

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**Ecole Nationale Polytechnique**

**Département de Génie Chimique**

Thème

**Propriétés Physico-Chimiques Des Alcanolamines**

**Mémoire de MASTER**

Présenté par :

M<sup>r</sup> Abderrahmene BENREDOUANE

Dirigé par :

Mme. Pr. Ratiba DERRICHE

Mr. Pr. Ammar SELATNIA

**Présenté et soutenu publiquement le 15 Juin devant le juré compose de :**

Pr. T. AHMED ZAID

Président

Mme. MAA. F. MEZIANI

Examinatrice

Mme. Dr. S. HADDOUM

Examinatrice

Promotion : Juin 2015

بسم الله الرحمن الرحيم

ملخص:

في هذا العمل، نحاول فهم السلوك الكيميائي والتأثير الكمي للخصائص الكيماوية-الفيزيائية للخلائط الأمينية الثنائية والثلاثية.

أيضاً، قمنا بإيجاد تركيبة رياضية تعبر عن الذوبانية بدلالة التركيز ودرجة الحرارة لاستعمالها أثناء المحاكاة في مشروع الهندسة

الكلمات المفتاحية: الامتصاص، الخصائص الكيميائية الفيزيائية، الألكان أمينات، الذوبانية

## Résumé

Dans ce travail de Maser, On essaie de comprendre le comportement des mélanges aqueuses d'amines binaire et ternaire et la relation entre la sélection des amines et les propriétés physico-chimique et en suite, trouver une corrélation qui relie la solubilité des mélanges binaires et ternaires avec la fraction et la température pour qu'on puisse simuler le comportement dans le travail d'ingéniorat.

Mots clés : Amines, Alcanolamine, Absorption, la solubilité, propriétés physicochimiques.

## Résumé

In this work, we try to understand the behavior of the amine mixtures solutions with one or two amines, and the relation between the selection of amine blended and the physic-chemical proprieties.

In the second part, we try to find a formula of the binary and ternary systems which describe the solubility behavior of the amines in the blended solutions.

Keywords: Amines, Alcanolamine, Absorption, physic-chemical proprieties

# Remercîment

*Nous adressons nos chaleureux remerciements au Pr. Ratiba DERRICHE et au Pr. Ammar SELATNIA pour nous avoir proposé ce sujet intéressant et pour nous avoir guidés pendant ce travail avec leurs conseils et leurs remarques.*

*Nous remercions plus particulièrement :*

*Pr. Toudert AHMED ZAID de nous avoir fait l'honneur de présider notre jury.*

*Mme Farida MEZIANI et Mme Saliha HADDOUM d'avoir accepté d'être membres du jury.*

*Enfin, nous remercions tous les enseignants du Département de Génie Chimique.*

*Dédicace*

*A Ma Chère Mère Et A  
La Mémoire De Mon Père*

## Table des matières

Nomenclatures.....	7
Liste des tableaux.....	8
Liste des figures .....	9
INTRODUCTION .....	1
I La solubilité.....	4
I. 1 Revus bibliographiques sur la solubilité des Alcanolamines.....	4
I. 2 Solubilité de N <sub>2</sub> O dans une solution aqueuse de DiethyleneyriAmine.....	6
II La densité.....	11
III La viscosité.....	15
IV Solubilité de BDA-DEEA-H <sub>2</sub> O .....	20
IV. 1 Corrélation de système binaire BDA-H <sub>2</sub> O.....	24
IV. 2 Corrélation de système binaire DEEA-H <sub>2</sub> O.....	31
IV. 3 Vérification de deux corrélations.....	38
IV. 3. 1 Système BDA-H <sub>2</sub> O.....	38
IV. 3. 2 Système DEEA-H <sub>2</sub> O .....	39
IV. 4 Corrélation de Système BDA-DEEA-H <sub>2</sub> O .....	40
CONCLUSION .....	47
Références .....	48

## Nomenclatures

$a_n$  : Paramètre d' $A_n$ .

$\hat{A}$  : Coefficient d'Excès de Solubilité

$A_n$  : coefficients de Redlich-Kister

$H_{CO_2,M}$  : Coefficient d'Henry de CO<sub>2</sub> dans un mélange m (Pa.m<sup>3</sup>/mole)

$H_{CO_2,W}$  : Coefficient d'Henry de CO<sub>2</sub> dans l'eau (Pa.m<sup>3</sup>/mole)

$H_{N_2O,M}$  : Coefficient d'Henry de N<sub>2</sub>O dans un mélange m (Pa.m<sup>3</sup>/mole)

$H_{N_2O,W}$  : Coefficient d'Henry de N<sub>2</sub>O dans l'eau (Pa.m<sup>3</sup>/mole)

$H_{nm}$  : Solubilité d'un mélange n et m (Pa.m<sup>3</sup>/mole)

$k_{H_1}$  : Coefficient d'Henry de N<sub>2</sub>O dans une solution de composé pure (Pa.m<sup>3</sup>/mole).

$k_{H_2}$  : Coefficient d'Henry de N<sub>2</sub>O dans l'eau (Pa.m<sup>3</sup>/mole).

$k_{H_m}$  : Coefficient d'Henry de N<sub>2</sub>O dans un mélange (Pa.m<sup>3</sup>/mole).

P : pression (Pa)

$V_{nm}^E$  : Volume molaire d'Excès d'un mélange de n et m (cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>) .

$V_1^\circ$  : Volume molaire d'un composé pur (cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>).

$V_m$  : Volume molaire d'un mélange (cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>)

$V^E$  : volume molaire d'Excès (cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>).

## Symboles :

$\Gamma$  : tension exercé par le liquide sur le gaz (m<sup>2</sup>/s)

$w$  : Solubilité (Kg/Kg)

$\gamma$  : La viscosité (kg/m.s).

$\rho$  : Densité (Kg/m<sup>3</sup>)

## Abréviation :

AMP : 2-amino-2-methyl-1-propanol

BDA : BDA (1,4-butanediamine)

DEA : DiEthanolAmine

DEEA : (2-(DiEthylAmine)-éthanol)

DIPA : DiIsoPropanolAmine

MDEA : MéthylDiEthanolAmine

MEA : MonoEthanolAmine

## Liste des tableaux

**Tableau I. 1 :** coefficients de Redlich-Kister  $A_n$  de DETA

**Tableau I. 2 :** Coefficient  $a_1$  et  $a_2$

**Tableau I. 3 :** Solubilité de CO<sub>2</sub>-TEA

**Tableau I. 5. :** Coefficients polynomiaux pour le calcul de la solubilité des solutions d'Alcanolamines.

**Tableau II. 1 :** Système ternaire et la plage de températures/fractions étudié

**Tableau II. 2 :** Paramètre de volume molaire d'excès pour des mélanges d'amines.

**Tableau III. 1 :** Les paramètres de viscosité pure des Alcanolamines.

**Tableau III. 2 :** paramètres binaires de l'équation de Redlich-Kister (déviations de viscosité)

**Tableau III. 3 :** paramètres ternaires de l'équation de Redlich-Kister (déviations de viscosité)

**Tableau IV. 1 :** Solubilité de N<sub>2</sub>O dans le système DEEA+H<sub>2</sub>O (kg/kg)

**Tableau IV. 2 :** Solubilité de N<sub>2</sub>O dans le système BDA+H<sub>2</sub>O (kg/kg)

**Tableau IV. 3 :** Solubilité de N<sub>2</sub>O dans le système BDA+DEEA+H<sub>2</sub>O (kg/kg)

**Tableau IV. 4 :** La constante d'Henry de N<sub>2</sub>O - système DEEA+H<sub>2</sub>O (kPa/kmole.m<sup>3</sup>)

**Tableau IV. 5 :** La constante d'Henry de N<sub>2</sub>O - système BDA+H<sub>2</sub>O (kPa/kmole.m<sup>3</sup>)

**Tableau IV. 6:** La constante d'Henry - système BDA+DEEA+H<sub>2</sub>O (kPa/kmole.m<sup>3</sup>)

**Tableau IV. 7 :** Coefficient d'Henry de système DEEA+H<sub>2</sub>O

**Tableau IV. 8 :** coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $e$  en fonction de températures

**Tableau IV. 9 :** L'erreur entre le coefficient d'Henry calculé et expérimentales BDA-H<sub>2</sub>O

**Tableau IV. 10 :** L'erreur entre le coefficient d'Henry calculé et expérimentales DEEA-H<sub>2</sub>O

**Tableau IV. 11 :** Les coefficients d'Henry des systèmes binaires, calculé par les deux modèles établies, sur les mêmes fractions de coefficients d'Henry ternaire.

**Tableau IV. 12 :** Coefficient d'Henry des deux systèmes binaire (BDA+ H<sub>2</sub>O) et (DEEA+ H<sub>2</sub>O) et le système ternaire (BDA+DEEA+H<sub>2</sub>O).

**Tableau IV. 13 :** L'erreur entre le coefficient d'Henry calculé et expérimentales BDA-DEEA-H<sub>2</sub>O

## Liste des figures

**Figure 1:** Sweetening standard plan

**Figure I. 1:** Valeur prédicte et mesurée de la loi d'Henry de  $N_2O$  dans le système eau + DETA.

**Figure IV. 1 :** Solubilité de BDA(2) +  $H_2O$ (1) en fonction des fractions à 298.15K

**Figure IV. 2 :** Solubilité de BDA(2) +  $H_2O$ (1) en fonction des fractions à 313.15K

**Figure IV. 3 :** Solubilité de BDA(2) +  $H_2O$ (1) en fonction des fractions à 333.15K

**Figure IV. 4 :** Coefficient  $a$  en fonction de température BDA- $H_2O$

**Figure IV. 5 :** Coefficient  $b$  en fonction de température BDA- $H_2O$

**Figure IV. 6 :** Coefficient  $b$  en fonction de température BDA- $H_2O$

**Figure IV. 7 :** Coefficient  $d$  en fonction de température BDA- $H_2O$

**Figure IV. 8 :** Coefficient d'Henry de système DEEA+ $H_2O$  à 298.15K

**Figure IV. 9 :** Coefficient d'Henry de système DEEA+ $H_2O$  à 313.15K

**Figure IV. 10 :** Coefficient d'Henry de système DEEA+ $H_2O$  à 333.15K

**Figure IV. 11 :** Coefficient  $a$  en fonction de la température

**Figure IV. 12 :** Coefficient  $b$  en fonction de la température

**Figure IV. 13 :** Coefficient  $c$  en fonction de la température

**Figure IV. 14 :** Coefficient  $d$  en fonction de la température

**Figure IV. 15 :** Coefficient  $e$  en fonction de la température

**Figure IV. 16 :** Solubilité de mélange ternaire suivant la solubilité de deux mélanges binaires

**Figure IV. 17 :**  $H_{123}$  en fonction de  $H_{12}$  et  $H_{13}$  à 298.15

**Figure IV. 18 :**  $H_{123}$  en fonction de  $H_{12}$  et  $H_{13}$  à 313.15

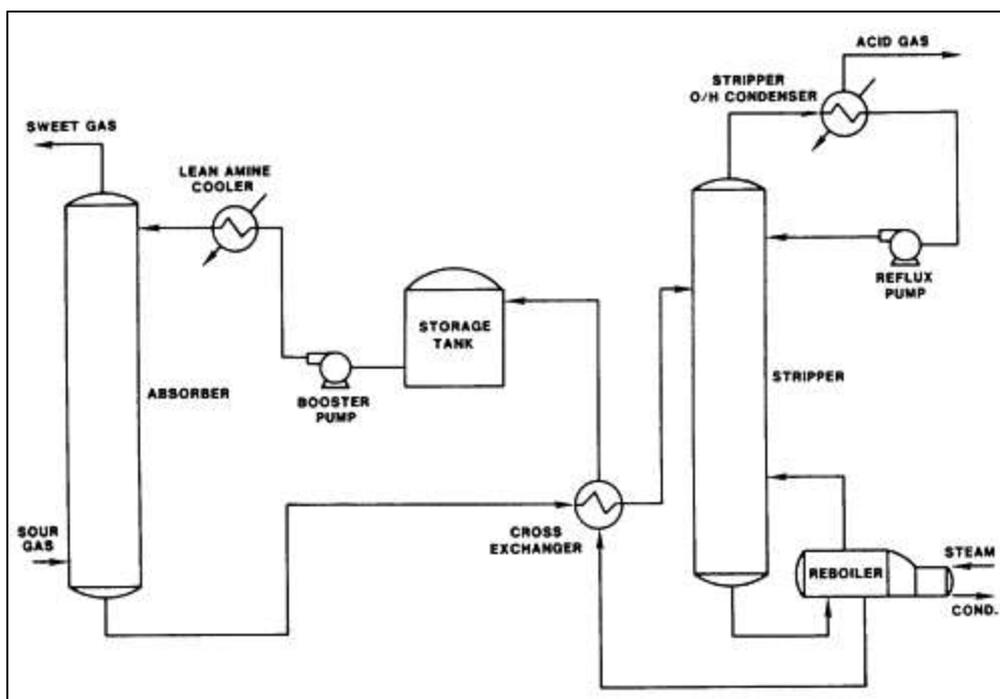
**Figure IV. 19 :**  $H_{123}$  en fonction de  $H_{12}$  et  $H_{13}$  à 333.15.

## Introduction

## INTRODUCTION

Les alcanolamines sont des molécules multifonctionnelles et polyvalentes, cela est dû à leurs habilités de combiner les caractéristiques des amines et des alcools. Ceci les rend des intermédiaires utiles dans la synthèse de nombreux produits et dans de nombreux domaines. En générale, les alcanolamines sont caractérisés par la présence d'un atome d'azote et un groupe hydroxyle mais la grande réactivité des Alcanolamines est assurée par le groupement amine.

Dans les raffineries, l'élimination de sulfure d'hydrogène de gaz naturel et de gaz résiduels est presque universellement connu, ce processus est réalisé en mettant en contact un flux de gaz avec une solution d'Alcanolamines et par la suite on régénère la solution d'amine, ce processus est appelé « Sweetening ».



**Figure 1:** Sweetening standard plan

Cette technologie a été utilisée pendant des décennies. Depuis les années 1960, cependant, les informations sur l'Alcanolamine le mieux adapté à un service particulier sont limitée dans les littératures.

La figure 1 représente un schéma de base pour une unité de Sweetining par un Alcanolamine. L'objectif principal est de sélectionner l'Alcanolamine qui minimise la taille des équipements et les couts d'exploitation. Jusqu'en 1970, le MonoEthanolAmine (MEA) a été la première amine considérée pour toute application de Sweetining. Puis, dans les années 1970, des travaux publiés dans les journaux par Beck (1975) et Butwell et Perry (1975), qui montrent la possibilité de passer de la MEA à la diéthanolamine (DEA) puisque ce dernier a montré des résultats meilleurs. [1]

Au cours des dix dernières années, la MDEA, la DEA, et les mélanges d'amines ont été régulièrement utilisés à l'échelle industrielle. Ainsi, chaque amine et chaque mélanges a une gamme des conditions d'utilisation reliée au paramètres qu'on appelle les propriétés physico-chimiques comme la solubilité, la densité, la viscosité ...etc.

Dans ce travail, nous allons présenter les différentes corrélations existantes dans le domaine des solutions aqueuses d'amines pour le calcul des propriétés physico-Chimique nécessaire au calcul du transfert de matière dans une colonne à garnissage mettant en jeu ces solutions.

Dans le cas où ces corrélations n'existent pas et pour les mélanges qui nous intéressent, nous proposons une corrélation qui permette le calcul de la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans une solution aqueuse avec une amine ou deux amines à différentes températures concentrations. Les amines étudiées sont BDA et DEEA car les données expérimentales existent [2].

## La solubilité

## I La solubilité

A température constante, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression exercée par ce gaz sur le liquide :

- a) Si la température augmente, la dissolution diminue.
- b) En permanence quand un gaz est en contact avec un liquide il y échange entre le gaz et le gaz dissous.
- c) A l'équilibre, les échanges sont identiques.
- d) Le gaz exerce sur le liquide une pression  $P$ , et le liquide exerce sur le gaz une tension.

On peut écrire la loi de Henry comme suit :

$$P = H \times C$$

Où :  $P$  est la pression,  $H$ , la constante de Henry et  $C$  la concentration.

La constante de Henry est un paramètre important qui pourrait conduire à des résultats différents dans les procédés chimiques. Différentes corrélations (et données thermodynamiques) sont présentées dans la littérature pour la détermination de la constante de Henry dans les systèmes CO<sub>2</sub>/Alcanolamine [1].

### I. 1 Revus bibliographiques sur la solubilité des Alcanolamines

Les données sur la solubilité physique de CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses d'Alcanolamines sont nécessaires pour modéliser la constante de Henry. Étant donné que le CO<sub>2</sub> réagit avec des solutions aqueuses d'alcanolamines, sa solubilité ne peut pas être mesurée directement. Ce problème est résolu au moyen de la dite analogie N<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> qui était introduit par Clarke [3].

Selon l'analogie N<sub>2</sub>O, La constante de Henry du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse d'Alcanolamine peut être calculée à partir de la constante de Henry de N<sub>2</sub>O dans le même

solvant. Puisque N<sub>2</sub>O ne réagit pas avec la solution aqueuse d'Alcanolamine, sa solubilité physique peut être mesurée directement.

L'analogie de N<sub>2</sub>O est basée sur les similitudes dans la masse, structure moléculaire et les paramètres d'interactions moléculaires existant entre le CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O. Clarke [3] suppose que le rapport de la solubilité du CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O dans l'eau est constante à une température fixe.

La constante d'Henry de CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse d'amine peut être calculée à partir de la constante d'Henry de N<sub>2</sub>O avec l'équation suivante :

$$H_{CO_2,M} = H_{N_2O,M} \left( \frac{H_{CO_2,W}}{H_{N_2O,W}} \right)$$

$H_{N_2O,W}$  est la constante de Henry de N<sub>2</sub>O dans l'eau et  $H_{CO_2,W}$  est la constante de Henry du CO<sub>2</sub> dans l'eau,  $H_{N_2O,M}$  est la constante de Henry de N<sub>2</sub>O dans la solution aqueuse d'amine et  $H_{CO_2,M}$  est la constante de Henry du CO<sub>2</sub> dans la solution aqueuse d'amine.

Dans le développement des corrélations de la constante d'Henry de N<sub>2</sub>O dans les solutions d'Alcanolamines, des données expérimentales sur la solubilité de N<sub>2</sub>O dans l'eau, dans des solutions aqueuses d'aminés et dans l'amine pure sont utilisées.

La solubilité du N<sub>2</sub>O dans les mélanges anhydres de deux amines n'a pas été trouvée dans les littératures.

Pour les systèmes binaire, La solubilité du N<sub>2</sub>O dans des solutions aqueuses d'amines (MEA, DEA, DIPA, MDEA, AMP) a été mesurée dans la plage de température de 288 K jusqu'à 393 K et à des concentrations d'amines jusqu'à 52,5% en poids [1] [4].

Ainsi, La solubilité de N<sub>2</sub>O dans l'eau a été mesurée par de nombreux chercheurs Kierzkowska-Pawlak et Zarzycki ont mesuré la solubilité du N<sub>2</sub>O dans l'eau pure, dans divers MDEA aqueuse solutions (à partir de 10% en poids à 85% en poids) et en pur MDEA à 293 K [5].

Aussi, beaucoup travaux sur le MEA pure, DEA, DIPA, MDEA and AMP a été faite pour mesuré la solubilité de N<sub>2</sub>O et parmi les travaux les plus utilisée celui de Wang et al [5].

## I. 2 Solubilité de N<sub>2</sub>O dans une solution aqueuse de DiethyleneyriAmine

La solubilité de N<sub>2</sub>O, dans les solutions aqueuse de DETA dans des fractions différentes (15, 30, 45, 60, 75, 90 et 100) % de DETA, a été mesuré sur une plage de température de 297.7 jusqu'à 360.7K par un groupe de chercheurs Norvégien [1] et il ont conclu que la solubilité de DETA a une grande dépendance de la température et de la fraction molaire de DETA, et il ont utilisé l'équation de Redlich-Kister et le modèle a donné des résultats satisfaisant avec les données expérimentales.

Le coefficient d'Excès est donnée par :

$$\hat{A} = \ln(k_{H_m}) - x_1 \ln(k_{H_1}) - x_2 \ln(k_{H_2})$$

Ou ;  $k_{H_m}$ ,  $k_{H_1}$  et  $k_{H_2}$  représentent la constante d'Henry de N<sub>2</sub>O dans le mélange, dans le DETA pure et dans l'eau respectivement.

L'équation de Redlich-Kister a été utilisée pour corréler le coefficient d'Excès :

$$\hat{A} = x_1 x_2 \sum_{n=1} A_n (1 - 2x_2)^{n-1}$$

$x_1$  et  $x_2$  sont les fraction molaire de l'eau et de DETA respectivement et les  $A_n$  sont les coefficients de Redlich-Kister données dans le tableaux suivant :

T/K	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	A <sub>5</sub>	A <sub>6</sub>
298.1	1.4335	-3.4287	6.7697	-9.8325	-5.8956	13.3899
303.2	1.2489	-3.1677	6.7568	-9.7989	-5.9376	13.2174
312.3	0.9042	-2.6804	6.7327	-9.7362	-6.0162	12.8953
322.5	0.5601	-2.1940	6.7086	-9.6736	-6.0946	12.5738

**Tableau I. 1** : coefficients de Redlich-Kister A<sub>n</sub> de DETA [1]

La dépendance de température de ces coefficient peut être représenté par :

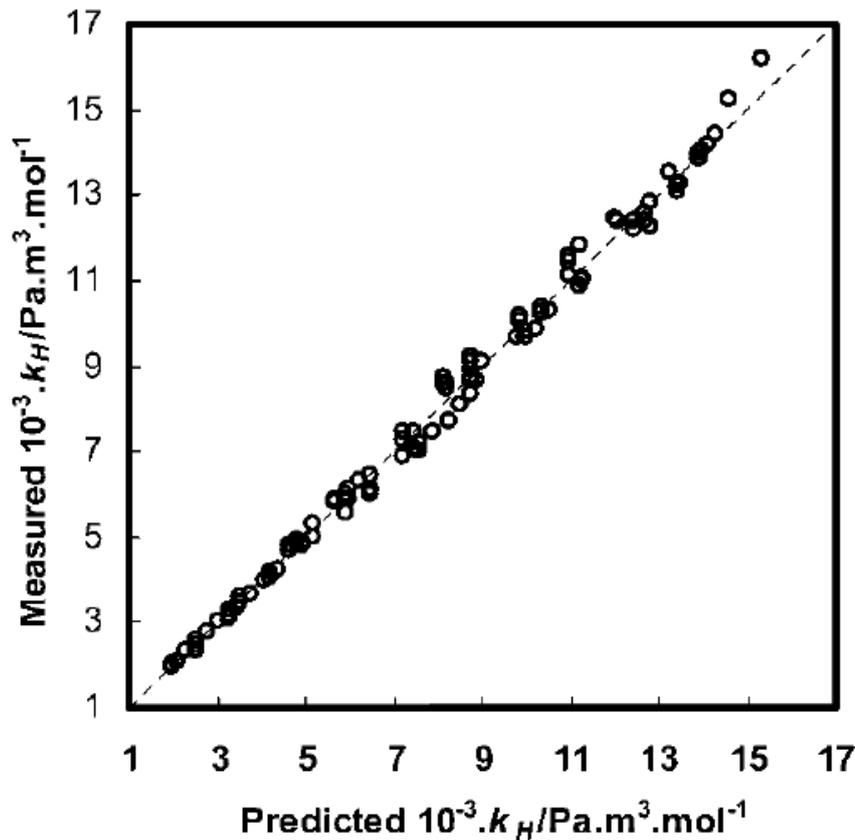
$$A_n = \sum_{n=1} a_n T^{n-1}$$

Les coefficients  $a_n$  sont donnés dans le tableau I. 2 [1]:

	$a_1$	$a_2$
$A_1$	12.0832	-0.0357
$A_2$	-18.4837	0.0505
$A_3$	7.5154	-0.0025
$A_4$	-11.7707	0.0065
$A_5$	-3.4689	-0.0081
$A_6$	23.3404	0.0334

**Tableau I. 2 :** Coefficient  $a_1$  et  $a_2$

Le figure I. 1 [1] donne la pente des valeurs de solubilité corrélés et les points expérimentales avec une déviation de 2.7% à de 8.7% :



**Figure I. 1:** Valeur prédite et mesurée de la loi d'Henry de  $N_2O$  dans le système eau + DETA.

Quelque corrélation sur la solubilité [1] :

**Equation de Glasscock et al. :**

Pour le système de CO<sub>2</sub>-MEA la corrélation :

$$\ln H_{CO_2,am}(Pa) = 170.7126 - \frac{8477.711}{T} - 21.9574 \ln(T) + 0.005781 T$$

**L'équation de Pohorecki and Moniuk :**

$$\ln H_{CO_2,w} \left( \frac{kmol}{m^3 \cdot bar} \right) = 9.1229 - 5.9044 \cdot 10^{-2} T + 7.8857 \cdot 10^{-5} T^2$$

**Sotelo et al. Thermodynamic Data:**

La solubilité de système CO<sub>2</sub>-TEA est présentée dans la table suivante :

Concentration de TEA (mol/m <sup>3</sup> )	H (kPa.m <sup>3</sup> /mol)		
	20 °C	30 °C	40 °C
<b>10</b>	2.62	3.29	4.09
<b>50</b>	2.63	3.31	4.11
<b>100</b>	2.65	3.33	4.14
<b>250</b>	2.71	3.42	4.24
<b>500</b>	2.85	3.59	4.46

**Tableau I. 3 : Solubilité de CO<sub>2</sub>-TEA**

**L'équation de Versteeg et al. :**

Versteeg et al. ont appliqués l'analogie de N<sub>2</sub>O pour estimer la solubilité de CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses d'Alcanolamines suivant l'équation :

$$H_{CO_2,am} = 3.04 \exp\left(\frac{-240}{T}\right) H_{N_2O,am}$$

Ou les solubilités expérimentales de  $N_2O$  ont été données par l'expression :

$$H_{N_2O,am} \left( \frac{m^3 Pa}{mol} \right) = (a_0 + a_1 C_B + a_2 C_B^2 + \dots + a_n C_B^n) RT$$

Les coefficients du polynôme sont présentés dans le tableau I. 4.

Amine	T (°C)	$C_{B, \max}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$a_0$	$10^3 a_1$	$10^6 a_2$	$10^9 a_3$	$10^{12} a_4$
MEA	25	3000	0.598	0.007	-0.024	0.015	-0.003
DEA	25	3081	0.610	-0.026	0	0	0
TEA	25	2912	0.615	-0.072	-0.094	0.067	-0.013

**Tableau I. 4. :** Coefficients polynomiaux pour le calcul de la solubilité des solutions d'Alcanolamines [6].

Dans l'étude de Versteeg et al. (15) la constante d'Henry pour différentes Alcanolamines est limitée à une température de 25°C.

En outre, Versteeg et al. a corrélée à la solubilité du  $CO_2$  dans l'eau en fonction de la température [6] :

$$H_{CO_2,eau} \left( \frac{mol}{m^3 Pa} \right) = 3.54 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{2044}{T}\right)$$

La densité

## II La densité

La densité des Alcanolamines a une grande importance par ce qu'elle contrôle les coefficients de transferts de CO<sub>2</sub> et par conséquent, elle influe largement sur le flux de transfert de CO<sub>2</sub> de la phase gazeuse vers la phase liquide.

Dans cette partie, j'essayai de collecter le maximum des systèmes tertiaires et leurs densités expérimentales et voir l'écart entre l'expérience et les formules données par les auteurs.

Les systèmes ternaires collectés sont formés des composés suivants : DEA, MDEA, AMP, NMP et le 2PE. Et ils sont présentés dans le tableau II. 1 [6] :

System	Fraction	T (K)
DEA+AMP+H <sub>2</sub> O	30, 40 et 50%	313K
DEA+2PE+ H <sub>2</sub> O	30, 40 et 50%	313K
DEA+NMP+ H <sub>2</sub> O	30, 40 et 50%	313.15K – 323.15 K
MDEA+AMP+ H <sub>2</sub> O	30, 40 et 50%	313.15K
NMP+AMP+ H <sub>2</sub> O	30, 40 et 60%	313.15 et 323.15
DEA+MDEA+ H <sub>2</sub> O	30, 40 et 50%	313.15K – 333.15K

**Tableau II. 1** : Système ternaire et la plage de températures/fractions étudié

Pour quand on puisse calculer la densité des systèmes tertiaires, il faut passer par la densité des composés purs et de système binaire.

Pour qu'on puisse passe de la densité d'un système binaire à une densité d'un système tertiaire il faut calculer une valeur qu'on appelle le volume molaire d'Excès.

Le volume molaire d'Excès  $V^E$  est toujours négative Pour les systèmes eau + composé organique polaire.

$V^E$  est peut être calculé pour un mélange multi composé par le volume molaire de mélange binaire et pure [1] :

$$V^E = V_m - \sum x_i V_i^\circ$$

Pour les systèmes ternaires, l'équation précédente prend la forme suivante [7]:

$$V^E = V_m - (x_1V_1^\circ + x_2V_2^\circ + x_3V_3^\circ)$$

Le volume molaire pour un mélange ternaire peut être considéré comme un résultat de contribution des trois composés présents dans le système [7]:

$$V^E_{123} = V^E_{12} + V^E_{13} + V^E_{23}$$

Pour un système binaire, l'équation polynomiale de Redlich-Kister pour le volume d'excès est [7]:

$$V^E_{12} = x_1x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i$$

Où  $A_i$  sont les paramètres ajustables et  $x$  est une fraction molaire.

Donc en résumé [7]:

$$V^E_{123} = x_1x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i + x_1x_3 \sum_{i=0}^n B_i (x_1 - x_3)^i + x_3x_2 \sum_{i=0}^n C_i (x_3 - x_2)^i$$

Et les paramètres ajustables sont corrélés en fonction de température [7]:

$$A_0 = A_{00} + A_{01}T$$

$$A_1 = A_{10} + A_{11}T$$

$$A_2 = A_{20} + A_{21}T$$

La même procédure est appliquée sur  $B_i$  et  $C_i$  [7]:

$$B_0 = B_{00} + B_{01}T$$

$$B_1 = B_{10} + B_{11}T$$

$$B_2 = B_{20} + B_{21}T$$

Et :

$$C_0 = C_{00} + C_{01}T$$

$$C_1 = C_{10} + C_{11}T$$

$$C_2 = C_{20} + C_{21}T$$

Les tableaux suivants montrent les différents paramètres ajustables :

parameters		DEA + MDEA + H <sub>2</sub> O	DEA + NMP + H <sub>2</sub> O	DEA + 2PE + H <sub>2</sub> O	DEA + AMP + H <sub>2</sub> O
$A_0$	$A_{00}$	-13.0467	-87.1251	-13.7657	-3.1884
	$A_{01}$	0.0292	0.2612		-0.0075
$A_1$	$A_{10}$	-29.8877	47.0257	-1.2945	-564.7317
	$A_{11}$	0.1246	-0.1245		1.7806
$A_2$	$A_{20}$	-7090.0316	-2281.6405	144.2067	-3783.1254
	$A_{21}$	22.3027	6.8864		11.7650
$B_0$	$B_{00}$	-6.0581	168.0799	13.6796	-163.0005
	$B_{01}$	0.0460	-0.5115		0.5499
$B_1$	$B_{10}$	-31.4697	455.8372	43.6896	-437.8592
	$B_{11}$	0.1955	-1.3634		1.5009
$B_2$	$B_{20}$	-36.1600	303.6494	28.4957	-297.3488
	$B_{21}$	0.1775	-0.9086		1.0169
$C_0$	$C_{00}$	-511.8139	-104.9756	-38.0842	-49.0584
	$C_{01}$	1.5878	0.3103		0.1499
$C_1$	$C_{10}$	-1265.0168	-208.3619	-86.3117	-95.8773
	$C_{11}$	3.9721	0.6514		0.3346
$C_2$	$C_{20}$	-796.0145	-114.9714	-56.5399	-61.1762
	$C_{21}$	2.4985	0.3667		0.2089
$\sigma_{V\#}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		0.0069	0.0063	0.0062	0.0087

parameters		MDEA + NMP + H <sub>2</sub> O	MDEA + 2PE + H <sub>2</sub> O	MDEA + AMP + H <sub>2</sub> O	NMP + AMP + H <sub>2</sub> O
$A_0$	$A_{00}$	-103.4105	-83.9041	17.6422	-103.1095
	$A_{01}$	0.3212	0.2564	-0.0573	0.3114
$A_1$	$A_{10}$	31.3360	-369.0140	-181.2139	-146.3929
	$A_{11}$	-0.0838	1.1040	0.5618	0.4310
$A_2$	$A_{20}$	1736.0202	722.1554	-719.4952	-1441.0648
	$A_{21}$	-5.2490	-2.2575	2.5301	4.3090
$B_0$	$B_{00}$	115.4842	77.8437	-357.4139	20.0808
	$B_{01}$	-0.3611	-0.2487	1.1521	-0.0555
$B_1$	$B_{10}$	346.8323	246.7665	-872.9198	99.3376
	$B_{11}$	-1.0381	-0.7398	2.8653	-0.2428
$B_2$	$B_{20}$	237.1200	171.4058	-547.8907	70.6008
	$B_{21}$	-0.7147	-0.5192	1.7978	-0.1682
$C_0$	$C_{00}$	-22.1629	-81.9179	0.0623	-14.5274
	$C_{01}$	0.0599	0.2189	-0.0003	0.0290
$C_1$	$C_{10}$	17.2495	-189.6134	27.1497	10.9783
	$C_{11}$	-0.0307	0.5246	-0.0397	-0.0357
$C_2$	$C_{20}$	36.6420	-131.3114	13.3931	22.9983
	$C_{21}$	-0.0916	0.3586	-0.0165	-0.0796
$\sigma_{V\#}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		0.0061	0.0057	0.0083	0.0078

**Tableau II. 2** : Paramètre de volume molaire d'excès pour des mélanges d'amines [7].

La viscosité

### III La viscosité

La viscosité est un paramètre demandé dans le design des équipements de traitement des gaz acides, et pour cela on a choisi les systèmes d'Alcanolamines les plus utilisés dans l'industrie pour décrire cette propriété physicochimique et parmi les systèmes traités dans cette partie la MEA + MDEA + H<sub>2</sub>O, la MEA + AMP + H<sub>2</sub>O, la DEA + MDEA + H<sub>2</sub>O, la DEA + AMP + H<sub>2</sub>O, et la MEA + 2-PE + H<sub>2</sub>O.

L'équation de Redlich-Kister pour la viscosité a été appliquée pour présenter la viscosité des mélanges d'amines on se basant sur des résultats expérimentaux des cinq systèmes ternaires.

La viscosité de trois mélanges d'amines en solution aqueuse a été mesurée pour des températures entre 30°C et 80°C et pour des concentrations entre 20-30% d'Alcanolamines en solution.

Pour corréler la viscosité des mélanges liquides, il existe un type d'équation de Redlich-Kister. En utilisant la viscosité cinématique au lieu de la viscosité comme un variable.

Pikkarainen (1983) a modifié l'expression de la déviation de viscosité proposée par Grunberg and Nissan (Prausnitz et al., 1986) par la relation suivante [8] [9] :

$$\delta\gamma = \ln\gamma_m - \sum_{i=1}^n x_i \ln\gamma_i$$

Où :  $\gamma$  est la viscosité cinématique,

$$\gamma = \frac{\mu}{\rho}$$

$\mu$  est la viscosité et  $\rho$  est la densité.

M et i représentent le mélange et le ième fluide pur respectivement.

Pour les systèmes binaires, le  $\delta\gamma_{12}$  est en fonction de la température et de la fraction molaire [10]:

$$\delta\gamma_{12} = x_1 x_2 \sum_{i=0}^m A_i (x_1 - x_2)^i$$

Ou :  $A_i$  est un paramètre qui dépend que de la température :

$$A_i = a + \frac{b}{\left(\frac{T}{K}\right) + c}$$

Et  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont des paramètres.

Pour les systèmes ternaires la viscosité est proposée par le modèle suivant :

$$\gamma = \gamma_{12}^E + \gamma_{13}^E + \gamma_{32}^E$$

La viscosité des liquides purs est nécessaire pour le calcul de la déviation de viscosité et elle se présente par la formule :

$$\ln \gamma = a_1 + \frac{a_2}{\frac{T}{K} + a_3}$$

$a_i$  sont des paramètres déterminés à partir des viscosité cinématique des solvants pure.

Pour le calcul de densité on peut revenir au chapitre précédant.

Les paramètres de viscosité pure les Alcanolamines sont présentés dans le tableau III. 1 III. 2 et III. 3 :

Solution pure	$a_1$	$a_2$	$a_3$
H <sub>2</sub> O	-3.28285	4.56029 10 <sup>2</sup>	-1.54576 10 <sup>2</sup>
MEA	-3.51312	8.93173 10 <sup>2</sup>	-1.59612 10 <sup>2</sup>
DEA	-4.06399	1.584 10 <sup>3</sup>	-1.57449 10 <sup>2</sup>
MDEA	-4.36785	1.20196 10 <sup>3</sup>	-1.54419 10 <sup>2</sup>
AMP	-4.70656	9.96598 10 <sup>3</sup>	-1.92984 10 <sup>2</sup>
2-PE		1.17259 10 <sup>3</sup>	-1.83867 10 <sup>2</sup>

**Tableau III. 1** : Les paramètres de viscosité pure des Alcanolamines [10]

		Systèmes binaires				
Paramètres		MEA+ H <sub>2</sub> O	DEA+H <sub>2</sub> O	MDEA+ H <sub>2</sub> O	AMP+ H <sub>2</sub> O	2-PE+ H <sub>2</sub> O
A <sub>0</sub>	a	2.58323 10 <sup>-1</sup>	2.76655	-6.26493	4.01239	1.91944
	b	5.05207 10 <sup>2</sup>	3.64795 10 <sup>3</sup>	1.59158 10 <sup>3</sup>	2.49856 10 <sup>2</sup>	1.81407 10 <sup>3</sup>
	c	-2.23155 10 <sup>2</sup>	6.78430 10 <sup>1</sup>	-1.79649 10 <sup>2</sup>	-2.65712 10 <sup>2</sup>	-1.8001 10 <sup>2</sup>
A <sub>1</sub>	a	-7.20106	1.71593 10 <sup>1</sup>	2.87926	-2.68462	3.16462 10 <sup>1</sup>
	b	2.30838 10 <sup>3</sup>	-4.75487 10 <sup>3</sup>	-4.03039 10 <sup>3</sup>	0	-3.8823 10 <sup>3</sup>
A <sub>2</sub>	a	0	0	0	0	2.62137 10 <sup>1</sup>

**Tableau III. 2 :** paramètres binaires de l'équation de Redlich-Kister (déviations de viscosité)

[8]

		Systèmes ternaires				
Paramètres		MEA+MDEA	MEA+AMP	DEA+MDEA	DEA+AMP	MEA+2-PE
A <sub>0</sub>	a	2.45414 10 <sup>1</sup>	-1.27691 10 <sup>2</sup>	-3.71143 10 <sup>1</sup>	-5.71403	-1.97078 10 <sup>2</sup>
	b	-7.79167 10 <sup>3</sup>	4.00392 10 <sup>4</sup>	7.7051 10 <sup>3</sup>	0	4.51881 10 <sup>4</sup>
A <sub>1</sub>	a	-1.56256 10 <sup>1</sup>	1.10232 10 <sup>2</sup>	-1.33407 10 <sup>1</sup>	-6.48408 10 <sup>1</sup>	4.91821 10 <sup>2</sup>

**Tableau III. 3 :** paramètres ternaires de l'équation de Redlich-Kister (déviations de viscosité)

[8]

L'erreur entre les résultats expérimentaux et le modèle établi est de 1%, ce qui veut dire que les corrélations inspirées de ces résultats sont satisfaisantes.

La

Calcul de solubilité

Système : BDA-DEEA-H<sub>2</sub>O

La simulation de la colonne à garnissage nous a amené à écrire un programme qui va utiliser comme donnée à l'entrée la composition du mélange et la température. Donc nous introduisons dans le programme toutes les propriétés utilisées sous forme de corrélation en fonction de ces deux paramètres. Ces corrélations existent et sont données par Xu Zhicheng sauf les solubilités qui existent sous forme de donnée expérimentale nous avons alors établi des corrélations pour les systèmes binaires et pour le ternaire.

Dans le projet d'ingéniorat « Absorption de CO<sub>2</sub> par un mélange d'amines », moi et mon binôme, on a programmé un programme de calcul des concentrations de CO<sub>2</sub> en sortie d'une colonne à garnissage. Et pour arriver à concevoir ce programme, on a choisi un mélange d'amine récent qui donne aussi l'accès à certaines données comme la vitesse de réaction d'amine avec le CO<sub>2</sub>, la densité, la viscosité, la solubilité existante, il s'agit du mélange BDA-DEEA-Eau [11].

Par la suite, on a réussi à trouver tous les paramètres et les constantes nécessaires pour accomplir le travail, mais il nous a manqué une très importante propriété qui est la solubilité.

#### IV Solubilité de BDA-DEEA-H<sub>2</sub>O

Les résultats expérimentaux donnés dans les IV. 1 à IV. 3 ont été donnés par Xu Zhicheng (2013) sous forme de masse de CO<sub>2</sub> soluble par unité de masse de solution [2] :

%	x <sub>1</sub>									
	0,02012		0,04547		0,07875		0,1252		0,19329	
T(K)	P(N <sub>2</sub> O) kPa	W % (kg/kg)								
298,15	129,8	0,1468	133,5	0,1358	143,2	0,1143	143,2	0,103	155,4	0,1039
313,15	152,98	0,1111	145,5	0,1009	166,02	0,1001	166,02	0,1053	138,81	0,0831
333,15	146,43	0,0882	146,5	0,0868	145	0,0863	145	0,0791	158	0,0827

**Tableau IV. 1 :** Solubilité de N<sub>2</sub>O dans le système DEEA+H<sub>2</sub>O (kg/kg)

	X1	X2										
	0,3629	1,4516	0,8749	1,7499	1,6703	2,227	0,6799	1,0198	0,5618	0,5618	0,8712	0,9376
T (K)	P(N <sub>2</sub> O) kPa	W % (kg/kg)										
298,15	126,3	0,1798	122,1	0,2022	115,9	0,2628	140,4	0,1548	141,2	0,1281	152,4	0,1788
313,15	107,4	0,1343	117,5	0,1748	107,4	0,2077	151,1	0,1572	150,3	0,1255	145,9	0,153
333,15	135	0,1513	127,8	0,1765	119,7	0,1997	132,4	0,1282	135,2	0,1065	142	0,136

**Tableau IV. 2 :** Solubilité de N<sub>2</sub>O dans le système BDA+H<sub>2</sub>O (kg/kg)

		X2									
%	0,01952		0,04244		0,06965		0,10253		0,14336		
T(K)	P(N <sub>2</sub> O) kPa	W % (kg/kg)									
298,15	133,1	0,1281	158,1	0,1566	131,7	0,1385	128,8	0,1638	125,4	0,1962	
313,15	156,6	0,113	154,39	0,1196	140,97	0,1273	130,94	0,1513	124,68	0,1797	
333,15	170,19	0,1104	142,15	0,1025	141,63	0,1141	139,49	0,1501	114,77	0,1457	

**Tableau IV. 3 :** Solubilité de N<sub>2</sub>O dans le système BDA+DEEA+H<sub>2</sub>O (kg/kg) [2]

Pour calculer le coefficient d'Henry à partir de la solubilité (Kg/Kg), On a calculé la concentration et utilisé la loi d'Henry :

$$P_{N_2O} = H \cdot C_{N_2O}$$

Et :

$$C_{N_2O} = \frac{w \cdot \rho}{M_{N_2O}}$$

Donc :

$$H = \frac{P_{N_2O} \cdot M_{N_2O}}{w \cdot \rho}$$

La densité a été corrélée par Xu Zhicheng [2] et il a donné les expressions suivantes [11] :

Système ternaire :

$$\rho_{BDA/DEEA} = \left[ 0,9686 + \frac{-142,11}{T} (x_{BDA} + 4,9035x_{DEEA}) + \frac{1,9634 \times 105}{T^2} \right] \times \exp \left[ \frac{-346,75}{T} + 0,11514(x_{BDA} + 4,9035x_{DEEA}) \right]$$

Systèmes binaires :

$$\rho_{BDA} = \left[ 0,5635 + \frac{64.004}{T} (x_{BDA} + 0.8865x_{DEEA}) + \frac{-1.4958 \times 104}{T^2} \right] \times \exp \left[ \frac{273.87}{T} \pm 0.65421(x_{BDA} + 0.8865x_{DEEA}) \right]$$

Et :

$$\rho_{DEEA} = \left[ 0,5260 + \frac{-2920}{T} (x_{BDA} + -0.01838x_{DEEA}) + \frac{-1.5151 \times 104}{T^2} \right] \times \exp \left[ \frac{307.54}{T} + 37.2233(x_{BDA} + -0.01838x_{DEEA}) \right]$$

On donnant la fraction et la température, on peut calculer la densité.

Les valeurs de coefficients d'Henry sont listées dans les tableaux IV. 4 à IV. 6 :

Systèmes binaires :

	x <sub>3</sub>					
%	0	0,02012	0,04547	0,07875	0,1252	0,19329
T(K)	H <sub>13</sub>					
298,15	3971	8332	7898	5606	6294	6844
313,15	5671	7385	6341	7503	7229	7748
333,15	9809	5551	5418	7723	8559	9035

**Tableau IV. 4 :** La constante d'Henry de N<sub>2</sub>O - système DEEA+H<sub>2</sub>O (kPa/kmole.m<sup>3</sup>)

	x <sub>2</sub>					
%	0	0,01952	0,04244	0,06965	0,10253	0,14336
T(K)	H <sub>12</sub>					
298,15	3971	7445	10769	4244	3520	2874
313,15	5671	7681	7972	4988	3917	3158
333,15	9809	8072	6217	5668	4271	3483

**Tableau IV. 5 :** La constante d'Henry de N<sub>2</sub>O - système BDA+H<sub>2</sub>O (kPa/kmole.m<sup>3</sup>)

Système ternaire :

x <sub>1</sub>	0,03629	0,08749	0,16703	0,06799	0,05618	0,08712
x <sub>2</sub>	0,14516	0,17499	0,2227	0,10198	0,05618	0,09376
	H <sub>123</sub>					
298,15	3210	10304	12471	4125	4951	3829
313,15	3703	8454	9004	4429	5443	4334
333,15	4211	9103	9459	4847	5866	4825

**Tableau IV. 6:** La constante d'Henry N<sub>2</sub>O - système BDA+DEEA+H<sub>2</sub>O (kPa/kmole.m<sup>3</sup>)

Pour passer de la solubilité de N<sub>2</sub>O dans l'Alcanolamines il est nécessaire de calculer les solubilités de CO<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub>O pour appliquer la règle de l'analogie de N<sub>2</sub>O :

$$H_{CO_2}(kPa\ m^3\ mol^{-1}) = 2.8249\ 10^6\ \exp\left(-\frac{2044}{T}\right)$$

$$H_{N_2O}(kPa\ m^3\ mol^{-1}) = 8.5470\ 10^6\ \exp\left(-\frac{2284}{T}\right)$$

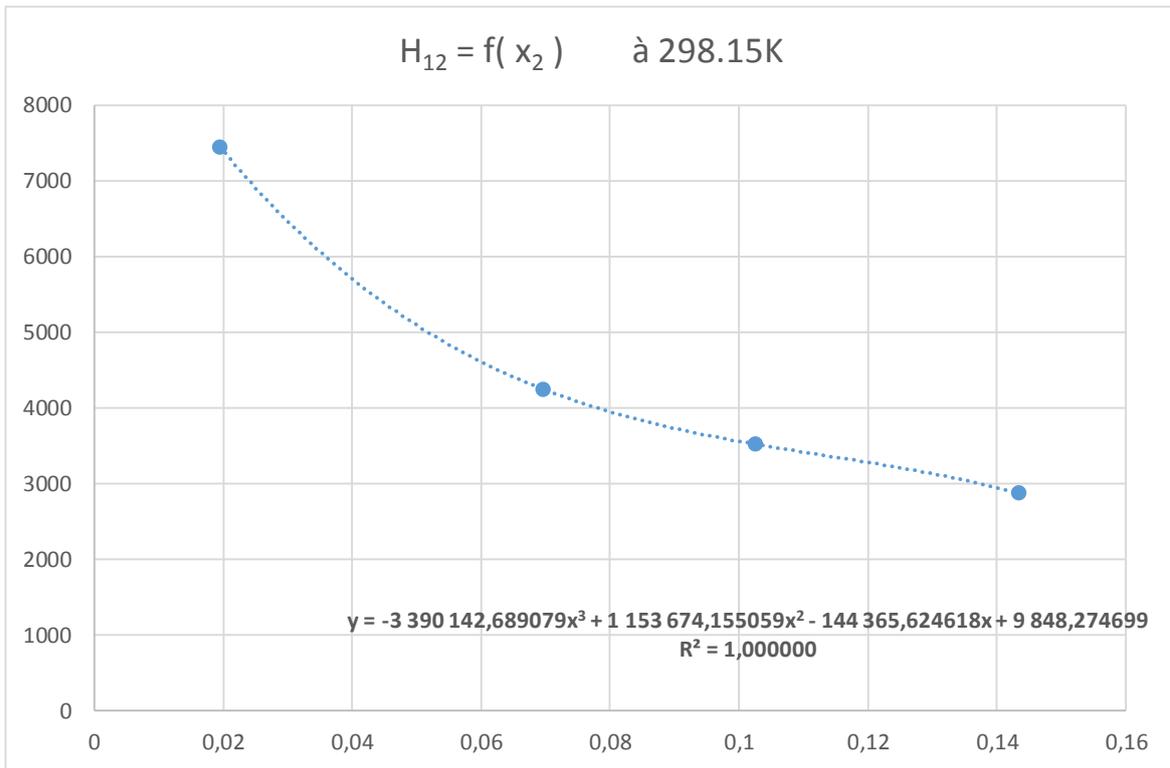
**IV. 1 Corrélation de système binaire BDA-H<sub>2</sub>O**

On trace H<sub>12</sub> en fonction de x<sub>2</sub>. Figure VI. 1.

à 298.15K:

x <sub>2</sub>	0,01952	0,06965	0,10253	0,14336
H <sub>12</sub>	7444,62772	4244,35987	3520,33302	2873,8947

**Figure IV. 1 :** Solubilité de BDA(2) + H<sub>2</sub>O(1) en fonction des fractions à 298.15K



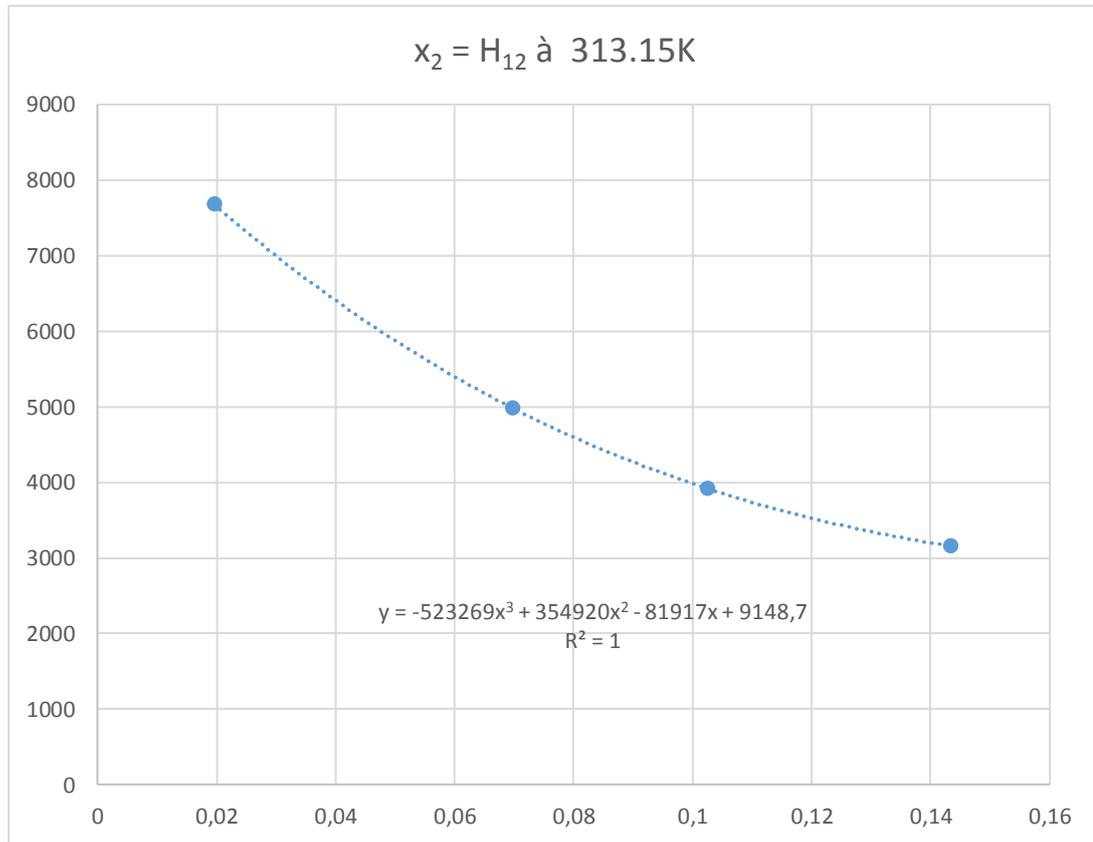
On tire la courbe de tendance suivante qui définit la solubilité de binaire à 298.15K :

$$\rightarrow H_{12} = -3390142.689079 x_2^3 + 1153674.155059 x_2^2 - 144365.624618 x_2 + 9848.274699$$

Et on fera la même chose pour les 2 autres températures. Figure IV. 2 :

à 313.15K :

$x_2$	0,01952	0,06965	0,10253	0,14336
$H_{12}$	7681,01559	4988,13	3916,80372	3157,68493



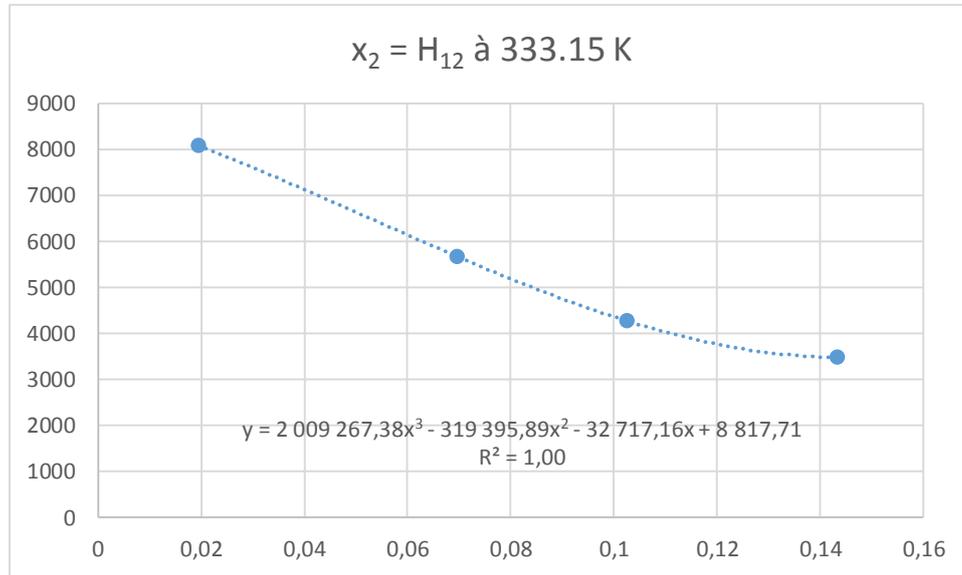
**Figure IV. 2 :** Solubilité de BDA(2) + H<sub>2</sub>O(1) en fonction des fractions à 313.15K

La courbe de tendance est donné par :

$$H_{12} = -523269 x_2^3 + 354920 x_2^2 - 81917 x_2 + 9148.7$$

à 333.15K. Figure IV. 3 :

$x_2$	0,01952	0,06965	0,10253	0,14336
$H_{12}$	8072,31753	5668,42565	4271,26548	3483,12703



**Figure IV. 3 :** Solubilité de BDA(2) + H<sub>2</sub>O(1) en fonction des fractions à 333.15K

Et :

$$H_{12} = 2009267.38 x_2^3 - 319395.89 x_2^2 - 32717.16 x_2 + 8817.71$$

Les trois équations à différentes températures sont:

$$H_{12} = -3390142.689079 x_2^3 + 1153674.155059 x_2^2 - 144365.624618 x_2 + 9848.274699 \text{ à } 298.15\text{K}$$

$$H_{12} = -523269 x_2^3 + 354920 x_2^2 - 81917 x_2 + 9148.7 \text{ à } 313.15\text{K}$$

$$H_{12} = 2009267.38 x_2^3 - 319395.89 x_2^2 - 32717.16 x_2 + 8817.71 \text{ à } 333.15\text{K}$$

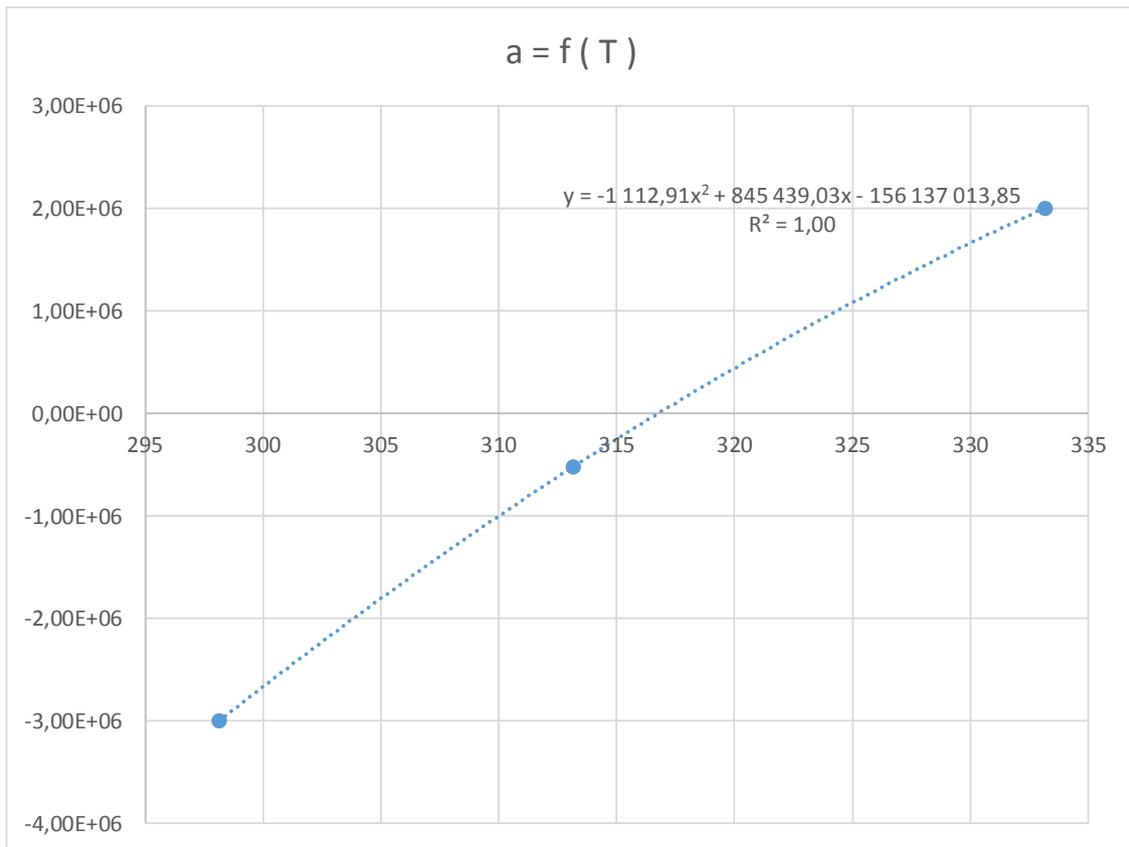
Les coefficients à différentes températures sont:

Coeff.	298.15 K	313.15 K	333.15 K
a	-3390142.689079	-523269	2009267.38
b	1153674.155059	354920	-319395.89
c	-144365.624618	-81917	-32717.16
d	9848.274699	9148.7	8817.71

Par le même principe, on fixe la fraction et on trace les coefficients e, b c et d en fonction de la températures :

T	a
298,15	-3,00 10 <sup>6</sup>
313,15	-523269
333,15	2 10 <sup>6</sup>

a en fonction de température, Figure IV. 4 :

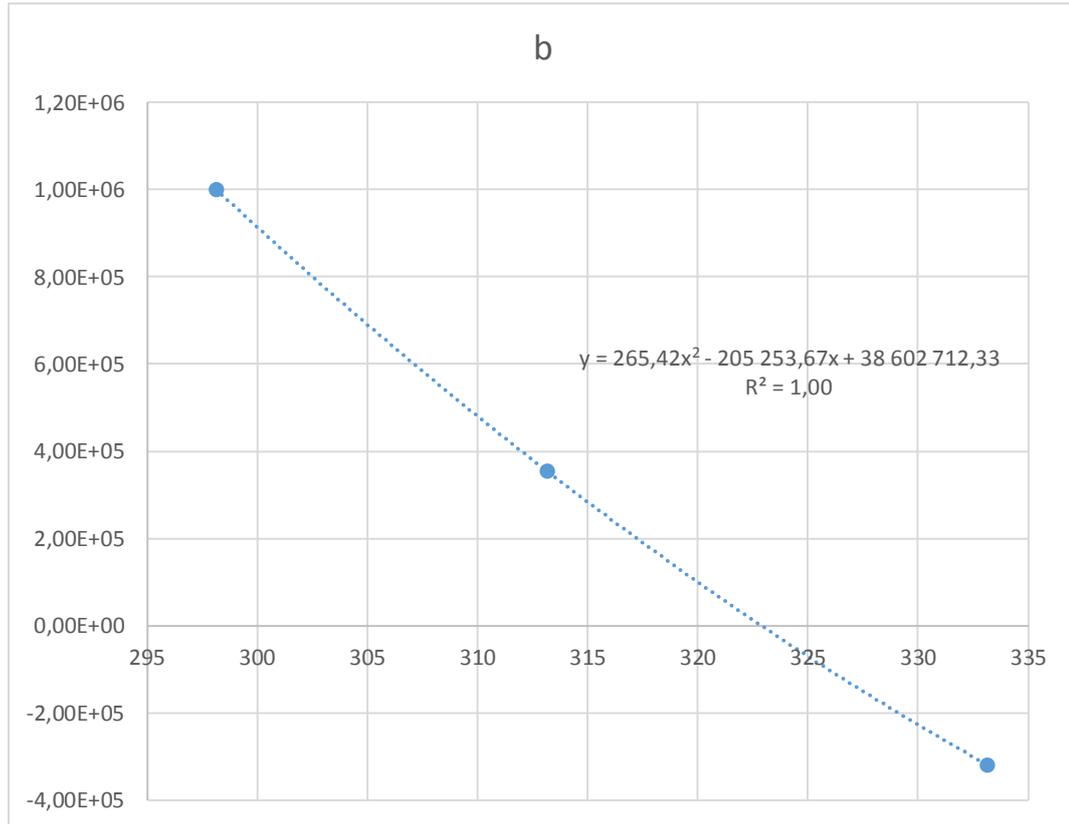


**Figure IV. 4 :** Coefficient *a* en fonction de température BDA-H<sub>2</sub>O

Coefficient b :

T	b
298,15	$10^6$
313,15	354920
333,15	-319396

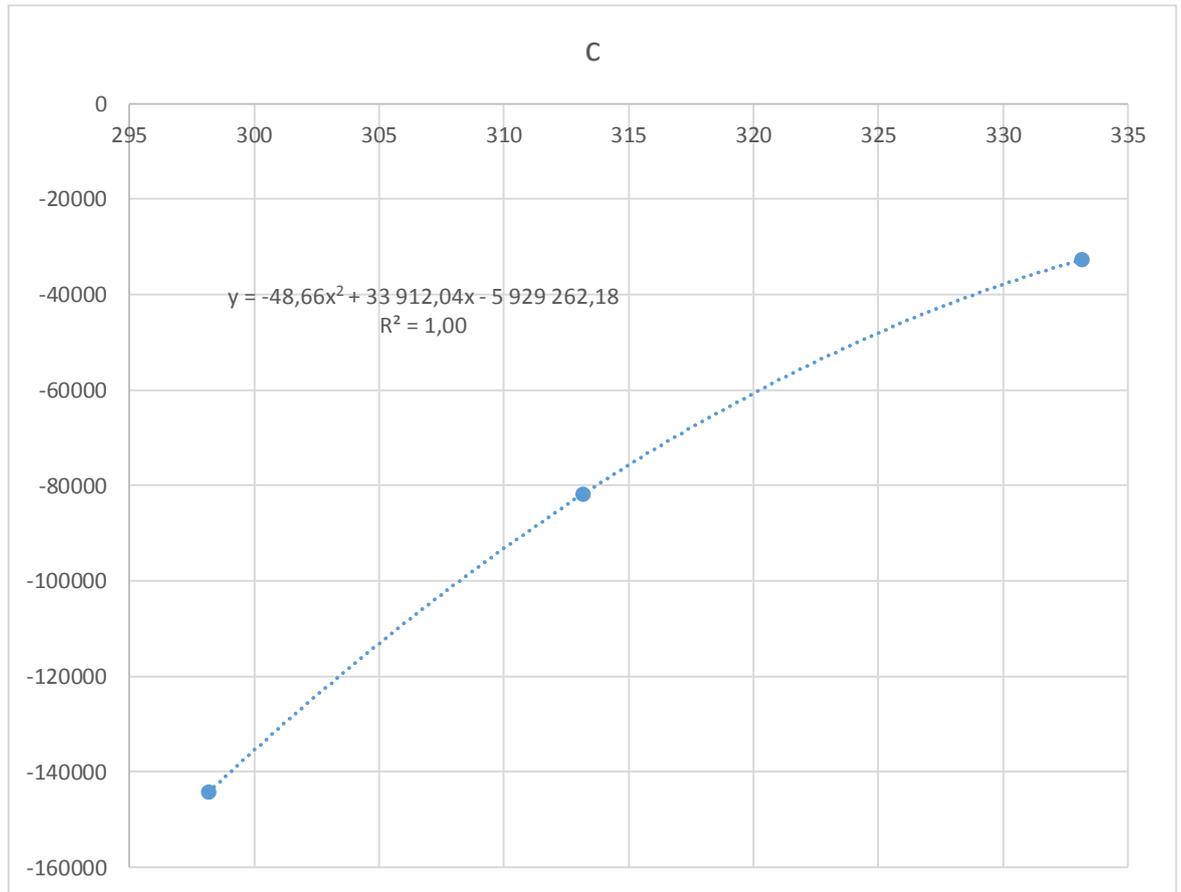
b en fonction de température :



**Figure IV. 5 :** Coefficient  $b$  en fonction de température BDA-H<sub>2</sub>O

Coefficient c :

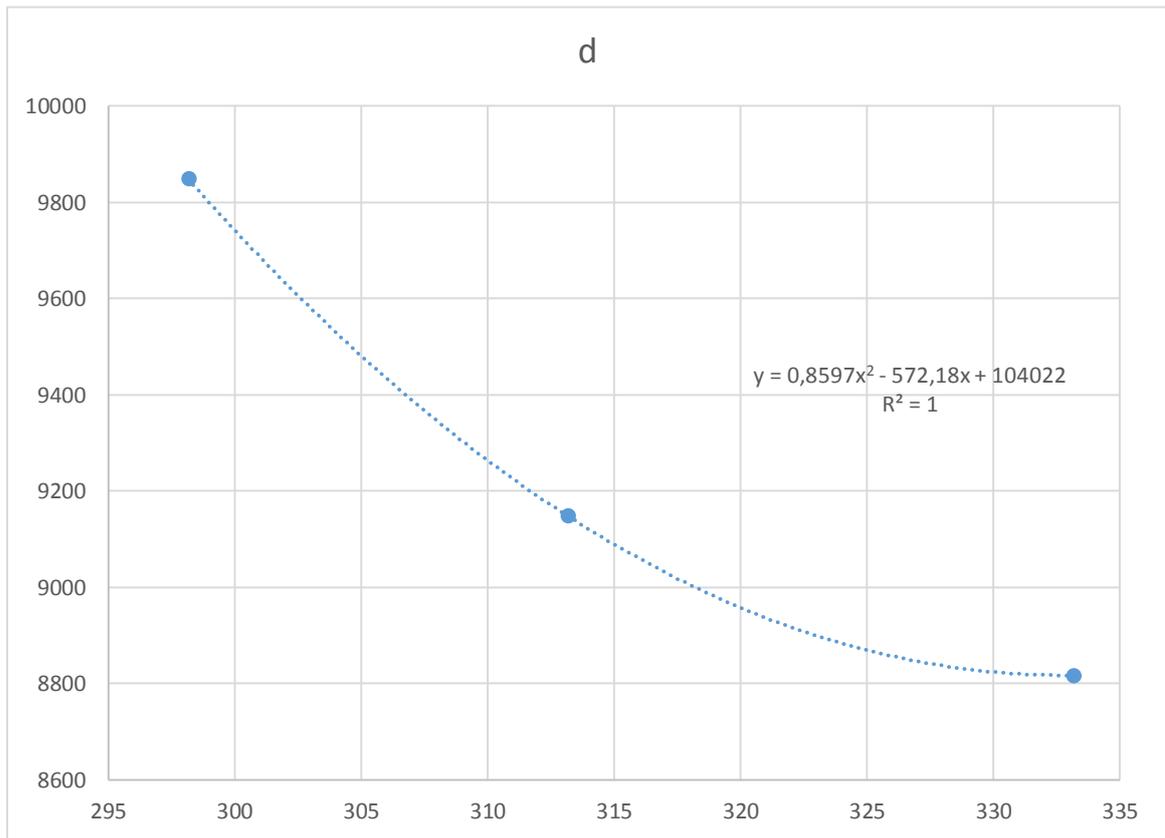
T	c
298,15	-144366
313,15	-81917
333,15	-32717



**Figure IV. 6 :** Coefficient  $b$  en fonction de température BDA-H<sub>2</sub>O

Coefficient d :

T	d
298,15	9848,3
313,15	9148,7
333,15	8817,7



**Figure IV. 7 :** Coefficient  $d$  en fonction de température BDA-H<sub>2</sub>O

Les coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  en fonction de température sont les suivantes :

$$a = -1.1 \cdot 10^3 T^2 + 8.4 \cdot 10^5 T - 2 \cdot 10^8$$

$$b = 2.6 \cdot 10^2 T^2 - 2.0 \cdot 10^5 T + 4 \cdot 10^7$$

$$c = -4.8 \cdot 10^1 T^2 + 3.4 \cdot 10^4 T - 6 \cdot 10^6$$

$$d = 8.5 \cdot 10^{-1} T^2 - 5.7 \cdot 10^2 T + 1 \cdot 10^5$$

En remplaçant dans la fonction de solubilité :

$$H = a.x^3 + b.x^2 + c.x + d$$

En trouve l'expression suivante :

$$\Rightarrow H_{12} = (-1.1 \cdot 10^4 T^2 + 8.4 \cdot 10^5 T - 2E+08).x^3 + (2.6 \cdot 10^2 T^2 - 2.0 \cdot 10^4 T + 4E+07).x^2 + (-48,6T^2 + 3.4 \cdot 10^4 T - 6E+06).x + 8.6 \cdot 10^{-1} T^2 - 5.72 \cdot 10^2 T + 10^5$$

#### IV. 2 Corrélation de système binaire DEEA-H<sub>2</sub>O

On suit les mêmes étapes de celui de solubilité de BDA + H<sub>2</sub>O pour le système DEEA + H<sub>2</sub>O

x3	T (K)		
	298,15	313,15	333,15
0,02012	8331,59104	7385,1848	5551,15879
0,04547	7898,32759	6340,6125	5418,13172
0,07875	5606,00794	7502,79898	7723,44888
0,1252	6294,4191	7228,84865	8559,3214
0,1929	6843,96358	7747,73283	9035,33698

**Tableau IV. 7 :** Coefficient d'Henry de système DEEA+H<sub>2</sub>O

Nous avons tracé  $H_{13} = g(x_3)$  à 3 températures différentes en fonction des fraction de DEEA et le résultat est montré sur le tableau suivant :

T (K)	Les équations	R <sup>2</sup>
298.15	$H_{13} = -1.5 \cdot 10^8 x^4 + 5.8 \cdot 10^7 x^3 - 7.1 \cdot 10^6 x^2 + 2.7 \cdot 10^5 x + 5.2 \cdot 10^3$	1.00
313.15	$H_{13} = 1.2 \cdot 10^8 x^4 - 5 \cdot 10^7 x^3 + 6.8 \cdot 10^6 x^2 - 3.3 \cdot 10^5 x + 1.1 \cdot 10^4$	1.00
333.15	$H_{13} = 1.2 \cdot 10^8 x^4 - 5.2 \cdot 10^7 x^3 + 7 \cdot 10^6 x^2 - 3 \cdot 10^5 x + 10^5$	1.00

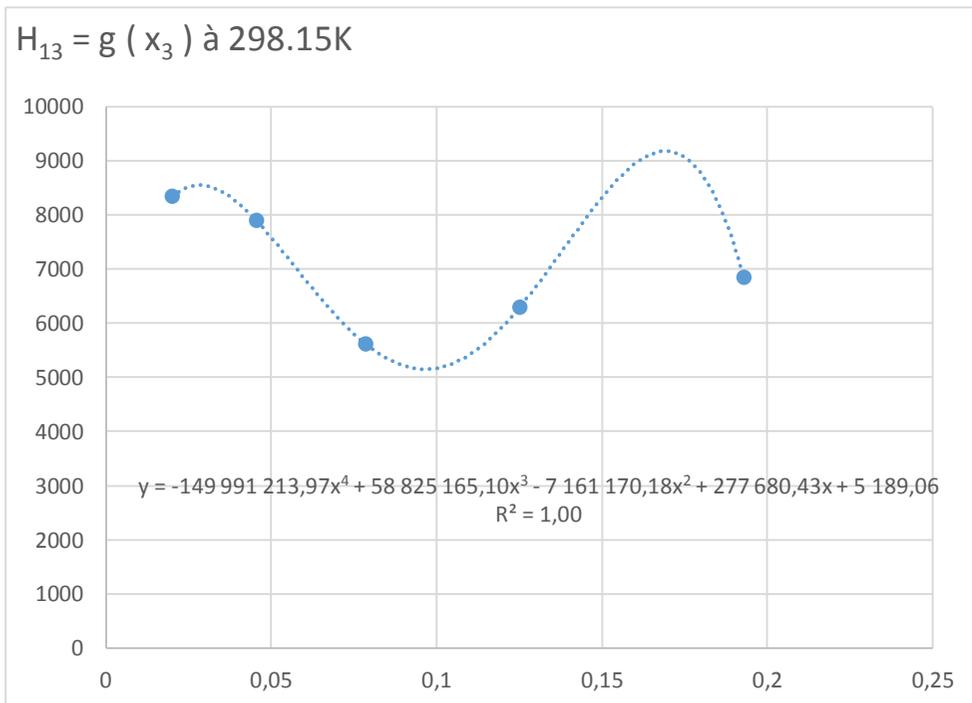
Nos équations sont de la forme :

$$H_{13} = a \cdot x^4 + b \cdot x^3 + c \cdot x^2 + d \cdot x + e$$

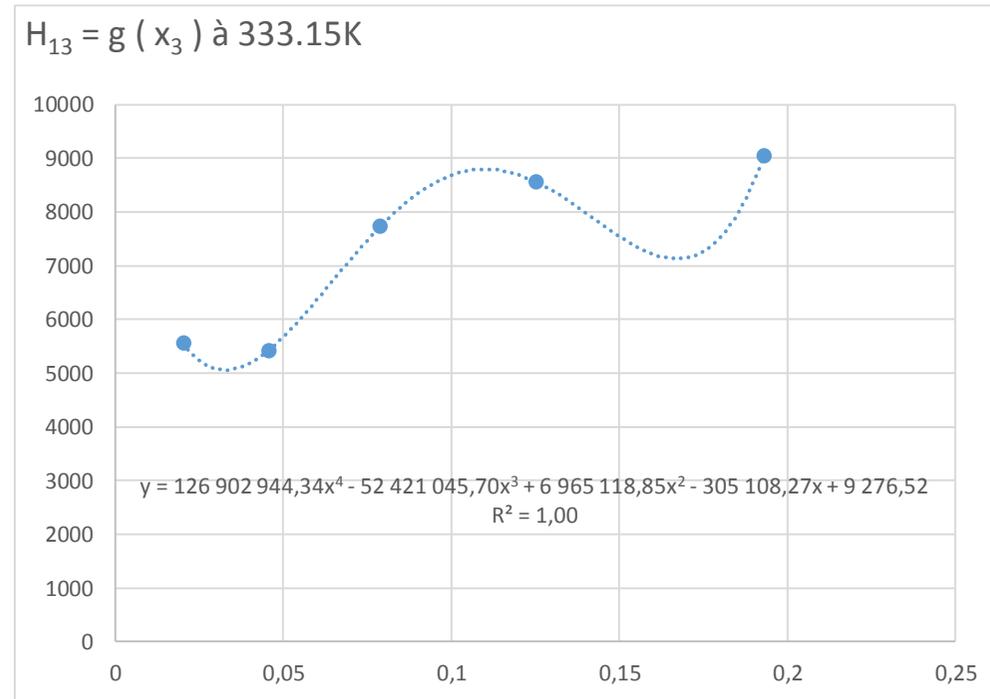
Les coefficients en fonction de températures sont donnés dans le tableau IV. 8 et représenté par les figures IV. 11 à IV. 15 :

Coefficients	T (K)	T (K)	T (K)
	298.15	298.15	298.15
a	$-1.5 \cdot 10^8$	$1.2 \cdot 10^8$	$1.2 \cdot 10^8$
b	$5.8 \cdot 10^7$	$-5 \cdot 10^7$	$-5.2 \cdot 10^7$
c	$-7.1 \cdot 10^6$	$6.8 \cdot 10^6$	$7 \cdot 10^6$
d	$2.7 \cdot 10^5$	$-3.3 \cdot 10^5$	$-3 \cdot 10^5$
e	$5.2 \cdot 10^3$	$1.1 \cdot 10^4$	$10^5$

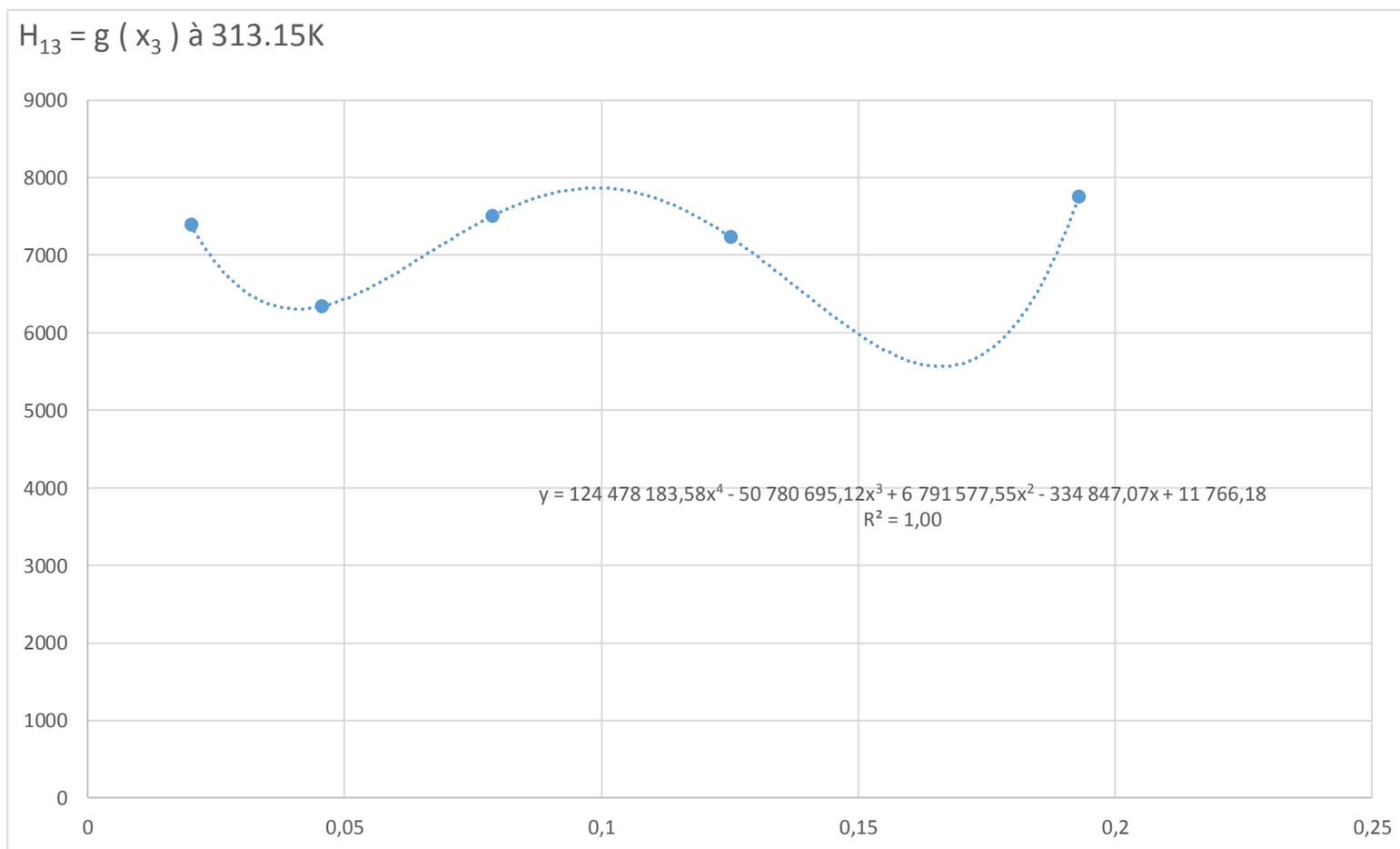
**Tableau IV. 8 :** coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $e$  en fonction de températures



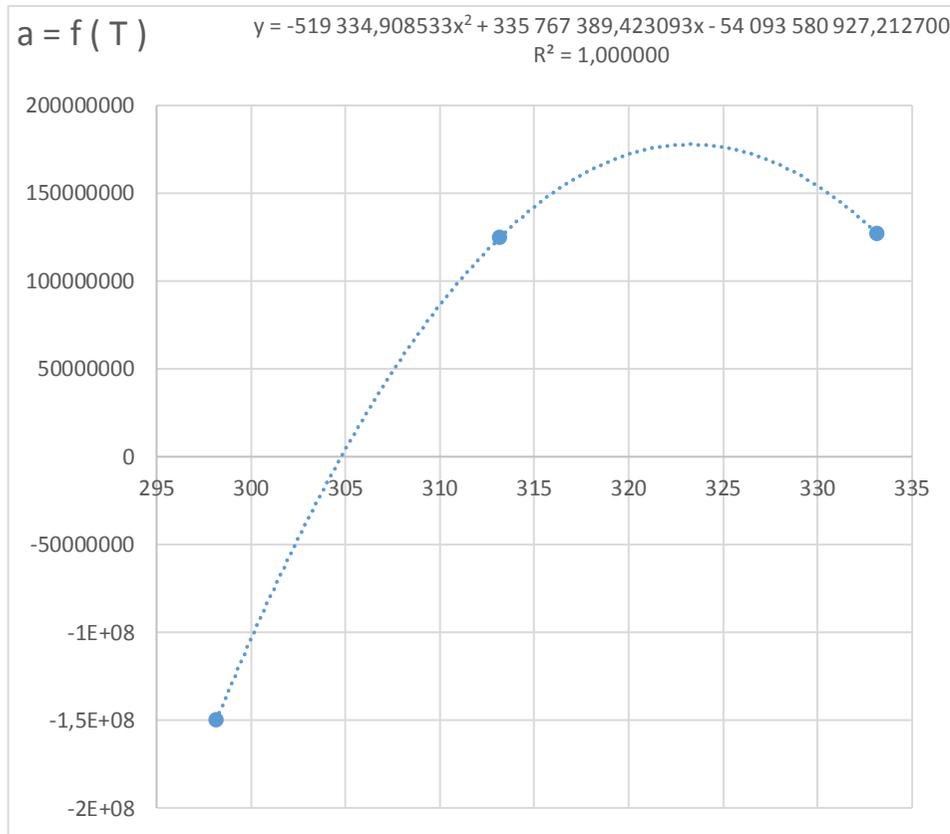
**Figure IV. 8**  
 Coefficient d'Henry de système  
 DEEA+H<sub>2</sub>O à 298.15K



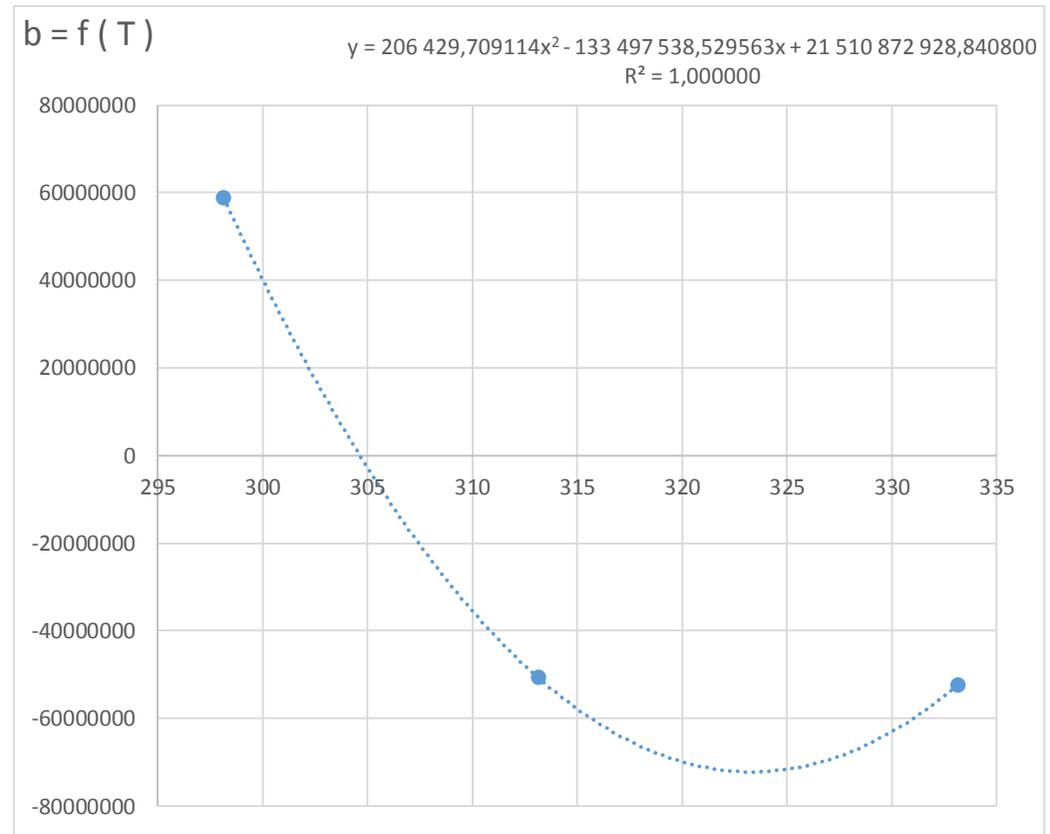
**Figure IV. 9**  
 Coefficient d'Henry de système  
 DEEA+H<sub>2</sub>O à 313.15K



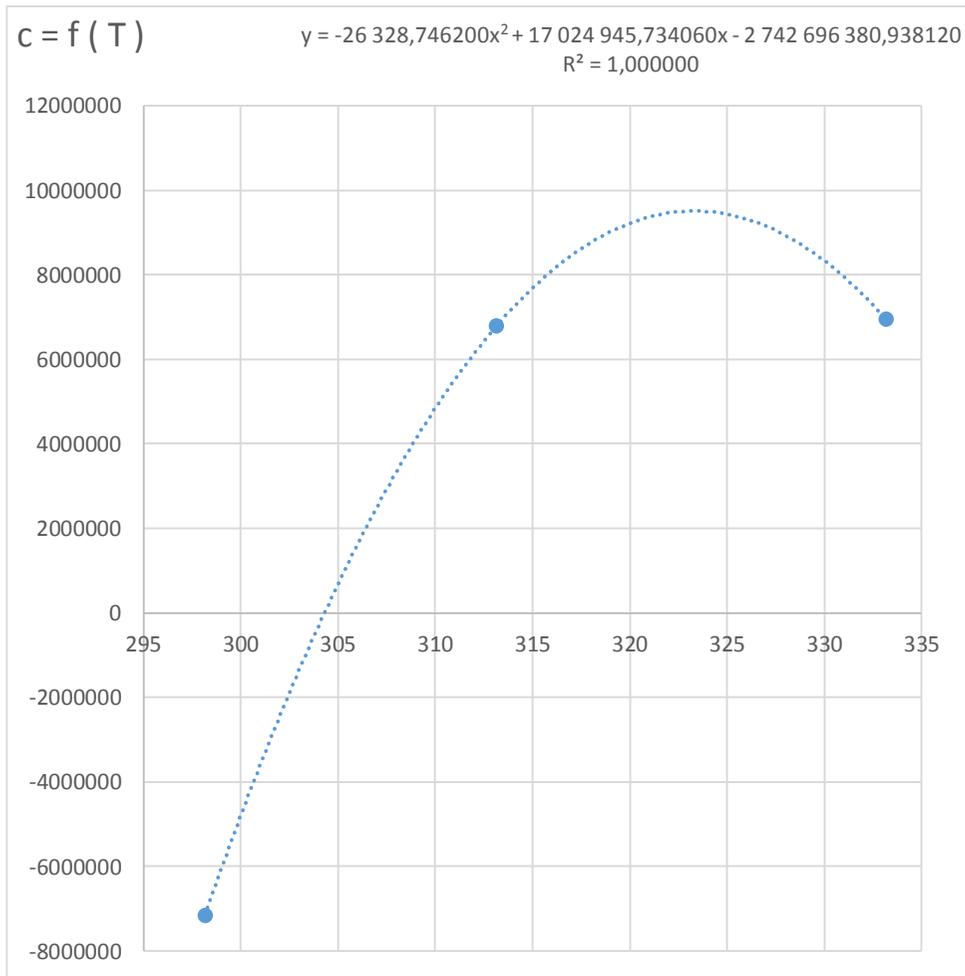
**Figure IV. 10**  
 Coefficient d'Henry de système DEEA+H<sub>2</sub>O à 313.15K



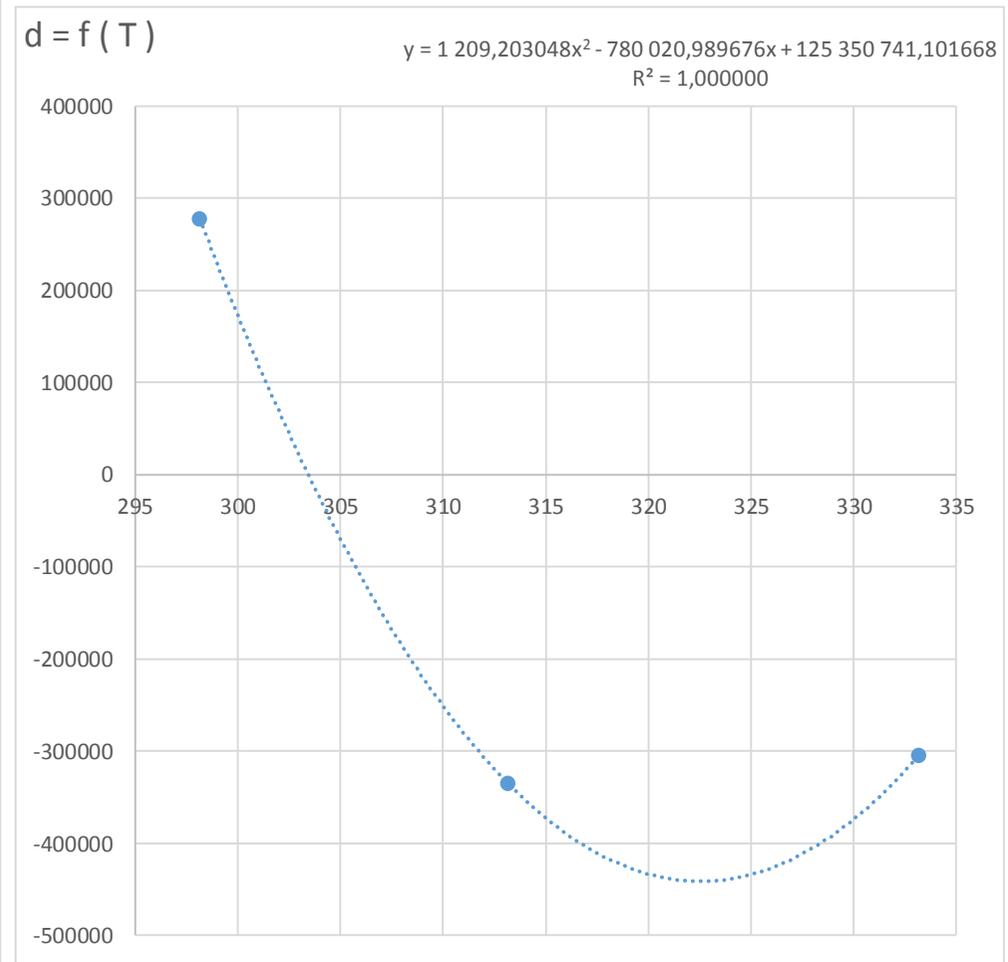
**Figure IV. 11**  
Coefficient  $a$  en fonction de la température



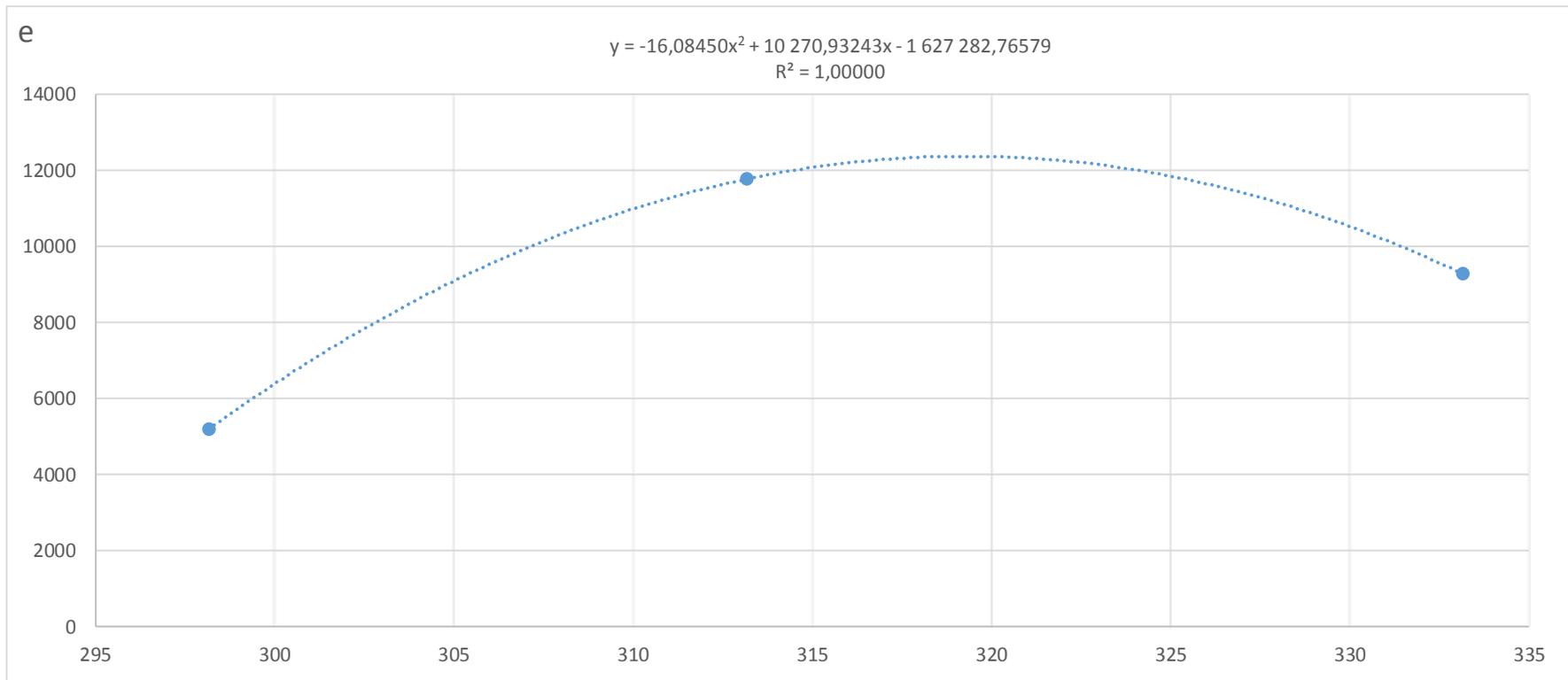
**Figure IV. 12**  
Coefficient  $b$  en fonction de la température



**Figure IV. 13**  
Coefficient  $c$  en fonction de la température



**Figure IV. 14**  
Coefficient  $d$  en fonction de la température



**Figure IV. 15**  
Coefficient  $e$  en fonction de la température

Les équations obtenues sont portées dans le tableau suivant et les figures sont montrées dans les pages suivantes:

Coeff.	Les équations en fct. De T (K)	R <sup>2</sup>
a	$-5.1 \cdot 10^5 T^2 + 3.5 \cdot 10^8 T - 5.4 \cdot 10^{10}$	1.00
b	$2 \cdot 10^5 \cdot T^2 - 1.3 \cdot 10^8 T + 2.1 \cdot 10^{10}$	1.00
c	$-2.6 \cdot 10^5 T^2 + 1.7 \cdot 10^7 T - 2.7 \cdot 10^9$	1.00
d	$1.2 \cdot 10^3 \cdot T^2 - 7.8 \cdot 10^5 T + 1.2 \cdot 10^8$	1.00
e	$-16 T^2 + 10^5 T - 1.6 \cdot 10^6$	1.00

L'équation globale de solubilité de DEEA-Eau est :

$$H_{13} = (-5.2 \cdot 10^5 T^2 + 3.3 \cdot 10^8 T - 5.4 \cdot 10^{10}) \cdot x^4 + (2 \cdot 10^5 T^2 - 1.3 \cdot 10^8 T + 2.1 \cdot 10^{10}) \cdot x^3 + (-2.6 \cdot 10^5 T^2 + 1.7 \cdot 10^7 T - 2.7 \cdot 10^9) \cdot x^2 + (1.2 \cdot 10^9 T^2 - 7.8 \cdot 10^5 T + 1.2 \cdot 10^8) \cdot x + (-16,08 \cdot T^2 + 10^4 T - 1.6 \cdot 10^6)$$

### IV. 3 Vérification de deux corrélations

#### IV. 3. 1 Système BDA-H<sub>2</sub>O

Pour vérifier le modèle trouvé on a recalculé les valeurs trouvées expérimentalement on introduisant les fractions et la température de chaque échantillon :

x <sub>2</sub> (mole/mole)	T (K)	H <sub>12</sub> (calculé)	H <sub>12</sub> (Expér.)	Erreur
0,01952	298.15	7452	7444	0,1%
	313.15	7690	7681	0,1%
	333.15	8082	8072	0,1%
0,06965	298.15	4272	4244	0,6%
	313.15	5019	4988	0,6%
	333.15	5703	5668	0,6%
0,10253	298.15	3562	3520	1,1%
	313.15	3963	3916	1,1%
	333.15	4323	4271	1,2%
0,14336	298.15	2933	2873	2%
	313.15	3223	3157	2%
	333.15	3557	3483	2,1%

**Tableau IV. 9 :** L'erreur entre le coefficient d'Henry calculé et expérimentales  
BDA-H<sub>2</sub>O

On peut dire que le modèle est valable pour les basses températures et pour des faibles fractions avec une erreur inférieure à 2%.

#### IV. 3. 2 Système DEEA-H<sub>2</sub>O

<b>x3</b>	<b>T (K)</b>	<b>H<sub>cal</sub></b>	<b>H<sub>exp</sub></b>	<b>Erreur</b>
<b>0,02012</b>	298,15	8331	8331	0%
	313,15	7384	7385	0%
	333,15	5550	5551	0%
<b>0,04547</b>	298,15	7897	7898	0,01%
	313,15	6339	6340	0,01%
	333,15	5416	5418	0,02%
<b>0,07875</b>	298,15	5603	5606	0,04%
	313,15	7500	7502	0,03%
	333,15	7720	7723	0,03%
<b>0,1252</b>	298,15	6288	6294	0,08%
	313,15	7222	7228	0,08%
	333,15	8552	8559	0,08%
<b>0,1929</b>	298,15	6831	6843	0,18%
	313,15	7733	7747	0,18%
	333,15	9019	9035	0,17%

**Tableau IV. 10 :** L'erreur entre le coefficient d'Henry calculé et expérimentales DEEA-H<sub>2</sub>O

Pour le système DEEA+H<sub>2</sub>O, l'erreur est beaucoup plus faible que celle de BDA+H<sub>2</sub>O (inférieure à 0.2%), donc le modèle est automatiquement valable pour les basses températures et faibles fractions.

**IV. 4 Corrélation de Système BDA-DEEA-H<sub>2</sub>O**

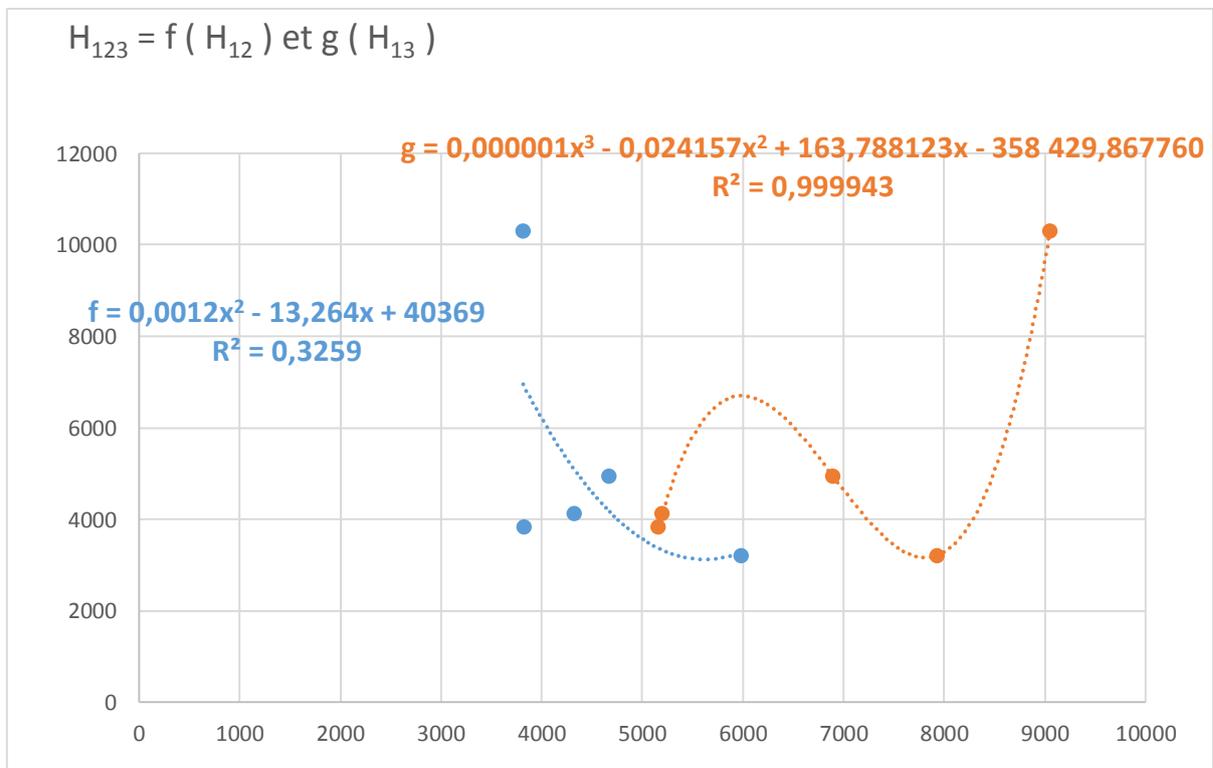
Concernant le mélange ternaire l'estimation de la solubilité à partir de solubilité de chaque composé dans son mélange binaire (DEEA+ eau) et (BDA+Eau) est proposé.

Le tableau suivant indique les différent fractions (à 298.15K) ainsi que les solubilités des mélanges binaires :

X <sub>eau</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	H <sub>12</sub> (x <sub>2</sub> )	H <sub>13</sub> (x <sub>3</sub> )	H <sub>123</sub> (Exp)
0,81855	0,03629	0,14516	5981,46569	7926,98571	3209,84307
0,73752	0,08749	0,17499	3813,7856	9052,78015	10303,6899
0,83003	0,06799	0,10198	4327,9606	5193,70411	4125,34054
0,88164	0,05918	0,05918	4666,55479	6892,91745	4951,30932
0,81912	0,08712	0,09376	3821,19565	5162,24123	3828,70534

**Tableau IV. 11 :** Les coefficients d'Henry des systèmes binaires, calculé par les deux modèles établies, sur les mêmes fractions de coefficients d'Henry ternaire.

H<sub>123</sub>(Exp) en fonction de H<sub>12</sub> et H<sub>13</sub> est donnée sur la figure IV. 16 :



**Figure IV. 16 :** Solubilité de mélange ternaire suivant la solubilité de deux mélanges binaires

L'observation immédiate montre que la solubilité de mélange ternaire est liée directement à la solubilité de mélange binaire (DEEA+Eau noté 1-3) et la relation est donnée par :

$$H_{123} = 0,000001.H_{12}^3 - 0,024157.H_{12}^2 + 163,788123.H_{12} - 358\,429,867760$$

Pour les autres températures, les équations sont obtenues de la même manière, les valeurs pour les fractions du système ternaire sont données dans [2] et pour les systèmes binaires on a calculé suivant les deux modèles obtenus précédemment les coefficients d'Henry de chaque système binaire avec les même fractions que dans le ternaire donnée par Xu [2].

T	298,15K				
X <sub>eau</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	H <sub>12</sub>	H <sub>13</sub>	H <sub>123</sub>
0,81855	0,03629	0,14516	5981,46569	7926,98571	3209,84307
0,73752	0,08749	0,17499	3813,7856	9052,78015	10303,6899
0,83003	0,06799	0,10198	4327,9606	5193,70411	4125,34054
0,88164	0,05918	0,05918	4666,55479	6892,91745	4951,30932
0,81912	0,08712	0,09376	3821,19565	5162,24123	3828,70534
T	313,15K				
X <sub>eau</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	H <sub>12</sub>	H <sub>13</sub>	H <sub>123</sub>
0,81855	0,03629	0,14516	0,81855	6204,42129	3703,35742
0,73752	0,08749	0,17499	0,73752	5741,94593	8453,56732
0,83003	0,06799	0,10198	0,83003	7852,32685	4429,06148
0,88164	0,05918	0,05918	0,88164	6736,08426	5442,92074
0,81912	0,08712	0,09376	0,81912	7836,02457	4333,91727
T	333,15K				
X <sub>eau</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	H <sub>12</sub>	H <sub>13</sub>	H <sub>123</sub>
0,81855	0,03629	0,14516	7324,63971	7746,60445	4211,24911
0,73752	0,08749	0,17499	4900,76522	7252,77446	9103,4005
0,83003	0,06799	0,10198	5782,99767	8722,27593	4847,01553
0,88164	0,05918	0,05918	6209,56925	6303,75182	5866,34428
0,81912	0,08712	0,09376	4916,31348	8495,19328	4824,91758

**Tableau IV. 12 :** Coefficient d'Henry des deux systèmes binaire (BDA+ H<sub>2</sub>O) et (DEEA+ H<sub>2</sub>O) et le système ternaire (BDA+DEEA+H<sub>2</sub>O)

Figure IV. 17 :  $H_{123}$  en fonction de  $H_{12}$  et  $H_{13}$  à 298.15 K

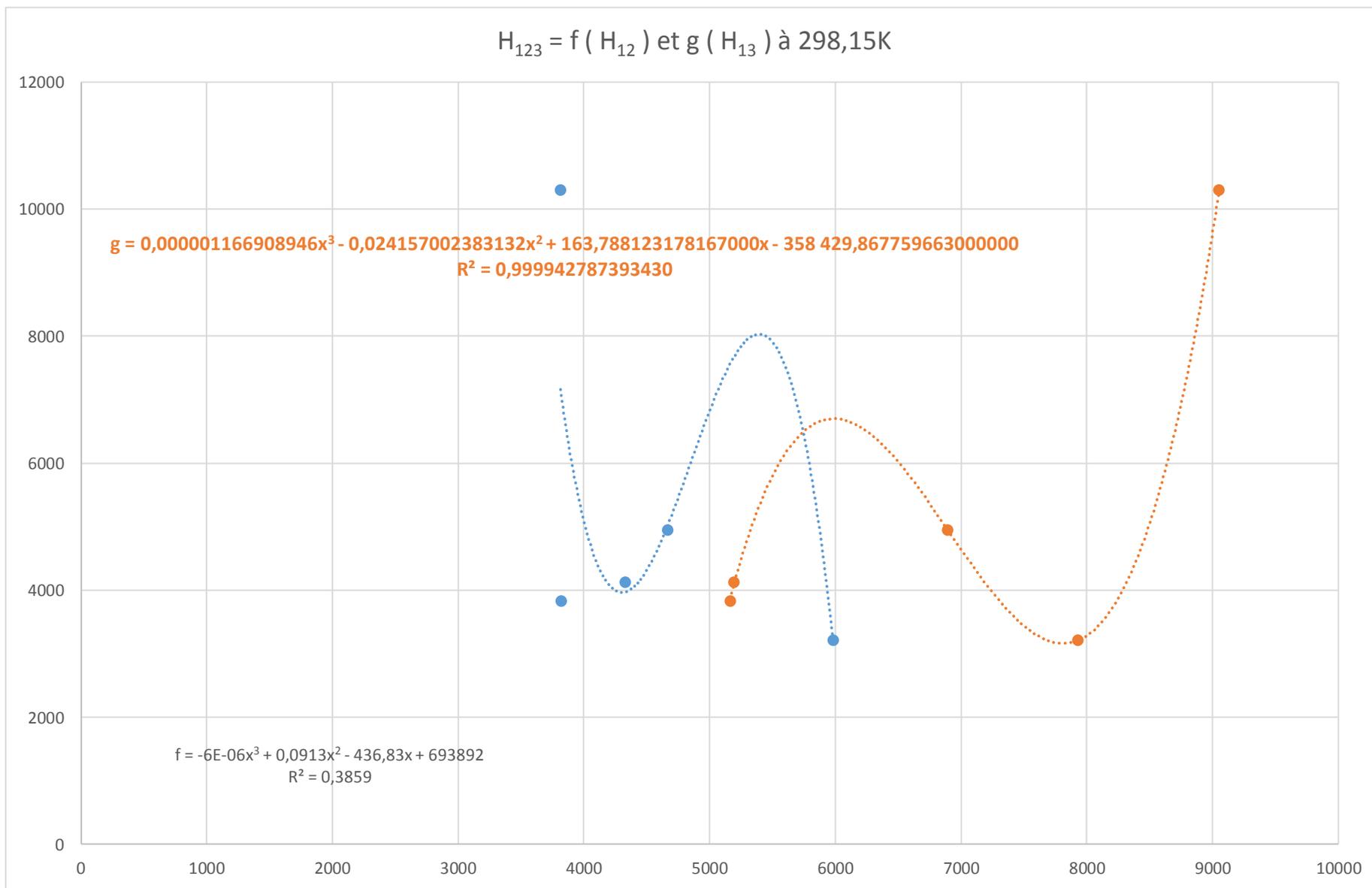
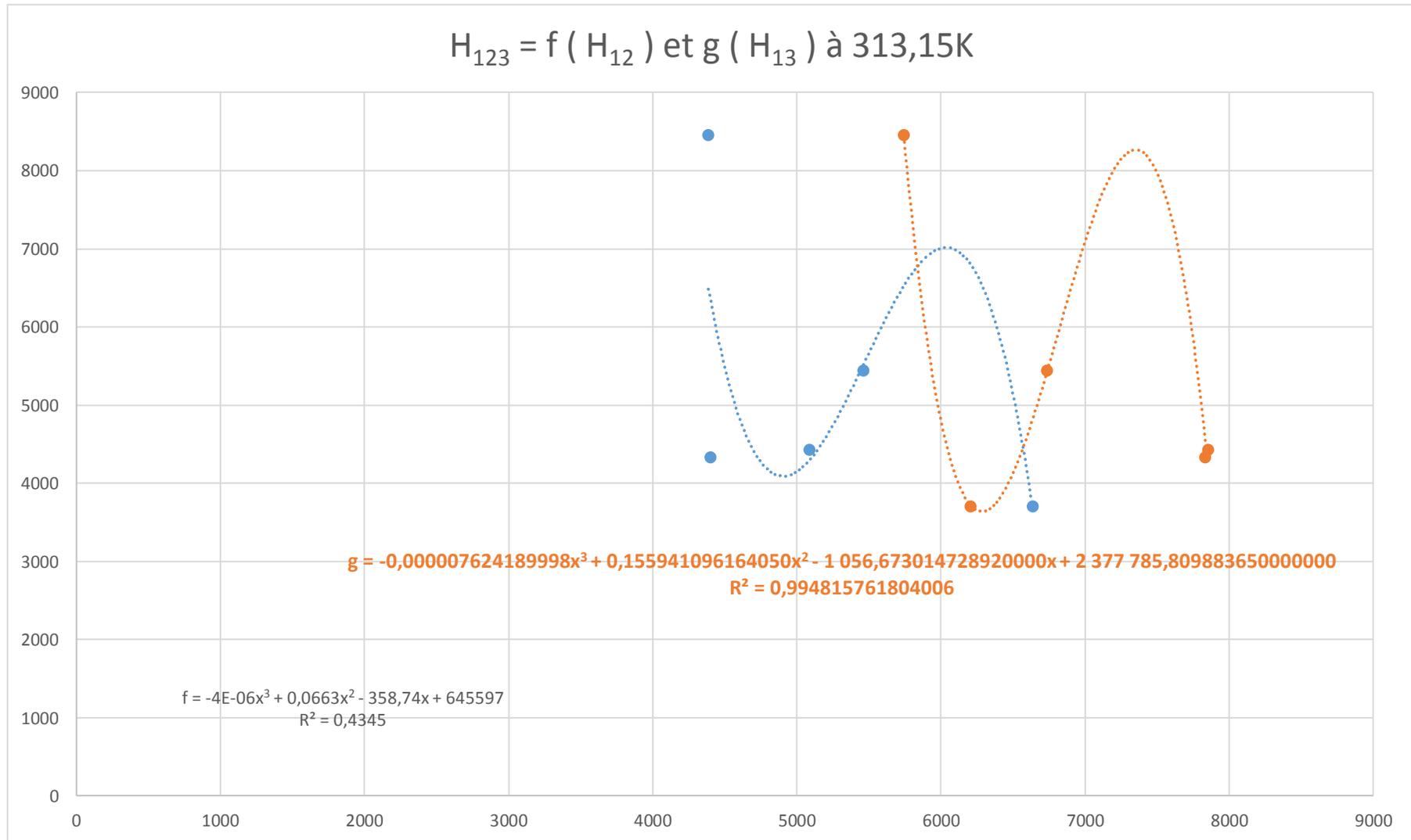
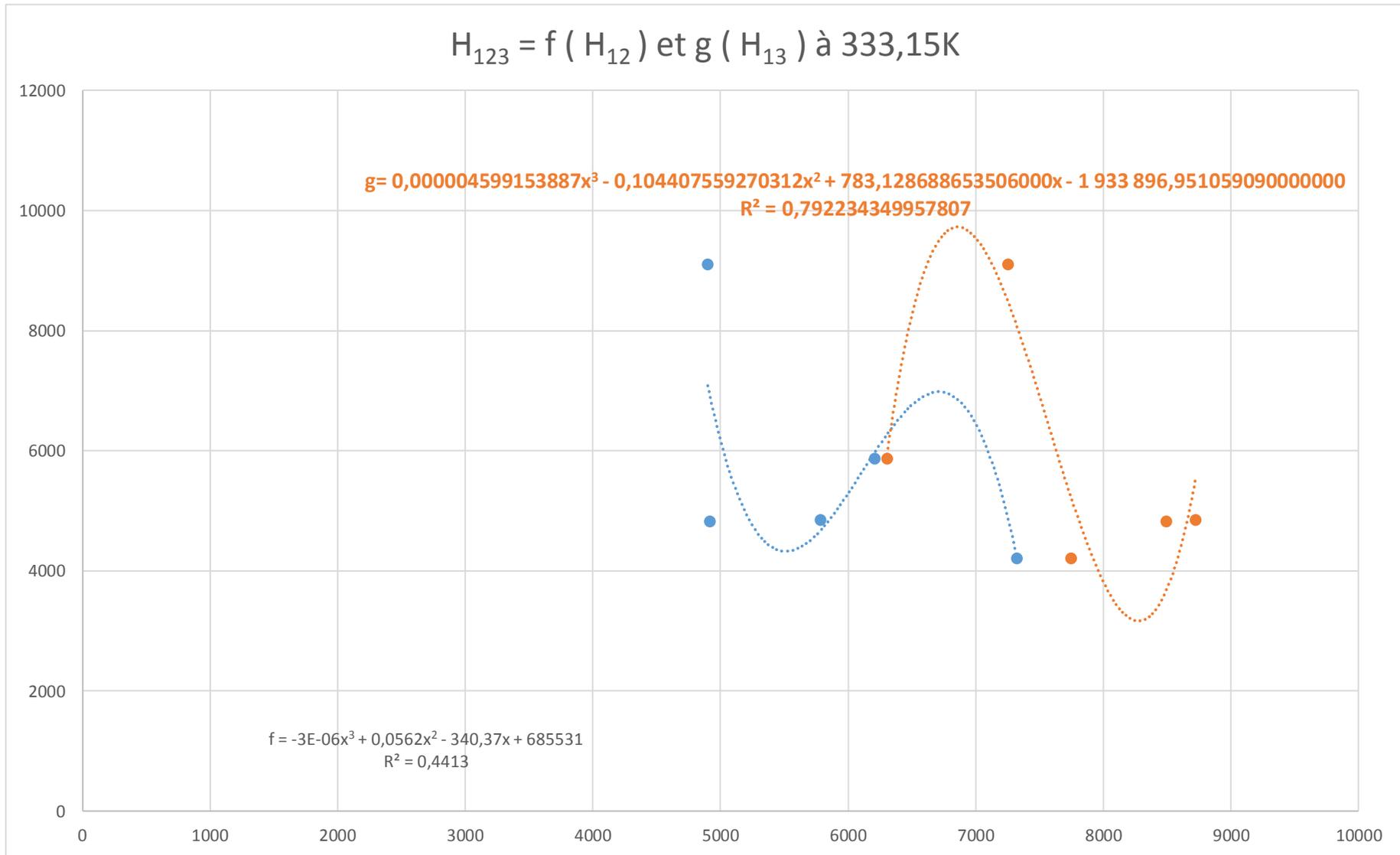


Figure IV. 18 : H<sub>123</sub> en fonction de H<sub>12</sub> et H<sub>13</sub> à 313.15





**Figure IV. 19 :**  $H_{123}$  en fonction de  $H_{12}$  et  $H_{13}$  à 333.15

T (K)	Les équations	R
298.15	$H_{123} = 1,1 \cdot 10^{-6} H_{13}^3 - 2,4 \cdot 10^{-2} H_{13}^2 + 1,6 \cdot 10^2 H_{13} - 3,5 \cdot 10^5$	0,999
313.15	$H_{123} = -7,6 \cdot 10^{-6} H_{13}^3 + 1,6 \cdot 10^{-1} H_{13}^2 - 10^4 H_{13} + 2,4 \cdot 10^6$	0,994
333.15	$H_{123} = 4,6 \cdot 10^{-6} H_{13}^3 - 10^{-1} H_{13}^2 + 783 H_{13} - 1,9 \cdot 10^6$	0,792

La solubilité de ternaire est de la forme :

$$H_{123} = a \cdot H_{13}^3 + b \cdot H_{13}^2 + c \cdot H_{13} + d$$

Maintenant on varie les coefficients en fonction de température :

Coefficients	298,15K	313,15K	333,15K
a	$1,26 \cdot 10^{-6}$	$-7,6 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
b	$-2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$-1 \cdot 10^{-1}$
c	$1,6 \cdot 10^2$	$-1,1 \cdot 10^3$	$7,83 \cdot 10^2$
d	$-3,6 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^6$	$-1,9 \cdot 10^6$

L'Excel donne les graphes IV. 17 à IV. 19 avec les équations suivantes :

Coeff.	Les équations x 1e15	R <sup>2</sup>
a	$3,4 \cdot 10^7 T^2 - 2,1 \cdot 10^{10} T + 3,3 \cdot 10^{12}$	1.00
b	$-7,1 \cdot 10^{11} T^2 + 4,5 \cdot 10^{14} T - 7 \cdot 10^{15}$	1.00
c	$5 \cdot 10^{15} T^2 - 3,1 \cdot 10^{18} T + 4,8 \cdot 10^{20}$	1.00
d	$-1,1 \cdot 10^{19} T^2 + 7,1 \cdot 10^{21} T - 1,1 \cdot 10^{21}$	0.99

Donc :

$$H_{123} = (3.4 \cdot 10^{-8} T^2 - 2.1 \cdot 10^{-5} T + 3.4 \cdot 10^{-2}) \cdot H_{13}^3 + (7.2 \cdot 10^{-4} T^2 + 4.5 \cdot 10^{-1} T - 70.4) \cdot H_{13}^2 + (4.9 T^2 - 3.1 \cdot 10^3 T + 4.8 \cdot 10^5) \cdot H_{13} + (1.1 \cdot 10^4 T^2 + 7.1 \cdot 10^7 T + 1.1 \cdot 10^9)$$

On peut vérifier notre modèle avant de finaliser le modèle globale de mélange ternaire :

T (K)	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	H <sub>13</sub>	H <sub>123, Cal</sub>	H <sub>123, exp</sub>	erreur
298,15	0,03629	0,14516	7926,98571	3207,840739	3209,843068	0,06238%
298,15	0,08749	0,17499	9052,78015	10304,17273	10303,68989	0,00469%
298,15	0,06799	0,10198	5193,70411	4094,100601	4125,340539	0,75727%
298,15	0,05918	0,05918	6892,91745	4953,991615	4951,309318	0,05417%
298,15	0,08712	0,09376	5162,24123	3858,783188	3828,70534	0,78559%
313,15	0,03629	0,14516	6204,42129	3721,339418	3703,357419	0,48556%
313,15	0,08749	0,17499	5741,94593	8447,71651	8453,567319	0,06921%
313,15	0,06799	0,10198	7852,32685	4241,212768	4429,061479	4,24128%
313,15	0,05918	0,05918	6736,08426	5424,60199	5442,920741	0,33656%
313,15	0,08712	0,09376	7836,02457	4527,953935	4333,917267	4,47717%
333,15	0,03629	0,14516	7746,60445	5227,656743	4211,24911	24,13554%
333,15	0,08749	0,17499	7252,77446	8485,210423	9103,400504	6,79076%
333,15	0,06799	0,10198	8722,27593	5518,763575	4847,015531	13,85900%
333,15	0,05918	0,05918	6303,75182	5939,228918	5866,344278	1,24242%
333,15	0,08712	0,09376	8495,19328	3682,068339	4824,917579	23,68640%

**Tableau IV. 13 :** L'erreur entre le coefficient d'Henry calculé et expérimentales  
BDA-DEEA-H<sub>2</sub>O

Le modèle est valide pour des températures inférieures à 333.15K ou l'erreur est relativement faible <5%.

Nous suggestions qu'une autre corrélation doit être proposée pour tenir compte simultanément des effets simples et binaires.

## CONCLUSION

Les propriétés physiques sont nombreuses et pourraient influencer sur l'efficacité des processus, pour cela, on a présenté chaque propriété et expliqué son importance et sa contribution dans le processus de sélection d'Alcanolamine.

L'objectif de ce travail est de rassembler les données et les corrélations des propriétés physico-chimiques nécessaires au calcul du transfert de matière et proposer une corrélation pour le calcul de solubilité.

Dans le cas où cette corrélation n'existe pas nous l'avons établie, il s'agit de système binaire et ternaire de BDA et DEEA et de l'eau.

Dans notre travail, les résultats expérimentaux, ont été corrélés pour les deux systèmes DEEA+H<sub>2</sub>O et BDA+H<sub>2</sub>O avec une erreur acceptable. Le système ternaire suit le comportement de solubilité de celui du système binaire de DEEA+ H<sub>2</sub>O et cette corrélation nous a permis dans le projet d'ingénierie d'améliorer la simulation lors de l'absorption du mélange d'amines.

## Références

- [1] A. Hartono, O. Juliussen et F. S. Hallvard, «Solubility of N<sub>2</sub>O in Aqueous Solution of Diethylenetriamine,» *Chemical Engineering Data*, vol. 53, p. 2696–2700, 2008.
- [2] X. Zhicheng, W. Shujuan et C. Changhe, «Solubility of N<sub>2</sub>O in and Density and Viscosity of Aqueous Solutions,» *Chemical Engineering Data*, vol. 58, p. 1633–1640, 2013.
- [3] J. K. A. Clarke, «Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide in Monoethanolamine Solutions at Short Contact Times,» *Industrial Engineering Chemical Fundamental*, vol. 3, pp. 239-245, 1964.
- [4] Y.-G. Lit et A. E. Mather, «Correlation and Prediction of the Solubility of Carbon Dioxide in a Mixed Alkanolamine Solution,» *Industrial Engineering Chemical Reserches*, vol. 33, pp. 2006-2015, 1994.
- [5] T.-C. Tsai, J.-J. Ko, H.-M. Wang et C.-Y. Lin, «Solubility of Nitrous Oxide in Alkanolamine Aqueous Solutions,» *Chemical Engineering Data*, vol. 45, pp. 341-347, 2000.
- [6] P. W. Derks, K. J. Hogendoorn et G. F. S. Versteeg, «Derks, P. W.; Hogendoorn, K. J.; Versteeg, G. F. Solubility of N<sub>2</sub>O in and density, viscosity, and surface tension of aqueous piperazine solutions,» *Chemical Enginring Data*, vol. 50, pp. 1947-1950, 2005.
- [7] T. G. Amundsen, L. E. Øi et D. A. Eimer, «Density and Viscosity of Monoethanolamine + Water + Carbon Dioxide from 25°C to 80°C,» *Chemical Engineering Data*, vol. 54, p. 3096–3100, 2009.
- [8] A. Hartono, O. Juliussen et F. S. Hallvard, «Solubility of N<sub>2</sub>O in Aqueous Solution of Diethylenetriamine,» *Chemical Engineering Data*, vol. 53, p. 2696–2700, 2008.
- [9] C.-H. Hsu et M.-H. Li, «Densities of Aqueous Blended Amines,» *Chemical Engineering Data*, vol. 42, pp. 502-507, 1997.
- [10] A. L. Kohl et R. B. Nielsen, *Gas Purification*, Houston, TX: Gulf Publishing Company, 1997..
- [11] X. Zhicheng , W. Shujuan et C. Changhe, «Kinetics Study on CO<sub>2</sub> Absorption with Aqueous Solutions of 1,4-Butanediamine, 2-(Diethylamino)-ethanol, and Their Mixtures,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, p. 9790–9802, 2013.
- [12] J. Aguila-Hernandez, R. Gomez-Quintan, F. Murrieta-Guevara, A. Romero-Martinez et A. Trejo, «Liquid Density of Aqueous Blended Alkanolamines and N-Methylpyrrolidone as a Function of Concentration and Temperature,» *Chemical Engineering Data*, vol. 46, pp. 861-867, 2001.
- [13] C.-H. Hsu et M.-H. Li, «Viscosities of Aqueous Blended Amines,» *Chemical Engineering Data*, vol. 42, pp. 714-720, 1997.
- [14] S. Paul et B. Mandal, «Density and Viscosity of Aqueous Solutions of 2-Piperidineethanol, (2-Piperidineethanol + Monoethanolamine), and (2-Piperidineethanol + Diethanolamine) from (288 to 333) K,» *Chemical Engineering Data*, vol. 51, pp. 1406-1410, 2006.