plus élevée que celle de la phase gazeuse.



**Figure 4.5** Profil de variation de la température le long de la colonne

Dans la figure 6 les enthalpies des deux phases diminuent de haut en bas de la colonne, confortant l'explication donnée pour la figure 4 précédente, s'appuyant sur le comportement de la température.

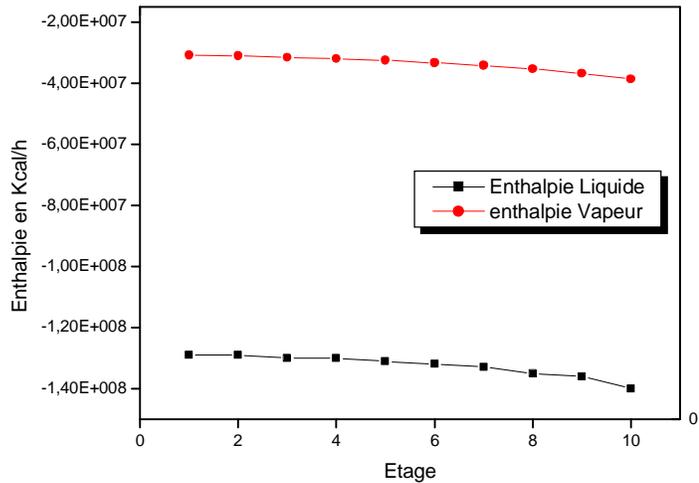


Figure 4.6 Variation des enthalpies dans les deux phases

Les figures 7 et 8 représentent les variations des flux molaires de chaque constituant des phases liquide et vapeur, à travers la colonne.

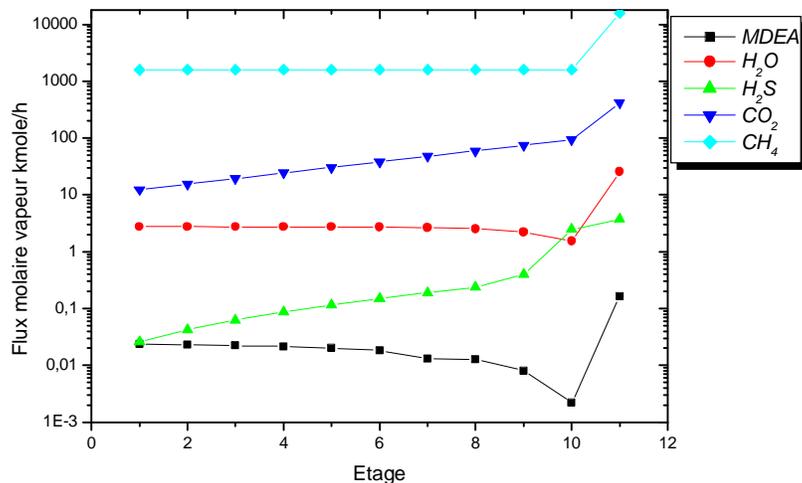
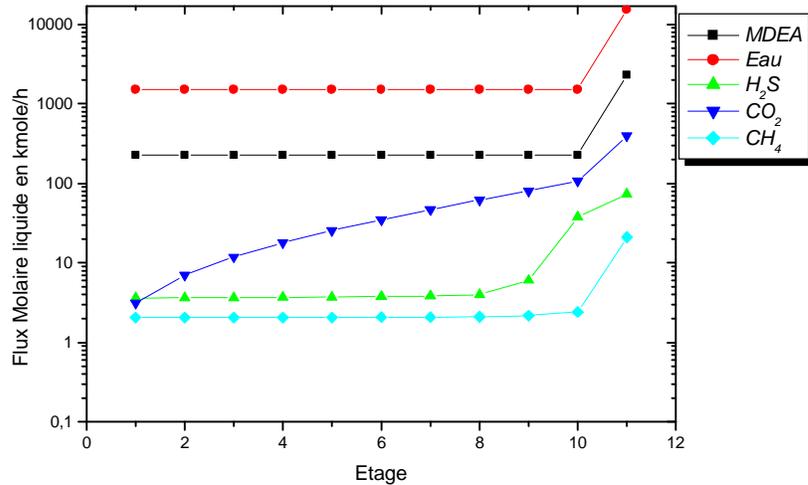


Figure 4.7 Variation des flux de la phase vapeur



**Figure 4.8 Variations des flux des constituants de la phase liquide**

Les flux des constituants augmentent dans la phase liquide en bas de la colonne à cause de l'absorption et diminue en haut de la colonne dans la phase vapeur à cause de l'appauvrissement du flux gazeux en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O.

Il est à remarquer que notre simulation a été faite en se basant sur l'algorithme de Burningham-Otto qu'on a étendu à l'absorption avec réactions chimiques et après avoir amélioré le mécanisme pour l'absorption de CO<sub>2</sub>, c'est-à-dire la prise en considération du mécanisme de Donaldson et Nguyen. Pour des raisons de commodité, les courbes ont été portées en échelle logarithmique. Pour les variations des différentes grandeurs des espèces prises individuellement, se reporter à l'annexe. Notre objectif principal a été plus porté aux différentes théories de transfert et leur couplage que la simulation d'une colonne entière, si on a fait ce test de simulation c'est pour dire qu'il existe d'autre modèles de colonne qui peuvent profiter de notre approche traitée dans le chapitre trois. Notre souci est donc la possibilité d'amélioration des modèles de colonnes existant dans la littérature.

## CONCLUSION GENERALE

Dans ce chapitre consacré à la conclusion générale de la thèse, on abordera chapitre par chapitre la conclusion de chacun pour donner un peu plus de lumière sur leur contenu. Dans le premier chapitre, on a vu que les émissions gazeuses sont devenues une question d'ordre politique à cause de l'impact sur l'environnement. Différentes solutions sont proposées, dans le cas qui nous concerne, c'est l'absorption par des solutions d'alcanolamines qui a été retenue, la littérature montre qu'il en existe une grande variété. Chaque alcanolamine a ses propres spécificités quant aux mécanismes et la sélectivité d'absorption de gaz. Des auteurs ont exposé leurs appareils expérimentaux et les méthodes qu'ils ont adoptés dans la recherche de la cinétique des réactions. Si certains auteurs ont étudié l'absorption, d'autres l'ont fait pour le phénomène inverse qui est la désorption. L'intervalle de température s'élargit de plus en plus ainsi que le type d'alcanolamine telle que la PE et la AMP. Dans ce chapitre, les axes généraux de la recherche dans ce domaine ont été présentés, notamment celui de l'intensification des procédés et la faisabilité des réactions. Le problème de la physico-chimie, qui est toujours d'actualité, a été soulevé. Enfin la recherche (ou la revue) bibliographique concernant la modélisation montre qu'il n'y a pas un très grand saut du type à révolutionner la discipline toute fois on rencontre une très riche et abondante littérature. Partant d'équations de bilan, les auteurs choisissent leurs modèles, la différence entre auteurs existe au niveau de la théorie de transfert de matière prise en considération (Théorie du double film par exemple) et la théorie qui quantifie ce transfert (Fick ou Maxwell-Stefan). Les modèles de colonne diffèrent à leur tour par le fait de considérer ou pas l'équilibre thermodynamique. Il existe néanmoins des modèles basés sur l'hydrodynamique et qui ont montré leur efficacité, mais la complexité de la géométrie limite leur utilisation. Il existe aussi d'autres modèles, mais un peu restrictifs, basés sur des approximations afin de faciliter la tâche du génie chimiste.

Le chapitre II, traitant des mécanismes des réactions de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$  avec les alcanolamines a été accompagné par sa propre revue bibliographique. En effet un travail de modélisation & simulation sur l'absorption réactive ne peut se faire sans la connaissance de la cinétique des

réactions mises en jeu. Ainsi se dégage le mécanisme avec lequel ces réactions ont eu lieu. On retient pour les alcanolamines primaires et secondaires les mécanismes de Crooks & Donnellan et celui du zwitterion (Caplow), dans le cas du premier la réaction se fait en une seule étape par contre dans le deuxième cas elle se fait en deux étapes. Pour les amines tertiaires on rencontre le mécanisme de Donaldson & Nguyen et le mécanisme global, bien qu'il existe une tendance à croire en l'existence de la formation du zwitterion comme pour les alcanolamines primaire et secondaire. Les mélanges offrent la possibilité d'améliorer l'efficacité de l'absorption de gaz par les amines tertiaires. Dans ce chapitre on peut remarquer le désaccord entre auteurs au niveau de l'adoption du mécanisme et parfois même dans les résultats expérimentaux, notamment ceux qui concernent le calcul des constantes de vitesse et l'énergie d'activation. Pour cela nous avons exposé les différentes corrélations rapportés par différents sur le calcul des constantes de vitesse ; des propriétés physico-chimique telle que la masse volumique, la constante d'Henry, la viscosité, ou encore les coefficients de diffusion. Différents facteurs d'accélération ont été proposés en fin de chapitre afin de mettre en évidence, l'effet de la réaction chimique sur l'absorption réactive. Le chapitre trois est consacré au développement du modèle mathématique quantifiant le transfert de matière dans le film liquide, la théorie du double film a été adoptée, le choix est justifié par le fait qu'un plus grand nombre d'auteurs l'utilisent ainsi que sa robustesse. Deux options différentes se présentent pour expliquer le transfert de matière, la première en utilisant les équations de Fick, l'autre en utilisant les équations de Maxwell-Stefan. Nous avons utilisé les deux options, le résultat est la formulation de deux modèles différents : le modèle<sub>1</sub> et le modèle<sub>2</sub>. Dans le premier modèle nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature utilisant le même modèle mais des méthodes de résolution différentes, le deuxième modèle a été comparé avec le premier. Les deux modèles s'approchent mais s'écartent nettement du modèle du pseudo premier ordre. Dans le deuxième modèle, les équations de MS ont été prises en considération, le résultat est la grande souplesse des équations à tenir compte des différents potentiels. La méthode de résolution offre la possibilité de considérer l'effet des flux de matière et on peut voir leur interaction, chose qu'on n'a pas rencontrée, à notre connaissance, dans la littérature. Un algorithme pour le traitement du modèle dans le cœur de la solution a été proposé afin de donner les concentrations aux limites du film (grâce au concept d'avancement chimique). Pour les conditions aux limites concernant les flux, nous avons émis des hypothèses afin de réaliser la simulation. La validation est faite sur le système CO<sub>2</sub>-MDEA et H<sub>2</sub>S-MEA dans le cadre du sujet de notre thèse. Enfin le chapitre quatre traitant des deux modèles de colonne, celui d'équilibre et de non équilibre. Les deux modèles

sont en fait de la même classe de modèles à savoir ceux basés sur le transfert de matières et de chaleurs, la différence réside dans le fait de considérer l'équilibre ou ne pas le considérer sur tout l'étage théorique. Dans le cas du modèle de non équilibre, le transfert de matière sur l'étage peut être pris en considération en utilisant les équations de transfert basées sur la loi de Fick ou bien celles de Maxwell-Stefan. Pour le cas de systèmes où la pression partielle du gaz à traiter est faible, système CO<sub>2</sub>-MDEA par exemple, il est préférable de travailler avec le modèle d'équilibre, économisant ainsi du temps de calcul et une résolution relativement simple comparativement au modèle de non équilibre.

## Références bibliographiques

Adams, M. E.; Marshall, T. A.; Rowley R. L., Diffusion coefficients significant in modelling the absorption of CO<sub>2</sub> in to aqueous blends of MDEA and of H<sub>2</sub>S in to MDEA. *J.Chem. Eng. Data*, **1998**, 43, 605-610.

Al-Ghawas, H. A.; Hagewiesche, D. P.; Ruiz-Ibanez, G.; Sandall, O. C., Physicochemical properties important for carbon dioxide absorption in aqueous methyldiethanolamine. *J. Chem. Eng. Data*. **1989**, 34, 385–391.

Ali, S.H.; Merchaut, S.Q.; Fahim, M.A., Reactions kinetics of some secondary alkanolamines with carbon dioxide in aqueous solution by stopped flow technique. *Sep. Pur. Tech.* **2002**, 2,121-136.

Alper, E., Reaction mechanism and kinetics of aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol and carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 1725–1728.

Aroonwilas, A.; Veawab, A.; Tontiwachwuthikul, P. Behavior of the Mass Transfer coefficient of Structured Packings in CO<sub>2</sub> Absorbers with Chemical Reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 2044.

Aroonwilas, A.; Veawab, A.; Tontiwachwuthikul, P. Characterization and Comparison of the CO<sub>2</sub> Absorption Performance into Single and Blended Alkanolamines in a Packed Column. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 2228.

Aroua, M. K.; Benamor, A.; Haji-Sulaiman, M. Z., *J. Chem. Eng. Data*. **1997**, 42, 692–696.

Astarita, G.; Savage, D. W.; Bisio, A., *Gas Treating with Chemical Solvents*, Wiley, New York. **1983**

Barbosa, D.; Doherty, M. Design and minimum-reflux calculations for single-feed multicomponent reactive distillation columns. *Chem. Eng. Sc.* **1988a**, 43(7), 1523–1537.

Barbosa, D.; Doherty, M. F. The simple distillation of homogeneous reactive mixtures. *Chem. Eng. Sc.* **1988b**, 43(3), 541–550.

Barth, D.; Tondre, C.; Lappai, G.; Delpuech, J.-J., Kinetic study of carbon dioxide reaction with tertiary amines in aqueous solutions. *J. Phy. Chem.* **1981**, 85, 3660–3667.

Baur, R., Higler, A. P., Taylor, R., & Krishna, R. Comparison of equilibrium stage and nonequilibrium stage models for reactive distillation. *Ch. Eng. J.* **2000**, 76, 33–47.

Benamor, A., Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of diethanolamine (DEA) and methyldiethanolamine (MDEA) and their mixtures, Master Thesis, University of Malaya, Malaysia, **1998**.

Biocchi, S.; Antonini, G., Les polluants et les techniques d'épuration de fumées. Paris : Technique et documentation-Lavoisier, **1998**, p188.

Bishnoi, S. ; Rochelle, G.T., Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility. *Chem. Eng. Sc.* **2000**, 55, 5531–5543.

Blauwhoff, P.M.M.; Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M., A study on the reaction between CO<sub>2</sub> and alkanolamines in aqueous solutions. *Chem. Eng. Sc.* **1984**, 39, 207–225.

Bouhamra, W.; Bavbek, O.; Alper, E., Reaction mechanism and kinetics of aqueous solution of 2-amino-2-methyl-1, 3- propanediol and carbon dioxide. *Chem. Eng. Sci.* **1999**, 73, 67-70

Bosh, H; Versteeg, G. F; Van Saaij, W. P. M., Gas liquid mass transfer with parallel reversible reaction –I. Absorption of CO<sub>2</sub> in to solution of sterically hindered amines. *Chem. Eng. Sci.* **1989**, 44, 2733.

Bosch, H.; Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M., Gas–liquid mass transfer with parallel reversible reactions-III. Absorption of CO<sub>2</sub> into solutions of blends of amines. *Chem. Eng. Sc.* **1989**, 44, 2745–2750.

Brinkmann, M.; Schafer, M.; Warnecke, H.-J.; Pruss, J. Modelling Reactive Absorption Process via-renewal theory : numerical schemes and simulation results. *Comp. & Chem. Eng.* **1998**, *22*, 515-524.

Cadours, R.; Bouallou, C.; Gaunand, A.; Richon, D. Kinetics of CO<sub>2</sub> desorption from highly concentrated and CO<sub>2</sub> loaded MDEA aqueous solutions in the range 312-383 K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 5384.

Caplow, M., Kinetics of carbamate formation and breakdown. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6795–6803.

Chakraborty, A.K.; Astarita, G., Bischoff, K.B., CO<sub>2</sub> absorption in aqueous solutions of hindered amines. *Chem. Eng. Sc.* **1986**, *41*, 997–1003.

Chakravarty, T.; Phukan, U.K.; Weiland, R.H., Reaction of acid gases with mixtures of amines. *Chem. Eng. Prog.* **1985**, *81*, 32–36.

Charpentier, J. C. *Advances in Chemical Engineering*, Vol. 11; Academic Press: London, **1981**; pp 1-133.

Chang, C.S.; Rochelle, G.T. Mass Transfer Enhanced by Equilibrium Reactions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1982**, *21*, 379.

Chemcad 5.1.3. Professional, *chemstations inc.* **2001**.

Ciric, A.; Gu, D. Synthesis of nonequilibrium reactive distillation processes by MINLP optimization. *AIChE Journal* **1994**, *40*(9), 1479–1487.

Ciric, A. R.; Miao, P.. Steady state multiplicities in an ethylene glycol reactive distillation column. *Ind. & Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 2738-2748.

Crooks, J.E.; Donnellan, J. P. Kinetics of the reaction between carbon dioxide and tertiary amines. *Journal of organic chemistry.* **1990**, *55*, 1372-1374.

Crichfield, J. E.; Rochelle, G. T. CO<sub>2</sub> Absorption into Aqueous MDEA and MDEA/MEA Solutions. *Aiche National Meeting, Houston, TX, March 1987*; paper 43E.

Danckwerts, P.V., The reaction of CO<sub>2</sub> with ethanolamines. *Chem. Eng. Sci.* **1979**, 34, 443–446.

Davidson, J.F.; Cullen, E.J., The determination of diffusion coefficients for sparingly soluble gases in liquids. *Trans. Inst. Chem. Eng.* **1957**, 35, 51–60.

Doherty, M. F., & Buzad, G. Reactive distillation by design. *Chem. Eng. Res. & Design, Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part A.* **1992**, 70, 448-458.

Donaldson, T.L; Nguyen, Y.N. Carbon Dioxide Reaction Kinetics and Transport in Aqueous Amines Membranes. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1980**, 19, 260.

Doraiswamy, L.K.; Sharma, M.M., Heterogeneous reactions: analysis, examples, and reactor design, Fluid-Fluid-Solid Reactions. Vol. 2, Wiley, New York. **1984**

Deshmukh R.D.; Mather A.E., *Chem. Eng. Sci.*, 36 (**1981**) 355–362.

Duda, J.F. ; Vrentas, J.C., Laminar liquid jet diffusion studies. *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **1968**, 14, 286–294.

Edwards, T.J.; Maurer, G.; Newman, J.; Prausnitz, J.M. *AIChE J.* **1978**, 24, 966–976.

Frank, M.J.W.; Kuipers, J.A.M.; Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M. Modelling of simultaneous mass and heat transfer with chemical reaction using the Maxwell-Stefan theory I. Model development and isothermal study. *Chem. Engng Sci.* **1995**, 50, 1645-1659.

Glasscock, D. A.; Rochelle, G. T. Numerical Simulation of Theories for Gas Absorption with Chemical Reaction. *AIChE J.* **1989**, 35, 1271.

Glasscock, D. A.; Gritchfeld, J. E.; Rochelle, G. T., CO<sub>2</sub> absorption /desorption in mixtures MDEA with MEA or DEA. *Chem. Eng. Sci.* **1991**, 46, 2829-2845.

- Giessler, S.; Danilov, R. Y.; Serafimov, L. A.; Hasebe, S.; Hashimoto, I. Feasible separation modes for various reactive distillation systems. *Ind. & Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 4060–4067.
- Grosser, J. H.; Doherty, M. F.; Malone, M. F. Modeling of reactive distillation systems. *Ind. & Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 983-989.
- Haimour, N.; Sandall, O. C., Absorption of CO<sub>2</sub> in to aqueous solution of MDEA. *Chem. Eng. Sci.* **1984**, 39, 1791-1796.
- Haimour, N.; Sandall, O.C., Absorption of carbon dioxide into aqueous methyldiethanolamine. *Chem. Eng. Sc.* **1984**, 39, 1791–1796.
- Haimour, N.M., Solubility of N<sub>2</sub>O in aqueous solutions of diethanolamine at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data.* **1990**, 35, 177–178.
- Higbie, R., The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid During Short Periods of Exposure. *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.* **1935**, 31, 365.
- Hikita, H.; Ishikawa, H; Uku, K.; Musrakani, T., Diffusivity of mono –Di- and Tri ethanolamine in aqueous solution. *J. Chem. Eng.* **1980**, 25, 324-325
- Hornig, S.Y.; Li, M.H., Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine + triethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 257–266.
- Hsu, C.H.; Li, M.H., Densities of aqueous blended amines. *J. Chem. Eng. Data.* **1997a**, 42, 502–507.
- Hsu, C.H.; Li, M.H., Viscosities of aqueous blended amines. *J. Chem. Eng. Data.* **1997b**, 42, 714–720.
- Kabouche, A.; Meniai, A-H.; Bencheikh lehocine, M., Modeling the absorption of acidic gases by alkanolamines solutions incorporating several reactions. *Chem. Eng &Tech.* **2005**, 28, 67-71.

Ko, Y. J.; Li, M. H., Kinetics of carbon dioxide in to solutions of N-methyldiethanolamine + water. *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, 55, 4139-4147

Kohl, A.L., Nielsen, R.B., Gas Purification. Gulf. Pub. Comp. Houston, Texas. **1997**

Kreul, L. U.; Gorak, A.; Dittrich, C.; Barton, P. I. Dynamic catalytic distillation: Advanced simulation and experimental validation. *Comp. & Chem. Eng.* **1998**, 22, S371-S378.

Krishnamurthy, R.; Taylor, R., Absorber Simulation and Design Using a Nonequilibrium Stage Model. *Can. J. Chem. Eng.* **1986**, 64, 96.

Krishna, R; Wesselingh, J. A., The Maxwell-Stefan Approach to Mass transfer. *Chem. Eng. Sci.* **1997**, 52, 861.

Lee, J.-H.; Dudukovic, M. P. A Comparison of the Equilibrium and Nonequilibrium Models for a Multi-Component Reactive Distillation Column. *Comput. Chem. Eng.* **1998**, 23, 159

Lee, S.-Y.; Tsui, Y. P. Succeed at gas/liquide contacting. *Chem. Eng. Prog.*, **1999**, july, p 23-49.

Le Gout, J.Y.; Le Douce, C., L'incinération des déchets ménagers. Paris : Economica. **1999**, p226.

Li, M.H.; Lee, W.C., Solubility and diffusivity of N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in (diethanolamine + N-methyldiethanolamine + water) and in (diethanolamine + 2-amino-2-methyl-1-propanol + water). *J. Chem. Eng. Data.* **1996**, 41, 551–556.

Little, J.I.; Bos, M.; Knoop, G.J. *J. Chem. Eng. Data.* **1990**, 35, 276–277.

Little, R. J.; Filmer, B.; Versteeg, G. F.; Van Saaij, W. P. M., Modelling of simultaneous absorption of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in alkanolamine solution: the influence of parallel and consecutive reversible reaction and the coupled diffusion of ionic species. *Chem. Eng. Sci.* **1991**, 46, 9, 2303-2313.

Little, R. J.; Versteeg, G.F.; Van Saaij, W. P.M., Kinetics of CO<sub>2</sub> with primary and secondary amines in aqueous solution I. Zwitterion deprotonation kinetics for DEA and DiPA in aqueous blends of alkanolamine. *Chem. Eng. Sci.* **1992a**, 47, 2027-2035.

Little, R. J.; Versteeg, G. F.; Van Saaij, W. P. M., Kinetics of CO<sub>2</sub> with primary and secondary amines in aqueous solution influence of temperature on Zwitterion formation and deprotonation rates. *Chem. Eng. Sci.* **1992b**, 47, 2037-2045.

Mandal, P. P.; Guha, M.; Biswas, A. K.; Bandyopadhyay, S. S., Removal of CO<sub>2</sub> by absorption in mixed amines: modelling of absorption in aqueous MDEA/MEA solution. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 6217-6224.

Nisoli, A.; Malone, M. F.; Doherty, M. Attainable regions for reaction with separation. *AIChE Journal* **1997**, 43(2), 374–387.

Messaoudi, B.; Sada, E., Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of sterically hindered 2-amino-2-methyl-1-propanol. *J. Chem. Eng. of Japan.* **1996**, 29, 193–196.

Oyevaar, M.H.; Fontein, H.J.; K.R. Westerterp, *J. Chem. Eng. Data* **1989**, 34, 405–408.

Pacheco, M.; Kaganoi, S.; Rochelle, G. T., CO<sub>2</sub> absorption in to aqueous mixing of diglycolamine and methyldiethanolamine. *Chem. Eng. Sci.* **2000**, 55, 5125-5140.

Pacheco, M.; Rochelle, G. T., Rate based Modelling of Reactive Absorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S aqueous methyldiethanolamine. *Ind. Chem. Eng. Res.* **1998**, 37, 4107-4117.

Pani, F.; Gaunand, A.; Cadour, R.; Bouallou, C.; Richon, D., Kinetics of absorption of CO<sub>2</sub> in concentrated aqueous MDEA solution in the range 296 K to 343 K. *Chem. Eng. Data.* **1997**, 42, 353-359.

Pani, F.; Gaunand, A.; Richon, D.; Cadours, R.; Bouallou, C. Absorption of H<sub>2</sub>S by Aqueous Methyldiethanolamine Solution at 296 and 343 K. *J. Chem. Eng. Data.* **1997**, 42, 865-870.

Pinsent, B.R.W.; Pearson, L.; Roughton, F.W.J., The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions. *Trans. Fara. Soc.* **1956**, 52, 1512–1520.

Rangwala, H. A.; Morell, B. R.; Mather, A. E.; Otto, F. D. Absorption of CO<sub>2</sub> into aqueous tertiary amine/MEA solutions. *Can. J. Chem. Eng.* **1992**, 70, 482-490.

Rascol, E. ; Meyer, M.; Le Lann, J.M. ; Prevost, M., Numerical problems encountered in the simulation of reactive absorption DAE index Reduction and consistent initialization. *Comp. Chem. Eng.* **1998**, 22, 929-932.

Rascol, E., Modélisation des transferts entre phases en présence de réactions chimiques : application à l'absorption réactive de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S par des alcanolamines. Nouvelle thèse de doctorat, ENSIG Toulouse. **1997**.

Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. M. *The properties of gases and liquids* (4th ed.). New York: McGraw-Hill. **1988**

Rinker, E. B.; Oelschlager, D. W.; Clussi, A. T.; Henry, K. R.; Sandall, O. C., Viscosity, Density and surface tension of binary mixtures of water and MDEA and water and DEA and tertiary mixtures of these amines with water over the temperature range 20-100°C. *J. Chem. Eng. Data.* **1994**, 39, 392-395.

Rinker, E. B; Ashour S. S, Sandall O. C., Kinetics and modelling of CO<sub>2</sub> absorption in to aqueous solution of MDEA. *Chem. Eng. Sci.* **1995**, 50, 755-768.

Rinker, E. B; Ashour S. S, Sandall O. C., Kinetics and modelling of CO<sub>2</sub> absorption in to aqueous solution of DEA. *Chem. Eng. Sci.* **1996**, 35, 1107-1114.

Rinker E. B; Ashour S. S; Sandall O. C., Physical property data important in modelling H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> absorption in to aqueous DEA, MDEA and blends of DEA and MDEA. *G P A*, Dec. **1997**, RR-158

Roizard, C.; Wild, G.; Charpentier, J. C. Absorption avec réaction chimique. *Technique de l'ingénieur* J1079, **1997**, p 21.

Rouzineau, D., Simulation des techniques séparatives biphasiques multiconstituants reactive; modèle de transfert et validation expérimentale appliquée à la distillation réactive. Nouvelle thèse de doctorat, ENSIGC Toulouse, **2000**.

Roquet, D., Etude expérimentale et modélisation de l'absorption réactive multiconstituants. Nouvelle thèse de doctorat, ENSIGC Toulouse, **2002**.

Rowley, R. L.; Adams, M. E.; Marshal, T. L., Measurement of diffusion coefficients important in modelling the absorption rate of CO<sub>2</sub> in to aqueous MDEA. *J. Chem. Eng. Data.* **1997**, 42, 310-317.

Rowley, R. L., Diffusion coefficients in aqueous alkanolamine. *GPA RP-163*, March **1999**.

Rangwala, H.A.; Morrell, B.R.; Mather, A.E.; Otto, F.D., Absorption of CO<sub>2</sub> into aqueous tertiary amine/MEA solutions. *Can. J. Chem. Eng.* **1992**, 70, 482–490.

Sada, E.; Kumazawa, H.; Han, Z.Q.; Matsuyama, H., Chemical kinetics of the reaction of carbon dioxide with ethanolamines in nonaqueous solvents. *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **1985**, 31, 1297–1303.

Saha, A.K.; Bandyopadhyay, S.S.; Biswas, A.K., Solubility and diffusivity of N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol. *J. Chem. Eng. Data.* **1993**, 38, 78–82.

Saha, A. K.; Bandyopadhyay, S. S.; Biswas, A. K., Kinetics of absorption of CO<sub>2</sub> into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Chem. Eng. Sci.* **1995**, 50, 3587–3598.

Sartori, G.; Ho, W.S.; Savage, D.W.; Chludzinski, G.R.; Wiechert, S., Sterically hindered amines for acid–gas absorption. *Sep. Pur. Meth.* **1987**, 16, 171–200.

Seo, D.J.; Hong, W.H.; Effect of piperazine on the reaction rate constant of carbon dioxide into aqueous N-methyldiethanolamine solutions. *Hwahak Konghak.* **1999**, 37, 593–597.

Seo, D.J.; Hong, W.H., Effect of piperazine on the kinetics of carbon dioxide with aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. **2000**, 39, 2062–2067.

Schubert, S.; Grunewold, M.; Agar, D. W., Enhancement of CO<sub>2</sub> absorption in to aqueous MDEA using immobilised ors. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 6211-6216.

Shumaker, J.D.; Jones, E.M. Cumene by catalytic distillation. *Hyd. Process.* **1987**, 57-58.

Shen, K.P., Li, M.H., Yih, S.M., Kinetics of carbon dioxide reaction with sterically hindered 2-piperidineethanol aqueous solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 1811–1813.

Snidjer, E. D.; Riele, M. J.; Versteeg, G. F.; Van Swaaij, W. P. M. Diffusion Coefficients of Several Aqueous Solutions. *J. Chem. Eng. Data.* **1993**, 38, 475.

Sundmacher, K.; Uhde, G.; Hoffmann, U. Multiple reactions in catalytic distillation processes for the production of the fuel oxygenates MTBE and TAME: Analysis by rigorous model and experimental validation. *Chem. Eng. Sc.* **1999**, 54, 2839-2847.

Sundmacher, K. Development of a new catalytic distillation process for fuel ethers via a detailed nonequilibrium model, *Chem. Eng. Sci.* **1996**, 51, 2359–2368.

Taylor, R.; Krishna, R. Multicomponent Mass Transfer, *John Wiley & Sons*: New York, **1993**.

Taylor, R.; Krishna, R. *Modelling reactive distillation*, *Chem. Eng. Sci.* **2000**, 55, pp 5183-5229.

Teng, T. T. and Mather, A. E., Solubility of H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> and their mixtures in an AMP solution. *Can. J. chem. Engng*, **1989**, 67, 846-850.

Thery, R., Analyse de faisabilité, synthèse et conception de procédés de distillation réactive. Thèse de doctorat, ENSIGC Toulouse, **2002**.

Ung, S.; Doherty, M. Calculation of residue curve maps for mixture with multiple equilibrium chemical reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995a**, 34, 3195–3202.

- Ung, S.; Doherty, M. Vapor–liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactors. *Chem. Eng. Sc.* **1995b**, 50(1), 23–48.
- Van Krevelen, D. W.; Hoftizer, P. J., Kinetics of simultaneous absorption and chemical reaction. *Chem. Eng. Prog.* **1984**, 44, 529.
- Van Krevlen, D. W.; Hoftijzer, P. J. sur la solubilité des gaz dans les solutions aqueuses, Chimie et industrie : numéro spécial du XXI Congrès International de Chimie Industrielle, Bruxelles, **1948** ; pp 168-173.
- Venimadhavan, G.; Malone, M. F.; Doherty, M. F. A Novel Distillation Policy for batch reactive Distillation with Application to the Production of Butyl Acetate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 714.
- Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M., Solubility and diffusivity of acid gases (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) in aqueous alkanolamine solutions. *J. Chem. Eng. Data.* **1988a**, 33, 29–34.
- Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M., on the kinetics between CO<sub>2</sub> and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions—I Primary and Secondary Amines. *Chem. Eng. Sc.* **1988b**, 43, 573–585.
- Versteeg, G. F.; Oyevarr, M. H., The reaction between CO<sub>2</sub> and DEA at 298 K. *Chem. Eng. Sci.* **1989**, 44, 1264-1268.
- Versteeg, G. F.; Van saaij W. P. M., Solubility and diffusivity of acid gases (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) in aqueous alkanolamine solution. *J. Chem. Eng.* **1988**, 33, 29-34.
- Versteeg, G. F; Van saaij, W. P. M., On the kinetics between CO<sub>2</sub> and alkanolamine both in aqueous and non aqueous solution I. Primary and secondary amines. *Chem. Eng. Sci.* **1988**, 43, 573-585.
- Vinel, D.J., Modélisation d'une colonne d'absorption de gaz acide par des solutions aqueuses d'alcanolamines. Nouvelle thèse de doctorat. Ecole des mines de Paris, **2003**.

- Wang, J.; Luyemam, H., Unsteady two film models for mass transfer accompanied by chemical reaction. *Chem. Eng. Sci.* **1995**, 34, 447.
- Wang, Y. N.; Xu, S.; Otto, F. D.; Mather, A. E., Solubility of N<sub>2</sub>O in alkanolamine and in mixed solvent. *Chem. Eng. J.* **1992**, 48, 31-40.
- Weiland, R. H.; Chakravarty, T.; Mather, A. E., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 1419–1430.
- Weiland Ralph, H., Physical properties of MEA, DEA, MDEA and MDEA-based blends loaded with CO<sub>2</sub>. *GPA RR-152*, **1996**.
- Wellek, R. M.; Brunson, R. J.; Law, F. H. Enhancement Factors for Gas-Absorption with Second-Order Irreversible Chemical Reaction. *Can. J. Chem. Eng.*, **1979**, 56(4), 181.
- Xiao, J.; Li, C. W.; Li, M. H., Kinetics of absorption of carbon dioxide in to aqueous solution of 2-amino-2-methyl-1-propanol-monoethanolamine. *Chem. Eng. Sci.* **2000**, 55, 161-175.
- Xu, S.; Wang, Y.W.; Otto, F.D.; Mather, A.E., Kinetics of the reaction of carbon dioxide with 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions. *Chem. Eng. Sc.* **1996**, 51, 841–850.
- Xiao, J.; Li, C.W.; Li, M.H., Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanal + monoethanolamine. *Chem. Eng. Sc.* **2000**, 55, 161–175.
- Xu, S.; Otto, F.D.; Mather, A.E., Physical properties of aqueous AMP solutions. *J. Chem. Eng. Data.* **1991**, 36, 71–75.
- Xu, G.-W.; Zhang, C.F.; Qin, S.J.; Wang, Y.W., Kinetics study on absorption of carbon dioxide into solutions of activated methyldiethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 921–927.
- Yih, S.M.; Shen, K.P., Kinetics of carbon dioxide reaction with sterically hindered 2-amino-2-methyl-1-propanol aqueous solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 2237–2241.
- Yu, W. C.; Astarita, G. Kinetics of carbon Dioxide Absorption in Solutions Of Methyldiethanolamine. *Chem. Eng. Sci.* **1985**, 40, 1585.

Zhang, X.; Zhang, C.F.; Qin, S.J.; Zheng, Z.S., A kinetics study on the absorption of carbon dioxide into a mixed aqueous solution of methyldiethanolamine and piperazine. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 3785–3791.

Zemaitis, J.F.; Clark, D.M.; Rafal, M.; Scrivner, N. *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics : Theory and Application*, 1986, p. 56. DIPPR, New York

Zioudas, A.P.; Dadach, Z., Absorption rates of carbon dioxide and hydrogen sulphide in sterically hindered amines. *Chem.Eng.Sc.* **1986**, 41, 405–408.

## ANNEXES

### Partie A

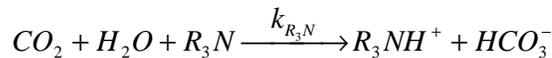
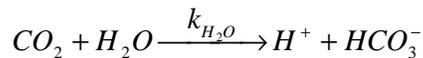
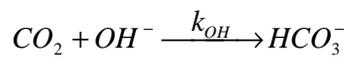
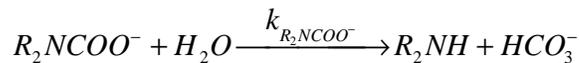
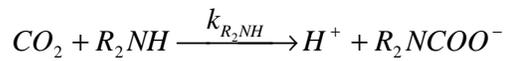
**Facteur d'accélération pour les réactions instantanément équilibrées en utilisant la théorie du double film Chang et Rochelle (1982)**

Réaction	E : facteur d'accélération
$A \Leftrightarrow B$ $K = C_B / C_A$	$1 + \frac{D_B \cdot K}{D_A}$
$A \Leftrightarrow 2B$ $K = C_B^2 / C_A$	$1 + \frac{D_B \cdot \sqrt{K}}{2 \cdot D_A \cdot (\sqrt{C_A^I} + \sqrt{C_A^C})}$
$A + B \Leftrightarrow C$ $K = C_C / C_A \cdot C_B$	$1 + \frac{D_B \cdot K \cdot C_B^C}{D_A \cdot \left( K \cdot C_A^I + \frac{D_B}{D_C} \right)}$
$A \Leftrightarrow B + C$ $K = \frac{C_B \cdot C_C}{C_A}$	$1 + \frac{D_B \cdot (C_B^I - C_B^C)}{D_A \cdot (C_A^I - C_A^C)}$  $C_B^I = \frac{1}{2} \left\{ C_B^C - \frac{D_C}{D_B} \cdot C_C^C + \left[ \left( C_B^C - \frac{D_C}{D_B} \cdot C_C^C \right)^2 - \frac{4 \cdot D_C \cdot K \cdot C_A^I}{D_B} \right]^{1/2} \right\}$
$A + B \Leftrightarrow 2C$ $K = \frac{C_C^2}{C_A \cdot C_B}$	$1 + \frac{D_C \cdot (C_C^I - C_C^C)}{2 \cdot D_A \cdot (C_A^I - C_A^C)}$  $C_C^I = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{D_C \cdot K \cdot C_A^I}{2 \cdot D_B} + \left[ \left( \frac{D_C \cdot K \cdot C_A^I}{2 \cdot D_B} \right)^2 + \frac{4 \cdot K \cdot C_A^I}{D_C} \left( D_B \cdot C_B^C + \frac{D_C \cdot C_C^C}{2} \right) \right]^{1/2} \right\}$
$2A \Leftrightarrow B + C$ $K = \frac{C_B \cdot C_C}{C_A^2}$	$1 + \left( \frac{2 \cdot D_B \cdot (C_B^I - C_B^C)}{D_A \cdot (C_A^I - C_A^C)} \right)$  $C_B^I = \frac{1}{2} \left\{ C_B^C - \frac{D_C}{D_B} \cdot C_C^C + \left[ \left( C_B^C - \frac{D_C}{D_B} \cdot C_C^C \right)^2 - \frac{4 \cdot D_C \cdot K \cdot (C_A^I)^2}{D_B} \right]^{1/2} \right\}$

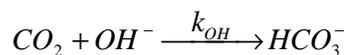
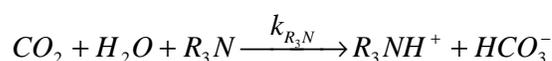
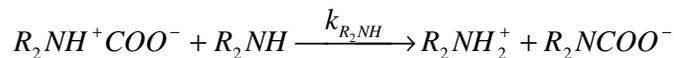
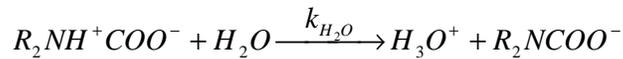
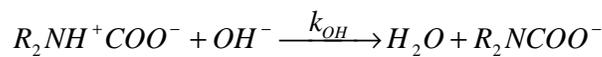
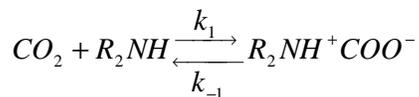
$A + B \rightleftharpoons C + D$ $K = \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B}$	$1 + \left[ \frac{D_C \cdot (C_C^I - C_C^C)}{D_A \cdot (C_A^I - C_A^C)} \right]$ $C_C^I = \frac{1}{2} \left\{ \left[ \left( \frac{D_D}{D_C} \cdot C_D^C + \frac{D_D}{D_B} \cdot K \cdot C_A^I - C_C^C \right)^2 + 4 \cdot C_A^I \cdot K \cdot \left( \frac{D_D}{D_C} \cdot C_B^C + \frac{D_D}{D_B} \cdot C_C^C \right) \right]^{1/2} - \left( \frac{D_D}{D_C} \cdot C_D^C + \frac{D_D}{D_B} \cdot K \cdot C_A^I - C_C^C \right) \right\}$
--	---

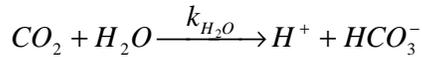
**Réaction selon le schéma classique et du zwitterion :**

Réaction de CO<sub>2</sub> avec l'amine secondaire selon le schéma classique



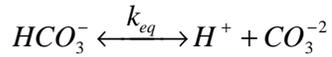
Réaction de CO<sub>2</sub> avec l'amine secondaire selon le mécanisme du zwitterion :



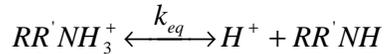


### Réactions équilibrées pour le système CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>S - Amines

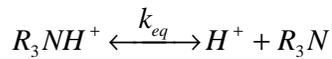
La dissociation du bicarbonate :



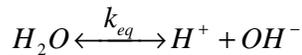
La dissociation de l'alkanolamine protonée, primaire ou secondaire :



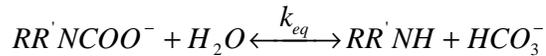
Et tertiaire :



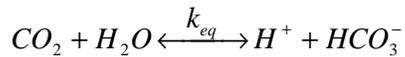
L'ionisation de l'eau :



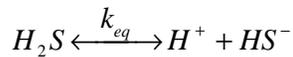
La transformation du carbamate en bicarbonate (pour les alcanolamines primaire et secondaire seulement)



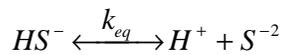
La dissociation du CO<sub>2</sub> :



La dissociation du H<sub>2</sub>S :



La dissociation du HS<sup>-</sup> :



### Constante de vitesse

Constante	Littel et al(1992c)	Rinker et al(1996)
$k_1 (m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$\exp\left(pK_a - \frac{7188}{T} + 16,26\right)$	$1,24 \cdot 10^3 \exp\left(\frac{-1701}{T}\right)$
$k_{DEA} (m^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1})$	$1,92 \exp\left(\frac{-2296}{T}\right)$	$31,8 \exp\left(\frac{-3040}{T}\right)$
$k_{H_2O} (m^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1})$	$1,74 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-2127}{T}\right)$	

**Paramètres d'interaction binaire en utilisant le modèle Deshmukh – Mather (1981)**

**Système : CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-DEA**

$R_2NH_2^+ - HS^-$	27,1859
$R_2NH_2^+ - HCO_3^-$	7,0973
$R_2NH_2^+ - CO_3^{2-}$	0,4542
$R_2NH_2^+ - R_2NCOO^-$	2,7478
$R_2NH - HS^-$	-21,2732
$R_2NH - HCO_3^-$	0,6493
$R_2NH - R_2NCOO^-$	-1,6789
$R_2NH - R_2NH$	4,3115

**Paramètres d'interaction binaire en utilisant le modèle Deshmukh – Mather (1981)**

**Système : CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S- MDEA**

$R_3NH^+ - H_2S$	-36,1265
$R_3NH^+ - HS^-$	-58,6444
$R_3NH^+ - HCO_3^-$	67,8732
$R_3NH^+ - CO_2$	-98,1594
$R_3N - HS^-$	-76,8732
$R_3N - HCO_3^-$	-1,4492
$R_3N - CO_3^{2-}$	185,5448
$R_3N - R_3N$	-82,8487

## Partie B

Courbes représentant les variations des concentrations des espèces dans le film liquide  
en échelle linéaires :

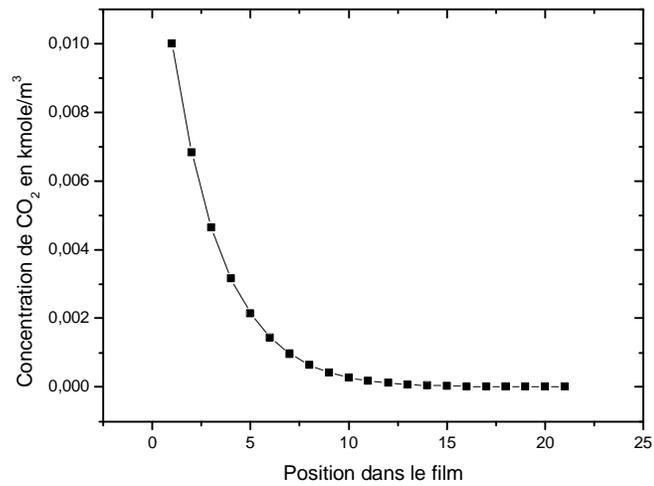


Figure A.1 Variation de la concentration de CO<sub>2</sub>

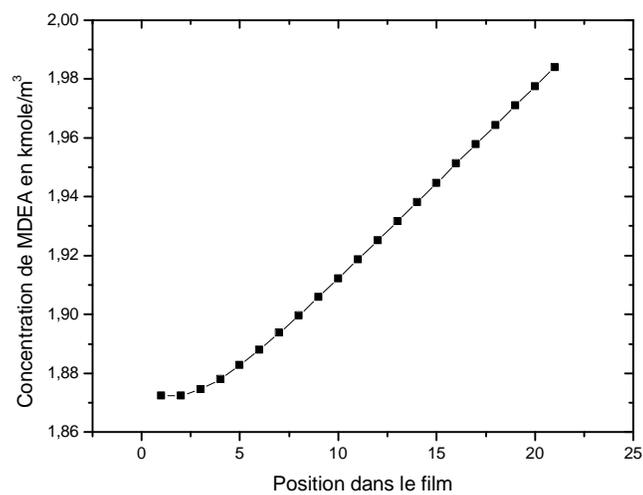
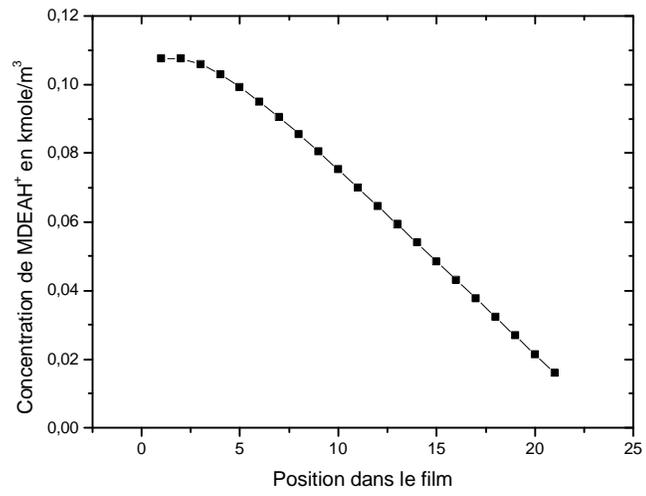
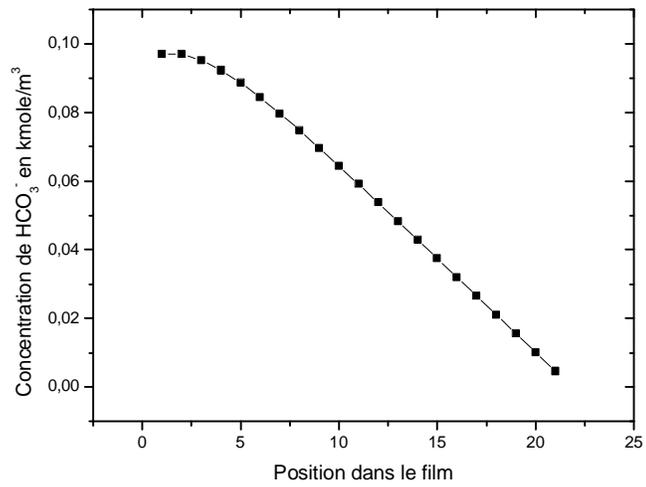


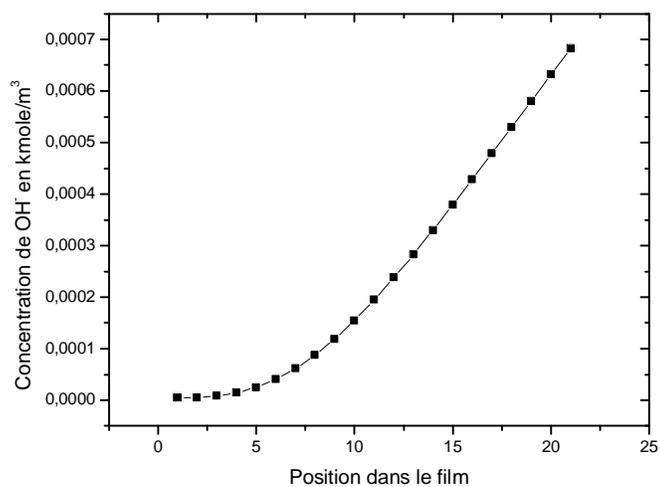
Figure A.2 Variation de la concentration de MDEA



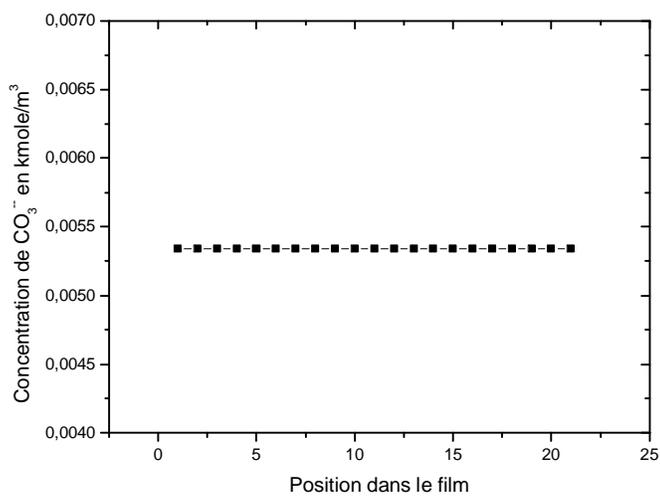
**Figure A.3** Variation de la concentration de MDEAH<sup>+</sup>



**Figure A.3** Variation de la concentration de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>



**Figure A.4** Variation de la concentration de OH<sup>-</sup>



**Figure A.5** Variation de la concentration de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

Courbes représentant la variation des flux dans le film liquide en échelles linéaires :

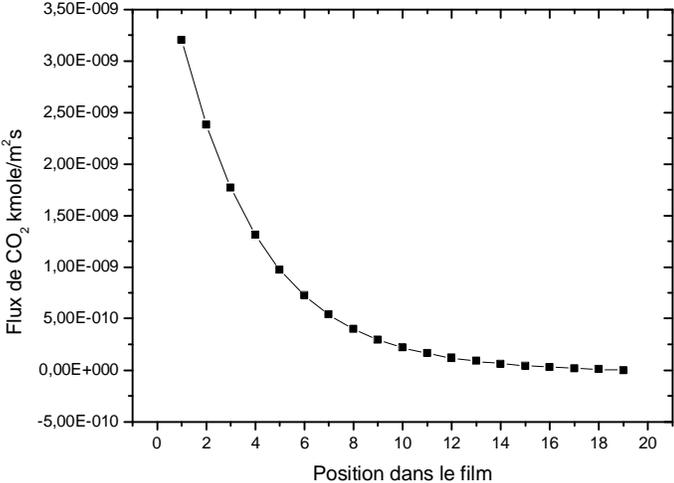


Figure A.6 Variation de la densité de flux de CO<sub>2</sub>

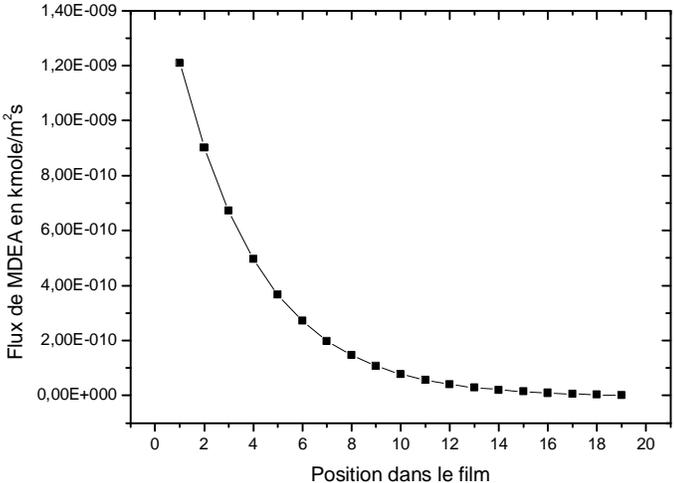
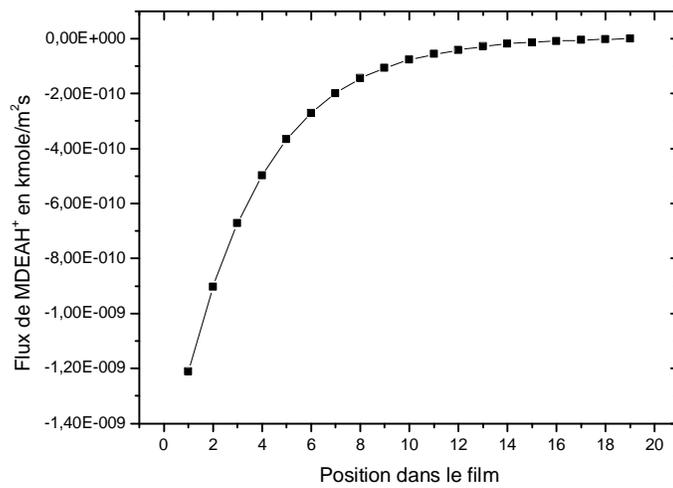
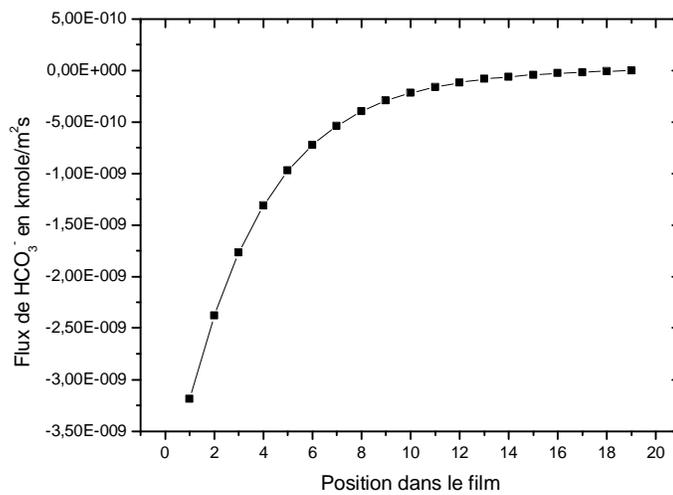


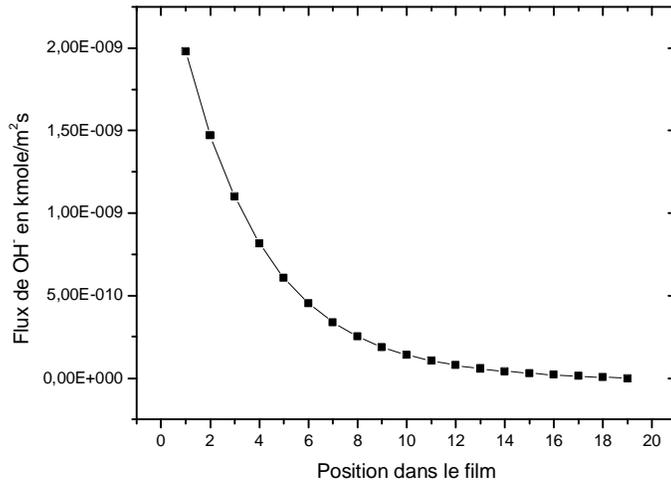
Figure A.7 Variation de la densité de flux de MDEA



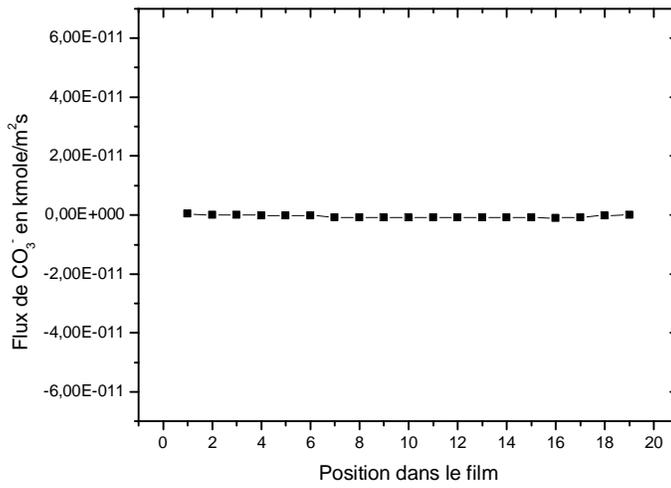
**Figure A.8** Variation de la densité de flux de MDEAH<sup>+</sup>



**Figure A.9** Variation de la densité de flux de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>



**Figure A.10** Variation de la densité de flux de  $\text{OH}^-$



**Figure A.11** Variation de la densité de flux de  $\text{CO}_3^{2-}$

## Partie C

Figures de la variation des flux à travers la colonne dans les deux phases en échelle linéaire :

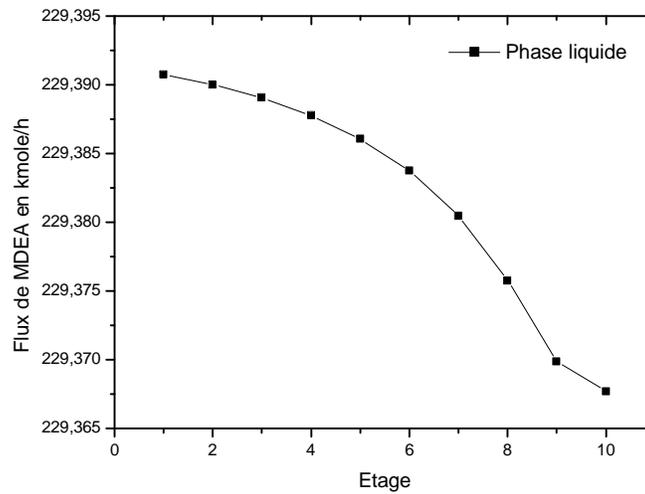


Figure A.12 Variation du flux de MDEA

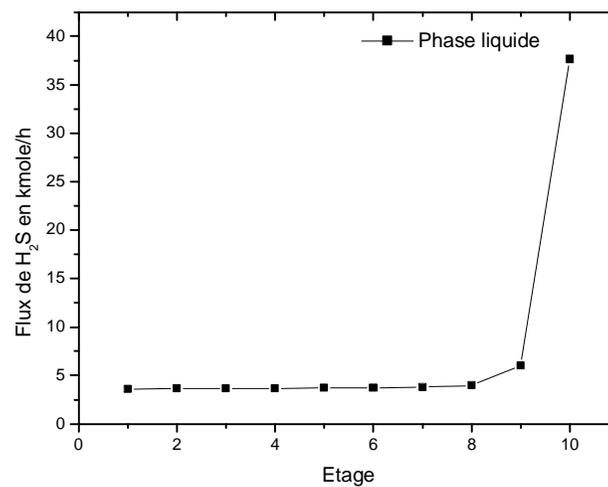
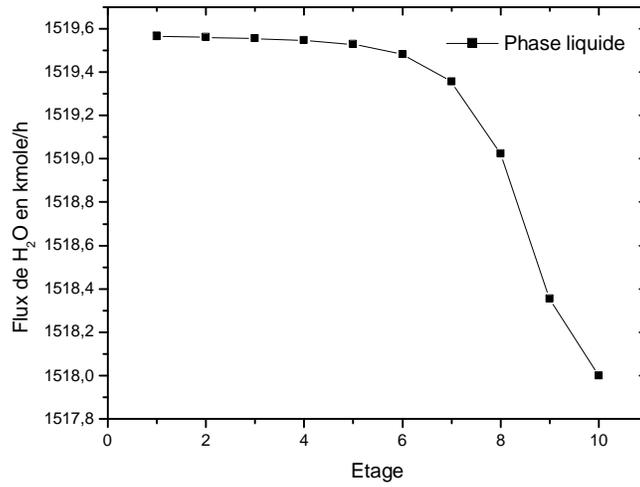
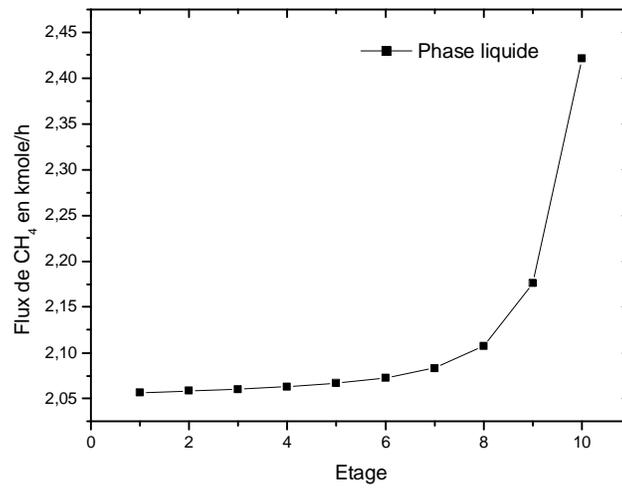


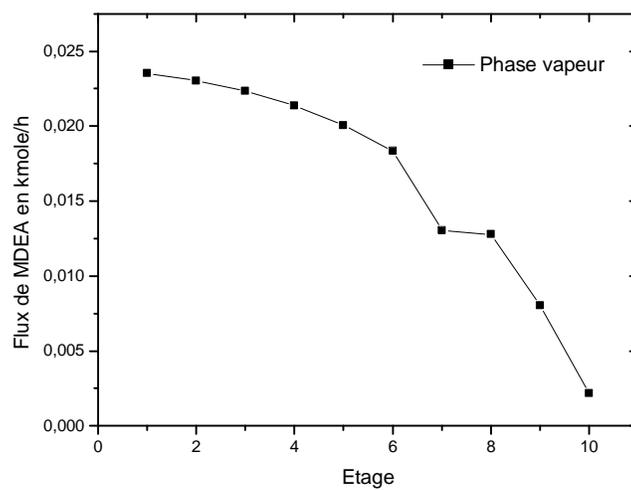
Figure A.13 Variation du flux de H<sub>2</sub>S



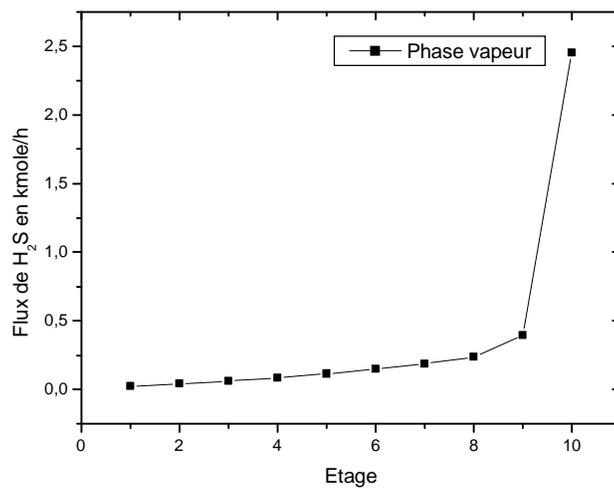
**Figure A.14 Variation du flux de H<sub>2</sub>O**



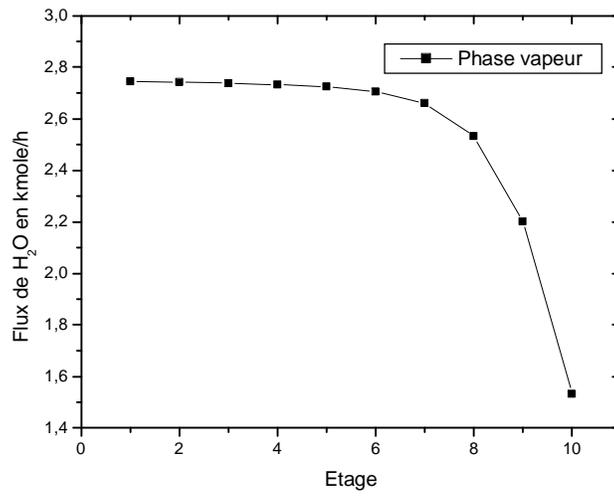
**Figure A.15 Variation du flux de CH<sub>4</sub>**



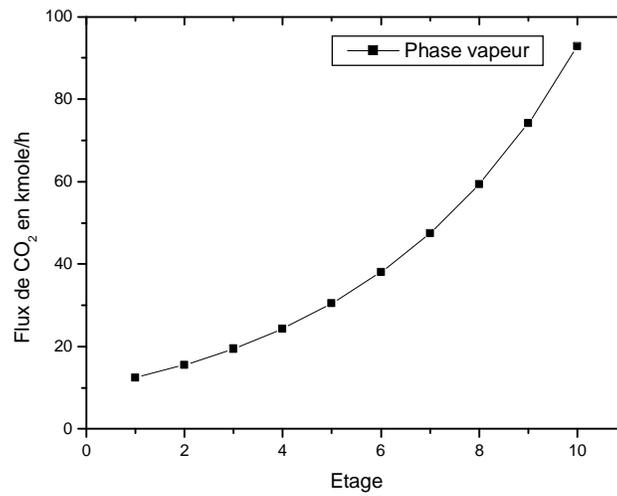
**Figure A.16** Variation du flux de MDEA



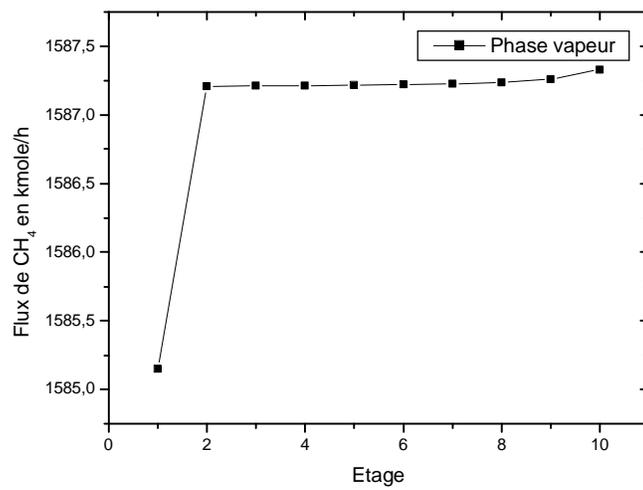
**Figure A.17** Variation du flux de H<sub>2</sub>S



**Figure A.18 Variation du flux de H<sub>2</sub>O**



**Figure A.19 Variation du flux de CO<sub>2</sub>**



**Figure A.19** Variation du flux de CH<sub>4</sub>