

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE

Département de génie chimique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Mémoire de magister (Génie Chimique)

Présenté par :

AMRANI Salah

Ingénieur en Génie chimique (USTHB)

**Détermination de l'aire interfaciale d'une
colonne d'absorption du CO₂ par une solution
de monoéthanolamine (MEA).**

Soutenance prévue le 04 juillet 2009 à 10 h30 au département de génie chimique
devant le jury composé de :

M ^{me} R. DERRICHE	Professeur (ENSP)	Présidente
M ^r A. SELATNIA	Professeur (ENSP)	Directeur de thèse
M ^r El. BENYOUSSEF	Professeur (ENSP)	Examineur
M ^{me} S. HADDOUM	Chargé de cours (ENSP)	Examinatrice

2008 / 2009

ENP, 10 Avenue Hacén Badi El-Harrach. Alger.

ملخص

إن الأعمدة المحشوة تبقى من أهم الأعمدة المستعملة عند فصل الغازات الحمضية مثل ثاني أكسيد الكربون (CO_2) وكبريت تناعي الهيدروجين (H_2S) وهذا باستعمال سائل (الأمينات) بالإضافة إلى فصل غازات لصناعات كيميائية، وهذا نظراً لبساطة تركيبها و سهولة استعمالها.

خلال هذا العمل قد ركزنا على حساب سطح الالتقاء معتمدنا في ذلك على النتائج المخبرية المتحصل عليها سابقاً لعمود محشي يعمل بطريقة عكسية خلال امتصاص ثاني أكسيد الكربون بواسطة (MEA) أحادي اتانول أمين.

أخذنا بعين الاعتبار الأخطاء المرتكبة على مختلف التراكيز سواء المتعلقة بالمخبر والمحسوبة لكل من ثاني أكسيد الكربون و أحادي اتانول أمين وكل هذا باستعمال برنامج بلغة (FORTRAN).

الكلمات الأساسية: الأعمدة المحشوة, امتصاص, ثاني أكسيد الكربون, سطح الالتقاء, تطبيقات.

Résumé

Les colonnes à garnissage restent les plus utilisées lors de la séparation des gaz acides comme CO_2 et H_2S , par l'utilisation d'un liquide (amines), et aussi la séparation des gaz de l'industrie chimique, pour leur simple conception ainsi que la facilité d'utilisation.

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressé à la détermination de l'aire interfaciale, en utilisant les résultats expérimentaux obtenus lors des essais de l'absorption de CO_2 par une solution de monoéthanolamine sur une colonne d'absorption présente dans notre département de génie chimique.

Ces valeurs interfaciales seront comparées aux valeurs d'aires interfaciales obtenues à partir des corrélations

Mots clés : colonne à garnissage, absorption, CO_2 , MEA, aire interfaciale, simulation.

Summary

At this time, Packed Column remain the more used in the separation of the acidic gases as CO_2 and H_2S , by a monoéthanolamine solution, and also the separation of the gases of the chemical industry, for their simple conception as well as the easily used.

In present work, we were interested to the determination of the interfacial area using the experimental results obtained by different tests of absorption of CO_2 by a monoéthanolamine solution and a simple model elaborated in the precedent studies. These values were compared with values obtained form ONDA expression.

Key words : packed column, absorption, CO_2 , MEA, simulation, interfacial area.

Remerciement

Avant tout je remercie dieu tous puissant qui ma aider à réaliser ce travail.

Mes remerciements s'adressent spécialement à mon directeur de thèse, M^r. Ammar SELATNIA qui, malgré ses activités multiples, était de même toujours à mon entière disposition par ses précieux conseils, son savoir et son expérience qui m'ont été très bénéfiques. Qu'il trouve ici, l'expression de mon profond respect et grande gratitude pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je tiens à remercier M^{me} Ratiba DARRICHE professeur à l'ENSP, pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ma soutenance.

Mes vifs remerciements vont aussi à M^r Elhadi BENYOUCEF, professeur à l'ENSP et à M^{me}. HADDOUM. Pour avoir bien voulu faire partie du jury.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents.

Mes frères.

Mes sœurs.

Et à tous mes amis.

Sommaire

Introduction :	1
Partie théorique : Absorption	
I. Absorption physique.....	3
I.1 Transfert de matière entre phases	3
I.1.1 Le concept d'équilibre	3
I.1.2 Modèles de présentation du transfert entre phases.....	5
a) Modèle du double film de LEWIS et WHITMAN (1924).....	5
b) Modèle de la pénétration de HIGBI (1935) :	6
c) Modèle de DANCKWERTS (1951).....	8
I. 1. 3 Coefficients globaux de transfert de matière	8
I. 1. 4 Relation entre les coefficients de transfert de matière globaux et partiels....	9
I. 2 Caractéristiques d'une colonne d'absorption.....	10
I. 3 Estimation de k_G , k_L et a	11
I. 4 Calcul de la hauteur de la colonne d'absorption	12
II. Absorption avec réaction chimique.....	16
II.1. Introduction.....	16
II.2. Principe :	16
III. Colonne d'absorption	18
III. 1 Description et fonctionnement de la colonne	18
III.1.1 Alimentation liquide.....	18
a)Circuit fermé.....	19
b) Circuit ouvert	18
c) Alimentation Gaz.....	18
d) Contrôle et régulation.....	18
III.2. Caractéristiques du garnissage et de la colonne garnie.....	21
III.2.1 Surface spécifique du grain	21
III.2.2 Fraction du vide d'un grain	22
III.2.3 Diamètre équivalent du grain	22
III.2.4 Porosité de la colonne à garnissage	22
III.2.5 Aire géométrique du garnissage.....	23
IV. Détermination de l'aire interfaciale par les méthodes physiques et chimiques.	24
IV.1. Définition de l'aire interfaciale.....	24
IV.2 Détermination de l'aire interfaciale par la méthode chimique.....	24
IV.2.1 Réactions du dioxyde de carbone avec différentes bases.....	26
IV.2.2 l'oxydations du sulfite par l'air.....	26
IV.2.3 Méthodologie et démarche expérimentale.....	28
IV.3 Evaluation de l'aire interfaciale par la méthode physique.....	29

IV.3.1 Méthodologie expérimentale.....	31
IV.4 Détermination du coefficient volumique d'absorption du côté gaz ($k_G a$).....	32
V. Modélisation et simulation de la colonne d'absorption.....	34
V. 1. Cinétique de la réaction entre le CO ₂ et la MEA.....	34
V. 2. Modélisation de la colonne d'absorption.....	34
V. 3. Procédure de simulation de la colonne d'absorption.....	41
Partie : Résultats et discussion	
I. Détermination des concentrations du CO₂ et de la MEA à la sortie de la colonne en utilisant l'aire interfaciale estimée à partir de la corrélation d'ONDA.....	43
I. 1 Calcul du coefficient d'accélération E	43
I. 2. Algorithme du programme principal	43
II. Procédure d'estimation de l'aire interfaciale.....	47
II. 1. Détermination des concentrations du CO ₂ et de la MEA à la sortie de la colonne en utilisant l'aire interfaciale estimée à partir du modèle établi.....	47
II. 1. 1 Algorithme du programme de détermination de l'aire interfaciale (a).....	47
III. Résultats et discussion.....	51
III. 1 Résultats.....	51
III.2. Interprétation des résultats.....	55
III .3 Vérification de l'hypothèse réaction rapide ($Ha > 5$).....	55
Conclusion.....	57

Nomenclature

- A** : CO₂
a : aire interfaciale (m²/m³)
a_p : surface du grain (m²)
B : MEA
C_{AG} : Concentration du composé A dans la phase gazeuse (mol/m³)
C_{AGi} : Concentration du composé A à l'interface côté gaz (mol/m³)
C_{AL} : Concentration du composé A dans la phase liquide (mol/m³)
C_{ALi} : Concentration du composé A à l'interface côté liquide (mol/m³)
C_A^{*} : Concentration de A qui est en équilibre avec P_{AG} (mole de A/m³).
C_{A(e)} : Concentration du composé A dans la phase gazeuse à l'entrée de la colonne (mol/m³)
C_{A(e)exp} : Concentration expérimentale de composé A à l'entrée de la colonne (mol/m³).
C_{A(s)} : Concentration du composé A à la sortie de la colonne (mol/m³)
C_{BL} : Concentration du composé B dans la phase liquide (mol/m³)
C_{B(e)} : Concentration de B dans la phase liquide à l'entrée de la colonne (mol/m³)
C_{B(s)} : Concentration du composé B en sortie de la colonne (mol/m³)
C_{B(s)exp} : Concentration expérimentale de composé B à sortie de la colonne (mol/m³).
D_A : Coefficient de diffusion de A dans le milieu considéré (m²/s.).
D_{AL} : Coefficient de diffusion de A dans le liquide (m²/s).
D_{Ag} : Coefficient de diffusion de A dans le gaz (m²/s).
D_p : Diamètre équivalent du grain (m)
D_C : Diamètre de la colonne (m).
d_B : Diamètre moyen des bulles (m).
d : diamètre extérieur d'anneaux Raschig (mm)
d : diamètre intérieur d'anneaux Raschig (mm)
dz : Hauteur d'une tranche de la colonne d'absorption (**m**)
E : Facteur d'accélération
e : épaisseur d'anneaux Raschig (mm)
E_i : Facteur d'accélération instantané
F_A : Le flux du composé A transférer vers la phase liquide (mol/m³ .s).
Ha : Nombre adimensionnel appelé nombre de Hatta
H : Constante de HENRY (atm . m³/mol), hauteur du liquide (non expansé) (m).
g : Accélération gravitationnelle (m/s²) ;
G,L : Débit volumique de la phase gazeuse et de la phase liquide (m³/s)
k : Constante de vitesse de réaction (m³/mol. s)
k_L : Coefficient de transfert de matière partiel côté liquide (m /s).
k_G : Coefficient de transfert de matière partiel côté gaz (mole/m².s.atm).
K_G : Coefficient de transfert de matière global côté gaz (mole de A transféré/m².s.atm).
K_L : Coefficient de transfert de matière global côté liquide (m /s).
M : Poids moléculaire des gaz (Kg/mol),
m : Pente de la droite d'équilibre entre phases.
N_A : Flux de matière du composé A transféré vers la phase liquide (mol/m² .s)
P_A : Pression partielle du composé A dans la phase gazeuse ou à l'équilibre (atm).

-
- P_{Ai} : Pression partielle de A à l'interface (atm).
 P_A^* : Pression partielle de A qui est en équilibre avec C_{AL} (atm).
 P_E, P_L : Pression d'entrée (bas de colonne), de sortie des gaz (atm).
 Q_{air} : Débit volumique de l'air (m^3/s).
 R : Constante des gaz parfaits ($R= 8,31J/mol.K$),
 r_A : Vitesse de la réaction ($mol/m^3.s$)
 S : Surface d'échange, section de la colonne (m^2).
 s : Vitesse de renouvellement de surface (s^{-1}).
 S_p : Surface spécifique du grain (m^2)
 T_L : Température du liquide dans la colonne (K),
 t : Temps (s).
 t_G : Temps de contact de la bulle (s)
 U_L : Vitesse moyenne d'écoulement du flux liquide (m/s)
 U_g : Vitesse moyenne d'écoulement du flux gazeux (m/s)
 V_p : Volume du grain (m^3)
 V_{SG} : Vitesse superficielle du gaz (m/s).
 X_{A1}, X_{A2} : Rapport molaire de A en bas et en haut de colonne (mole de A/mole d'eau).
 Y_{A1}, Y_{A2} : Rapport molaire de A en bas. Et en haut de colonne (mole de A/mole d'air).
 Z : Hauteur de la colonne à garnissage (m)
 Z : Distance de transfert (m).
- v_A : Coefficients stochiométriques du (CO_2).
 v_B : Coefficients stochiométriques de la (MEA).
 ϕ : Flux (spécifique) d'absorption par unité de surface ($mol/m^2.s$),
 Φ : Flux d'absorption par unité de volume ($mol/m^3.s$),
 δ_L : Epaisseur du film coté liquide (m).
 δ_g : Epaisseur du film coté gaz (m).
 θ : Temps de contact (s).
 θ_g : Temps de contact côté gaz(s).
 θ_L : Temps de contact côté liquide(s).
 σ : Tension superficielle relative à la phase liquide (N/m) ;
 τ : Temps de séjour moyen (s).
 ϵ_G : Taux de rétention en gaz.
 ϵ_g : Fraction du vide
 ϵ_L : Taux de rétention en liquide.
 ρ_{Lg} : Masse volumique apparente (kg/m^3).

μ_0 : Vitesse du gaz à la sortie de l'orifice de distribution (m/s).

μ_L : Viscosité de liquide (kg.m²/s).

μ_G : Viscosité du gaz (kg.m²/s).

(1) : Bas de la colonne d'absorption.

(2) : Sommet de la colonne d'absorption.

ϵ_1, ϵ_2 : écarts entre les valeurs expérimentales et théoriques du CO₂ et de la MEA respectivement.

N_2, A : paramètres de l'équation de Kishinevskii

Liste des tableaux

Partie théorique

Tableau IV.1 : Valeurs de la constante de Henry, de la diffusivité et de la viscosité.

Tableau V.2. Paramètres utilisés dans la modélisation. à $T = 40^{\circ}\text{C}$

Tableau V.2. Paramètres utilisés dans la modélisation à $T = 25^{\circ}\text{C}$

Partie résultats

Tableau III.1 : Valeurs expérimentales et théoriques de la concentration de CO_2 et de MEA. avec l'utilisation des aires interfaciales estimées par la corrélation d'ONDA.

Tableau III. 2 : Valeurs expérimentales et théoriques de la concentration de CO_2 et de MEA. avec l'utilisation des aires interfaciales calculées par le modèle.

Tableau III. 3 : Valeurs des aires interfaciales calculées à partir du modèle et celles estimées par la corrélation d'ONDA.

Tableau III. 4 : Valeurs du nombre de Hatta en fonction de la concentration calculée de la MEA en sortie de la colonne.

Liste des figures

Partie théorique

Figure I.1 : Distribution du soluté A à l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide à une température donnée.

Figure I.2 : Profil de concentration ; selon le modèle de LEWIS et WHITMAN.

Figure I.3 : profil de concentration modèle de HIGBIE.

Figure I.4 : Colonne d'absorption.

Figure I.5 : Colonne d'absorption

Figure II.1 : Les conditions aux limites Pour les concentrations du gaz

Figure III.1 : Schéma de la colonne à garnissage

Figure III.2 : Anneaux Raschig

Figure III.1 : Schéma de la colonne à garnissage

Figure III.2 : Anneaux Raschig

Figure III.1 : Schéma de la colonne à garnissage

Figure III.2 : Anneaux Raschig

Figure IV.1 : Schéma pour la photographie des bulles

Figure V.1 : Bilan de matière sur une tranche élémentaire (dz).

Figure V.2 : Discrétisation de la colonne d'absorption

Partie résultats

Figure I.1: Procédure de calcul du coefficient d'accélération (E) et de flux transféré (F_A).

Figure I.2: Organigramme du programme de calcul des concentrations du CO_2 et de la ME en sortie de la colonne d'absorption.

Figure (II.1) : Organigramme de la procédure de calcul des concentrations du CO_2 et de la MEA en sortie de la colonne d'absorption ainsi que la valeur de l'aire interfaciale a .

Introduction

Introduction

La bonne conduite de toute opération mettant en œuvre l'absorption gaz-liquide dépend de la parfaite connaissance de la maîtrise des phénomènes de transfert de matière qui ont lieu entre la phase gazeuse et la phase liquide. La maîtrise de l'évolution d'un tel procédé nécessite la connaissance des différents paramètres de transfert de matière à savoir l'aire interfaciale (a) et le $(kL a)$. En effet ces paramètres sont nécessaires au dimensionnement et au calcul de l'efficacité des contacteurs gaz-liquide.

L'absorption est une opération unitaire de génie des procédés caractérisée par des transferts de matière d'une phase à une autre. Parfois ces transferts de matière sont accompagnés de transfert de chaleur. L'absorption met en jeu des échanges de matière entre une phase gazeuse et une phase liquide de nature chimique différentes. Un ou plusieurs constituants de la phase gazeuse passent en solution. Cette opération est principalement utilisée pour purifier un flux gazeux ou pour récupérer un constituant présent dans un mélange gazeux.

L'absorption est uniquement physique lorsque le soluté ne réagit pas avec des constituants de la phase liquide. Afin d'augmenter le transfert du composé de la phase gazeuse vers la phase liquide, une réaction chimique phase liquide peut également être mise en œuvre.

Les absorbeurs ont tous pour but de réaliser le meilleur échange de matière entre une phase liquide et une phase gazeuse. Ils doivent donc être équipés de dispositifs internes qui, d'une part et favorisent la dispersion de la phase gazeuse dans la phase liquide ou au contraire permet aussi l'obtention d'une grande surface de contact (aire interfaciale).

Les performances globales de l'absorbeur, rendement et sélectivité, dépendent des phénomènes mis en jeu, à savoir :

- les équilibres thermodynamiques à l'interface (solubilités) ;
- les lois de transport dans les phases (diffusivités) ;
- les lois de transfert au voisinage des interfaces (coefficients de transfert, aires interfaciales) ;
- les cinétiques des réactions chimiques (schémas réactionnels, constantes cinétiques, ordres de réactions) [1].

Il existe une grande variété d'équipements (tours) permettant la réalisation du procédé d'absorption des gaz. Parmi les différents types d'appareillages utilisés pour ces procédés, notons les plus importants à savoir : les appareils à film tombant, les colonnes à garnissage, à pulvérisation et les colonnes à membrane [2].

Les colonnes à garnissage restent les plus utilisées lors de la séparation des gaz acides comme CO_2 et H_2S ainsi d'autres gaz de l'industrie chimique, pour leur simple conception et leur facilité d'utilisation.

Toute substance présentant une réactivité importante avec le CO_2 peut servir de réactif et utiliser pour séparer le CO_2 d'un mélange gazeux. Les réactifs les plus appropriés sont les alkanolamines. Les amines primaires sont plus réactives que les amines secondaires, elles-mêmes plus réactives que les amines tertiaires. L'amine primaire "MEA", est très utilisée pour l'absorption du CO_2 ; il présente l'inconvénient d'être très corrosif.

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressé à la détermination de l'aire interfaciale, en utilisant les résultats expérimentaux obtenus lors des essais de l'absorption de CO_2 par une solution de monoéthanolamine sur une colonne d'absorption présente dans notre département de génie chimique.

Ces valeurs interfaciales seront comparées aux valeurs d'aires interfaciales obtenues à partir de la corrélation d'ONDA.

partie
théorique

Première partie :

Absorption

I. Absorption physique

Lors de l'absorption gaz-liquide sans réaction chimique, le soluté est transféré à travers l'interface de la phase gazeuse vers la phase liquide, puis dissolution dans la phase liquide, sans donner lieu à une réaction chimique.

I.1 Transfert de matière entre phases

L'absorption est le phénomène global du passage d'un gaz contenu dans un mélange gazeux, ou dans gaz pur, dans une solution liquide, Tous les modèles théoriques de transfert de matière en phase liquide ont pour but, de permettre une analyse de la migration du soluté gazeux vers la phase liquide dans les appareils d'absorption. Le flux de transfert de matière est donné peut être par la loi de Fick :

$$N_A = -D_A \cdot \frac{\partial C_A}{\partial Z} \quad (I-1)$$

D_A : Coefficient de diffusion de A dans le milieu considéré (m^2/s).

N_A : Flux transféré par unité d'aire interfaciale ($mole/m^2.s$). [3]

Z : Distance de transfert (m).

I.1.1 Le concept d'équilibre [4]

La condition essentielle pour qu'il ait transfert de matière ou diffusion entre deux points situés à l'intérieur d'une seule phase, est donc l'existence d'un potentiel, la plupart du temps exprimé sous forme d'une différence de concentration. Si on envisage maintenant le passage d'un composé d'un mélange d'une phase à une autre, on s'aperçoit que ce concept de différence de concentration n'est plus adéquat.

Il faut donc modifier le critère de potentiel et introduire la notion d'équilibre entre phases. Cet équilibre peut exister entre deux phases liquides ou entre une phase liquide et une phase gazeuse ... etc.

Donc, dans le cas d'un système hétérogène (c.à.d deux phases en contact), la quantité maximale de matière pouvant passer d'une phase à l'autre peut être estimée à partir des principes d'équilibres entre phases. Dans un système à l'équilibre, il n'y a pas de diffusion du composé

entre les deux phases. La diffusion du composé entre les phases se produit afin de mener le système vers des conditions d'équilibre. Si le temps de contact est suffisant, les concentrations d'équilibre pourront être observées.

La courbe d'équilibre représentant la distribution d'un composé entre une phase gazeuse et une phase liquide à l'équilibre est représentée sur la figure I.1

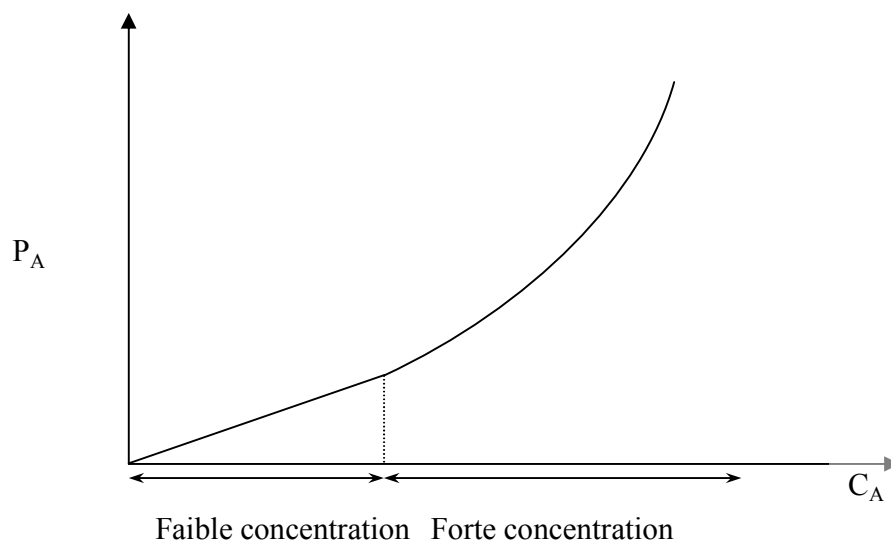


Figure I.1 : Distribution du soluté A à l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide à une température donnée.

Avec :

C_A : Concentration du composé A dans la phase liquide (mole/ m³).

P_A : Pression partielle du composé A dans la phase gazeuse (atm).

Dans la zone des faibles concentrations (solutions diluées), la courbe d'équilibre est caractérisée par une droite. Celle-ci peut être exprimée par une relation linéaire, connue sous le nom de «loi de HENRY ». À l'équilibre de dissolution, il y a toujours proportionnalité entre la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse et sa concentration dans la phase liquide (loi de HENRY).

La loi de HENRY étant :

$$P_A = H \cdot C_A \quad (I-2)$$

Où :

H : Etant la constante de HENRY,

C_A : Etant la concentration à l'équilibre dans la phase liquide du composé A ; (mole/ m³).

P_A : Etant la pression partielle à l'équilibre dans la phase gazeuse du composé A. (atm).

I.1.2 Modèles de présentation du transfert entre phases :

a) Modèle du double film de LEWIS et WHITMAN (1924) [3]

La composition d'une phase est supposée homogène sauf au voisinage de l'interface ou on admet l'existence de deux films non agités, d'épaisseur δ_L coté liquide et δ_g coté gaz, à travers les quels le réactif est transporté exclusivement par diffusion moléculaire. La concentration du gaz dans le film décroît d'une valeur C_{Ai} à l'interface jusqu'à C_{AL} au sein du liquide. Les propriétés hydrodynamiques du système sont prises en compte par l'intermédiaire des épaisseurs des deux films qui dépendent de la géométrie du réacteur, des propriétés physiques et de l'agitation du liquide.

L'expression du flux spécifique d'absorption peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{\varphi}{S} = N_A = \frac{D_{AL}}{\delta_L} \cdot (C_{Ai} - C_{AL}) = k_L \cdot (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (\text{I-3})$$

Soit $k_L = D_{AL}/\delta_L$

k_L : Coefficient de transfert de matière partiel côté liquide (m /s).

C_{Ai} : Concentration du soluté A à l'interface gaz-liquide (mole/ m³).

C_{AL} : Concentration du soluté A dans la phase liquide (mole/ m³).

S : Surface de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse (m²).

D_{AL} : Coefficient de diffusion de A dans le liquide (m²/s).

De même, coté gaz :

$$\frac{\varphi}{S} = N_A = \frac{D_{Ag}}{\delta_g \cdot R.T} \cdot (P_A - P_{Ai}) = \frac{k_g}{R.T} \cdot (P_A - P_{Ai}) \quad (\text{I-4})$$

Avec $k_g = D_{Ag}/\delta_g$

P_A : Pression partielle de A dans la phase gazeuse (atm).

P_{Ai} : Pression partielle de A à l'interface (atm).

D_{Ag} : Coefficient de diffusion de A dans le gaz (m²/s).

k_g : Coefficient de transfert de matière partiel côté gaz (m/s).

R : Constante des gaz parfait ($\text{atm.m}^3/\text{mol.K}$).

T : Température (K).

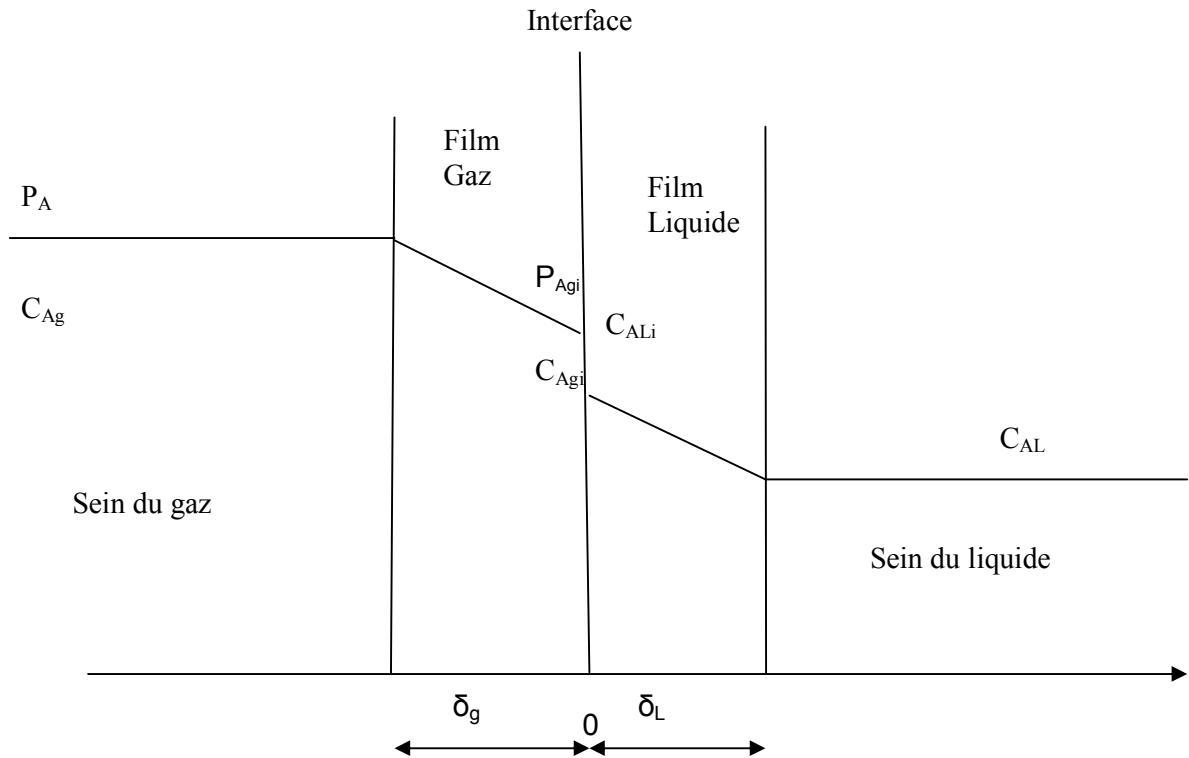


Figure I.2 : Profil de concentration ; selon le modèle de LEWIS et WHITMAN.

b) Modèle de la pénétration de HIGBI (1935) : [3]

HIGBI admet que dans ce modèle, les éléments du liquide situés à l'interface sont remplacés périodiquement par des éléments venus de l'intérieur du liquide dont la composition est égale à celle du sein du liquide. On suppose que les éléments du liquide restent exposés au gaz pendant une même durée θ appelée temps de contact. Pendant cette durée, chaque élément du liquide absorbe la même quantité ϕ du gaz par unité d'aire interfaciale.

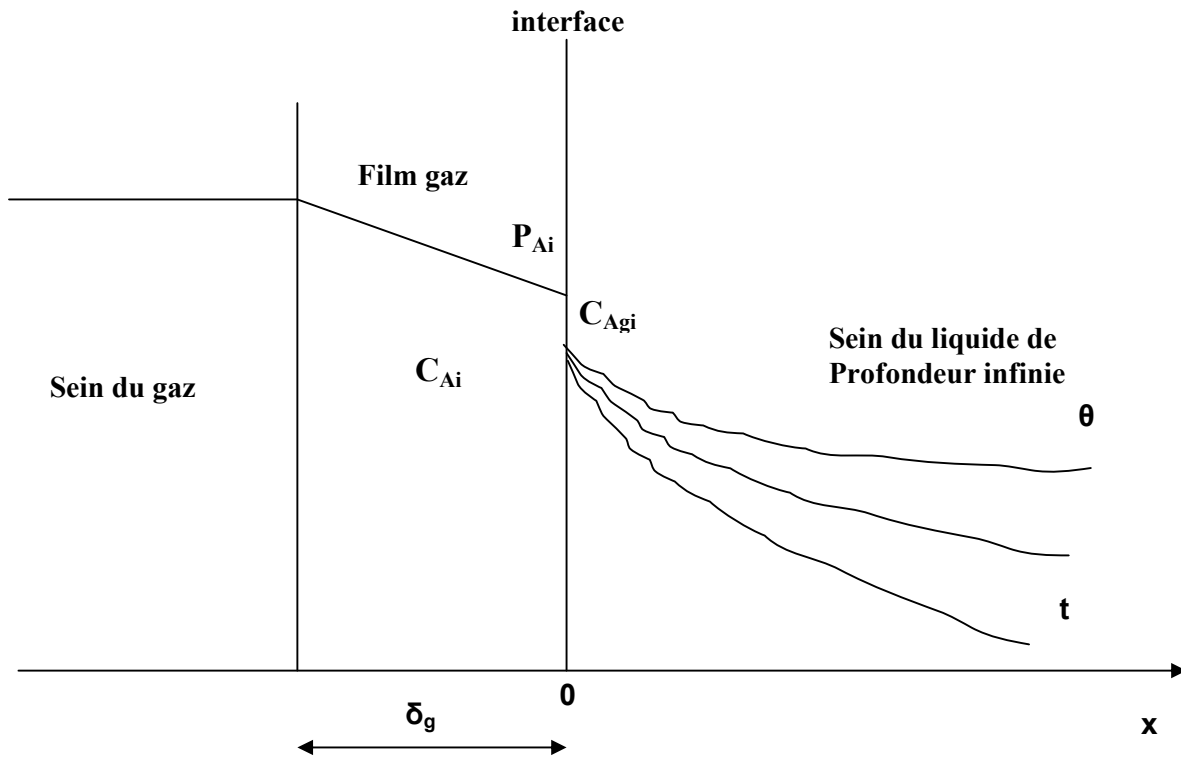


Figure I. 3 : Profil de concentration modèle de HIGBIE.

Le flux d'absorption φ s'écrit :

$$\varphi = \sqrt{\frac{4D_{Ag}}{\pi\theta_g}} \cdot (P_A - P_{Ai}) = \sqrt{\frac{4D_{AL}}{\pi\theta_L}} \cdot (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (I-5)$$

Où θ_g et θ_L peuvent être différents et l'expression donnant k_L est :

$$k_L = \sqrt{\frac{4D_{AL}}{\pi\theta_L}}$$

k_L est défini comme la valeur moyenne du coefficient de transfert de matière entre l'instant $t = 0$ et $t = \theta_L$.

Dans ce cas, seul le temps de contact θ a une influence sur le coefficient de transfert k_L , il est déterminé par les propriétés hydrodynamique du système.

Cependant, le modèle de HIGBIE ne semble pas très réaliste dans la mesure où il suppose que les temps de contact pour chaque élément de liquide sont identiques. C'est pour quoi un autre modèle a été proposé par la suite.

C) Modèle de DANCKWERTS (1951) :

On admet que la probabilité pour qu'un élément du liquide à l'interface soit remplacé par du liquide frais est indépendante du temps de contact θ . Cela conduit à une vitesse (s) de renouvellement de surface (s^{-1}) qui est la fraction de surface renouvelée par du liquide frais par unité de temps ce qui conduit à l'expression suivante du flux :

$$\varphi = \sqrt{4D_{AL} \cdot s} \cdot (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (I-6)$$

Avec :

$$k_L = \sqrt{4D_{AL} \cdot S} \quad (I-7)$$

On remarque que k_L est aussi proportionnel à $\sqrt{D_{AL}}$.

Dans ce cas, Le temps de séjour moyen (τ) des éléments liquide à l'interface est : [3]

$$\tau = \frac{1}{S}$$

I. 1. 3 Coefficients globaux de transfert de matière [4]

On peut définir les flux de matière en fonction de coefficients globaux de transfert de matière :

$$\begin{cases} N_{AG} = \dot{K}_G (P_{AG} - P_A^*) & (I-8) \\ N_{AL} = K_L (C_A^* - C_{AL}) & (I-9) \end{cases}$$

Où :

\dot{K}_G : Coefficient de transfert de matière global côté gaz (mole de A transféré/m².s.atm) ;

K_L : Coefficient de transfert de matière global côté liquide (m/s) ;

P_A^* : Pression partielle de A qui est en équilibre avec C_{AL} (atm) ;

C_A^* : Concentration de A qui est en équilibre avec P_{AG} (mole de A/m³).

D'après les définitions des deux grandeurs P_A^* et C_A^* , nous avons :

$$\begin{cases} P_A^* = H \cdot C_{AL} & (I-10) \\ P_{AG} = H \cdot C_A^* & (I-11) \end{cases}$$

I. 1. 4 Relation entre les coefficients de transfert de matière globaux et partiels [4]

À partir de l'équation (I-8), nous avons :

$$\frac{1}{K'_G} = \frac{P_{AG} - P_A^*}{N_{AG}} \Rightarrow \frac{1}{K'_G} = \frac{P_{AG} - P_{Ai}}{N_{AG}} + \frac{P_{Ai} - P_A^*}{N_{AG}} \quad (\text{I-12})$$

En utilisant les égalités (I-2) et (I-10), l'équation (I-12) devient :

$$\frac{1}{K'_G} = \frac{P_{AG} - P_{Ai}}{N_{AG}} + \frac{H \cdot C_{ALi} - H \cdot C_{AL}}{N_{AG}} \quad (\text{I-13})$$

On sait que le flux de matière du constituant A dans la phase gazeuse est le même que celui dans la phase liquide, donc :

$$N_{AG} = N_{AL} = k_g (P_{AG} - P_{Ai}) = k_L (C_{ALi} - C_{AL}) = N_A \quad (\text{I-14})$$

D'où :

$$\frac{1}{K'_G} = \frac{1}{k'_G} + \frac{H}{k_L} \quad (\text{I-15})$$

On suit le même raisonnement, en considérant cette fois-ci, la relation (I-9) :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{C_A^* - C_{AL}}{N_{AL}} \Rightarrow \frac{1}{K_L} = \frac{C_A^* - C_{ALi}}{N_{AL}} + \frac{C_{ALi} - C_{AL}}{N_{AL}} \quad (\text{I-16})$$

Si on utilise les égalités (I-11) et (I-2) on aura :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{(P_{AG}/H) - (P_{Ai}/H)}{N_{AL}} + \frac{C_{ALi} - C_{AL}}{N_{AL}} \quad (\text{I-17})$$

En utilisant l'égalité (I-9), la relation (I-17) devient :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{H \cdot k'_G} + \frac{1}{k_L} \quad (\text{I-18})$$

I. 2 Caractéristiques d'une colonne d'absorption : [5]

Soit une colonne d'absorption (voir figure 4) où circule à contre courant deux phases : liquide [eau] et gaz [air + CO₂ (A)] :

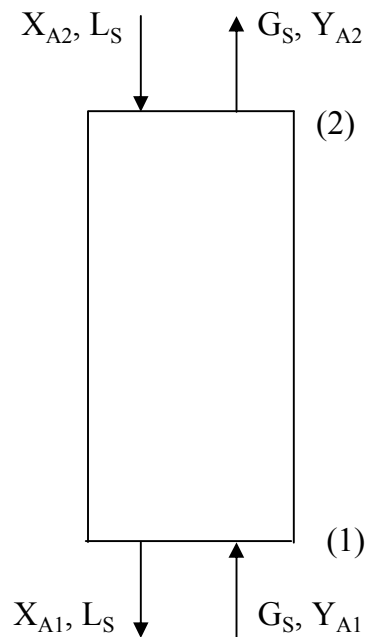


Figure I.4 : Colonne d'absorption.

Avec :

L_S : Débit molaire de l'eau (inerte) par unité de section droite de la colonne (mole d'eau/m².s) ;

G_S : Débit molaire de l'air (inerte) par unité de section droite de la colonne (mole d'air/m².s)

;

X_{A1}, X_{A2} : Rapport molaire de A en bas et en haut de colonne
(mole de A/mole d'eau) ;

Y_{A1}, Y_{A2} : Rapport molaire de A en bas . et en haut de colonne
(mole de A/mole d'air) ;

(1) : Bas de la colonne d'absorption ;

(2) : Sommet de la colonne d'absorption.

I.3 Estimation de k_G , k_L et a [6]

Les estimations de grandeurs de transfert dans des colonnes à garnissage sont nettement mieux établies depuis les travaux de ONDA et PURANIK [7, 8] et DANCKWERTS [9] ; maintes fois vérifiées, on peut considérer les corrélations ci-dessous à quelques 20-30% près. Quelques commentaires s'imposent, plus particulièrement en ce qui concerne l'aire interfaciale. En effet, il a été constaté expérimentalement que toute l'interface gaz-liquide n'est pas active pour les transferts de masse par exemple les zones stagnantes où le réactif est épuisé et le solvant saturé par le composé gazeux sont inactives.

$$\frac{k_G}{A_p D_G} = 5,23 (A_p D_p)^{-2} \left(\frac{V_{SG} \rho_G}{A_p \mu_G} \right)^{0,7} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_G} \right)^{1/2} \quad (\text{I-19})$$

$$\frac{k_L}{A_p D_L} = 0,0051 (A_p D_p)^{0,4} \left(\frac{V_{SL} \rho_L}{A_p \mu_L} \right)^{4/3} \left(\frac{V_{SL}^2 A_p}{g} \right)^{-1/3} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{1/2} \quad (\text{I-20})$$

$$a = A_p \left\{ 1 - \exp \left[-1,45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0,75} \left(\frac{V_{SL}^2 \rho_L}{\sigma A_p} \right)^{0,2} \left(\frac{V_{SL}^2 A_p}{g} \right)^{-0,05} \left(\frac{V_{SL} \rho_L}{A_p \mu_L} \right)^{0,1} \right] \right\} \quad (\text{I-21})$$

Avec :

k_G, k_L : Coefficient de transfert de matière partiel côté gaz, côté liquide (m/s) ;

a : Aire interfaciale (m^2 théorique/ m^3 de lit) ;

A_p : Surface spécifique du garnissage (m^2 théorique/ m^3 de lit) ;

D_p : Dimension caractéristique du garnissage (m) ;

D_G, D_L : Coefficient de diffusion du composé transféré dans le gaz, dans le liquide (m^2/s)

V_{SG}, V_{SL} : Vitesse superficielle du gaz, du liquide (m/s) ;

μ_G, μ_L : Viscosité du gaz, du liquide (kg/m.s) ;

ρ_G, ρ_L : Masse volumique du gaz, du liquide (kg/m^3) ;

g : Accélération gravitationnelle (m/s^2) ;

σ : Tension superficielle relative à la phase liquide (N/m) ;

σ_C : Tension superficielle critique relative au matériau du garnissage (N/m)

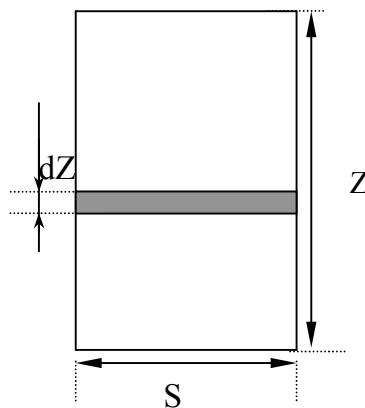
I. 4 Calcul de la hauteur de la colonne d'absorption

Considérant une colonne d'absorption, où :

S : Section droite de la colonne (m^2) ;

Z : Hauteur de la colonne (m) ;

dZ : Hauteur d'un élément de la colonne (m).



Soient :

$$[N_A \cdot a \cdot dZ] = [\text{mole de A transféré/aire interfaciale} \cdot \text{temps}] \cdot [\text{aire interfaciale/volume de la colonne}] \cdot [\text{hauteur d'un élément de la colonne}]$$

$$[N_A \cdot a \cdot dZ] = [\text{mole de A transféré}/m^2 \cdot s] \cdot [m^2/m^3] \cdot [m]$$

$$[N_A \cdot a \cdot dZ] = [\text{mole de A transféré/aire de la section droite de la colonne} \cdot \text{temps}]$$

$$[N_A \cdot a \cdot dZ] = [\text{mole de A transféré}/m^2 \cdot s] \tag{I-22}$$

Si on multiplie l'équation (I-4) par $(a \cdot dZ)$, on aura :

$$N_{AG} \cdot a \cdot dZ = k'_G (P_{AG} - P_{Ai}) \cdot a \cdot dZ \tag{I-23}$$

et l'équation (I-8) :

$$N_{AG} \cdot a \cdot dZ = K_G (P_{AG} - P_A^*) \cdot a \cdot dZ \quad (I-24)$$

De la même manière, en considérant les relations (I-3) et (I-9) et en multipliant par 'a.dZ', on aura :

$$N_{AL} \cdot a \cdot dZ = k_L (C_{ALi} - C_{AL}) \cdot a \cdot dZ \quad (I-25)$$

$$N_{AL} \cdot a \cdot dZ = K_L (C_A^* - C_{AL}) \cdot a \cdot dZ \quad (I-26)$$

Le bilan de matière pour la colonne d'absorption, donne :

$$\begin{aligned} G_S Y_{A1} + L_S X_{A2} &= G_S Y_{A2} + L_S X_{A1} \\ G_S (Y_{A1} - Y_{A2}) &= L_S (X_{A1} - X_{A2}) \quad [\text{mole de A transféré/m}^2 \cdot \text{s}] \end{aligned} \quad (I-27)$$

La forme différentielle de l'équation (27), s'écrit :

$$G_S dY_A = L_S dX_A \quad (I-28)$$

On constate que les équations (22) et (27) ont la même dimension, d'où :

$$N_A \cdot a \cdot dZ = G_S dY_A = L_S dX_A \quad (I-29)$$

Nous avons aussi :

$$N_A = K_Y (Y_A - Y_A^*) \quad (I-30)$$

On peut écrire :

$$N_A = K_Y (Y_A - Y_A^*) = K_G (P_{AG} - P_A^*) \quad (I-31)$$

De la même manière, pour la phase liquide :

$$N_A = K_X (X_A^* - X_A) = K_L (C_A^* - C_{AL}) \quad (I-32)$$

À partir des équations (29) et (32), on a :

$$N_A \cdot a \cdot dZ = K_X (X_A^* - X_A) \cdot a \cdot dZ = L_S \cdot dX_A \quad (I-33)$$

d'où :

$$\int_0^Z dZ = \frac{L_S}{K_X \cdot a} \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{X_A^* - X_A} \quad (\text{I-34})$$

Donc, l'expression générale de la hauteur de la colonne s'écrira :

$$Z = \frac{L_S}{K_X \cdot a} \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{X_A^* - X_A} \quad (\text{I-35})$$

Pour trouver l'expression de Z en fonction des données relatives à la phase gazeuse, on suit le même raisonnement, en considérant les équations (29) et (31) :

$$N_A \cdot a \cdot dZ = K_Y (Y_A - Y_A^*) \cdot a \cdot dZ = G_S \cdot dY_A \quad (\text{I-36})$$

d'où :

$$\int_0^Z dZ = \frac{G_S}{K_Y \cdot a} \int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{dY_A}{Y_A - Y_A^*} \quad (\text{I-37})$$

Finalement :

$$Z = \frac{G_S}{K_Y \cdot a} \int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{dY_A}{Y_A - Y_A^*} \quad (\text{I-38})$$

Nous pouvons aussi exprimer la hauteur de la colonne en fonction des concentrations du constituant A dans les phases liquides et gazeuse, pour y parvenir, nous faisons le bilan de matière sur la colonne représentée dans la figure I.5.

$$L C_{AL2} + G C_{AG1} = L C_{AL1} + G C_{AG2}$$

$$L (C_{AL1} - C_{AL2}) = G (C_{AG1} - C_{AG2}) \text{ [mole de A transféré/m}^2 \cdot \text{s]} \quad (\text{I-39})$$

On sait que :

$$[N_A \cdot a \cdot dZ] = \text{[mole de A transféré/m}^2 \cdot \text{s]}$$

d'où :

$$N_A \cdot a \cdot dZ = L (C_{AL1} - C_{AL2}) = L dC_{AL} \quad (\text{I-40})$$

D'après la relation (26), nous avons :

$$N_{AL} \cdot a \cdot dZ = K_L (C_A^* - C_{AL}) \cdot a \cdot dZ \quad (\text{I-41})$$

Donc :

$$K_L (C_A^* - C_{AL}) \cdot a \cdot dZ = L dC_{AL} \quad (\text{I-42}) \text{ et}$$

$$\int_0^Z dZ = \frac{L}{K_L a} \int_{C_{AL1}}^{C_{AL2}} \frac{dC_{AL}}{C_A^* - C_{AL}} \quad (\text{I-43})$$

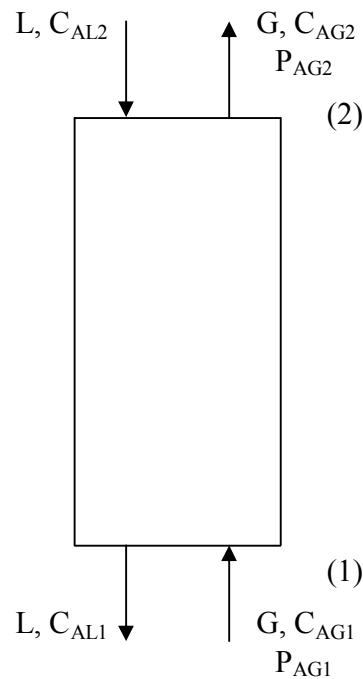


Figure I.5 : Colonne d'absorption

Avec :

L : Débit volumique du liquide par unité de section droite de colonne ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) ;

G : Débit volumique du gaz par unité de section droite de colonne ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) ;

C_{AL1} et C_{AL2} : Concentrations de A dans le liquide en bas et au sommet de colonne (mole de A/ m^3)

C_{AG1} et C_{AG2} : Concentrations de A dans le gaz en bas et au sommet de colonne (mole de A/ m^3).

II. Absorption avec réaction chimique

II.1. Introduction

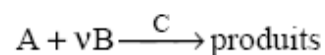
Généralement les procédés industriels d'épuration d'effluents liquide et gazeux, mettent souvent en oeuvre une réaction chimique en phase liquide. Si on considère un système gaz-liquide contenant un gaz absorbé A qui réagit de façon réversible ou irréversible avec un réactif B dissous dans le liquide. Le composé A est transféré de la phase gaz vers la phase liquide où il se dissout et réagit avec B, en présence du catalyseur C.

II.2. Principe :

L'absorption d'un gaz accompagnée de réaction chimique en phase liquide permettra d'améliorer l'efficacité de la séparation (par exemple l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de carbonate, d'amine, etc....) , et la sélectivité de la séparation (par exemple l'absorption du CO₂ et H₂S dans des solutions d'éthanol amine) .

La réaction chimique modifie le profil de concentration à proximité de l'interface et de ce fait affecte le flux de transfert vers la phase où se déroule la réaction. [10], [11], [12]

Considérons donc la réaction stoechiométrique :



ν : Coefficient stoechiométrique /B.

Comme toute opération de transfert de matière, l'absorption chimique peut être décomposée en plusieurs étapes :

- Transfert de A de la phase gazeuse vers l'interface,
- Transfert de A de l'interface vers la phase liquide
- Transfert du réactif dans la phase liquide vers le site réactionnel,
- Transfert de P du site réactionnel vers la phase liquide. [13]

La vitesse de consommation de A dans la phase liquide est de la forme :

$$r_A = k_{mn} \cdot C_A^m \cdot C_B^n \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$$k_{mn} = k \cdot C_C^q \quad (\text{II.2})$$

k_{mn} : Constante cinétique de la réaction.

m, n et q : les ordres partiels respectifs par rapport à A, B et C.

C_A : Concentration du gaz dissous dans le liquide (mole/m³).

C_B : Concentration de réactif B dans la phase liquide (mole/m³).

C_C : Concentration de constituant C (Catalyseur) dans la phase liquide (mole/m³).

Le bilan matière en régime permanent du soluté A dans une tranche de film liquide d'épaisseur dx avec les hypothèses du modèle du double film peut s'écrire :

$$(\varphi_A)_x = (\varphi_A)_{x+dx} + r_A \cdot dx \quad (\text{II.3})$$

Avec les conditions aux limites suivantes, selon la figure II.1 :

$$x = 0 \rightarrow C_A = C_{Ai}$$

$$x = \delta_L \rightarrow C_A = C_{AL}$$

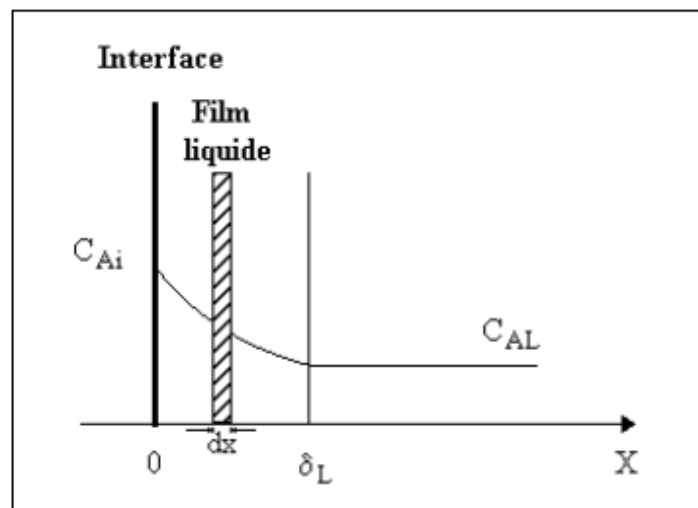


Figure II.1 : Les conditions aux limites Pour les concentrations du gaz

Le flux spécifique d'absorption avec réaction chimique s'écrit : [14], [15].

$$\varphi = E \cdot k_{AL} \cdot (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (\text{II.4})$$

C_{AL} : Concentration du gaz dans le liquide (mole/m³).

C_{Ai} : Concentration du gaz à l'interface (mole/m³).

E : facteur d'accélération.

φ : flux de transfert de matière (mole/m².s).

k_{AL} : Coefficient de transfert de matière partiel de composé A côté liquide (m/s).

III. Colonne d'absorption

III. 1 Description et fonctionnement de la colonne :

La colonne d'absorption que nous avons utilisé a une hauteur de 160 cm, un diamètre de 7,5 cm, et est entièrement fabriquée en verre; elle est constituée de deux tronçons superposés dont la hauteur est de 80 cm chacun; chaque tronçon contient un garnissage de 63 cm de hauteur, donc la hauteur totale du garnissage en vrac sera de 126 cm, le garnissage est constitué d'anneaux Raschig en PVC dont le diamètre est de 10 mm.

La colonne fonctionne en continu et en discontinu et peut être alimentée en deux points, qui se trouvent en tête de chaque tronçon, ce qui nous donne le choix d'utiliser toute la hauteur de la colonne, ou sa moitié.

La circulation du liquide à travers toute la colonne est assuré à l'aide d'une pompe qui refoule des débits variant entre 5 et environ 260 l/h.

L'échantillonnage est assuré grâce au robinet de prélèvement placé avant les réservoirs de récupérations.

Les débits des différents fluides sont contrôlés par des débitmètres, qui ont été préalablement étalonnés.

III.1.1 Alimentation liquide :

Pour l'utilisation des deux tronçons de la colonne, on ferme la vanne (I) et on ouvre la vanne (II). Pour un seul tronçon, on ferme la vanne (II) et on ouvre la vanne (I). D'autre part, la circulation du liquide dans la colonne peut se faire en circuit fermé ou ouvert :

a) Circuit fermé :

Pour avoir un fonctionnement en circuit fermé, on ferme la vanne (IV) et on ouvre la vanne (III).

b) Circuit ouvert :

Pour avoir un fonctionnement en circuit ouvert, on ferme la vanne (III) et on ouvre la vanne (IV).

III.1. 2 Alimentation Gaz :

Le dispositif est équipé d'un compresseur qui assure l'alimentation en air, quant au CO₂, il provient d'une bouteille conçue spécialement pour les usages industriels, cette dernière est munie d'un manodétendeur qui sert à contrôler le débit de sortie du CO₂.

III.1. 3 Contrôle et régulation :

Le réglage doit procurer un fonctionnement stable de la colonne ; comme nous ne disposons pas de régulateurs numériques, nous avons utilisé des débitmètres permettant ainsi une régulation manuelle.

Les prises d'échantillons doivent être faites de façon à obtenir des échantillons représentatifs dont le prélèvement ne perturbe pas le fonctionnement de l'installation. Pendant chaque essai, il faut s'assurer que les paramètres suivants restent toujours constants :

- La pression en tête et en bas de colonne.
- Les débits d'alimentations
- La température d'alimentation (elle doit être proche de la température ambiante).
- Une distribution uniforme du liquide et du gaz pour ne pas diminuer les performances de la colonne. [5]

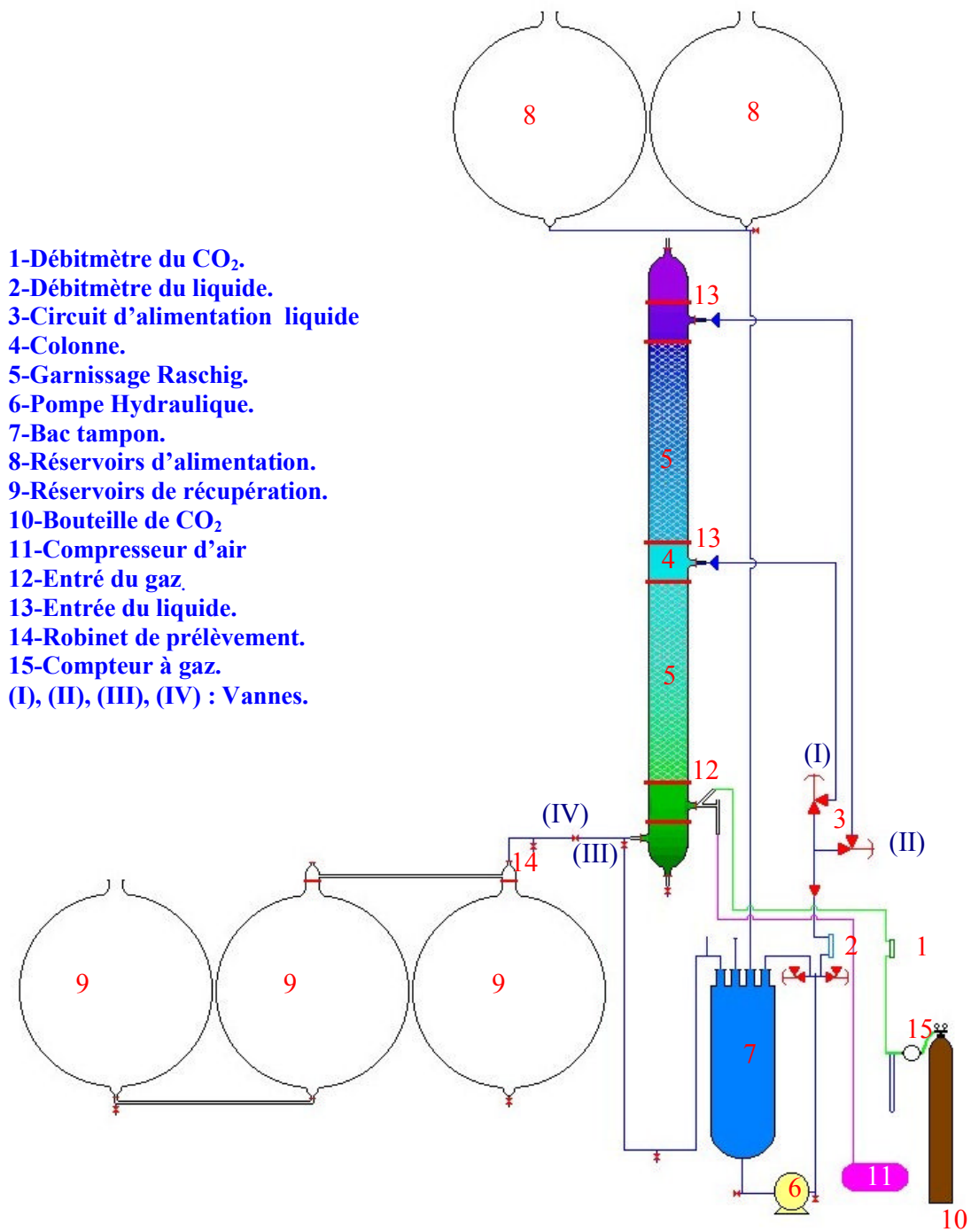


Figure III.1 : Schéma de la colonne à garnissage

III.2. Caractéristiques du garnissage et de la colonne garnie :

Le garnissage utilisé dans notre étude est constitué d'anneaux Raschig en verre ; chaque anneau possède les dimensions suivantes :

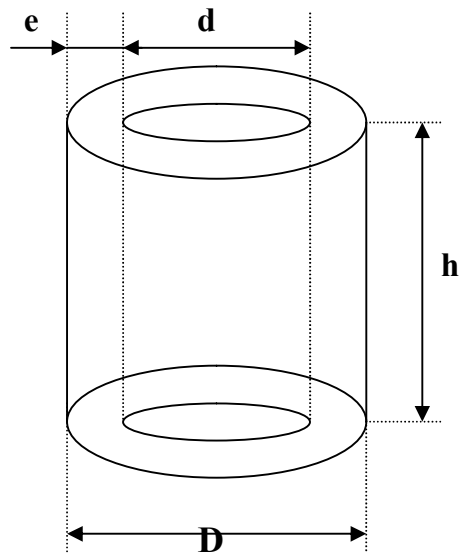


Figure III.2 : Anneaux Raschig

Avec :

- La hauteur : $h = 10,5 \text{ mm}$;
- Le diamètre extérieur : $D = 10,5 \text{ mm}$;
- Le diamètre intérieur : $d = 7,3 \text{ mm}$;
- L'épaisseur : $e = 1,6 \text{ mm}$.

III.2.1 Surface spécifique du grain :

$$S_p = \frac{\text{surface du grain}}{\text{volume du grain}} = \frac{a_p}{V_p} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_p = \pi d h + \pi D h + 2 \left[\pi \left(\frac{D^2}{4} - \frac{d^2}{4} \right) \right] = [\pi(D+d)] \left[h + \frac{(D-d)}{2} \right] ; \\ V_p = h \left(\frac{\pi D^2}{4} - \frac{\pi d^2}{4} \right) ; \end{array} \right. \quad (\text{III.2})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a_p = \pi d h + \pi D h + 2 \left[\pi \left(\frac{D^2}{4} - \frac{d^2}{4} \right) \right] = [\pi(D+d)] \left[h + \frac{(D-d)}{2} \right] ; \\ V_p = h \left(\frac{\pi D^2}{4} - \frac{\pi d^2}{4} \right) ; \end{array} \right. \quad (\text{III.3})$$

A.N :

$$\begin{cases} a_p = 676,63 \text{ mm}^2 \\ V_p = 469,49 \text{ mm}^3 \end{cases} \Rightarrow S_p = 1,44 \text{ (mm}^2/\text{mm}^3) = 1,44 \cdot 10^3 \text{ (m}^2/\text{m}^3)$$

III.2.2 Fraction du vide d'un grain :

$$\varepsilon_g = \frac{\text{Volume du vide au sein du grain}}{\text{Volume total}} = \frac{\text{Volume total} - \text{Volume de la phase dispersée}}{\text{Volume total}} \quad (\text{III.4})$$

Avec :

$$\begin{cases} \text{Le volume total} = h \frac{\pi D^2}{4} = 10,5 \frac{\pi (10,5)^2}{4} = 909,19 \text{ mm}^3 \\ \text{Le volume de la phase dispersée} = V_p = 469,73 \text{ mm}^3 \end{cases}$$

$$\text{A.N: } \varepsilon_g = \frac{909,19 - 469,73}{909,19} = 0,48.$$

III.2.3 Diamètre équivalent du grain :

La dimension caractéristique du grain est le diamètre de la sphère qui a le même volume que le grain, donc :

$$V_p = \frac{\pi D_p^3}{6} \Rightarrow D_p = \left(\frac{6V_p}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{III.5})$$

$$\text{A.N: } D_p = \left(\frac{6 \times 469,73}{\pi} \right)^{1/3} = 9,64 \text{ mm} = 9,64 \cdot 10^{-3} \text{ m.}$$

III.2.4 Porosité de la colonne à garnissage :

$$\varepsilon_{\text{colonne}} = \frac{\text{Volume du vide au sein de la colonne}}{\text{Volume de la colonne}} ;$$

Pour calculer $\varepsilon_{\text{colonne}}$, on utilise les données suivantes :

- Le nombre d'anneaux Raschig en verre au sein de la colonne à garnissage :

$n = 3859$ anneaux Raschig

- La hauteur garnie de la colonne: $Z = 1,26$ m.

- Le diamètre intérieur de la colonne à garnissage: $D_{\text{colonne}} = 0,075$ m.

- Le volume occupé par le garnissage au sein de la colonne :

$$V_0 = n \cdot V_p = 3859 \cdot 469,73 \cdot 10^{-9} = 1,81 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 ;$$

- Le volume de la colonne à garnissage :

$$V_1 = Z \frac{\pi D_{\text{colonne}}^2}{4} = 1,26 \frac{\pi (0,075)^2}{4} = 5,56 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 .$$

- Le volume du vide au sein de la colonne: $V_2 = V_1 - V_0$.

Donc, l'expression de la porosité de la colonne s'écrira comme suit :

$$\varepsilon_{\text{colonne}} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_1 - V_0}{V_1} = 1 - \frac{V_0}{V_1} ;$$

$$\text{A.N : } \varepsilon_{\text{colonne}} = 1 - \frac{1,81 \cdot 10^{-3}}{5,56 \cdot 10^{-3}} = 0,67 .$$

III.2.5 Aire géométrique du garnissage :

$$A_p = \frac{\text{L'aire total du garnissage}}{\text{volume total de la colonne garnie}} = \frac{\text{nbre de grains} \times \text{aire dun grain}}{\text{volume total de la colonne garnie}} \quad (\text{III.6})$$

$$\text{A.N : } A_p = \frac{2,61}{5,56 \cdot 10^{-3}} = 469,11 (\text{m}^2 / \text{m}^3) .$$

IV. Détermination de l'aire interfaciale par les méthodes physiques et chimiques

IV.1. Définition de l'aire interfaciale

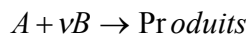
L'aire interfaciale spécifique (a) est l'aire de l'interface gaz/liquide développée par unité du volume du lit garni pour les colonne à garnissage.

Les méthodes de mesure des paramètres de transfert de matière peuvent être classés en deux catégories: les méthodes physiques qui conduisent à des valeurs locales. Ce sont les techniques photographiques de mesure d'atténuation ou de réflexion de lumière ou d'autres rayons et les techniques à sonde. Les méthodes chimiques, quant à elles, conduisent à des valeurs globales. Les deux catégories de méthodes ont leurs avantages et leurs inconvénients.

IV.2 Détermination de l'aire interfaciale par la méthode chimique:

Les techniques chimiques de détermination des paramètres de transfert de matière ont fait l'objet de plusieurs recherches.

Le principe consiste à mesurer le flux d'absorption d'un gaz A qui réagit dans le liquide suivant une cinétique bien connue avec un corps B:



En choisissant judicieusement le système chimique (solubilité), la concentration en réactif (A et B) et éventuellement la concentration en catalyseur (C), on peut, en mesurant le flux global d'absorption, déterminer l'aire interfaciale.

Soient respectivement les ordres de réaction entre A et B en phase liquide est d'ordre (m) en A, (n) en B et (q) en C, la concentration du réactif dissous B est en tout point égale à la concentration au sein du liquide ($k_{mn} C_B^n = \text{cte}$)

Alors la réaction est dite rapide de pseudo-m ième ordre en A.

Les conditions pour qu'on soit dans ce régime réactionnel sont:

$$3 < H_a \leq E_A$$

Avec:

$$Ha = \frac{1}{k_L} \sqrt{\frac{2}{m+1} \cdot k_{mnq} \cdot D_A \cdot C_A^{*m-1} \cdot C_{BL}^n \cdot C_C^q} \quad (\text{IV.1})$$

Le flux d'absorption par unité de volume est:

$$\phi = E_A \cdot k_L \cdot a \cdot C_A^* \quad (\text{IV.2})$$

$$\text{Avec : } E_A = 1 + \frac{D_B}{\nu D_A} \cdot \frac{C_B}{C_A^*}$$

ϕ : Flux d'absorption par unité du volume (mole/m³.s)

m ; n : sont des ordres de la réaction par rapport à A et B respectivement

D_A : coefficient de diffusion de A.

C_A^* : concentration de A à l'équilibre.

C_B : Concentration de B.

E_A : facteur d'accélération instantané.

k_{mn} : constante de vitesse de la réaction.

Ha : nombre de Hatta.

ν : coefficient stoechiométrie relatif au composé A.

D_B : coefficient de diffusion du composé B. [16]

Il est important de remarquer que ce flux est indépendant de k_L , donc de l'hydrodynamique et donc de l'écoulement (ROPA, piston,...).

Si le flux spécifique moyen ϕ est connu (déterminé expérimentalement) et si C_A^* et C_{BL}^* sont bien les mêmes dans tout le réacteur, la mesure de ϕ permet de déterminer a.

Lorsque la distribution des temps de séjour côté gaz n'est pas connue, ce qui est notre cas, il faut se placer dans des conditions telles que la pression partielle du gaz A reste pratiquement constante à la traversée du réacteur.

Contrairement aux techniques physiques, les techniques chimiques permettent d'obtenir des valeurs globales de l'aire interfaciale gaz-liquide dans un réacteur ou une partie de réacteur.

La mesure du flux d'absorption permet de déterminer l'aire interfaciale, si l'on connaît la cinétique de réaction (ordres par rapport à A et au coréactif B, la solubilité, la constante de vitesse et la diffusivité D_A). Pour la solubilité, il faut en particulier ne pas oublier l'*effet de sel*. Notons cependant qu'il n'est pas nécessaire de connaître séparément ces grandeurs et qu'il suffit de connaître l'expression du flux spécifique d'absorption ϕ en régime de réaction rapide du pseudo-mième ordre en fonction de la pression partielle du gaz A et de la concentration en coréactif B.

On a souvent intérêt à établir cette expression de façon expérimentale en utilisant un réacteur à aire interfaciale connue (film laminaire tombant, jet laminaire, cellule agitée à interface plan).

Deux grandes familles de réactions sont utilisées dans la pratique : les oxydations d'ions (en pratique toujours du sulfite) par l'air et les réactions du dioxyde de carbone dans des solutions

IV.2.1 Réactions du dioxyde de carbone avec différentes bases

Ces réactions de CO_2 avec la soude, la potasse, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la disopropanolamine, la cyclohexylamine (pour ne citer que les amines les plus usuelles) sont, elles aussi, souvent utilisées pour déterminer des aires interfaciales.

Ces techniques présentent, par rapport à la technique des sulfites, des avantages et des inconvénients.

Les avantages sont de deux ordres.

Il s'agit de réactions non catalytiques et l'on peut, avec plus de confiance que pour les sulfites, utiliser des constantes de vitesse de la littérature. En particulier, les équipes de Nancy (Alvarez *et col*, et de Twente aux Pays-Bas (Versteeg et van Swaaij Oyevaar *et col*, Littel *et col* ont déterminé les constantes nécessaires à l'utilisation de ces techniques et ce, à des pressions élevées dans le cas de l'équipe de [4]

On peut mettre en oeuvre certaines de ces réactions avec des solvants organiques et l'on a le choix entre les liquides soit coalescents, soit inhibiteurs de coalescence.

Les inconvénients sont liés à la solubilité assez importante du dioxyde de carbone dans les liquides. De ce fait, on mesure en général la concentration de CO_2 en phase gazeuse en entrée et en sortie de réacteur. Il arrive ainsi que l'on soit limité soit par l'épuisement du liquide, soit par celui du gaz. Pour les systèmes à gaz dispersé dans le liquide, il est nécessaire que le titre en CO_2 des différentes bulles sortant du réacteur soit à peu près homogène (Midoux *et col* Hofer et Mersmann: l'aire interfaciale est la somme de l'aire interfaciale de toutes les bulles, alors que le titre de CO_2 en sortie de réacteur est une moyenne pondérée en volume des titres des bulles sortant du réacteur. Il faut donc, pour que cette technique soit utilisable, soit que le gaz soit la phase continue (mais, dans ce cas, on risque l'épuisement local de la phase liquide en réactif basique, soit que le temps de séjour des différentes bulles soit à peu près le même. [4]

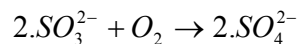
IV.2.2 L'oxydation du sulfite par l'air

L'absorption d'oxygène dans une solution aqueuse de sulfite de sodium est très souvent utilisée pour déterminer les aires interfaciales des réacteurs gaz-liquide. La cinétique de la

réaction a fait l'objet de beaucoup d'études comme: De waal et Okeson, Linek et Mayrhoferova , Linek et Tvrdik , Chandrasekharan et coll. et Bub . Ceci est dû au fait que cette cinétique est très complexe et elle est sensible à des facteurs aléatoires comme les impuretés, les tensioactifs et le pH.

Linek et Vacek ont passé en revue les importants résultats concernant la cinétique de l'oxydation du sulfite. [3]

La réaction globale s'écrit:



La vitesse de la réaction est donnée par:

$$r = k_{mnq} \cdot [O_2]^m \cdot [SO_3^{2-}]^n \cdot [Co^{2+}]^q \quad (IV.3)$$

Si les ordres par rapport au sulfite (n) et au cobalt (q) font l'unanimité pour les différents auteurs c'est-à-dire 0 pour n et 1 pour q, l'ordre m par rapport à l'oxygène prend par contre, suivant les auteurs, les valeurs 0, 1 ou 2. D'autres auteurs parlent d'une variation continue entre 1 et 2 en fonction de la pression d'oxygène. En effet Laurent et coll. Donnent une valeur de 2 à m pour des pression partielles d'oxygène comprise entre 0,2 et 0,8 atm. D'après Alper la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'oxygène lorsque la pression partielle est comprise entre 1 et 7 atm.

Des travaux sur la réaction d'oxydation des sulfites de sodium ont été effectués dans un laboratoire à Lyon. La réaction a été mise en oeuvre dans une colonne à bulles gazosiphon de laboratoire de 3 mm de diamètre dans laquelle des bulles sont observées au stroboscope et photographiées.

Les résultats ont été conformes à ceux donnés par Alper c'est-à-dire: m = 1, n = 0 et q = 1. La constante cinétique déterminée par Benadda a pour expression:

$$k_1 = 193,9 + 510,5 \cdot 10^4 \cdot [CoSO_4] \quad (IV.4)$$

Dans laquelle k_1 est en s^{-1} et $[CoSO_4]$ en mol/l.

k_1 est reliée à k par la relation:

$$k_1 = k \cdot [CoSO_4] \quad (IV.5)$$

Dans le même laboratoire une autre étude, Muller, a suivi les deux premières et a concerné l'influence de la température (entre 20 et 40 °C) sur la constante cinétique k. La corrélation proposée est la suivante: [4]

$$k = 135,4 \cdot T + 1930 \quad (IV.6)$$

Où: T: Température moyenne de la solution (en °C).

k: Constante cinétique (en m³ /mol.s).

IV.2.3 Méthodologie et démarche expérimentale:

En adoptant les ordres de la réaction obtenus dans un laboratoire à Lyon, 1 par rapport à l'oxygène, 0 par rapport au sulfite de sodium et 1 par rapport au cobalt, l'aire interfaciale par unité de volume d'émulsion peut être obtenue à partir de l'expression:

$$a = \frac{N_{O_2}}{\sqrt{k[CoSO_4]D_{O_2}[O_2^*]V_E}} \quad (IV.7)$$

Sachant que le flux global de l'oxygène transféré est : $N_{O_2} = \phi \cdot V_E$.

La concentration en oxygène dissous à saturation peut être calculée à partir de la loi de Henry:

ϕ : Flux d'absorption par unité du volume (mole/m³).

V_E : volume réactionnel

$$[O_2^*] = \frac{P_{O_2}}{He.R.T} \quad (IV.8)$$

La pression P_{O_2} est la pression partielle de l'oxygène dans l'air, qui est égale à 0,21 atmosphère. Les valeurs de la constante de Henry et de la diffusivité de l'oxygène dans une solution de sulfite de sodium à différentes températures, sont extraites de la littérature et sont consignées dans le Tableau IV.1 :

Tableau IV.1 : Valeurs de la constante de Henry, de la diffusivité.

Température (°C)	15	20	25	Référence
$D_{O_2/Na_2SO_3} \cdot 10^9$ (m ² /s)	1,36	1,6	1,85	REITH (1968) EDELIN (1992)
He (mol/l gaz / mol/l liquide)	62,5	65	67,5	REITH (1968)

Le flux d'absorption ϕ est déterminé par un simple bilan matière qui montre que ce flux est lié à la vitesse de disparition du sulfite comme suit:

Où: $\frac{d[SO_3^{2-}]}{dt}$ est la pente de la droite $[SO_3^{2-}] = f(t)$, qu'on l'appellera γ .

ν est le coefficient stoechiométrique qui est égale à 2.

$$\Rightarrow N_{O_2} = -\frac{1}{2} \cdot V_L \cdot \frac{d[SO_3^{2-}]}{dt} \quad (\text{IV.9})$$

Où V_L est le volume du liquide et t le temps de contact entre les deux phases.

La détermination de l'évolution de la concentration en sulfite de sodium en fonction du temps fournit donc la valeur du flux d'absorption.

La démarche expérimentale consiste à remplir le réacteur (≈ 100 l) d'une solution de sulfite de sodium de concentration 0,8 mol/l environ. Le régime de réaction rapide est respecté en utilisant une concentration de sulfate de cobalt (catalyseur) de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Le pH de la solution est fixé entre 7,5 et 8 en ajoutant si nécessaire une quantité d'acide chlorhydrique (35 %).

A intervalles de temps réguliers un échantillon de la solution de sulfite est prélevé et dosé par iodométrie.

IV.3 Evaluation de l'aire interfaciale par la méthode physique:

Il y a eu, au cours des années 1985-95, de très nombreux développements dans la mise au point de capteurs de tailles et de vitesses de bulles (dans une moindre mesure, de gouttes) dans les réacteurs gaz-liquide. Il ne saurait être question ici de décrire toutes ces techniques

Une première famille est constituée par les techniques à **sondes résistives ou optiques** ; on met en oeuvre des microsondes donnant des signaux différents selon que la pointe de la microsonde est située en phase gazeuse ou liquide. Pour obtenir des aires spécifiques de bulles en général non sphériques et se mouvant selon des trajectoires non rectilignes, il est nécessaire de conjuguer un certain nombre de telles microsondes et d'interpréter les signaux complexes obtenus par tous ces capteurs. Un exemple de réalisation est présenté par Wolff *et col* [17] Par leur principe même, de telles sondes donnent des caractéristiques dans le cas idéal, le volume, l'aire gaz-liquide, la forme et la vitesse de chaque bulle passant sur la sonde multiple. Il s'agit donc de techniques locales nécessitant un traitement compliqué et quelquefois hasardeux du signal.

Une deuxième famille de techniques est basée sur **la transmission ou la réflexion d'ondes lumineuses ou sonores**. Ces techniques, mesurant l'extinction d'une onde lumineuse ou sonore transmise par une émulsion gaz-liquide, sont potentiellement intéressantes puisque non intrusives, et elles donnent accès à l'aire interfaciale. Cependant, on est très rapidement limité par

la sensibilité de l'appareil de mesure. Les techniques utilisant la réflexion d'une onde semblent d'un usage plus général, surtout si l'on considère que les interfaces gaz-liquide sont de très bons réflecteurs d'ondes sonores. L'étude de l'intensité réfléchie et de l'effet Doppler causé par la vitesse des bulles a permis le développement de **sondes à réflexion d'ultrasons** très performantes et, dans certaines limites, utilisables même pour des milieux triphasiques cependant, là encore, il s'agit d'une technique permettant d'obtenir une valeur locale de l'aire interfaciale [17].

En générale les techniques physiques peuvent être utilisées pour déterminer le diamètre des bulles ou de gouttes et donc l'aire interfaciale. Ces techniques sont limitées aux réacteurs gaz-liquide qui ne comportent pas de phase solide, elles ont surtout été utilisées pour les dispersions contenues dans les colonnes à bulles, les réacteurs agités gaz-liquide et quelquefois pour les colonnes à plateaux.

Il existe deux techniques principales de détermination de la distribution des diamètres des bulles.

Les techniques à sondes et la technique photographique.

Les techniques à sonde permettent de mesurer une propriété physique qui prend des valeurs différentes suivant que la pointe de la sonde se trouve en phase liquide ou gazeuse. Cette propriété physique peut être la capacité électrique, la résistivité ou encore l'indice de réfraction.

La partie sensible de la sonde traverse l'interface gaz-liquide et donne deux valeurs différentes selon qu'elle est dans une phase ou une autre. On peut aussi déterminer la vitesse d'ascension des bulles en plaçant deux sondes à deux hauteurs différentes du réacteur et en supposant que les bulles montent verticalement. Cette hypothèse n'est valable qu'aux grandes vitesses.

Les techniques à sonde ne sont valables que dans la mesure où la sonde ne perturbe pas l'écoulement des deux phases et que le diamètre de la sonde soit petit par rapport au diamètre des bulles.

Quant à la technique photographique, elle consiste à photographier à l'aide d'une caméra rapide la dispersion des bulles à travers la paroi d'un réacteur. Les photographies ne doivent pas être prises à travers une paroi incurvée sinon il faut tenir compte de la courbure pour éliminer les effets de la distorsion. Cette technique ne peut être performante que si les clichés sont analysés par un système de traitement automatique rapide par ordinateur [15]

IV.3.1 Méthodologie expérimentale:

La visualisation des bulles est se fait par une caméra haute précision couplée à un ordinateur portable équipé d'un logiciel de traitement d'image (Vision Explorer VA, VS, TC). L'ensemble du dispositif est schématisé ci-dessous:

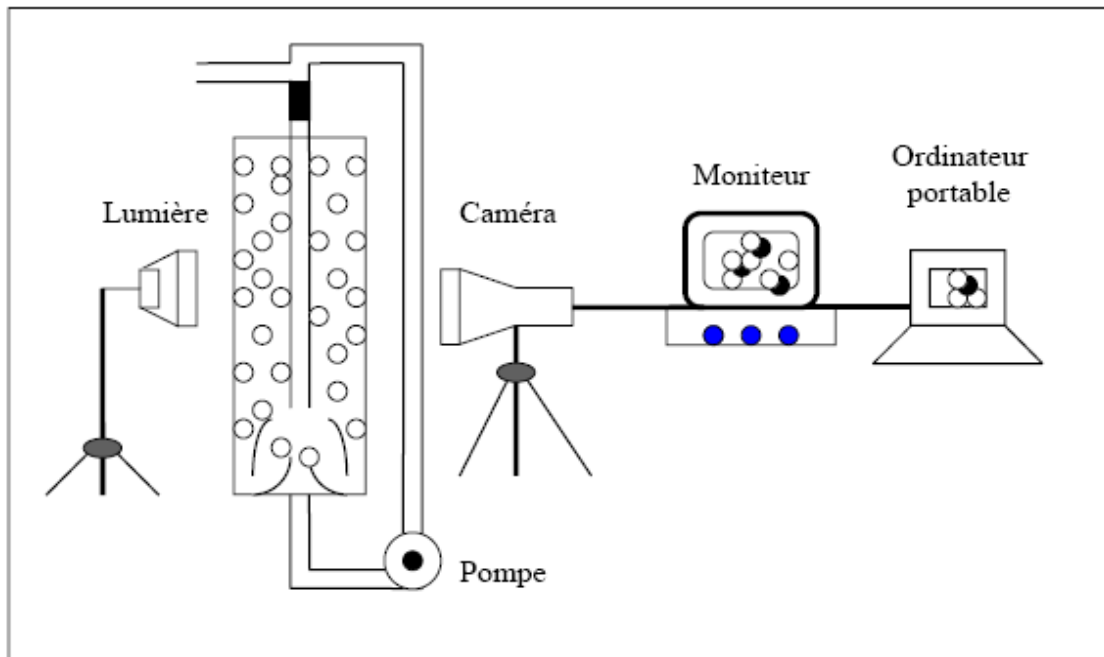


Figure IV.1 : Schéma pour la photographie des bulles

IV.4 Détermination du coefficient volumique d'absorption du côté gaz ($k_G a$)

Pour cette détermination, on met en oeuvre une absorption avec réaction chimique assez rapide pour que le flux d'absorption soit entièrement déterminé par la résistance de transfert en phase gazeuse [16], donc que le coefficient global de transfert K_G soit égal à k_G

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{He}{E.k_L} \quad (\text{IV.10})$$

Il faut donc que l'inégalité suivante soit respectée :

$$k_G < \frac{k_L}{He} \quad (\text{IV.11})$$

On choisira donc une réaction rapide (E aussi grand que possible) d'un gaz très soluble (He aussi petit que possible) et l'on aura localement dans le réacteur :

$$\Phi = k_G \cdot a \cdot P_A \quad (\text{IV.12})$$

En pratique, on a surtout utilisé l'absorption de dioxyde de soufre dans des bases fortes (souvent NaOH) ou d'ammoniac dans des acides forts. On trouvera chez Yaïci *et coll.* des systèmes chimiques SO_2 / base organique pouvant servir à la détermination de $k_G a$ lorsque le milieu est organique.

V. Modélisation et simulation de la colonne d'absorption

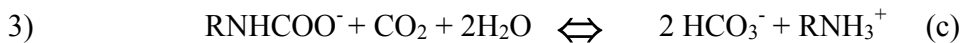
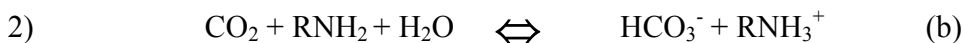
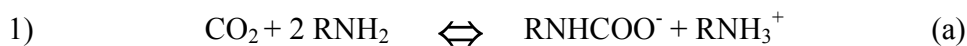
Dans cette étude, nous présenterons un modèle mathématique permettant d'estimer les concentrations du CO₂ et de la MEA le long de la colonne à garnissage.

V. 1 Le système CO₂-MEA:

Du point de vue de taux d'absorption, des amines primaires ou secondaires sont préférées. Cependant, au cas où les coûts de régénération seraient également pris en considération, les amines tertiaires sont beaucoup plus attirantes.

La réaction entre CO₂ et l'amine a été longuement étudiée par Danckwerts et Astarita [14] il y a de cela une cinquantaine d'année.

Toute fois trois réaction principales apparaissent du système CO₂-MEA [14]



La réaction directe du CO₂ avec l'eau, suivi par la dissociation de l'acide carbonique présentée a une vitesse de réaction négligeable sauf à des valeurs de PH peu élevé.

Pour le système CO₂-MEA, la vitesse de formation de bicarbonate est grande selon Astarita [14].

La réaction entre le CO₂ et la MEA est supposée irréversible et du premier ordre.

Toute fois la réaction (a) est la plus lente donc, nous pouvons la considérer comme la réaction principale.



a) La constante d'équilibre K_c:

La constante d'équilibre, souvent donnée par la littérature [14] est :

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] [\text{R}_2\text{NH}]^2}{[\text{RNCOO}^-] [\text{RNH}_3^+]}$$

À 20°C $K_c = 9.0 \cdot 10^{-6}$ g mole/l

b) Vitesse de la réaction [14] :

La réaction favorisée est du second ordre

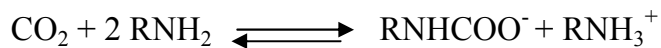
$$r_f = K [\text{CO}_2] [\text{RNH}_2]$$

Pour retrouver la cinétique de la réaction réversible, nous notons qu'à l'équilibre la vitesse de la réaction r_r est égale à celle de la réaction principale.

$$r_r = K [\text{CO}_2] [\text{RNH}_2]$$

c) Cinétique de la réaction entre le CO₂ et la MEA

La réaction entre le CO₂ (A) et la MEA (B) peut s'écrire de la manière suivante [19,20, 21]:



La vitesse de la réaction (r) a la forme suivante:

$$r = k \cdot C_{AL} \cdot C_{BL} \quad (\text{V.1})$$

Avec :

$$\text{Log}_{10} k' = 10,99 - \frac{2152}{T} \quad (\text{l/mole.s}) \quad [22] \quad (\text{V.2})$$

T : Température (K) ; $k = k' \cdot 1000$

k : Constante de la vitesse de la réaction (l/mol.s)

V. 2. Modélisation de la colonne d'absorption

Afin de simplifier la résolution de l'équation du modèle, les hypothèses suivantes ont été proposées :

- Toutes les propriétés physiques du gaz et du liquide sont constantes le long de la colonne et au cours du temps.
- L'écoulement est en régime permanent.
- Le processus est isotherme.
- La dispersion axiale est négligeable dans la phase gazeuse et dans la phase liquide.
- Réaction rapide entre le CO_2 et la MEA ($Ha > 5$).

Dans ces conditions, les équations du modèle se réduisent à l'écriture des bilans de matière partiels dans chaque phase, auxquelles s'ajoutent les relations traduisant les conditions aux limites et d'équilibre.

Puisque, nous nous intéressons à l'évolution de la concentration du CO_2 et de la MEA le long de la colonne d'absorption, nous avons effectué le bilan de matière sur le « CO_2 » dans la phase gazeuse et dans la phase liquide sur un élément (dz) et le bilan de matière sur la MEA en phase liquide (figure V.1).

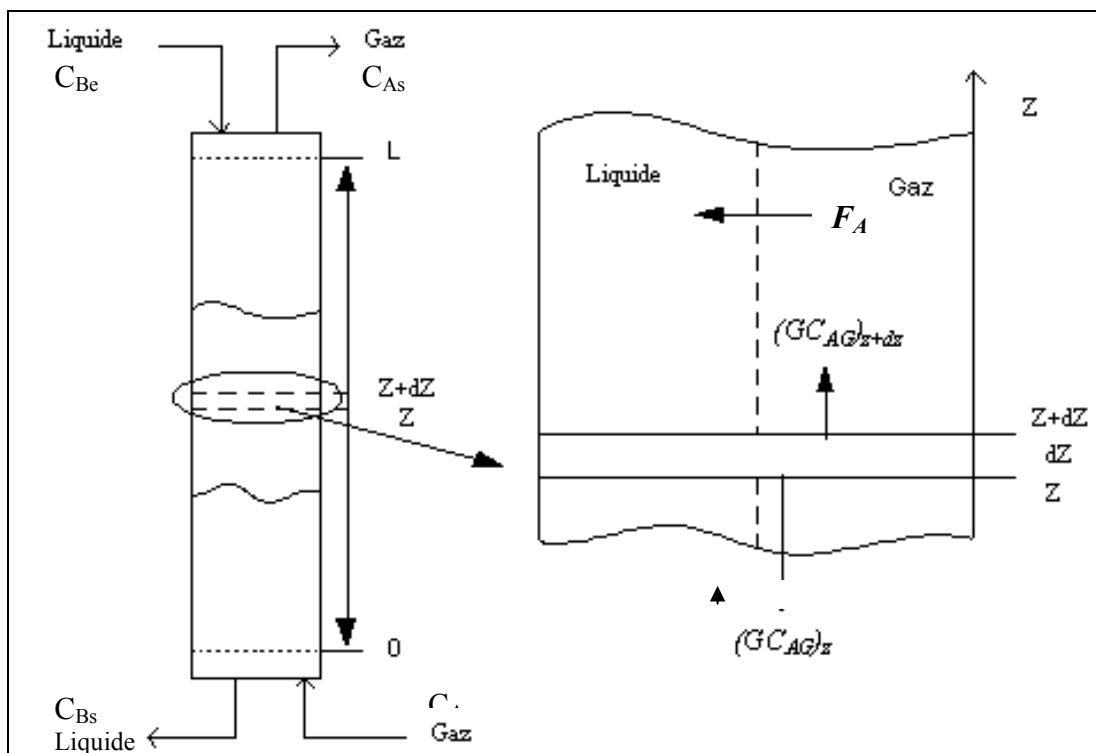


Figure V.1 : Bilan de matière sur une tranche élémentaire (dz).

En régime établi on peut écrire

- *Bilan de matière sur le CO₂ dans la phase gazeuse :*

Quantité de soluté = quantité de soluté + quantité de soluté transféré
à l'entrée (z) en sortie (z + dz) de la phase gazeuse vers la
phase liquide

Soit le bilan de matière sur une tranche dz dans la phase gazeuse :

$$(G C_{AG})_z = (G C_{AG})_{z+dz} + F_A \cdot S \cdot dz \quad (V.3)$$

Or:

$$(G C_{AG})_{z+dz} = (G C_{AG})_z + \frac{d}{dz} (G C_{AG}) dz \quad (V.4)$$

Alors :

$$\boxed{\frac{G}{S} \cdot \frac{dC_{AG}}{dz} + F_A = 0} \quad (V.5)$$

Soit $U_g = \frac{G}{S}$: la vitesse moyenne d'écoulement, alors l'équation (V.5) s'écrit :

$$\boxed{U_g \cdot \frac{dC_{AG}}{dz} + F_A = 0} \quad (V.6)$$

- *Bilan de matière sur le CO₂ dans la phase liquide :*

$$(L C_{AL})_z = (L C_{AL})_{z+dz} + F_A \cdot S \cdot dz - [k \cdot C_{AL} \cdot C_{BL}] \cdot \zeta_L S dz \quad (V.7)$$

Avec: ζ_L : Rétention liquide.

Or:

$$(L C_{AL})_{z+dz} = (L C_{AL})_z + \frac{d}{dz} (L C_{AL}) dz \quad (V.8)$$

$$\frac{d}{dz} (L C_{AL}) dz + F_A \cdot S \cdot dz - [k \cdot C_{AL} \cdot C_{BL}] \cdot \zeta_L S dz = 0 \quad (V.9)$$

D'où :

$$\frac{L}{S} \cdot \frac{dC_{AL}}{dz} + F_A - [k \cdot C_{AL} \cdot C_{BL}] \cdot \zeta_L = 0 \quad (V.10)$$

Soit $U_L = \frac{L}{S}$: La vitesse moyenne d'écoulement du flux liquide, alors l'équation (V.10)

s'écrit :

$$U_L \cdot \frac{dC_{AL}}{dz} + F_A - [k \cdot C_{AL} \cdot C_{BL}] \cdot \zeta_L = 0 \quad (V.11)$$

- *Bilan sur la MEA dans la phase liquide :*

$$(L C_{BL})_z = (L C_{BL})_{z+dz} - 2 \cdot [k \cdot C_{AL} \cdot C_{BL}] \cdot \zeta_L S dz \quad (V.12)$$

Or:

$$(L C_{BL})_{z+dz} = (L C_{BL})_z + \frac{d}{dz} (L C_{BL}) dz \quad (V.13)$$

$$\frac{d}{dz} (L C_{BL}) dz - 2 \cdot [k \cdot C_{AL} \cdot C_{BL}] \cdot \zeta_L S dz = 0 \quad (V.14)$$

D'où :

$$\frac{L}{S} \cdot \frac{dC_{BL}}{dz} - 2 \cdot [k \cdot C_{AL} \cdot C_{BL}] \cdot \zeta_L = 0 \quad (V.15)$$

$$U_L \cdot \frac{dC_{BL}}{dz} - 2 \cdot [k \cdot C_{AL} \cdot C_{BL}] \cdot \zeta_L = 0 \quad (V.16)$$

D'une manière générale, la réaction entre le CO_2 et la MEA est considérée comme réaction rapide (Il n'y a pas d'accumulation du CO_2 dans la phase liquide) alors on peut écrire pour une tranche dz :

$$\boxed{\frac{dC_{AL}}{dz} = 0} \quad (\text{V.17})$$

En tenant compte de l'équation (V.17), l'équation (V.10) deviennent :

$$F_A = [k \cdot C_{AL} \cdot C_{BL}] \cdot \zeta_L \quad (\text{V.18})$$

C'est-à-dire : la quantité de CO_2 transférée dans la phase liquide réagit totalement avec la MEA.

Les bilans de matière sur le CO_2 et la MEA dans les phases liquide et gazeuse se réduisent aux équations suivantes :

- *Bilan sur le CO_2 dans la phase gazeuse :*

$$\boxed{U_g \cdot \frac{dC_{AG}}{dz} + F_A = 0} \quad (\text{V.19})$$

- *Bilan sur la MEA dans la phase liquide :*

$$\boxed{U_L \cdot \frac{dC_{BL}}{dz} - 2F_A = 0} \quad (\text{V.20})$$

- Expression de F_A :

$$F_A = [N_A] \cdot a \quad (\text{V.21})$$

$$[N_A] = E \cdot [N'_A] = E \cdot k_{AL} (C_{ALi} - C_{AL}) \quad (\text{V.22})$$

avec : $C_{AL} \approx 0$

donc :

$$F_A = a \cdot E \cdot k_{AL} \cdot C_{ALi} \quad (V.23)$$

En admettant que l'équilibre est établi à l'interface gaz – liquide, et pour des faibles concentrations du CO_2 (A), nous pouvons écrire :

$$C_{AGi} = m \cdot C_{ALi} \quad (V.24)$$

$$[N_A] = k_{AG} (C_{AG} - m \cdot C_{ALi}) = E \cdot k_{AL} \cdot C_{ALi} \quad (V.25)$$

d'où :

$$C_{ALi} = \frac{k_{AG} \cdot C_{AG}}{E \cdot k_{AL} + m \cdot k_{AG}} \quad (V.26)$$

Le système d'équations (IV.19), (IV.20) s'écrit donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} U_g \cdot \frac{dC_{AG}}{dz} + F_A = 0 \\ U_L \cdot \frac{dC_{BL}}{dz} - 2 \cdot F_A = 0 \end{array} \right. \quad (V.27)$$

$$(V.28)$$

La procédure de calcul du flux local (F_A) du composé A transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide est la suivante [6]:

Nous supposons que les données suivantes ont pu être recueillies a, k_{AG} , k_{AL} , C_{AG} , C_{BL} , D_{AL} , D_{BL} et m.

- Nous commençons par calculer le nombre de Hatta (Ha) :

$$Ha = \frac{\sqrt{k C_{BL} D_{AL}}}{k_{AL}} \quad (III.29)$$

- Nous estimons une valeur de E en faisant par exemple $E(1) = Ha$ et nous calculons C_{ALi} et N_2 :

$$C_{ALi} = \frac{k_{AG} \cdot C_{AG}}{E(i) \cdot k_{AL} + m \cdot k_{AG}} \quad (V.30)$$

$$\text{et} \quad N_2 = \frac{1}{2} \frac{D_{BL}}{D_{AL}} \frac{C_{BL}}{C_{ALI}} \quad (V.31)$$

Nous estimons $E(i+1)$ à partir de l'expression de Kishinevskii [23]:

$$E(i+1) = 1 + \frac{Ha}{A} \left[1 - \exp(-0.65 Ha \sqrt{A}) \right]$$

$$\text{Avec :} \quad A = \frac{Ha}{N_2} + \exp \left[\frac{0.68}{Ha} - \frac{0.45}{N_2} Ha \right]$$

Si la valeur de $E(i+1)$ est différente de $E(i)$, nous poursuivons le calcul itérative de manière itérative jusqu'à ce que $E(n+1) \approx E(n)$. La valeur de $E(n)$ est alors prise comme valeur de E.

Le flux de N_A du composé (A) transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide peut se calculer de l'expression suivante :

$$[N_A] = E_{(final)} \cdot k_{AL} \cdot C_{ALi (final)} \quad (V.32)$$

Le flux est calculé à partir de l'expression suivante:

$$[F_A] = a \cdot E_{(final)} \cdot k_{AL} \cdot C_{ALi (final)} \quad (V.33)$$

Les paramètres utilisés dans la modélisation de la colonne d'absorption sont donnés dans le tableau V.1 et V.2.

Tableau V.1. Paramètres utilisés dans la modélisation. à T = 40°C

Tableau V.2. Paramètres utilisés dans la modélisation à T = 25°C

S = 0,0044 m ² ;	
m = 1,2	[24]
log ₁₀ (k)=10,99 – 2152 / T	[22]
k = 13 m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	[22]
D _{AL} = 1,5.10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹	[22]
D _{BL} = 1,1 .10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹	[25]
k _{AL} = 2.10 ⁻³ .(U _L) ^{0.67}	[7]
k _{AG} = 5,81.10 ⁻² . (U _G) ⁰ .	[7]
a = 469,11[1-exp(-3,3. U _L ^{0.4})].	[7]

S = 0,0044 m ² ;	
m = 1,2	[24]
log ₁₀ (k)=10,99 – 2152 / T	[22]
k = 5,99 m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	[22]
D _{AL} = 1,51.10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹	[22]
D _{BL} = 1,1 .10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹	[25]
k _{AL} = 2.10 ⁻³ .(U _L) ^{0.67}	[7]
k _{AG} = 5,81.10 ⁻² . (U _G) ^{0.7}	[7]
a = 469,11[1-exp(-3,3. U _L ^{0.4})].	[7]

V. 3. Procédure de simulation de la colonne d'absorption

Pour pouvoir déterminer les concentrations du CO₂ et de la MEA le long de la colonne, nous avons conçu un programme qui permet la résolution numérique du système d'équations (V.27), (V.28).

Pour cela nous avons divisé la colonne en n tranches de hauteur Δz (Figure V.2), et pour chaque tranche nous avons calculé le facteur d'accélération E, ainsi que le flux transféré du CO₂

(F_A). Connaissant le flux transférer du CO_2 (F_A) et en intégrant le système d'équation (V.27), (V.28), nous calculerons les concentrations de la MEA et du CO_2 dans différentes tranches dz et ainsi de suite jusqu' à atteindre la $n^{\text{ème}}$ tranche.

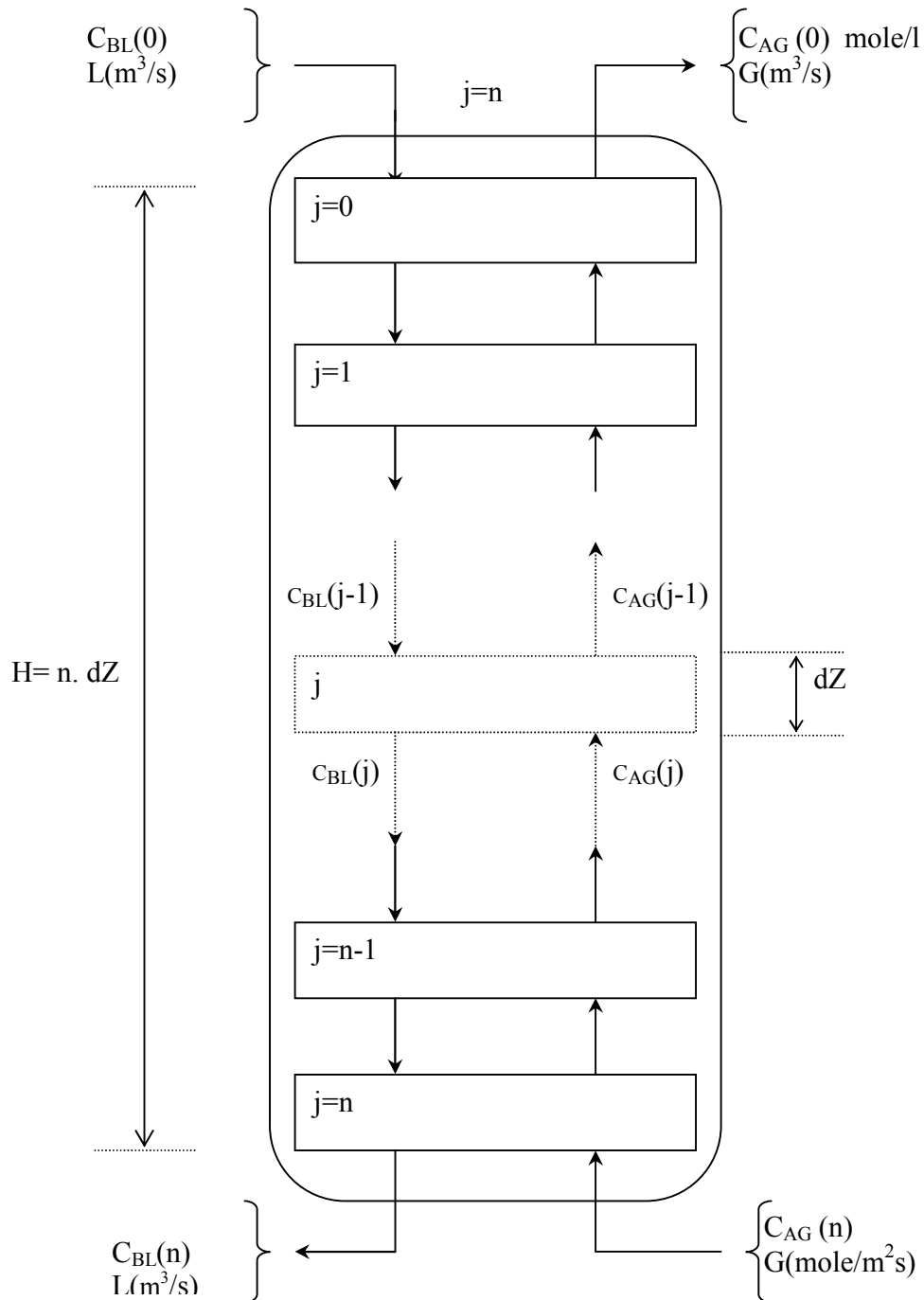


Figure V .2 : Discrétisation de la colonne d'absorption

parite résultats et discussion

Deuxième partie : Résultats et discussion

I . Détermination des concentrations du CO₂ et de la MEA à la sortie de la colonne en utilisant l'aire interfaciale estimée à partir de la corrélation d'ONDA.

Les Différentes étapes de l'élaboration du programme sont les suivantes :

I. 1 Calcul du coefficient d'accélération E

Pour le calcul du facteur d'accélération E, nous avons conçu une procédure qui est appelée par le programme principale pour chaque tranche (i).

La démarche suivie pour calculer E (i) au point Z(i) est la suivante :

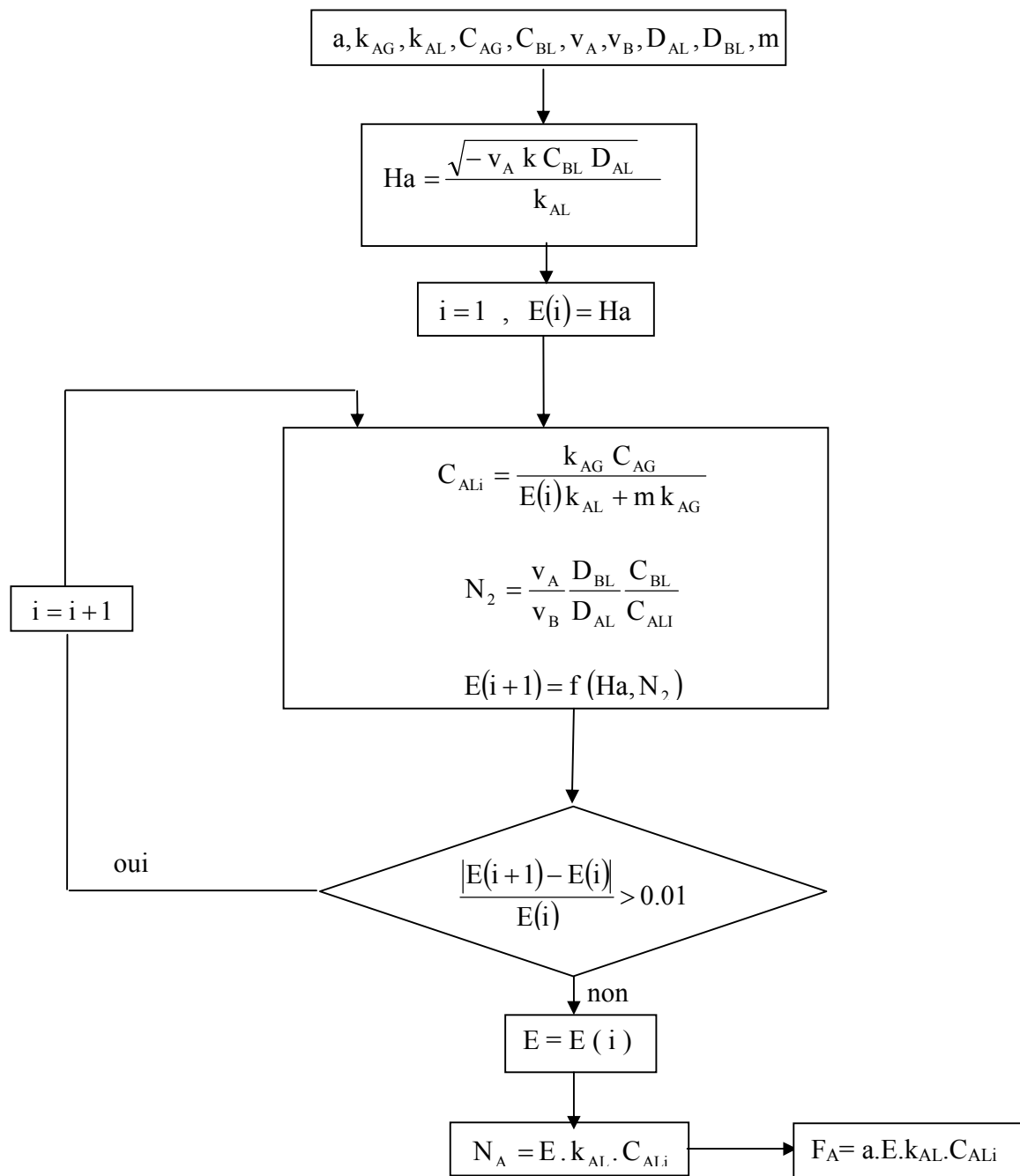
- 1 Entrer les différentes concentrations de sortie de la tranche (i-1) et les différents paramètres tel que les coefficients de transfert, la constante de vitesse de la réaction, aire interfaciale,...etc.
- 2 Calculer le nombre de Hatta [équation (III.29)].
- 3 Initialiser E en lui affectant la valeur calculée du nombre de Hatta.
- 4 Calcul de C_{ALi} [équation (III.30)] et de N_2 [équation (III.31)]
- 5 Utiliser la corrélation de Kishinevskii pour avoir une nouvelle valeur de E.
- 6 Comparer l'ancienne valeur de E avec la nouvelle calculée par la corrélation.
- 7 Si elle est supérieur de 1%, on refait le calcul tout en affectant à E celle calculer par la corrélation.
- 8) Si elle est inférieur à 1% on prend cette valeur.

I. 2. Algorithme du programme principal

On lui introduit les différentes valeurs des paramètres a , k_{AG} , k_{AL} , hauteur de la colonne, section de la colonne, D_{AL} , D_{BL} , m , température, débit du liquide (L), débit d'air (G), débit de CO₂.

- On lui introduit les concentrations du CO₂ et du MEA initiales en tête de la colonne $Z(i) = 0$.
- Le programme appelle la procédure qui nous permet de calculer le coefficient d'accélération E et le flux transférer (F_A).
- Nous calculons les concentrations du CO₂ et de la MEA en sortie de la tranche d'indice (i).

-
- Le calcul se poursuit jusqu' à atteindre la tranche d'indice n.
 - Nous vérifions si la différence entre la concentration du CO₂ à l'entrée de la colonne $C_{A(e)}$ calculée par le programme avec $C_{A(e)}$ la concentration expérimentale du CO₂ à l'entrée de la colonne d'absorption. Si cette différence est inférieure à 0.01 le programme s'arrête, si non nous allons reprendre le calcul : en choisissant une autre valeur de la concentration du CO₂ en sortie de la colonne d'absorption.
 - En fin du programme, nous afficherons les valeurs des concentrations du CO₂ et la MEA en sortie de la colonne ($C_{A(s)}$, $C_{B(s)}$).
 - La Figure (I.1), représente la procédure de calcul de E, N_A et F_A :

Figure I.1: Procédure de calcul du coefficient d'accélération (E) et de flux transféré (F_A).

La figure (I.2), représente l'organigramme de la procédure de calcul des concentrations du CO₂ et de la MEA en sortie de la colonne d'absorption.

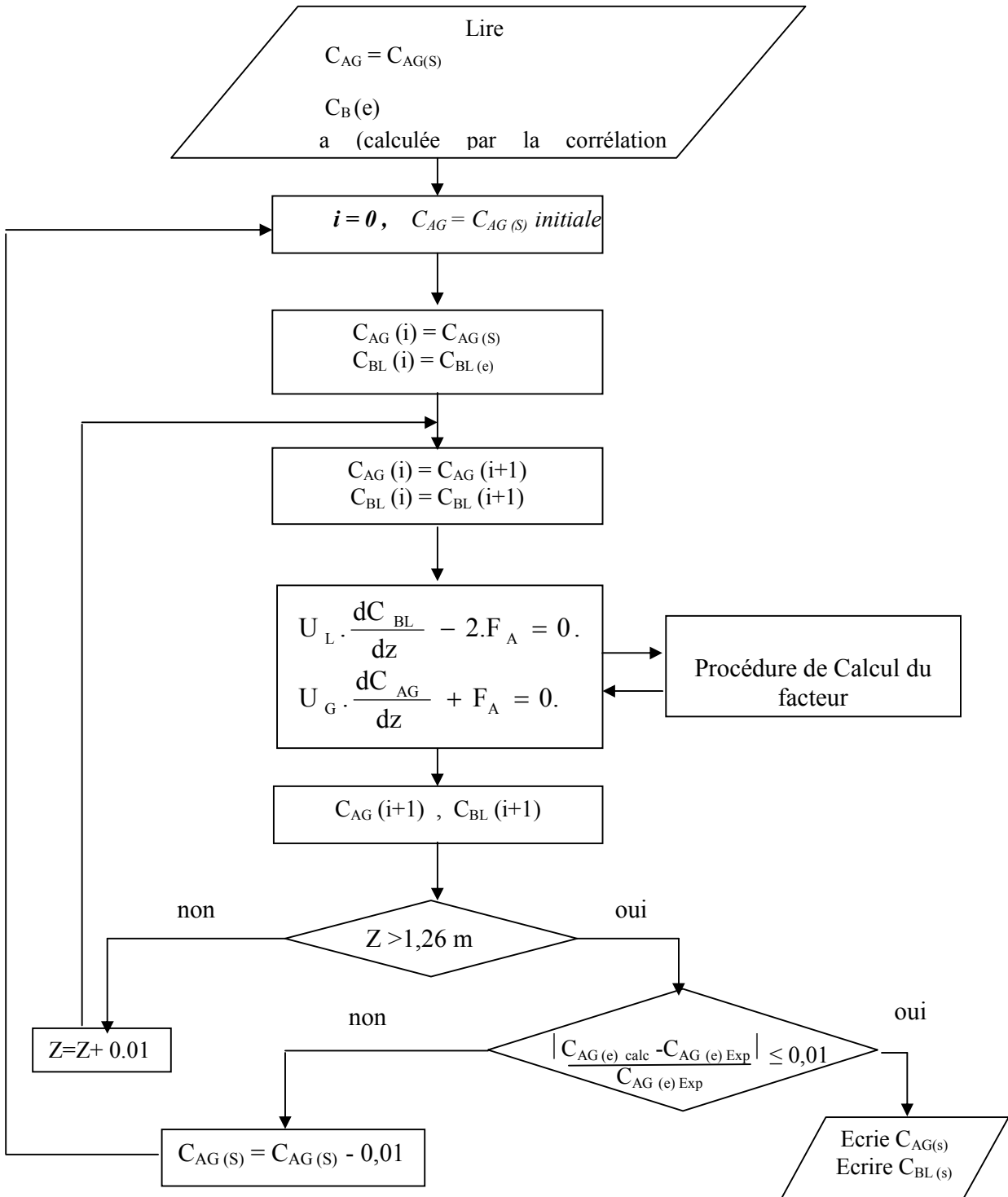


Figure I.2: Organigramme du programme de calcul des concentrations du CO₂ et de la MEA en sortie de la colonne d'absorption.

II. Procédure d'estimation de l'aire interfaciale

II. 1. Détermination des concentrations du CO₂ et de la MEA à la sortie de la colonne en utilisant l'aire interfaciale estimée à partir du modèle établi.

Pour pouvoir déterminer les concentrations du CO₂ (A) et de la MEA (B) le long et aux extrémités de la colonne et l'aire interfaciale de la colonne d'absorption, nous avons conçu un programme qui permet la résolution numérique du système d'équations (III.27), (III.28).

Pour une aire interfaciale donnée nous avons divisé la colonne en n tranches de hauteur Δz (Figure 2), et pour chaque tranche nous avons calculé le facteur d'accélération E, ainsi que le flux transférer du CO₂ (F_A).

Connaissant le flux transférer du CO₂ (F_A) et en intégrant le système d'équation (III.27), (III.28), nous calculerons les concentrations de la MEA et du CO₂ dans différentes tranches dz et ainsi de suite jusqu'à atteindre la n^{ème} tranche.

II. 1. 1 Algorithme du programme de détermination de l'aire interfaciale (a)

Les différentes étapes de l'élaboration du programme sont les suivantes :

1. On lui introduit les différentes valeurs des paramètres k_{AG} , k_{AL} , hauteur de la colonne, section de la colonne, D_{AL} , D_{BL} , m, température, débit du liquide (L), débit de CO₂(G), les coefficients stochiométriques de v_A (CO₂) et de v_B (MEA).
2. On lui introduit les concentrations du CO₂ et du MEA initiales en tête de la colonne $Z(i) = 0$.
3. calculer la constante de vitesse k.
4. calculer la valeur initiale de l'aire interfaciale à partir de l'équation d'ONDA [7].

$$a = 469,11[1 - \exp(-3,3 \cdot U_L^{0,4})].$$

5. Calculer le nombre de Hatta.
$$Ha = \frac{\sqrt{k C_{BL} D_{AL}}}{k_{AL}}$$

6. Initialiser E en lui affectant la valeur calculée du nombre de Hatta. $E = Ha$

7. Calcul de C_{ALi} . $C_{ALi} = \frac{k_{AG} \cdot C_{AG}}{E \cdot k_{AL} + m \cdot k_{AG}}$

8. Utiliser la corrélation de Kishinevskii pour avoir une nouvelle valeur de E.

$$E(i+1) = 1 + \frac{Ha}{A} \left[1 - \exp(-0.65 Ha \sqrt{A}) \right]$$

9. Comparer l'ancienne valeur de E avec la nouvelle calculée par la corrélation Kishinevskii.

10. Si elle est supérieur de 1%, on refait le calcul tout en affectant à E la valeur calculer par la corrélation de Kishinevskii.

11. Si elle est inférieur à 1% on prend cette valeur.

12. calculer le flux CO_2 (A) transférer du (F_A) $[F_A] = a \cdot E_{(final)} \cdot k_{AL} \cdot C_{ALi (final)}$

13. Nous calculons les concentrations du CO_2 (A) et de la MEA (B) en sortie de la tranche d'indice (i).

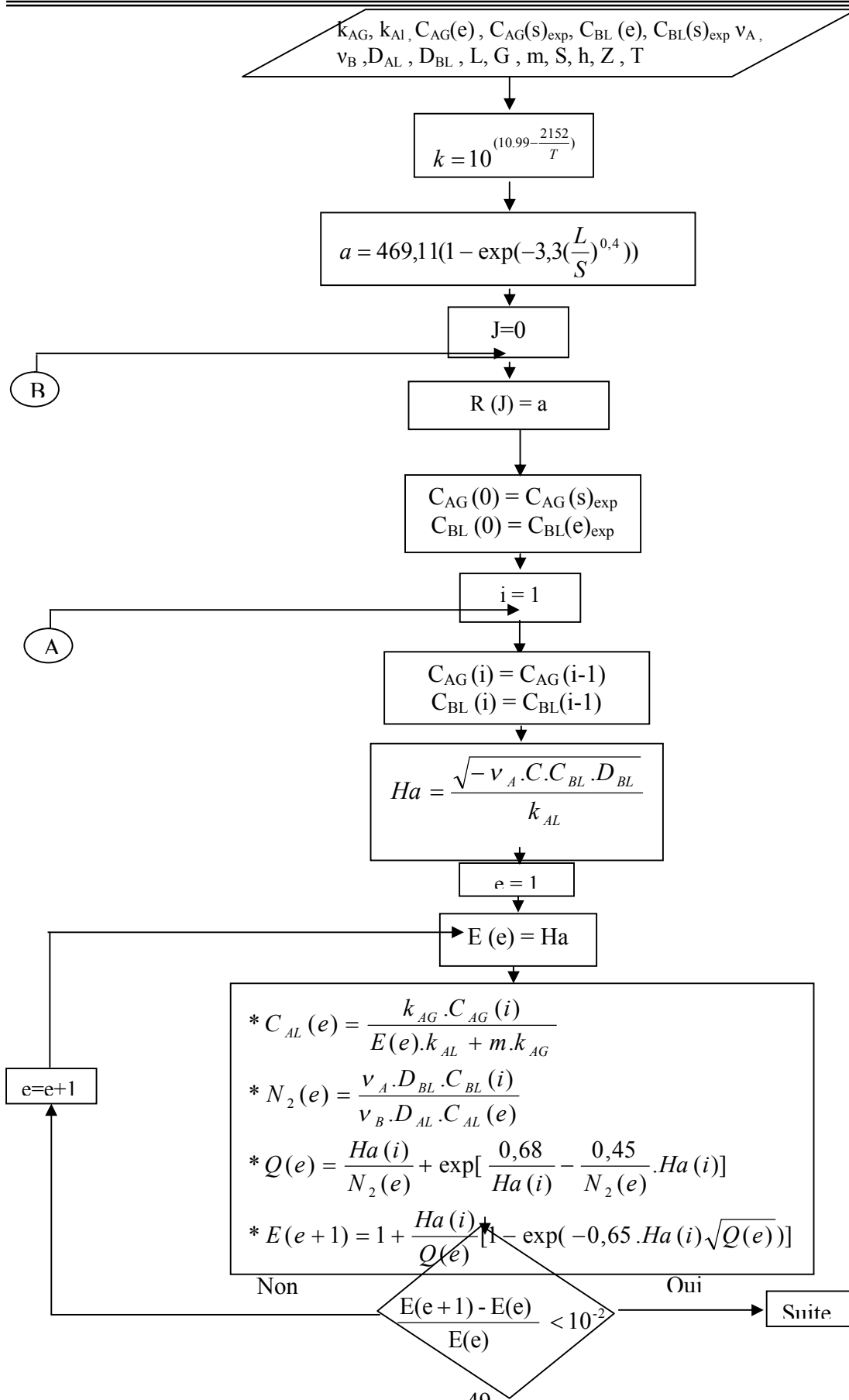
14. Le calcul se poursuit jusqu' à atteindre la tranche d'indice n.

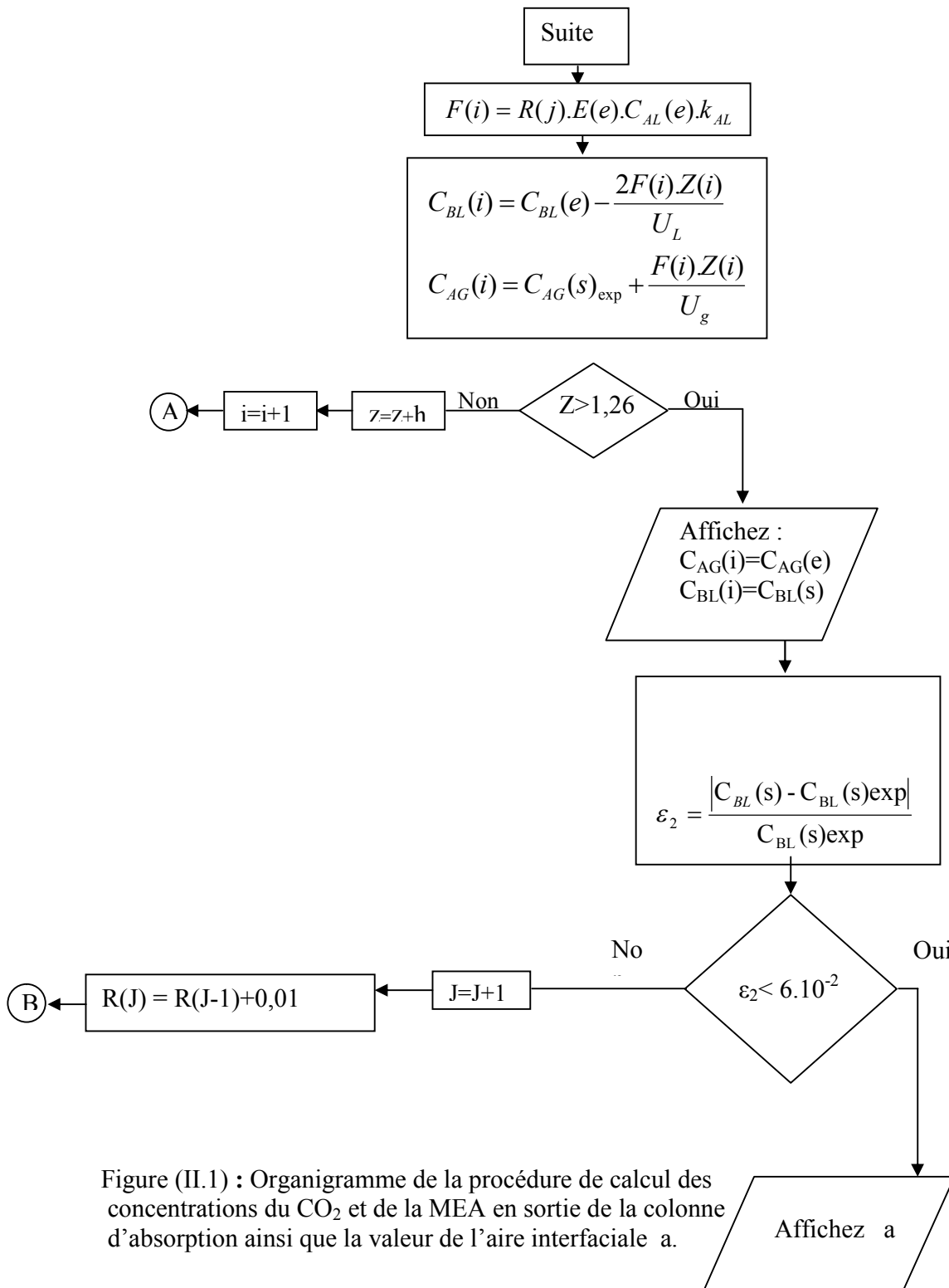
15. Nous afficherons les valeurs des concentrations du CO_2 et la MEA en sortie de la colonne ($C_{A(e)}$, $C_{B(s)}$).

16. On compare $C_{B(s)}$ calculées par le programme avec les concentrations déterminées expérimentalement, de la MEA à la sortie $C_{B(s)exp}$. Si l'erreur est inférieure à 6 % (si on fixe une erreur très faible à 6 % nous allons voir un problème de convergence) le programme s'arrête, si non nous allons reprendre toutes les calculs: en choisissant une autre valeur de l'aire interfaciale $a.(a=a+0,1)$

17. En fin du programme nous afficherons la valeur de a.

- La figure (II.3) représente l'organigramme de la procédure de calcul des concentrations du CO_2 à l'entrée de la colonne et de la MEA en sortie de la colonne d'absorption ainsi que la valeur de l'aire interfaciale a.





III. Résultats et discussion

III. 1 Résultats :

Les aires interfaciales et les concentrations du CO₂ et de MEA calculées en fonction des différentes conditions opératoires sont regroupés dans les tableaux suivants : tableau III.1, tableau III. 2, tableau III.3.

Où les différentes erreurs utilisées dans l'élaboration du programme sont calculées comme suit :

1. l'erreur sur les concentrations calculées en utilisant l'aire interfaciale donnée à partir de la corrélation d'ONDA.

$$\text{- Erreur 1 \% sur la concentration du CO}_2 = \frac{|C_{A\text{scal}} - C_{A\text{exp}}|}{C_{A\text{exp}}} \cdot 100$$

$$\text{- Erreur 2 \% sur la concentration de la MEA} = \frac{|C_{B\text{scal}} - C_{B\text{exp}}|}{C_{B\text{exp}}} \cdot 100$$

2. l'erreur sur les concentrations calculées à partir du modèle.

$$\text{- Erreur 3 \% sur la concentration du CO}_2 = \frac{|C_{A\text{ecal}} - C_{A\text{exp}}|}{C_{A\text{exp}}} \cdot 100$$

$$\text{- Erreur 4 \% sur la concentration de la MEA} = \frac{|C_{B\text{scal}} - C_{B\text{exp}}|}{C_{B\text{exp}}} \cdot 100$$

3. l'erreur sur la l'aire interfaciale .

$$\text{Erreur 5 \% sur l'aire interfaciale (a)} = \frac{|a_{\text{modèle}} - a_{\text{ONDA}}|}{a_{\text{modèle}}} \cdot 100$$

Tableau III.1 : Valeurs expérimentales et théoriques de la concentration de CO₂ et de MEA avec l'utilisation des aires interfaciales estimées par la corrélation d' ONDA.

Essai	T(C)	Débit d'air (m ³ /s) 10 ³	Débit Liq L (m ³ /s) 10 ³	Débit CO ₂ (m ³ /s) 10 ⁴	CBe (mol/l)	CBs exp (mol/l)	CBs calculée (mol/l)	Erreur 2 En %	CAe (mol/l) 10 ³	CAs exp (mol/l) 10 ³	CAs calculée (mol/l) 10 ³	Erreur 1 %
1	40	1,652	0,015	1,4287	0	0,175	0,17	1,71	3,25	1,88	1,89	0,53
2	40	1,652	0,015	2,7273	0,5	0,110	0,11	1,18	5,79	4,26	4,23	0,7
3	40	1,652	0,015	4	0,5	0,095	0,09	2,10	7,97	6,48	6,41	1,08
4	40	1,652	0,015	5	0,5	0,085	0,08	1,17	9,50	8,08	7,97	1,11
5	40	1,652	0,015	1,4287	1	0,500	0,52	4,00	3,25	1,15	1,18	2,60
6	40	1,652	0,015	2,7273	1	0,310	0,32	3,32	5,79	3,06	2,91	4,90
7	40	1,652	0,015	4	1	0,230	0,24	3,34	7,97	5,10	4,82	5,49
8	40	1,652	0,015	5	1	0,213	0,22	4,69	9,50	6,73	6,31	6,24
9	40	1,652	0,021	1,4287	0,5	0,210	0,22	5,23	3,25	1,53	1,45	5,22
10	40	1,652	0,021	2,7273	0,5	0,127	0,33	4,31	5,79	3,73	3,64	2,41
11	40	1,652	0,021	4	0,5	0,100	0,10	4,00	7,97	5,89	5,72	2,88
12	40	1,652	0,021	5	0,5	0,090	0,09	3,33	9,50	7,47	7,24	3,07
13	25	1,652	0,021	1,4287	0,5	0,260	0,26	1,92	3,25	1,82	1,75	3,84
14	25	1,652	0,021	2,7273	0,5	0,165	0,17	3,03	5,79	3,93	3,87	1,52
15	25	1,652	0,021	4	0,5	0,120	0,12	4,00	7,97	5,99	5,87	2,00
16	25	1,652	0,021	5	0,5	0,097	0,10	4,12	9,50	7,50	7,35	2,00
17	25	1,652	0,021	1,4287	1	0,650	0,68	4,61	3,25	1,17	1,15	1,71
18	25	1,652	0,021	2,7273	1	0,470	0,49	4,25	5,79	2,86	2,73	4,54
19	25	1,652	0,021	4	1	0,360	0,38	5,55	7,97	4,64	4,28	7,75
20	25	1,652	0,021	5	1	0,308	0,32	5,84	9,50	6,03	5,52	8,45

Tableau III. 2 : Valeurs expérimentales et théoriques de la concentration de CO₂ et de MEA avec l'utilisation des aires interfaciales calculées par le modèle.

Essai	T(C)	Débit d'air (m ³ /s) 10 ³	Débit liquide L (m ³ /s) 10 ³	Débit CO ₂ (m ³ /s) 10 ⁴	CBe (mol/l)	CBs exp (mol/l)	CBs calculée (mol/l)	Erreur %	CAe (mol/l) 10 ³	CAs exp (mol/l) 10 ³	CAe calculée (mol/l) 10 ³	Erreur 3 %
1	40	1,6528	0,0151	1,4287	0,5	0,175	0.185	5,71	3,25	1,88	3,30	1,53
2	40	1,6528	0,0151	2,7273	0,5	0,110	0.107	2,70	5,79	4,26	6,07	4,83
3	40	1,6528	0,0151	4	0,5	0,095	0.095	0,00	7,97	6,48	8,32	4,39
4	40	1,6528	0,0151	5	0,5	0,085	0.09	5,58	9,50	8,08	9,26	2,52
5	40	1,6528	0,0151	1,4287	1	0,500	0.5	0,00	3,25	1,15	3,40	4,61
6	40	1,6528	0,0151	2,7273	1	0,310	0.32	3,22	5,79	3,06	6,15	6,21
7	40	1,6528	0,0151	4	1	0,230	0.23	0,00	7,97	5,10	8,57	7,52
8	40	1,6528	0,0151	5	1	0,213	0.201	5,60	9,50	6,73	10,3	8,42
9	40	1,6528	0,0213	1,4287	0,5	0,210	0.22	4,76	3,25	1,3	3,33	2,46
10	40	1,6528	0,0213	2,7273	0,5	0,127	0.129	1,57	5,79	3,73	6,11	5,52
11	40	1,6528	0,0213	4	0,5	0,100	0.096	4,00	7,97	5,89	8,47	6,63
12	40	1,6528	0,0213	5	0,5	0,090	0.095	5,55	9,50	7,47	9,17	3,47
13	25	1,6528	0,0213	1,4287	0,5	0,260	0.26	0,00	3,25	1,82	3,32	2,150,
14	25	1,6528	0,0213	2,7273	0,5	0,165	0.171	3,60	5,79	3,93	6,04	4,31
15	25	1,6528	0,0213	4	0,5	0,120	0.115	4,16	7,97	5,99	8,47	6,14
16	25	1,6528	0,0213	5	0,5	0,097	0.093	4,10	9,50	7,50	10,10	6,31
17	25	1,6528	0,0213	1,4287	1	0,650	0.632	2,70	3,25	1,17	3,53	8,61
18	25	1,6528	0,0213	2,7273	1	0,470	0.471	0,21	5,79	2,86	6,26	8,11
19	25	1,6528	0,0213	4	1	0,360	0.376	4,44	7,97	4,64	8,65	8,53
20	25	1,6528	0,0213	5	1	0,308	0.316	2,59	9,50	6,03	10,4	9,65

Tableau III. 3 : Valeurs des aires interfaciales calculées à partir du modèle et celles estimées par la corrélation d'ONDA [7].

Essai	T(C)	Débit d'air (m ³ /s) 10 ³	Débit liquide L (m ³ /s) 10 ³	Débit CO ₂ (m ³ /s) 10 ⁴	CBe (mol/l)	CBs exp (mol/l)	CBs calculée (mol/l)	Erreur 4 %	CAe (mol/l) 10 ³	CAs exp (mol/l) 10 ³	CAe calculée (mol/l) 10 ³	Erreur 3 %
1	40	1,6528	0,0151	1,4287	0,5	0,175	0,185	5,71	3,25	1,88	3,30	1,53
2	40	1,6528	0,0151	2,7273	0,5	0,110	0,107	2,70	5,79	4,26	6,07	4,83
3	40	1,6528	0,0151	4	0,5	0,095	0,095	0,00	7,97	6,48	8,32	4,39
4	40	1,6528	0,0151	5	0,5	0,085	0,090	5,58	9,50	8,08	9,26	2,52
5	40	1,6528	0,0151	1,4287	1	0,500	0,500	0,00	3,25	1,15	3,40	4,61
6	40	1,6528	0,0151	2,7273	1	0,310	0,320	3,22	5,79	3,06	6,15	6,21
7	40	1,6528	0,0151	4	1	0,230	0,230	0,00	7,97	5,10	8,57	7,52
8	40	1,6528	0,0151	5	1	0,213	0,201	5,60	9,50	6,73	10,3	8,42
9	40	1,6528	0,0213	1,4287	0,5	0,210	0,220	4,76	3,25	1,3	3,33	2,46
10	40	1,6528	0,0213	2,7273	0,5	0,127	0,129	1,57	5,79	3,73	6,11	5,52
11	40	1,6528	0,0213	4	0,5	0,100	0,96	4,00	7,97	5,89	8,47	6,63
12	40	1,6528	0,0213	5	0,5	0,090	0,095	5,55	9,50	7,47	9,17	3,47
13	25	1,6528	0,0213	1,4287	0,5	0,260	0,260	0,00	3,25	1,82	3,32	2,15
14	25	1,6528	0,0213	2,7273	0,5	0,165	0,171	3,60	5,79	3,93	6,04	4,31
15	25	1,6528	0,0213	4	0,5	0,120	0,115	4,16	7,97	5,99	8,47	6,14
16	25	1,6528	0,0213	5	0,5	0,097	0,093	4,10	9,50	7,50	10,10	6,31
17	25	1,6528	0,0213	1,4287	1	0,650	0,632	2,70	3,25	1,17	3,53	8,61
18	25	1,6528	0,0213	2,7273	1	0,470	0,471	0,21	5,79	2,86	6,26	8,11
19	25	1,6528	0,0213	4	1	0,360	0,376	4,44	7,97	4,64	8,65	8,53
20	25	1,6528	0,0213	5	1	0,308	0,316	2,59	9,50	6,03	10,4	9,65

III.2. Interprétation des résultats

Les résultats rassemblés dans le tableau III.1, montre qu'en utilisant les équations du modèles établi et l'expression de l'aire interfaciale établi par ONDA [7], les concentrations expérimentales du CO₂ et de la MEA en sortie de la colonne et celles obtenus en utilisant le modèle, présentent, respectivement des écarts allant de 0,53 % à 8,45 % et de 1,71 % à 5,84 %.

Les écarts trouvées précédemment entre les résultats de simulation et ceux trouvées expérimentalement sont dûs, peut être, aux différentes corrélations utilisées pour déterminer les différents paramètres physiques.

Les résultats obtenus dans le tableau III. 2, montre qu'en utilisant les équations du modèle et les valeurs expérimentales de la concentration du CO₂ en sortie de la colonne, nous obtenus des valeurs des concentrations du CO₂ à l'entrée de la colonne, des valeurs des concentrations de la MEA en sortie de la colonne et enfin des valeurs de l'aire interfaciale.

Les écarts entre les valeurs des concentration du CO₂ à l'entrée de la colonne et de la MEA en sortie de la colonne trouvés expérimentalement et celles trouvés en utilisant le modèle varient respectivement de 1,53 % à 9,47 % et de 0 % à 5,71 %.

Le tableau 3 III.présentent les résultats obtenus dans le tableau 2 III.en rajoutant des valeurs des aires interfaciales obtenus à partir de l'équation d'ONDA [7] et celles estimés à partir du modèle. La comparaison entre les valeurs de l'aire interfaciale calculées par la corrélation d'ONDA et al et celles estimée par le modèle établi, donne des écarts qui ne dépassent pas 30%. Pour les différentes conditions expérimentales (tableau III.3).

III .3 Vérification de l'hypothèse réaction rapide (Ha>5)

La vérification de l'hypothèse réaction rapide (Ha>5) consiste à calculée pour différentes valeurs de la concentration de la MEA en sortie de la colonne calculée en utilisant le modèle ou la corrélation d'ONDA, la valeur de nombre d'HATA (Ha) (tableau III.4).

L'expression du nombre d'HATA est la suivante

$$Ha = \frac{\sqrt{k.C_{Bs}.D_{AL}}}{K_{AL}} \quad \text{(III.1)}$$

Ha : Nombre de HATTA.

k : Constante de vitesse (m³/mol. s).

D_{AL} : Coefficient de diffusion de A (CO_2) dans le liquide (m^2/s), ($D_{AL}=1.51.10^{-9} m^2/s$).

k_{AL} : Coefficient de transfert de matière du composé A dans la phase liquide (m/s).

C_{Bs} : Concentration de B à la sortie de la colonne mol/m^3 .

Tableau III. 4 : Valeurs du nombre de Hatta en fonction de la concentration calculée de la MEA en sortie de la colonne.

T(c°)	k ($m^3/mol. s$)	Débit de liquide L (m^3/s) 10^3	k_{AL} (m/s) 10^5	C_{Bs} (ONDA) (mol/m^3) 10^{-3}	C_{Bs} (Modèle mol/m^3) 10^{-3}	Ha (OND A)	Ha (modél e)
40	13	0,0151	4,465	0,178	0,185	41,864	42,680
40	13	0,0151	4,465	0,112	0,107	33,208	32,458
40	13	0,0151	4,465	0,093	0,095	30,260	30,584
40	13	0,0151	4,465	0,086	0,09	29,099	29,768
40	13	0,0151	4,465	0,52	0,5	71,555	70,165
40	13	0,0151	4,465	0,32	0,32	56,132	56,132
40	13	0,0151	4,465	0,24	0,23	48,612	47,588
40	13	0,0151	4,465	0,223	0,201	46,858	45,472
40	13	0,0213	5,622	0,221	0,22	25,148	25,091
40	13	0,0213	5,622	0,133	0,129	19,509	19,213
40	13	0,0213	5,622	0,104	0,092	17,251	16,225
40	13	0,0213	5,622	0,093	0,095	16,313	16,488
25	5,99	0,0213	5,622	0,265	0,26	27,538	27,277
25	5,99	0,0213	5,622	0,17	0,171	22,056	22,121
25	5,99	0,0213	5,622	0,128	0,115	19,138	18,140
25	5,99	0,0213	5,622	0,101	0,093	17,000	16,313
25	5,99	0,0213	5,622	0,68	0,632	44,112	42,527
25	5,99	0,0213	5,622	0,49	0,471	33,446	36,713
25	5,99	0,0213	5,622	0,38	0,376	32,976	32,802
25	5,99	0,0213	5,622	0,326	0,316	30,543	30,071

Les valeurs du nombre d'HATTA, sont toujours supérieures à 5, lors de l'estimation de la concentration de la MEA en sortie de la colonne d'absorption, ceci signifie que la réaction est rapide, donc l'hypothèse émise est vérifiée.

Conclusion

Conclusion

Conclusion

Un simple modèle a été établi pour décrire le fonctionnement de la colonne.

En premier lieu, ce modèle ainsi que un ensemble de corrélations et expressions ont été utilisés pour estimer les concentrations du CO₂ et de la MEA en sortie de la colonne.

Ces valeurs ont été comparées aux valeurs obtenues expérimentalement. Des écarts entre ces valeurs ont été constatés. Ces écarts allant jusqu'à 9,7 % sont vraisemblables dus au modèle lui-même ainsi que aux différentes corrélations utilisées.

Dans une deuxième étape, le modèle établi ainsi que les valeurs expérimentales de la concentration du CO₂ en sortie de la colonne ont été utilisées, pour calculer les valeurs des concentrations du CO₂ à l'entrée de la colonne et de la MEA en sortie de la colonne ainsi que les valeurs d'aires interfaciales relatives aux différentes conditions opératoires.

Des faibles écarts ont été constatés entre les concentrations expérimentales et théoriques ne dépassant pas les 9 %.

Une comparaison a été faite entre les valeurs d'aires interfaciales obtenues à partir de la corrélation d'ONDA et celles estimées à partir de notre modèle. Des écarts allant jusqu'à 30 % ont été observés. Ces écarts sont dus probablement à la validité de la corrélation d'ONDA utilisée et du modèle établi.

Les résultats montrent qu'en utilisant les équations du modèle établi, des corrélations d'ONDA ou les valeurs d'aire interfaciales estimées à partir du modèle, nous constatons des écarts comparables entre les valeurs des concentrations obtenues à partir du modèle et celles obtenues expérimentalement.

En perspective, un modèle plus élaboré devrait être établi décrivant le fonctionnement permettant ainsi de réduire les écarts entre les valeurs expérimentales et théoriques.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] N. AYRAULT ; “Etat de l’art sur les colonnes d’abattage – rapport intermédiaire d’opération –Programme DRA39 – Evaluation des dispositifs de prévention et de protection utilisés pour réduire les risques d’accidents majeurs“, INERIS – MEDD – (2004).
- [2]. P.TRAMBOUZE ; J. P. Eu zen, “Les réacteurs chimiques“, Technip , (2002).
- [3] J.R.WELTY ; C.E. WICKS ; R.E. WILSON. “Fundamentals of Momentum, Heat and mass transfer“.1987.
- [4] AMMAR DABLIZ. “thèse de doctorat, étude d’un réacteur (contacteur) gaz-liquide à jet vertical immergé en vue de son application dans le traitement des eaux usées“. Institut national des sciences appliquées de Lyon. (2000).
- [5] SEDDARI SOUMIA, “simulation d’une colonne à garnissage d’absorption du CO₂ par une solution aqueuse de monoéthanolamine à 25 C° et 45 C°. Thèse de magistère, ENP“, (2002).
- [6] P. TRAMBOUZE ; H. VAN LANDEGHEM ; J. P. WAUQUIER.
“Les réacteurs chimiques, conception/calcul/mise en œuvre“. Ed, Technip, (1984).
- [7] K.Onda, H.Takeuchi, Y.Okumoto, 1968. Mass transfer coefficients between gaz and liquid phases in packed column, J.Chem . Engng. Japan, 1(1),p 56-61.
- [8] S. S. PURANIK ; A. VOGELPOHL. “Chem. Eng. Sc.,1, 1974,p.58.
- [9] B.W.JESSER ; J.JACKSON. “Trans. Am. Inst. Chem.Enrgs“.
- [10] C.ROIZARD, G.WILD, J.C.CHARPENTIER. Absorption avec réaction chimique. Techniques de l’ingénieur. , J.1079, paris ,2003
- [11] DANIELLE BONENFANT,[†] MURIELLE MIMÉAULT,[‡] AND ROBERT HAUSLER^{*†}, Estimation of the CO₂ Absorption Capacities in Aqueous 2-(2-Aminoethylamino)ethanol and Its Blends with MDEA and TEA in the Presence of SO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46 (26), pp 8968–8971
- [12] FABIEN PORCHERON, Etude des multi-amines pour le captage du CO₂ par une approche Expérimentation à Haut Débit, Université Claude Bernard Lyon. Octobre 2009.
- [13] P.TRAMBOUZE ; J. P. EU ZEN, Les réacteurs chimiques, Technip ,2002.
- [14] P.V. DANCKWERTS, Gas–Liquid Reaction, McGraw-Hill, New York, 1970
- [15] KIES FAIROUZ KHALIDA, thèse de doctorat, Traitement des effluents gazeux sous hautes vitesses de gaz. Cas de la colonne à gouttes transportées ; 0111 ; 2002.

-
- [16] CHRISTINE ROIZARD ET GABRIEL WILD ET JEAN-CLAUDE CHARPENTIER. Absorption avec réaction chimique. *Technique de l'Ingénieur* [J1 079] (06/1997)
- [17] JEAN-LEON HOUZELOT. Réacteurs chimiques polyphasés (couplage réaction/diffusion). *Technique de l'Ingénieur* [J4 012]
- [18] PIERRE COPIGNEAUX. Distillation. Absorption (colonnes garnies). *Technique de l'Ingénieur* [J2 626].
- [19] P. TONTIWATCHWUTHIKUL, P.MEISEN, A.LIM, 1992. CO₂ absorption by NaOH, MEA and AMP solution in packed column, *Chem.Eng.Sci*, 47(2), p. 381 – 390
- [20] T.PINTOLA, P. TONTIWATCHWUTHIKUL, P.MEISEN, 1993. Simulation of pilot plant and industrial CO₂ – MEA absorbers, *Gas separation and purification*, 7 (1), p. 47 –52
- [21] G.P. ESCOBILLANA, J.A.SAEZ, J.R.PEREZ- CORREA, H.T. NEUBURG, 1991. Behaviour of absorption /stripping columns for CO₂ – MEA system : modelling and experiments, *The Can.J.Chem.Eng*, 69, p. 969 – 977.
- [22] P.M.M.BLAUWHOFF, G.F.VERSTEEG, W.P.M.VAN SWAAIJ, 1983. A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions, *Chem. Engng. Sci*, 38 (9), p.1411 – 1429.
- [23] M.K. KISHINIVSKII, 1979. *Theor, fund, chem.Eng*, 4, p. 641
- [24] J.J. CAROLL, J.D. SLUPOKY, A.E. MATHER, 1991. The solubility of carbon dioxide in water at low pressure, *J.Phys. Chem. Ref. Data*, 20, 6.
- [25] D.P.HAGEWIESCHE, S.S.ACHOUR, H.A. EL – GHAWAS, O.C. SAUDALL, 1995. Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of monethanolamine and N methyldiethanolamine, *Chem. Eng. Sci*, 50(7), p. 1071 – 1079.

Annexe

ANNEXE 1**Tableau : Facteur de garnissage pour différents remplissages**

Type et matériau Du garnissage	Dimension		Facteur de garnissage a (m ² /m ³)
	(inch)	(mm)	
Anneaux Raschig en céramique	3	76	120
	2	51	210
	1 1/2	38	310
	1	25	525
	3/4	19	840
	1/2	13	1700
	1/4	6,3	3300
Anneaux Raschig en acier	3	76	105
	2	51	190
	1 1/2	38	
	1	25	380
	3/4	19	
	1/2	13	
	1/4	6,3	
Anneaux Pall en acier	3	76	
	2	51	55
	1 1/2	38	80
	1	25	150
	1/2	13	
Selles de Berl en céramique	2	51	150
	1 1/2	38	210
	1	25	360
	3/4	19	560
	1/2	13	1250
	1/4	6,3	3000
Selles Intalox en céramique	3	76	70
	2	51	115
	1 1/2	38	170
	1	25	320
	3/4	19	430
	1/2	13	870
	1/4	6,3	2000
Miniring en plastique	3	76	40
	2	51	57
	1	25	90
Miniring en céramique	3	76	80
	2	51	190
Miniring en acier	3	76	46
	2	51	73
	1	25	113

ANNEXE 2**Programme établi**

```

DIMENSION E(1:100000), CAL(1:100000)
DIMENSION CBL(0:100000), Ha(1:100000)
DIMENSION FA(1:100000),Z(0:1000000)
DIMENSION p(1:100000),CAG(0:1000000)
DIMENSION CAGexp(0:1000000),eps1(1:1000000)
DIMENSION N2(1:1000000),A(0:1000000),eps2(1:1000000)

```

```
real L,G,S,b,CAGf,CBLf,CBLs
```

```

WRITE(*,*)'      $$$$$$$$$$$$$$$$$$.ENP.$$$$$$$$$$$$$$$$$$'
WRITE(*,*)'      $$$$.CALCUL DE LAIRE INTERFACIALE a.$$$$$$'
WRITE(*,*)'      $$$$$$$$$$$$$$$$$$.AMRANI Salah.$$$$$$$$$$$$$$$$ '

```

```

WRITE(*,*) '-Entrer la temperature T ='
READ(*,*) T

```

```

WRITE(*,*) '-Entrer le debit du MEA L ='
READ(*,*) L

```

```

WRITE(*,*) '-Entrer le debit du CO2 G ='
READ(*,*) G

```

```

WRITE(*,*) '-Entrer la concentration du CO2 à l entree CAGe ='
READ(*,*) CAGe

```

```

WRITE(*,*) '-Entrer la concentration du MEA à l entree CBLe ='
READ(*,*) CBLe

```

```

WRITE(*,*) '-Entrer la concentration du CO2 à la sortie CAGs ='
READ(*,*) CAGs

```

```

WRITE(*,*) '-Entrer la concentration du MEA à sortie CBLs ='
READ(*,*) CBLs

```

```

s=0.0044
nuA=1
nuB=2
DAL=0.0000000015
DBL=0.0000000011
m=1.2
delta z=0.1
Q=0.0016528

```

```

Ug=( Q/s)
write(*,*) 'Ug=',Ug

```

```

UL=( L/s)
write(*,*) 'UL=',UL

coefAG=0.0581*((G/S)**0.7)
write(*,*) 'coefAG=',coefAG

coefAL=0.002*((L/S)**0.67)
write(*,*) 'coefAL=',coefAL

C=10**(10.99-(2152/(T+270)))
write(*,*) 'c=',c

b=469.11*(1-exp(-3.3*((L/S)**0.4)))
write(*,*) 'b=',b
A(0)=b
j=1
10  A(j)=A(j-1)+0.1

CAG(0)=CAGs
write (*,*) 'CAG(0)=' ,CAG(0)

CBL(0)=CBLe
write (*,*) 'CBL(0)=' ,CBL(0)

Z(0)=0

i=1
20  Z(i)=Z(i-1)+delta Z
write (*,*) 'Z(i)=' ,Z(i)

CBL(i)=CBL(i-1)
CAG(i)=CAG(i-1)
write (*,*) 'CAG(i)=' ,CAG(i)

Ha(i)=(SQRT(nuA*C*(CBL(i))*DAL))/coefAL
write (*,*) 'Ha(i)=' ,Ha(i)

E(1)=Ha(i)
write (*,*) 'E(1)=' ,E(1)
k=1

30  CAL(k)=(coefAG*CAG(i))/(E(k)*coefAL+(m*coefAG))
write (*,*) 'CAL(k)=' ,CAL(k)

N2(k)=(nuA*DBL*CBL(i))/(nuB*DAL*CAL(k))
write (*,*) 'N2(k)=' ,N2(k)

p(k)=Ha(i)/N2(k)+exp((0.68/Ha(i))-(0.45*Ha(i))/N2(k))
write (*,*) 'p(k)=' ,p(k)

```

```

E(k+1)=1+(Ha(i)/p(k))*(1-exp(-0.65*Ha(i)* SQRT (p(k))))
write (*,*) 'E(k+1)=',E(k+1)

```

```

IF ( (ABS (E(k+1)-E(k))/E(k)).GT.0.01) then
write (*,*) 'k=',k
k=k+1
go to 30
else
endif
Fa(i)=A(j)*E(k)*CAL(k)*coefAL
write (*,*) 'Fa(i)=',Fa(i)

```

```

CBL(i)=CBL(0)-((2/UL)*Fa(i)*Z(i))
write (*,*) 'CBL(i)=',CBL(i)

```

```

CAG(i)=CAG(0)+((Fa(i)/Ug)*Z(i))
write (*,*) 'CAG(i)=',CAG(i)

```

```

write (*,*) 'A(j)=',A(j)
write (*,*) 'i=',i

```

```

if (Z(i).LT.1.26) then

```

```

i=i+1
go to 20
else
endif
write (*,*) 'j=',j

```

```

CAGf=CAG(i)
write (*,*) 'CAGf=',CAGf

```

```

CBLf=CBL(i)
write (*,*) 'CBLf=',CBLf

```

```

eps1(j)=ABS((CAGf-CAGe)/CAGe)
eps2(j)=ABS((CBLf-CBLS)/CBLS)

```

```

write (*,*) 'eps1(j)=',eps1(j)
write (*,*) 'eps2(j)=',eps2(j)
write (*,*) 'A(j)=',A(j)

```

```

if ((eps2(j)).GT.0.05) then

```

```

j=j+1
go to 10
else
endif
write (*,*) 'j=',j
end.

```