

*1 seul
ca*

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département : Génie Chimique

Thèse de Magister

Présenté par : DELLAH Mohamed

Ingénieur d'Etat de l'ENP

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Thème

**MODELISATION ET SIMULATION DE L'ABSORPTION
DU CO₂ PAR DE LA MONOETHANOLAMINE DANS
UNE COLONNE A GARNISSAGE**

Devant le jury :

Pr. C. E CHITOUR
Mme : R. DERRICHE
Mr : T. AHMED ZAID
Mr: . BENYOUSSEF
Mr: A. SELATNIA

*Professeur à l'ENP
Maître de conférence à l'ENP
Maître de conférence à l'ENP
Maître de conférence à l'ENP
Maître de conférence à l'ENP*

- Président
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Rapporteur

Janvier 2002

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département : Génie Chimique

Thèse de Magister

Présenté par : DELLAH Mohamed

Ingénieur d'Etat de l'ENP

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Thème

**MODELISATION ET SIMULATION DE L'ABSORPTION
DU CO₂ PAR DE LA MONOETHANOLAMINE DANS
UNE COLONNE A GARNISSAGE**

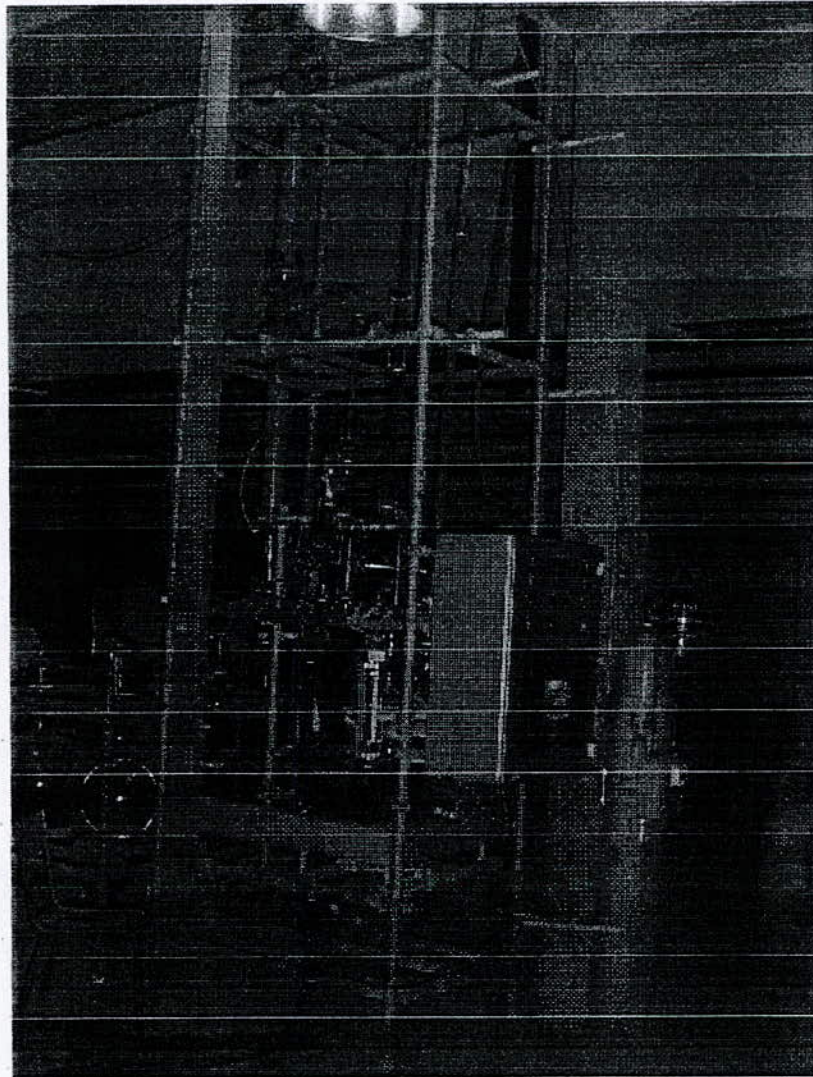
Devant le jury :

Pr. C. E CHITOUR
Mme : R. DERRICHE
Mr : T. AHMED ZAID
Mr: . BENYOUSSEF
Mr: A. SELATNIA

Professeur à l'ENP
Maître de conférence à l'ENP
Maître de conférence à l'ENP
Maître de conférence à l'ENP
Maître de conférence à l'ENP

Président
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Rapporteur

Janvier 2002



Colonne d'absorption à garnissage du département de
Génie Chimique de l'ENP

Dédicaces

A mes parents

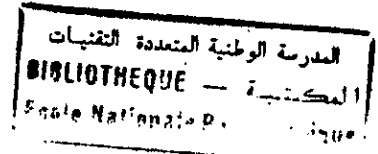
A ma sœur Safia

A mon frère Mustapha

A ma bien aimée Saliha

Moh

Remerciements



Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au département de Génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Je suis reconnaissant à Monsieur **A.SELATNIA**, qui a proposé ce sujet et a bien voulu diriger cette recherche.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur **C.E.CHITOUR** qui a bien voulu accepter de présider le jury de soutenance de thèse et pour l'intérêt très précieux qu'il a réservé à mon travail.

Je remercie tout particulièrement Madame **R. DERRICHE** pour ses conseils qui m'ont permis de mener cette étude à son terme, ainsi que pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie également Monsieur **T. AHMED ZAID** pour ses conseils dans la remise en marche de la colonne pilote, ainsi que pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie vivement Monsieur **BENYOUSSEF** qui a bien voulu me faire l'honneur de participer à mon jury.

Je tiens à exprimer mes remerciements à messieurs **Boubeker RABIA**, **Abdekader SID ALI** et **Hamou BOUMEDINE** pour leur aide très précieuse et leurs conseils fructueux pendant la préparation de cette thèse.

J'associe à mes remerciements tous ceux que j'ai eu l'occasion de connaître. J'apprécie particulièrement leur aide et soutien.

Résumé : Modélisation et simulation de l'absorption du CO₂ par la MEA dans une colonne à garnissage.

Le présent travail concerne la modélisation et la simulation de l'absorption du CO₂ par une solution aqueuse de Monoéthanolamine (MEA) dans une colonne à garnissage. Il s'agit dans cette étude de réaliser un programme mathématiques permettant de faire des prédictions sur les concentrations de MEA à utiliser pour absorber du CO₂ contenu dans un gaz avec un pourcentage donné et d'avoir les dimensions de la colonne à garnissage à utiliser. Pour valider le programme, nous avons effectué des expériences sur la colonne à garnissage du département de génie chimique de l'ENP, que nous avons remis en marche tout en apportant des modifications de construction nécessaire à notre travail. Les résultats obtenus sont satisfaisants car ils convergent vers les valeurs expérimentales.

Abstract : Modelling and simulation for CO₂/MEA absorption in packed column

The present work is a contribution to the simulation of gas-liquid absorption column. A considerable amount of natural gas and refinery gases contain CO₂ and sometimes, these gases should be removed before use or further treatment. The monoethanolamine absorbers are the most common process used for this purpose. Considerable attention has been given to the simulation of this type of process by number of researchers. In this study a dray calculation and rigorous numerical solution of continuity equations for the absorption of CO₂ have been used to handle the problem (concentration of MEA and CO₂ outlet the column of absorption). The results obtained from the simulation procedure are compared with those measured in pilot plants. The agreement between calculated and measured results are satisfactory.

ملخص : تمذيج و تشبيه امتصاص الديأكسيد الكربون بامونواتانولامين في عمود محشي

تقليد امتصاص الديأكسيد الكربون بامونواتانولامين مع التفاعل الكيميائي داخل عمود محشي وقياس هاذة الأخيرة لديها أهمية كبيرة.

هاذه الدراسة تقوم ببناء برنامج من خلال نماذج رياضية تمكن من التكهن بكميات المونواتانولامين الواجب استعمالها لامتصاص ديأكسيد الكربون المحتوى في الغاز ذو نسبة معروفة و التحصل على القياسات العمود الواجب استعماله.

للتأكيد على فعالية البرنامج قمنا بتجارب على العمود الذي صلحناه وقمنا في نفس الوقت بتغيرات في بنيته كانت ضرورية لعملا.

النتائج التحصل عليها بالبرنامج كانت مرضية لأنها تتناسب مع النتائج التجريبية.

Mots clés:

Absorption, Colonne, Monoethanolamine, CO₂, Diffusion, Transfert de matière, Garnissage, Modélisation, Simulation.

SOMMAIRE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION.....	1
Première partie :	
LES COLONNES A GARNISSAGE.....	3
Chapitre I : COLONNES A GARNISSAGE.....	3
I.1. Définition.....	3
I.2. Description.....	3
I.3 Différents type de garnissages.....	6
I.3.1. Anneaux Raschig.....	6
I.3.2. Anneaux Pall.....	6
I.3.3. Selles de Berl.....	6
I.3.4. Selles Intalox.....	7
I.4. Construction des colonnes garnies.....	7
I.4.1. Support du garnissage et distribution de la phase gazeuse.....	7
I.4.2. Distribution de la phase liquide et fixation du garnissage.....	9
I.4.3. Mise en place du garnissage.....	10
I.5. Caractéristiques physiques des garnissages.....	10
I.6. Hydrodynamique des colonnes garnies.....	13
I.6.1. Perte de pression linéique.....	13
I.6.2. Notions liées à l'écoulement du liquide.....	14
I.6.2.1. Taux de mouillage.....	14
I.6.2.2. Surface effective ou effectivement utilisée.....	15
I.6.3. Rétention.....	15
I.6.4. Précautions à prendre contre le moussage.....	16
Chapitre II : COLONNE A GARNISSAGE PILOTE.....	18
II.1 Buts d'un essai sur colonne pilote.....	18
II.2. Choix de l'installation pilote.....	18
II.2.1. Conception générale du pilote.....	18
II.2.2. Colonnes à garnissage en vrac.....	18
II.3. La colonne d'absorption du département G.Chimique.....	19
II.3.1. Description et fonctionnement de la colonne.....	19
II.3.1.1. Alimentation liquide.....	20
II.3.1.2. Circuit liquide.....	20
II.3.1.3. Alimentation gaz.....	20
II.3.1.4. Contrôle et régulation.....	20
II.3.1.5. Paramètres à mesurer.....	21
II.4. Caractéristiques du garnissage utilisé.....	21

II.5. Etude hydrodynamique.....	24
II.5.1. Les essais hydrodynamiques.....	24
II.5.2. Résultats et discussion.....	24
II.6. Fichier images.....	27

Deuxième partie :

REACTION CHIMIQUE ENTRE LE CO₂ ET LA MEA.....	28
---	-----------

Chapitre III : ETUDE DE LA REACTION ENTRE LE CO₂ ET LA MEA.....	28
III.1 Définition des amines.....	28
III.2. Processus chimique de l'absorption du CO₂ dans une solution d'amine.....	28
III.3. Les régimes de l'absorption chimique.....	33
III.4. Les étapes de la réaction entre le CO₂ et la MEA.....	34
III.4.1. Système chimique CO ₂ -MEA.....	34
III.4.1.1. La constante d'équilibre K _C	35
III.4.1.2. Vitesse de la réaction.....	35
III.4.1.3. Le flux.....	36
III.4.2. Modèle cinétique de l'absorption avec réaction chimique.....	36
III.5. Comparaison des procédés pour l'absorption du CO₂.....	37
III.6. Théorie de transfert de matière.....	38
III.6.1. Théorie du double film de LEWIS et WHITMAN.....	39
III.7.2. Facteur d'accélération.....	40
III.7. Absorption du CO₂ par la MEA dans une colonne garnies.....	40

Chapitre IV : LES EXPERIENCES SUR L'ABSORPTION DU CO₂ PAR LA MEA REALISEES AVEC LE DISPOSITIF PILOTE.....	42
IV.1. Description de la méthode expérimentale.....	42
IV.1.1. Préparation de la phase liquide.....	42
IV.1.2. Préparation de la phase gazeuse.....	42
IV.2. Données expérimentales.....	43
IV.3. Résultats des trois expériences.....	44
IV.4. Analyse par UV-visible.....	48
IV.4. Interprétation des résultats et discussion.....	50

Troisième partie :

MODELISATION ET SIMULATION.....	52
--	-----------

Chapitre V : MODELISATION DU PROCESSUS D'ABSORPTION.....	52
V.1 Introduction.....	52
V.2. Equation de base de la colonne d'absorption.....	52
V.2.1. Modèle général.....	52
V.2.2. Adaptation du modèle à la colonne de l'unité pilote.....	54

V.3. Equations utilisées pour le calcul des différents paramètres nécessaires au programme	54
V.4. Simulation de l'absorption du CO₂ par la MEA dans une colonne garnies	58
V.4.1. Equation de bilan.....	59
V.4.2. Equation du flux.....	60
V.4.3. La loi d'Henry.....	60
V.4.4. Système d'équations.....	60
V.5. Différente étape de l'élaboration du programme	62
V.5.1. Calcul des différent paramètre physiques ou chimiques nécessaire au dimensionnement de la colonne.....	62
V.5.2. Algorithme du programme principal.....	62
V.5.3. Algorithme des programmes secondaires.....	64
V.5.3.1. Calcul de k_G, k_L et a	64
V.5.3.2. Calcul de D_A, D_B et k_2	64
V.5.3.3. Calcul du coefficient d'accélération E	64
V.6. Organigrammes	65
V.7. Fonctionnement du programme	70
V.8. Résultats de la simulation	70
V.8.1. Propriétés physiques et chimiques des phases liquide et gaz.....	70
V.8.2. Résultats de l'absorption du CO ₂ par la MEA.....	70
Chapitre VI : Validation du programme de simulation	75
VI.1. Résultats de la simulation	75
VI.2. Comparaison des résultats de simulation avec ceux obtenus expérimentalement	75
CONCLUSION	79
BIBLIOGRAPHIE	82
Annexe A	85
Annexe B	88

NOTATIONS UTILISEES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

a	: aire interfaciale	(m ² /m ³ de lit)
a _P	: aire géométrique du garnissage	(m ² théorique/m ³ de lit)
a _m	: aire mouillée	(m ² /m ³)
A	: Concentration du CO ₂	(k.mol/m ³)
A _i	: Concentration du CO ₂ à l'interface coté liquide	(k.mol/m ³)
A _e	: Concentration du CO ₂ à l'équilibre avec la solution	(k.mol/m ³)
B	: Concentration de la MEA	(k.mol/m ³)
d	: diamètre moyen du garnissage	(cm)
D= D _{col}	: Diamètre de la colonne	(cm)
D _P	: dimension caractéristique du garnissage	(mm)
D _G , D _L	: coefficient de diffusion du composé transféré, dans le gaz, dans le liquide	(cm ² /s)
E _i	: coefficient d'accélération instantanée	
F _P	: facteur de garnissage	(m ² /m ³)
G	: débit du gaz	(gmole/cm ² .s)
G (dans le programme)	:	(gmole/cm ² .s)
g	: accélération gravitationnelle	(cm/s ²)
He	: Constante de Henry	(atm cm ³ /gmole)
I	: Intensité ionique	(m ²)
k ₂	: Constante de vitesse de réaction	(cm ³ /gmole.s)
K _e	: Constante d'équilibre de réaction	
k _G	: coefficient de transfert, côté gaz, côté liquide	(gmole/cm ² .s.atm)
k _L	: coefficient de transfert, côté gaz, côté liquide	(cm/s)
L	: Débit du liquide	(l/h)
L(dans le programme)	: vitesse superficielle du liquide	(cm /s)
M	: Conversion maximum dans le film / quantité maximum traversant le film par diffusion.	
N	: Flux moléculaire	(gmole/cm ² .s)
P	: Pression	(atm)
P _{OS}	: Concentration de l'amine qui réagit avec le CO ₂ en tête de la colonne	(k.mol/m ³)
P _O	: Concentration de l'amine qui réagit avec le CO ₂ dans colonne	(k.mol/m ³)
Q _{VLM}	: Vitesse minimale d'arrosage	(cm /s)
r _i	: Vitesse de la réaction i.	
V _{SG}	: vitesse superficielle du gaz	(gmole/cm ² .s)
V _{SL}	: vitesse superficielle du liquide	(cm /s)
Y	: Fraction molaire du CO ₂ au sein du gaz	
Y _i	: Fraction molaire du CO ₂ à l'interface coté gaz	
ε _L = l ₁	: Rétention liquide	volume du liquide par unité de volume de garnissage
μ _G , μ _L	: viscosité du gaz, du liquide	(poise)
ρ _G , ρ _L	: masse volumique du gaz, du liquide	(g/cm ³)
σ	: tension superficielle	(dyne/cm)
σ _C	: tension superficielle critique	(dyne/cm)
σ _w	: tension superficielle de l'eau	(dyne/cm)
θ	: rapport de carbonation de la solution d'amine.	

Première partie
Première partie

LES COLONNES A GARNISSAGE

INTRODUCTION



L'absorption d'un gaz dans un liquide se rencontre dans de nombreux procédés des industries chimiques, agro-alimentaires, pétrolières et biochimiques. La grandeur clef intervenant dans la mise au point de ces procédés ainsi que dans le dimensionnement des réacteurs, est la solubilité des différents gaz dans les différents liquides et leurs capacités à réagir avec des réactifs dissous dans ces liquides.

Les absorbeurs à garnissage utilisant des solutions aqueuses de monoéthanolamine (MEA) sont souvent utilisés pour la séparation des constituants acides (tel que CO_2 et H_2S) des gaz naturels et des gaz industriels issus de la combustion des gaz, fiouls, hydrocarbures,..etc.

Dans notre étude nous nous intéressons à l'absorption du CO_2 dans les solutions d'amines et plus particulièrement à l'absorption du CO_2 par une solution aqueuse de MEA.

Le problème de l'élimination du CO_2 des gaz naturels ou industriels par lavage avec des solutions d'amines a été particulièrement étudié par Astarita [1].

Les amines les plus utilisées sont les Ethanolamines, dans notre travail nous avons utilisé de la monoéthanolamine (MEA).

Notre travail a consisté dans un premier temps, à rassembler toutes les données concernant la réaction entre le CO_2 et la MEA et d'illustrer les différentes théories de calcul qui nous permettent de réaliser un logiciel pour le dimensionnement des colonnes à garnissages.

L'étude que nous présentons dans cette thèse est consacrée au dimensionnement d'une colonne à garnissage dans le cas de l'absorption du CO_2 par une solution de monoéthanolamine (MEA), pour ce faire nous avons opté pour la réalisation d'un programme de simulation du procédé.

Le programme de simulation a été conçu de tel sorte à permettre à son utilisateur d'introduire le minimum de données et d'exploiter le maximum de résultats tout en simplifiant sa procédure d'application.

Le processus d'absorption a été fait dans la colonne à garnissage du département de Génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique, et ce après sa remise en marche par nos soins après avoir apporté les modifications nécessaires, sur le circuit du liquide,

afin de réaliser des expériences à circuit fermé ou ouvert. Ce processus comprend le transfert du gaz carbonique d'une phase gazeuse (un mélange air + CO₂) à une phase liquide (eau + MEA) , qui réagit chimiquement (réversible du second ordre) avec le CO₂ absorbé , pour former un carbamate . C'est surtout cette réaction chimique , couplée au transfert de matière physique, qui rend difficile la modélisation du phénomène d'absorption .

Le contrôle du procédé nécessite la détermination des différents paramètres de transfert de matière mis en œuvre. L'aire interfaciale, les coefficients de transfert côté gaz et côté liquide ont souvent fait l'objet de nombreuses études.

Notre travail est divisé en trois parties correspondant aux phases successives qui nous ont permis d'obtenir la validation du programme de simulation .

Dans la première partie, nous parlerons des colonnes d'absorption à garnissage et du dispositif pilote que nous avons utilisé pour la réalisation de nos expériences .

L'étude de l'absorption du CO₂ par la monoéthanolamine avec réaction chimique ainsi que les essais effectués sur la colonne pilote seront développés dans la deuxième partie.

Quand à la troisième partie sera consacrée au développement du programme de simulation ainsi que la comparaison et l'interprétation des résultats obtenus avec ceux du dispositif pilote.

Enfin nous terminerons notre travail par une conclusion générale pour ressituer les limites et les perspectives du champs d'application industriel de cette étude .

Première partie
Première partie

LES COLONNES A GARNISSAGE

Chapitre I: COLONNES A GARNISSAGE :**I.1. Définition :**

Les colonnes à garnissage sont quelquefois employées dans l'industrie, concurremment avec les colonnes à plateaux, pour séparer les constituants d'un mélange par absorption ou par distillation. Tandis qu'une colonne à plateaux constitue un ensemble d'étages de contacts distincts entre lesquels les deux phases circulent séparément ; une colonne à garnissage réalise un contre-courant à contact continu : les phases sont en contact dans toute la colonne, pour être séparées seulement avant de quitter l'appareil. l'échange des constituants entre les phases se fait d'autant mieux qu'on a une grande surface de contact et une bonne turbulence : c'est pour cette raison qu'on remplit la colonne d'éléments solides (le garnissage, encore appelé remplissage ou « packing ») aux formes et aux dimensions judicieusement choisies.

I.2. Description :

Pour améliorer le contact entre les phases ainsi que l'agitation dans chacune d'elles, on remplit la colonne d'un garnissage en une ou plusieurs sections avec des dispositifs de redistribution du liquide entre les sections garnies. Le liquide ruisselle sur les éléments du garnissage, formant un film qui est léché par la phase gazeuse. Fig N°(I-1).

A priori n'importe quels morceaux de solides peuvent être utilisés. Mais un garnissage efficace doit être tel que sa surface par unité de volume soit la plus grande possible, que la distribution du liquide et du gaz soit uniforme et que la résistance à l'écoulement (la perte de charge) soit faible. Pour une forme donnée de garnissage, les caractéristiques essentielles sont la surface spécifique (surface par unité de volume garni) et la fraction de vide ou porosité.

Les garnissages les plus courants dans l'industrie sont les anneaux Raschig. Ce sont des manchons de cylindre dont la hauteur est égale au diamètre extérieur. En général on utilise des anneaux en céramique ou en porcelaine, bon marché et de plus, résistants à la corrosion. Les anneaux en acier, moins épais, ont une plus grande fraction de vide, ce qui, en dépit de leur prix plus élevé, peut les rendre intéressants pour une distillation sous vide. Les anneaux en carbone sont plus épais et plus fragiles que ceux en céramique, mais plus résistants aux chocs thermiques et plus légers. Enfin, dans certains cas, on utilise des anneaux en matière plastique, par exemple, en polyéthylène.

Au laboratoire ou pour de petites unités pilotes, on utilise des garnissages variés parmi lesquels on peut citer les anneaux Fenske, les anneaux Dixon qui sont des anneaux Lessing en toile métallique, le remplissage Cannon en forme de petites râpes, les anneaux Helli-pak (Podbielniak) formés de fils métalliques enroulés en forme de petits prismes à bases rectangles.

Quel que soit le type de garnissage, sa dimension doit être adaptée au diamètre de la colonne : la limite supérieure généralement admise est $1/8$ du diamètre de la tour pour les anneaux Raschig, $1/10$ pour les anneaux Pall, $1/15$ pour les selles de Berl et Intalox, sinon la distribution des fluides risque d'être mauvaise. Cependant, si on utilise un garnissage trop petit, le débit de liquide peut devenir insuffisant pour que toute la surface puisse être mouillée et la perte de charge a tendance à augmenter.

La hauteur à donner à un tronçon garni dépend du garnissage et de ses dimensions : environ trois fois le diamètre de la tour pour les anneaux Raschig. Chaque section de garnissage est supportée par une grille qui ne doit pas introduire une résistance à l'écoulement des fluides supérieure à celle du remplissage. Souvent on pose sur la grille une couche de gros anneaux bien rangés au-dessus de laquelle est versé le garnissage en vrac.

Il est souvent nécessaire de maintenir le garnissage en place par une grille au sommet de chaque section de façon à éviter tout entraînement par le gaz, ce qui risquerait de provoquer la naissance de chemins préférentiels.

Les dispositifs d'introduction des fluides dans la colonne doivent être soigneusement étudiés si l'on veut éviter une perte d'efficacité qui peut être considérable. Le nombre de points de distribution du liquide par unité de surface doit être d'autant plus grand que le diamètre de la colonne est plus petit. Les garnissages en vrac sont de ce point de vue plus favorables que les garnissages ordonnés.

Une bonne distribution du gaz est obtenue à l'aide de plateaux perforés munis de cheminées qui plongent dans la garnissage et par lesquelles le gaz est injecté.

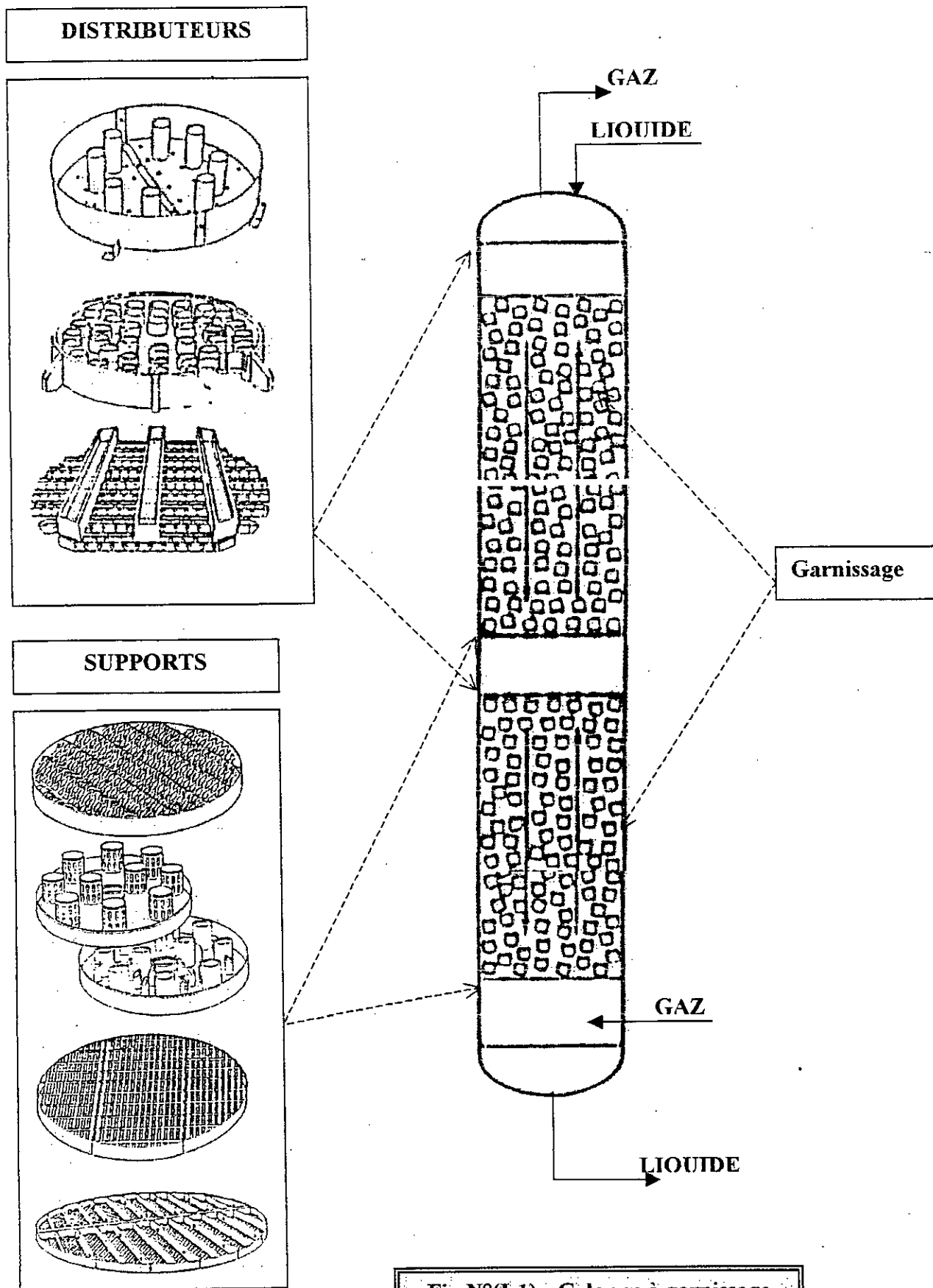


Fig N°(I-1) : Colonne à garnissage

I.3. Différents types de garnissage :

Le nombre de types de garnissages inventés depuis une cinquantaine d'années est impressionnant. Nous avons dû limiter l'énumération aux principales productions dont les caractéristiques ont été diffusées par les constructeurs.

I.3.1. Anneaux Raschig (fig.I-2a) :

Ce sont des manchons cylindriques de hauteur égale au diamètre extérieur (dimension nominale). Le choix du matériau est extrêmement vaste: céramique (grés ou porcelaine), graphite, métaux et alliage, plastiques et verres. Les dimensions nominales courantes vont de 6,4 à 102 mm (1/4 à 4 in).

I.3.2. Anneaux Pall (fig.I-2b) :

La surface intérieure d'un anneau Raschig se révèle beaucoup moins accessible au mouillage que sa surface extérieure, d'où l'idée de ménager des fentes transversales dans les parois en repoussant la matière à l'intérieur. Les anneaux Pall ainsi constitués permettent de réduire le volume de garnissage à mettre en œuvre, pour une opération donnée, d'environ 30 à 40 %. Ces anneaux, de plus en plus répandus, existent en céramique, métaux et plastiques; les dimensions nominales courantes vont de 15,9 à 76 mm (5/8 à 3 in).

I.3.3. Selles de Berl (fig. 2c)

Ces corps ont une forme dérivée du paraboløide hyperbolique avec renforcement des arêtes et adjonction de nervures. Cette forme assure au lit une structure enchevêtrée provoquant un autoblocage qui diminue la poussée exercée par la charge sur les parois de la colonne. On constate également une amélioration de l'homogénéité de la fraction de vide. Le volume à mettre en œuvre pour une opération déterminée est sensiblement de 20 % inférieur à ce qu'il serait avec des anneaux Raschig. La production, essentiellement en céramique ou en plastique, s'effectue par moulage. Les dimensions nominales courantes vont de 6,4 à 76 mm (1/4 à 3 in).

I.3.4. Selles Intalox (fig. I-2d) :

La forme générale de ces corps est celle d'un demi-tore engendré par un demi-cercle dont la concavité est tournée vers l'extérieur. Leur production, essentiellement en céramique ou en plastique, peut être obtenue par extrusion.

L'emboîtement de selles Intalox est moins marqué que celui des selles de 'Berl' ; c'est à la fois un avantage (meilleure porosité de la charge, diminution des points de contact générateurs d'angle mort) et un inconvénient (moins bonne stabilité d'où poussée latérale plus importante). En première approximation, le volume à mettre en œuvre pour une opération déterminée est le même qu'avec des selles de 'Berl'.
pour le garnissage 'Ralu-pak' et 'Norton' donne également des éléments pour garnissage intalox structuré.

I.4. Construction des colonnes garnies :

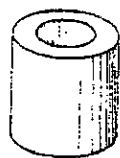
Le fonctionnement d'un lit de garnissage dépend fondamentalement :

- de la distribution du liquide et du gaz,
- du choix d'une dimension nominale du garnissage compatible avec le diamètre de la colonne,
- du soin apporté à la mise et au maintien en place de la charge.

I.4.1. Support du garnissage et distribution de la phase gazeuse.

Chaque lit de garnissage est supporté par un système du grill distributrice (fig.I-1). En l'absence d'une précouche d'anneaux ordonnés, une grille distributrice doit comporter des mamelons ou des ondes afin d'assurer l'injection du gaz dans les différentes directions des chenaux qui s'offrent entre les éléments de garnissage en contact avec la grille. Ces dispositions augmentent également la résistance mécanique de la grille.

Un engorgement peut tout aussi bien s'amorcer au niveau du supportage. Il est donc fondamental de vérifier qu'une grille distributrice offre, associée avec le garnissage qu'elle supporte, une fraction de vide superficiel au moins égale à celle du garnissage seul.



a- Raschig



b-Pall



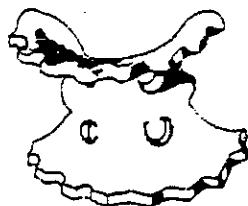
c-selle Berl



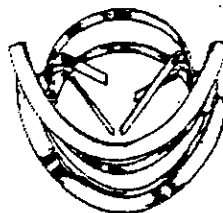
d-selle Intalox



e-Hy-pak



f-selle Super-Intalox



g-selle IMTP



h-Lessing



i-anneaux à croix de partition

Fig N°(I-2): Différents types de garnissage en vrac

I.4.2. Distribution de la phase liquide et fixation du garnissage.

La phase liquide doit traverser le lit de garnissage sous forme d'un ruissellement en l'absence de cascades. La quantité de liquide qui excède la quantité maximale acceptable par le film est chassée par le gaz vers les parois de la colonne; au voisinage des parois, le liquide trouve une zone de moindre turbulence dans laquelle il poursuit sa chute en cascade alors que sa présence est possible au centre de la colonne des régions où le garnissage n'est pas assez mouillé pour offrir un film continu. L'existence d'une cascade à faible surface volumique dans une zone de faible turbulence et celle de surfaces sèche dans les zones de forte turbulence sont deux phénomènes notablement défavorables à l'échange de masse entre phases.

Les garnissages actuels se distinguent des garnissages conventionnels par un gouttage important d'une partie de la surface d'un élément sur une autre partie du même élément ou sur le suivant pour y reformer un film. Ce phénomène ne doit pas être confondu avec un écoulement en une cascade qui ne peut se résorber en un film à partir de ses points de chute.

Pour éviter l'établissement de passages préférentiels, la répartition du liquide au-dessus du lit de garnissage doit être aussi uniforme que possible .

Pour satisfaire aux impératifs précédents, il faut :

- vérifier l'horizontalité des distributeurs
- veiller à ce que les distributeurs aient une section suffisante et soient pourvus d'une alimentation maillée afin de minimiser les pertes de pression qui favoriseraient certains trous aux dépens des autres.

Si les dispositions précédentes sont respectées, l'écoulement préférentiel du liquide le long des parois est négligeable et on peut envisager des hauteurs garnies atteignant dix mètres sans devoir interposer un plateau redistributeur.

Il est recommandé de maintenir le garnissage au moyen d'une grille posée et fixée au-dessus de chaque lit, cette grille pouvant être solidaire du dispositif de distribution du liquide. L'expérience montre en effet qu'une brusque décompression (ouverture d'une soupape de sûreté par exemple) peut s'accompagner d'un entraînement d'éléments de garnissage si les précautions précédentes n'ont pas été prises.

I.4.3. Mise en place du garnissage.

La mise en place du garnissage est une opération délicate. En aucun cas on ne doit le laisser tomber en chute libre dans l'air; de tels errements aboutissent à une casse ou à une déformation importante des garnissage, ce qui favorise les passages préférentiels, augmente la perte de pression et les risques d'engorgement. La plus simple des méthodes préconisées consiste à remplir la colonne d'eau avant chargement.

I.5. Caractéristiques physiques des garnissages .

I.4.1. Généralités.

Les garnissages sont des éléments offrant un maximum de surface de contact et de porosité, disposés de manière à occuper la totalité du volume de la colonne.

Il est certes conventionnel mais quelque peu abusif de parler des caractéristiques d'un garnissage sans préciser le diamètre de la colonne dans laquelle elles ont été déterminées ainsi que les conditions de chargement.

Le rapport de la dimension nominale 'd' du garnissage au diamètre D de la colonne joue également un rôle important (inférieur à 1/8 pour les anneaux Raschig) ; des arcs-boutements se produisent; ces arcs-boutements augmentent la fraction volumique de vide ε comme indiqué dans la formule empirique de Reichelt et Blass [cité par2] .

$$\varepsilon = 0,374 + 0,626 [1 - (2e/d)]^2 + 0,3 \{1 - [1 - 2(e/d)]^2\} (d/D)$$

avec 'e' épaisseur de paroi des anneaux.

Les différentes caractéristiques du garnissage sont représenté sur le Tableau N° 1 :

Tableau N°(I-1) :Caractéristiques des garnissages [5]

		D _p (mm)	Nombre d'éléments (par litre)	Surface spécifique a _p (m ² /m ³)	Fraction vide (1-ε _B) du lit	Facteur de garnissage F _p (m ² /m ³)
Raschig Céramique	1/4"	6.3	3 000.00	800	0.70	3 300
	1/2"	13.0	370.00	370	0.64	1 700
	3/4"	19.0	100.00	240	0.72	840
	1"	25.0	48.00	200	0.73	525
	1"1/2	38.0	15.00	130	0.68	310
	2"	51.0	6.00	95	0.75	210
	3"	76.0	1.90	70	0.75	120
Rashig metal	1/4"	6.3	3 000.00	800	0.82	
	1/2"	13.0	370.00	400	0.91	
	3/4"	19.0	100.00	290	0.93	
	1"	25.0	48.00	210	0.93	380
	1"1/2	38.0	15.00	140	0.94	
	2"	51.0	6.00	100	0.94	190
	3"	76.0	1.90	70	0.94	105
Anneau de Pall métal	1/2"	13.0	200.00	370	0.93	
	1"	25.0	50.00	240	0.94	150
	1"1/2	38.0	19.00	145	0.95	80
	2"	51.0	6.00	105	0.95	55
	3"	76.0	1.60	78	0.95	
Selles de Berl céramique	1/4"	6.3	4 600.00	1 000	0.62	3 000
	1/2"	13.0	620.00	480	0.65	1 250
	3/4"	19.0	195.00	300	0.67	560
	1"	25.0	80.00	250	0.70	360
	1"1/2	38.0	22.00	150	0.75	210
	2"	51.0	8.80	110	0.77	150
Selles intalox céramique	1/4"	6.3	5 000.00	985	0.62	2 000
	1/2"	13.0	630.00	480	0.73	870
	3/4"	19.0	210.00	300	0.73	430
		25.0	85.00	250	0.75	320
		38.0	23.00	160	0.74	170
		51.0	8.80	110	0.75	115
		76.0	1.87	92	0.77	70
Anneaux de Pall céramique	1"	25.0	46.00	220	0.73	
	1"1/2	38.0	18.50	165	0.76	
	2"	51.0	6.00	120	0.77	
	3"	76.0	2.20	105	0.68	
Miniring plastique	1"	25.0				90
	2"	51.0				57
	3"	76.0				40
Miniring métal		25.0				113
	2"	51.0				73
	3"	76.0				46
Miniring céramique	2"	51.0				190
	3"	76.0				80
Tellerette	1"	-	390.00	250	-	-

I.6. Hydrodynamique des colonnes garnies.

I.6.1. Perte de pression linéaire[2],[4] :

L'étude de l'écoulement de deux fluides à contre-courant à travers un lit de particules solides a fait, et fait encore l'objet de nombreux travaux.

Si dans une colonne à garnissage on augmente progressivement le débit de gaz en laissant fixe le débit de liquide, la perte de charge augmente également. Pour un débit de liquide nul, la variation de la perte de charge ΔP en fonction du débit gazeux G peut être représentée par une droite en coordonnées logarithmiques (fig.N°(I-3)). Pour un débit de liquide donné, la variation à la même allure pour des débits gazeux assez faibles : ΔP est sensiblement proportionnel au carré de la vitesse du gaz. Dans ces conditions la rétention du liquide dans le remplissage est à peu près indépendante de G et dépend seulement du débit liquide L .

Pour une certaine valeur de G on observe un changement d'allure de la courbe représentant l'évolution de ΔP . Le frottement du gaz est alors suffisant pour gêner la descente du liquide, provoquant une augmentation de la rétention liquide qui à son tour diminue l'espace libre offert à l'écoulement du gaz. Cette discontinuité, parfois difficile à observer d'ailleurs, dans l'évolution de ΔP correspond à ce qu'on appelle le point de charge de la colonne.

Quand on continue à augmenter G , la perte de charge augmente plus rapidement jusqu'à un deuxième point de discontinuité, appelé point d'engorgement. Pour des valeurs de G encore plus élevées, tout le liquide ne peut plus s'écouler à travers le garnissage, une partie s'accumulant au sommet de la colonne. Le liquide tend alors à devenir la phase continue. Le débit G qui correspond à l'engorgement est le débit maximal compatible avec un fonctionnement normal de l'installation. Inversement, pour des débits donnés, la connaissance des limites d'engorgement permet de calculer le diamètre à donner à une colonne remplie d'un garnissage déterminé.

Les limites de validité du tracé de Leva [cité par 4] sont discutées par Eckert [cité par 5] qui propose les corrélations suivantes :

Soit :

$$\pi_1 = \frac{F_P \rho^G \rho^w}{g \rho_L \rho_L} \left(\frac{\mu_L}{\mu^w} \right)^{0,2} V_{SG}^2$$

et:

$$\pi_2 = \frac{V_{SL}}{V_{SG}} \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}}$$

où

F_p : facteur de garnissage .

ρ_w, μ_w : masse volumique, viscosité dynamique de l'eau à 20°C ;

V_{SG} : vitesse superficielle du gaz ;

V_{Sge} : vitesse superficielle du gaz à l'engorgement.

Et de résoudre l'équation qui suit , pour $V_{SG} = V_{Sge}$

$$\ln \pi_{1e} = 0,1117 - 4,012 \pi_2^{1/4}$$

1.6.2. Notion liées à l'écoulement du liquide

1.6.2.1 Taux de mouillage.

Le débit-volume de liquide AL/ρ_L doit être suffisant pour assurer un film qui ruisselle sur le maximum de la surface de garnissage; si le débit de liquide est insuffisant, une partie de la surface disponible ne sera utilisée, soit parce qu'elle reste sèche, soit encore parce que le film ne se renouvelle pas.

- Morris et Jackson [19] appellent taux de mouillage (wetting rate) le quotient du débit-volume de liquide par le paramètre maximal mouillable dans une section droite:

$$L/a\rho_L \geq 0,000025 \text{ m}^2/\text{s}$$

- Par une approche un peu différente, Mersmann [cité par 2] arrive à:

$$(ad/6\varepsilon) Re_L (Ga_L)^{-2/3} \geq 0,0002$$

Re_L est le nombre de **Reynolds** Ga_L et le nombre de **Galilée** :

$$Re_L = \frac{dL}{\mu_L}$$

$$Ga_L = \frac{g d^3 \rho_L^2}{\mu_L^2}$$

Ces contraintes établies pour les anneaux Raschig en acier ou en céramique ne semblent pas avoir été actualisées pour les garnissages actuels en plastique; en l'absence d'autres informations, il est prudent de respecter le minimum de Morris et Jackson ($0,000025 \text{ m}^2/\text{s}$).

Il ne faut non plus pas tomber dans l'excès contraire; au-delà d'un certain taux de mouillage, estimé par Bugarel [cité par 2] à $0,0002 \text{ m}^2/\text{s}$, une fraction importante de l'écoulement ne s'effectue plus sous forme d'un film ou de ruisselets sur le garnissage ou de gouttes entre éléments, mais sous forme d'une véritable cataracte qui noie les surfaces offertes au ruissellement et les remplace par une aire interfaciale nettement moindre.

I.6.2.2 Surface effective ou effectivement utilisée.

La surface volumique a_e effectivement utilisée peut être décomposée en deux termes :

- Une fraction seulement de la surface mouillée (en effet, il y'a lieu d'exclure les zones mortes, localisations principales de la rétention statistique),
- L'aire des gouttes qui tombent d'un élément sur le suivant.

Tant que la zone de charge n'est pas atteinte, la surface effective est sensiblement indépendante de la vitesse du gaz. Aux valeurs modérées de la vitesse superficielle du liquide ($L/\rho_L \approx 1 \text{ m/s}$), la contribution de la surface des gouttes est très faible et la surface effectivement utilisée est inférieure à la surface mouillée; à mesure que la vitesse superficielle du liquide croît, la contribution des gouttes compense l'influence des zones mortes et la surface effective devient égale puis supérieure à la surface mouillée.

De nombreuses études sont actuellement entreprises; il ne s'en dégage cependant pas encore de formule générale.

I.6.3. Rétention [2].

La prévision de la rétention liquide dans une colonne à garnissage a également été l'objet de corrélations empiriques. Cette caractéristique, bien que moins importante

que les limites d'engorgement, est parfois intéressante et constitue un facteur important de la précision pour la séparation des constituants d'un mélange.

La rétention (hold up) est le volume de liquide accumulé par unité de volume de la colonne.

Whuithier [4] présente une méthode d'estimation de cette grandeur :

$$\varepsilon_L = 2,57 \left(\frac{D_P V_{SL} \rho_L}{\mu_L} \right)^{0,43} \left(\frac{D_P^3 g \rho_L}{\mu_L^2} \right)^{-0,37} (aD_P)^{0,85}$$

I.6.4. Précautions à prendre contre le moussage :

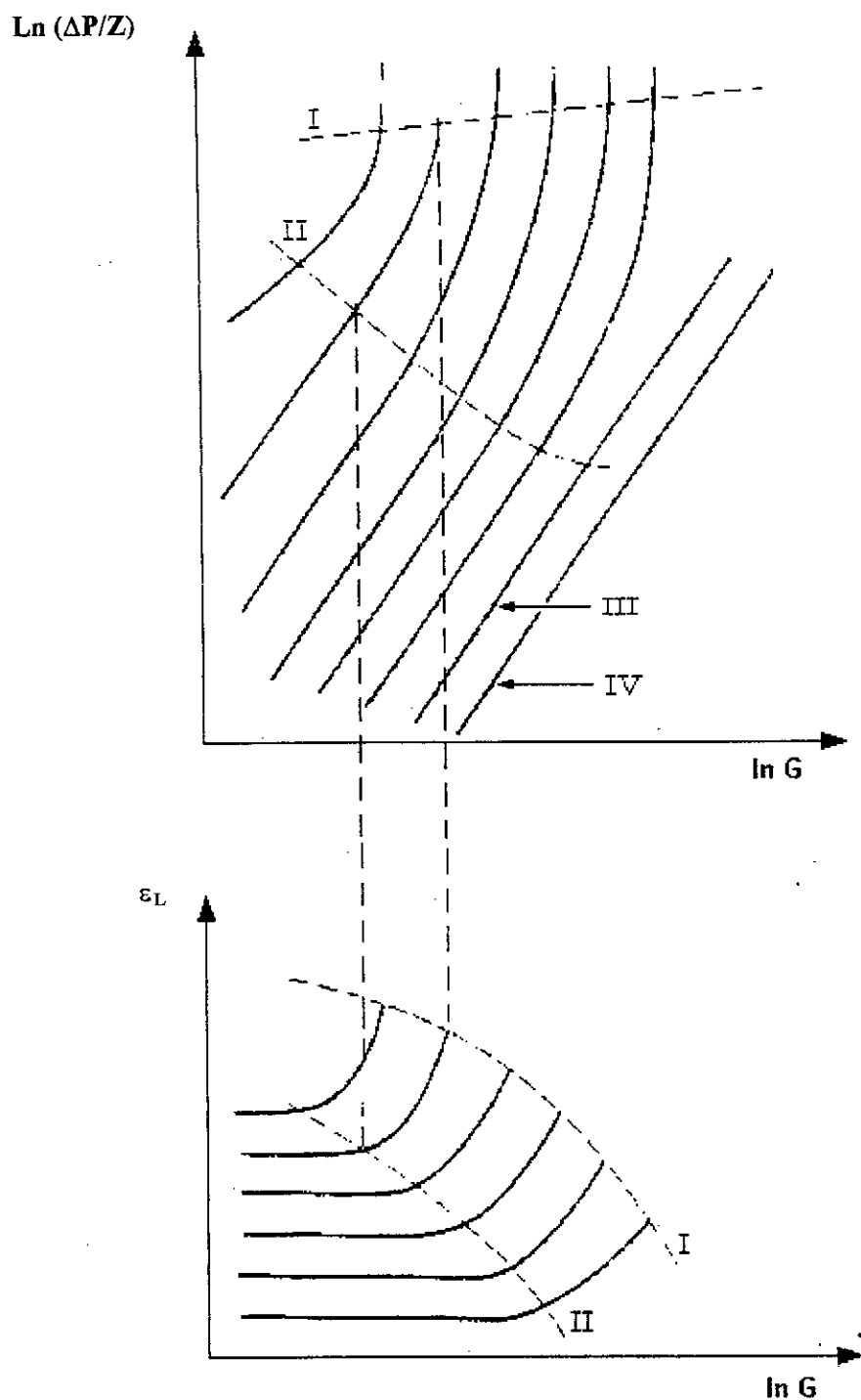
Les solutions d'amines ont tendance à mousser. Il s'agit là d'un problème très grave

Le gaz doit être sec, c'est-à-dire ne pas contenir de gouttelettes d'hydrocarbures liquides entraînés. Pour cela, lorsque l'on craint ce phénomène, il est bon de prévoir un séparateur de vapeur-liquide en amont de la colonne d'absorption.

Le phénomène de moussage ayant été observés à la suite de modifications brusques de débit, il est nécessaire également que le débit de gaz brut à la colonne d'absorption soit constant ou du moins ne subisse que des modifications lentes.

Il a été constaté que dans des cas de moussage récalcitrant le fait de filtrer la solution sur de petites quantités de charbon actif conduisait à une disparition totale de la mousse.

Une précaution à prendre chaque fois que l'on prévoit une unité d'amine est l'installation d'un dispositif pour éjecter des silicones ou autres agents anti-moussants en tête des colonnes. Les silicones sont des agents anti-moussant très efficaces.



Fig(I-3) : Chute de pression linéique et rétention opératoire dans une colonne à garnissage en fonction de la vitesse massique du gaz

Chapitre II : COLONNE A GARNISSAGE PILOTE

II.1 Buts d'un essai sur colonne pilote :

L'absorption en colonnes pilotes est une opération conduite sur de faibles quantités de produit, avec un appareil de dimension réduite, pour traiter un mélange nouveau et obtenir des produits déterminés. L'opération peut être considérée selon deux points de vue différents :

- Pour le fabricant du mélange à traiter, il suffit généralement de savoir si la séparation envisagée est possible et d'obtenir une quantité suffisante de produits purs pour les examiner, le problème est avant tout qualitatif.
- Pour le concepteur du matériel, la qualité des produits doit être respectée, mais il faut encore connaître avec précision le fonctionnement de l'unité pilote pour calculer ensuite l'installation industrielle: le problème devient quantitatif, en vue de l'exploitation.
- Dans notre cas l'objectif principal est la validation du programme de simulation.

Les quantités à traiter sont de l'ordre de 2 à 100 kg. Les débits sont compris entre 5 et 250 kg/h pour les absorptions. Il est nécessaire, de faire une étude hydrodynamique à la pression atmosphérique afin d'optimiser les débits du liquide et du gaz à utiliser.

II.2. Choix de l'installation pilote

A l'échelle pilote, une colonne de faible diamètre (25 à 50 mm) suffit, dans notre cas, elle est en verre puisque les essais sous pression ne sont pas envisagés.

Une installation en verre permet de suivre visuellement les essais.

II.2.1. Conception générale du pilote

Le matériel de l'installation pilote est facilement démontable et reconfigurable (c'est-à-dire réutilisable dans une nouvelle configuration). Il est, en effet, rare qu'un pilote fonctionne seulement sur un problème particulier et son prix élevé impose sa réutilisation pour des études ultérieures.

II.2.2. Colonnes à garnissage en vrac

Si l'on prévoit d'utiliser une colonne garnie, les essais seront effectués sur une colonne équipée d'un garnissage similaire et du même matériau.

S'il s'agit de garnissage en vrac, il sera d'une dimension inférieure ou égale à 1/8 du diamètre de la colonne; d'autre part la hauteur d'un lit ne dépassera pas 80 fois la dimension du garnissage [2]. Ces mesures permettent de s'affranchir de l'influence des parois et de la hauteur de lit sur l'efficacité.

II.3. La colonne d'absorption du Département G.Chimique de l'ENP (fig N°(II-1))

II.3.1. Description et fonctionnement de la colonne :

La colonne d'absorption que nous avons utilisé a une hauteur de 160 cm, elle est constituée de deux tronçons superposés de hauteur égale (80 cm) avec un diamètre de 7,5 cm et elle est entièrement fabriquée en verre , chaque élément contient un garnissage de hauteur égale à 63 cm ,donc la hauteur totale du garnissage en vrac est égale à 126 cm , le garnissage est constitué d'anneaux Raschig en pyrex de dimension variant entre 8 et 10 mm.

La colonne fonctionne en continu et en discontinu et peut être alimentée en deux points, sans modifications, c'est à dire en tête de chaque cylindre, ce qui permet un double choix sur la hauteur à utiliser.

Les débits à assurer avec une bonne constance dans le temps sont de l'ordre de 5 à 264 L/h. Il est impossible d'obtenir avec un robinet un faible débit d'une façon régulière, sans risque de bouchage.

En conséquence, on a recours à une pompe doseuse permettant de régler des débits de liquide à des valeurs supérieures ou égales à 5 L/h. Il est imprudent de compter sur la fidélité de la pompe, il faut vérifier ,régulièrement, le débitmètre et s'assurer de sa stabilité.

La composition de l'alimentation est maintenue aussi constante que possible en préparant dans le sac tampon le volume nécessaire aux essais (25 l).

Etant donné , la faible capacité du sac tampon , nous avons pris le soin de rajouter deux bac de 50 l chacun, au dessus de la colonne, qui alimentent le sac tampon.

Dans les colonnes garnies, il faut veiller à ce que le garnissage soit arrosé en permanence.

Les débitmètres , de l'air, du CO₂ et du liquide sont étalonnés avant d'entamer les expériences (Annexe A).

Les débits de l'air et du CO₂ sont mesurés séparément avant de les mélanger en bas de colonne . Le débit du liquide est mesuré avant son entrée en tête de colonne .

II.3.1.1. 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).

II.3.1.2 . Circuit liquide :

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 (III).

b) Circuit ouvert :

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

Pour récupérer le liquide , nous avons équipé le dispositif de trois réservoirs de 50 l chacun au dessous de la colonne.

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

II.3.1.3. Alimentation Gaz :

Le dispositif est équipé d'un compresseur qui assure l'alimentation en air et d'un bouteille de CO₂, ce qui permet de choisir la fraction molaire du CO₂ de travail, puisque les débits et les pressions de l'air et du CO₂ sont mesurés séparément avant de les mélanger en bas de colonne .

La pression du mélange gazeux à l'entrée de la colonne est déterminée en utilisant un tube en U.

II.3.1.4. Contrôle et régulation :

Comme dans toute expérimentation, l'exploitation des résultats sera d'autant meilleure que l'incertitude sur les mesures sera plus faible.

Les mesures de débit et de température doivent être précises de façon à établir des bilans massiques et thermiques le plus exactement possible.

Pour cela nous avons pris le soin d'étalonner les débitmètres et de tracer leurs courbes d'étalonnage avant le lancement des essais . (**Annexe A**).

Les régulations doivent procurer un fonctionnement stable de la colonne ,comme nous ne disposons pas de régulateurs numériques , nous avons utilisé des débitmètre à vanne qui permettent une régulation manuelle .

Les prises d'échantillon doivent être conçues de façon à obtenir des échantillons représentatifs dont le prélèvement ne perturbe pas la marche de l'installation.

Les paramètres suivants seront maintenus constants :

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

II.3.1.5. Paramètres à mesurer

Ce sont :

- Les débits des produits entrants en tête et en pied de colonne.
- Les températures des différents flux le long de la colonne.
- La pression en fond de colonne et les pertes de charges.

II.4. Caractéristiques du garnissage utilisé :

Nous avons un garnissage en vrac constitué d'anneaux Raschig en verre Pyrex dont les caractéristiques sont représentées dans le tableau N° (II-1).

Tableau N°(II-1) :

Nature des anneaux Raschig	Dimensions (mm)				Aire Spécifique (m ⁻¹) A_g/V_g	Porosité ϵ (%)	Nombre de particules par unité de volume (litre) N	Hauteur Z du garnissage dans la colonne (cm)	Diamètre D de la colonne (mm)	D/d
	d_e	d_i	h	e						
Verre Pyrex	10	6,8	10	1,6	2 200	0,67	694	2x 63	75	7,5

e : épaisseur du garnissage en mm

A_g : Aire d'un anneau

V_g : Volume d'un anneau ,

ϵ : porosité ; volume du vide / volume totale ,

N : à été déterminé expérimentalement , en comptant le nombre d'anneaux contenus dans un volume de un litre

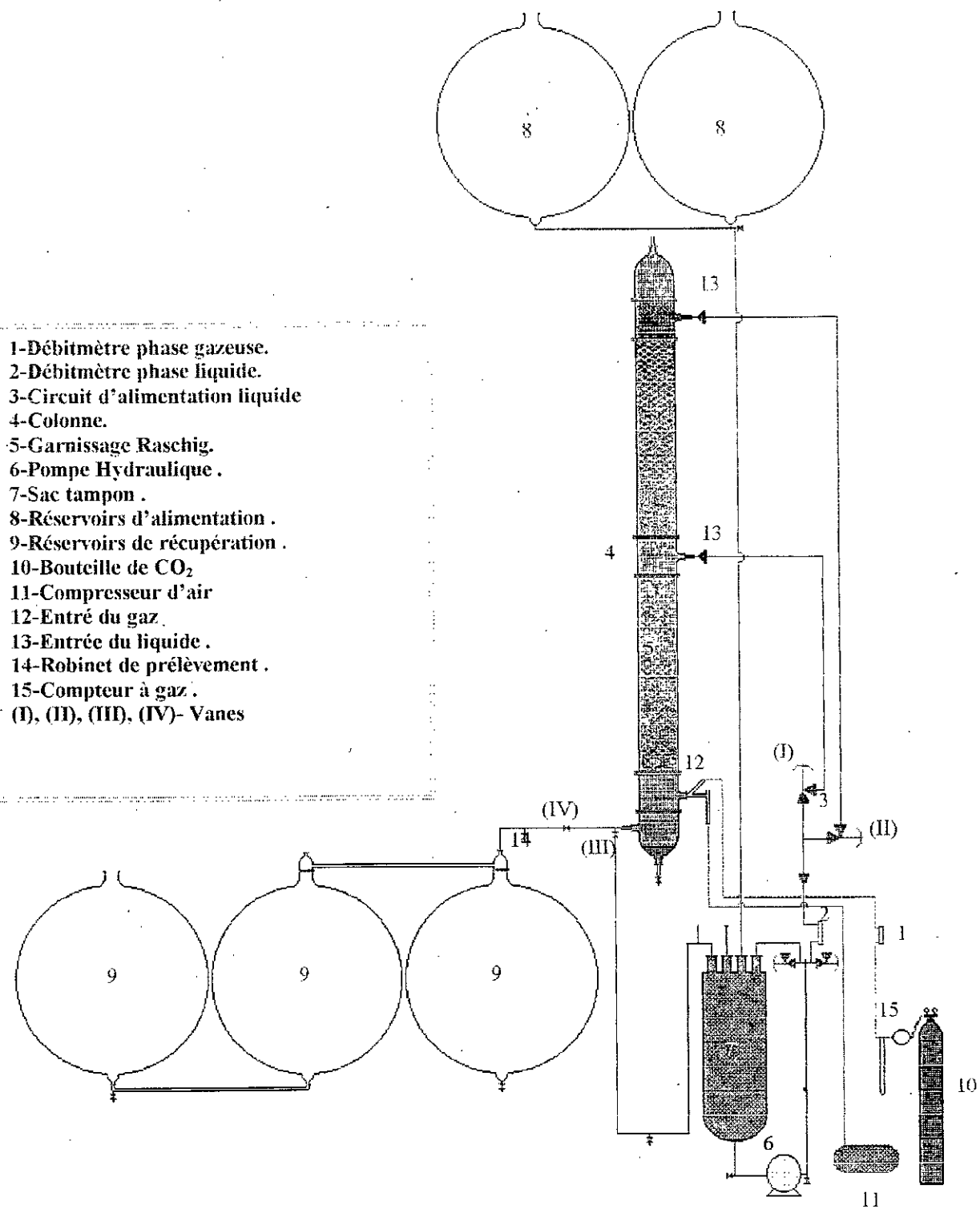


Fig N°(II-1) : Schéma de la colonne à garnissage

II.5. Etude hydrodynamique :

II.5.1. Les essais hydrodynamiques :

Pour l'étude hydrodynamique de la colonne d'absorption pilote utilisée, nous avons, pour plusieurs débits de liquides, augmenté progressivement le débit de gaz en laissant le débit de liquide fixe.

Les résultats de ces expériences sont illustrés sur les tableaux (II-2), (II-3) et (II-4) si après ; pour les débits de liquide : $L=0$ l/h, $L=33$ l/h et $L=198$ l/h.

Pour les débits : $L=40$ l/h, $L=66$ l/h, $L=99$ l/h, $L=132$ l/h, $L=165$ l/h et $L=264$ l/h
Sont représentées en **Annexe B** [tableaux : (II-5), (II-6), (II-7), (II-8), (II-9), (II-10), (II-11)]

La variation de la perte de charge en fonction du débit massique du gaz est représentées sur le graphe N° (II-1).

II.5.2. Résultats et commentaires :

Pour un débit de liquide nul, la variation de la perte de charge en fonction du débit gazeux est linéaire en coordonnées logarithmiques.

Pour un débit de liquide donné, la variation a la même allure pour des débits gazeux assez faibles.

Pour une certaine valeur de G , on observe un changement d'allure de la courbe. Le frottement du gaz est alors suffisant pour gêner la descente du liquide.

Quand on continue à augmenter G , la perte de charge augmente plus rapidement jusqu'à un point d'engorgement, le liquide ne peut plus s'écouler à travers le garnissage, une partie s'accumule au sommet de la colonne.

Le débit G correspondant à l'engorgement est le débit maximal compatible avec un fonctionnement normal de l'installation.

Nous constatons, pour les débits de liquide inférieur à 40 l/h, que l'engorgement n'a pas été provoqué pour les débits de gaz utilisé, donc, pour nos expériences, si nous travaillons avec ces débits nous ne rencontrerons pas les problèmes d'engorgement.

Aussi, nous remarquons, que la perte de charge maximale ne dépasse pas 0,6 atm. Ce qui nous permet de dire que la pression de travail ne dépasse pas les deux atm étant donné que nous travaillons sous pression atmosphérique, cela confirme ce qui a été rapporté par la documentation, c'est à dire : les colonnes d'absorption à garnissage fonctionnent à de faible pression.

Tableau N°(II-2) :

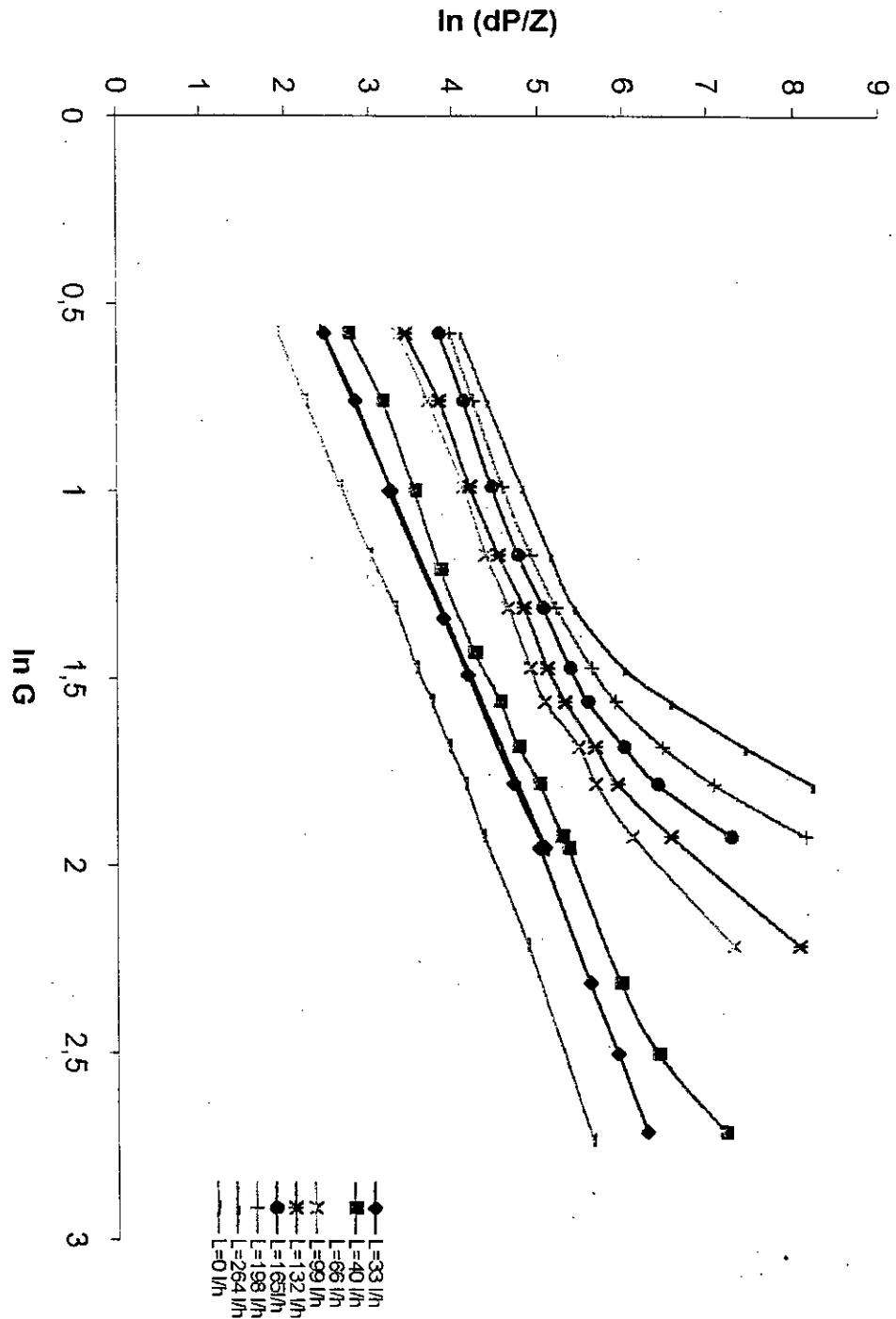
L=0 l/h , Z = 126 cm , T= 25 °C					
Δh (cm)	$\Delta P = \rho_{\text{eau}} g \cdot \Delta h$ (Pas)	$\Delta P/Z$ (Pas/m)	$\text{Ln}(\Delta P/Z)$	G (kg/h)	Ln G
0,09	8,83	7,00	1,95	1,79	0,58
0,12	11,77	9,34	2,23	2,14	0,76
0,18	17,66	14,15	2,65	2,69	0,99
0,26	25,51	20,25	3	3,22	1,17
0,35	34,33	27,24	3,3	3,71	1,31
0,45	44,15	35,04	3,56	4,35	1,47
0,54	52,97	42,04	3,74	4,76	1,56
0,66	64,74	51,38	3,94	5,37	1,68
0,81	79,46	63,06	4,14	5,93	1,78
1,00	98,10	77,86	4,35	6,82	1,92
1,66	162,85	129,24	4,84	9,11	2,21
3,58	351,20	278,73	5,63	15,33	2,73

Tableau N°(II-3) :

L=33 l/h , Z = 126 cm , T= 25 °C					
Δh (cm)	$\Delta P = \rho_{\text{eau}} g \cdot \Delta h$ (Pas)	$\Delta P/Z$ (Pas/m)	$\text{Ln}(\Delta P/Z)$	G (kg/h)	Ln G
0,15	14,72	11,68	2,46	1,77	0,58
0,22	21,58	17,13	2,83	2,14	0,76
0,32	31,39	24,91	3,22	2,72	1,00
0,62	60,82	48,27	3,88	3,82	1,34
0,83	81,42	64,62	4,17	4,44	1,49
1,41	138,32	109,78	4,7	5,93	1,78
2,04	200,12	158,82	5,07	7,03	1,95

Tableau N°(II-4) :

L=198 l/h , Z = 126 cm , T= 25 °C					
Δh (cm)	$\Delta P = \rho_{\text{eau}} g \cdot \Delta h$ (Pas)	$\Delta P/Z$ (Pas/m)	$\text{Ln}(\Delta P/Z)$	G (kg/h)	Ln G
0,68	66,71	52,94	3,97	1,79	0,58
0,89	87,31	69,29	4,24	2,14	0,76
1,25	122,63	97,33	4,58	2,69	0,99
1,74	170,69	135,47	4,91	3,22	1,17
2,33	228,57	181,41	5,20	3,70	1,31
2,58	253,10	200,87	5,63	4,35	1,47
4,70	461,07	365,93	5,90	4,76	1,56
8,30	814,23	646,21	6,47	5,37	1,68
15,10	1481,31	1175,64	7,07	5,93	1,78
43,60	4277,16	3394,57	8,13	6,82	1,92



Graphe N°(II-1) : Evolution de la perte de charge en fonction des débit gazeux et liquide dans la colonne à garnissage pilote

I.6. Fichier images :

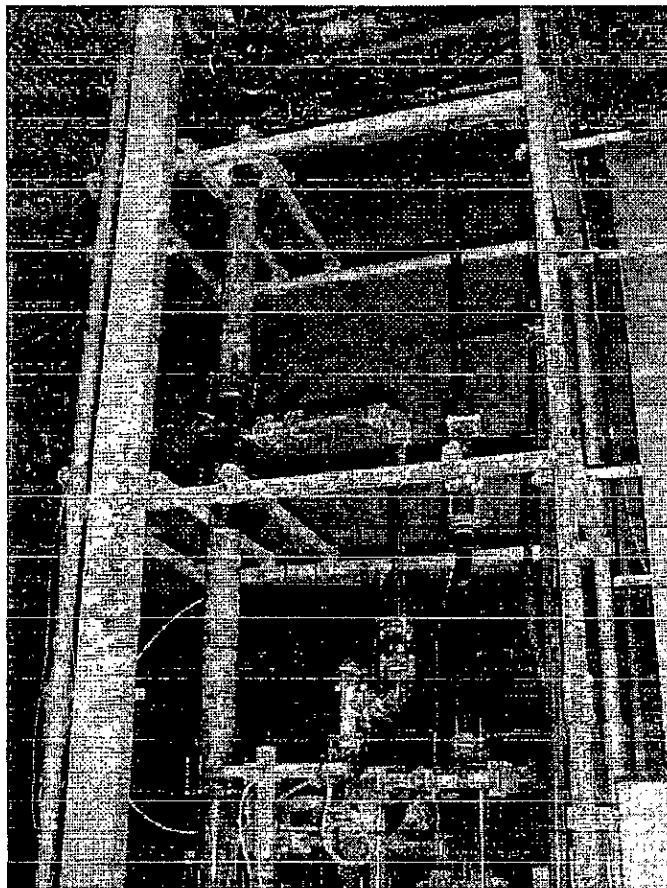
Pour une meilleur présentation du dispositif pilote (image N°I-1) utilisé, nous avons créé un fichier qui regroupe un ensemble d'images illustrant les différents éléments constituant la colonne à garnissage.

L'accès à ces images se fait à partir du schéma du pilote (fig N°(II-2)) en cliquant sur le numéro correspondant à l'élément .

Exemple :

Pour visualiser l'image de la pompe , il faudrait cliquer sur le N° 6 comme cela est rapporté par la légende de la fig N°(II-2).

Cette représentation du dispositif a été réalisée en utilisant les liens hypertextes pour chaque numéro, nous avons jugé nécessaire de développer cette démarche afin de permettre à son utilisateur d'avoir le maximum d'informations sur les différentes parties du dispositif pilote.



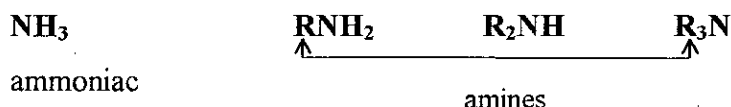
Image(I-1) : Colonne d'absorption pilote du département de Génie chimique de PENP

Deuxième partie
Deuxième partie

REACTION CHIMIQUE ENTRE LE CO₂ ET LA MEA

Chapitre III :**ETUDE DE LA REACTION CHIMIQUE ENTRE LE CO₂ ET LA MEA****III.1. Définition des amines :**

Les amines sont des composés organiques dans lesquels un ou plusieurs groupes alkyles ou aryles sont attachés à un atome d'azote. Ils peuvent être considérés comme des dérivés de l'ammoniac.



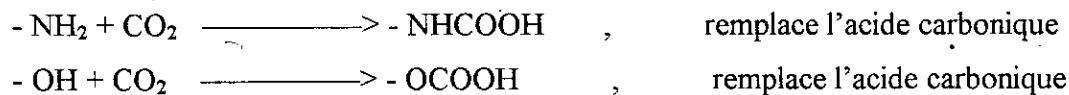
Les amines sont classées selon le nombre de substituant sur l'atome d'azote. Pour les amines secondaires et tertiaires, les substituants peuvent être identiques ou non. A cause du doublet électronique non-liant de l'azote, les amines sont des bases faibles.

La plupart des amines sont nucléophiles et peuvent se substituer à de bons groupes partants ou attaquer des groupes carbonyles.

III.2. Processus chimique de l'absorption du CO₂ dans les solutions d'amine [1]:

Les solutions aqueuses d'alcool aminés sont ordinairement utilisées pour éliminer le dioxyde de carbone des gaz industriels. Des réactions chimiques analogues sont impliquées dans ces processus quelle que soit l'amine utilisée, nous discuterons détail le cas de la monoéthanolamine, qui est probablement, le solvant le plus intéressant dans l'industrie et qui a fait l'objet d'études intenses dans les recherches.

Le monoéthanolamine, NH₂-CH₂-CH₂-OH, a deux groupements fonctionnels, -NH₂ et -OH, qui vont probablement réagir avec le dioxyde de carbone selon les réactions suivantes:



Les deux produits sont acides et peuvent être neutralisés avec le groupement -NH₂ quand il s'hydrolyse en -NH₃⁺.

La formation de l'acide β-aminoéthyl carbonique a lieu dans une solution basique de PH égal à 11 ou plus, comme le PH d'une solution d'amine (même faiblement carbonatée) est inférieur à 10, la formation du carbonate β-aminoéthyl peut être négligé.

Dans ce qui va suivre, la monoethanolamine sera noté RNH_2 , le radical R(ie, $OHCH_2CH_2 -$) étant considéré comme inerte.

Soit une solution aqueuse de monoethanolamine, contenant a_0 mole/l d'amine sous n'importe quelle forme, et θ_{a0} mole/l de dioxyde de carbone combiné chimiquement.

Déterminons les concentrations à l'équilibre des espèces qui nous intéressent, à savoir l'amine RNH_2 , l'ion de l'amine (RNH_3^+) l'ion amonium, l'ion carbonate ($RNHCOO^-$), l'ion carbonate (CO_3^{2-}), l'ion bicarbonate (HCO_3^-) et l'ion hydroxyde (OH^-).

Les équations s'écriront comme suit:

$$[OH^-][RNH_3^+] = K_h[RNH_2] \quad (III-1)$$

$$K_i[RNH_2][HCO_3^-] = [RNH_3^+][CO_3^{2-}] \quad (III-2)$$

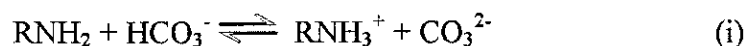
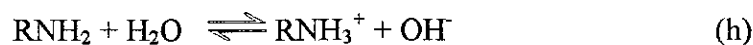
$$K_1[RNH_2][HCO_3^-] = [RNHCOO^-] \quad (III-3)$$

$$a_0 = [RNH_2] + [RNH_3^+] + [RNHCOO^-] \quad (III-4)$$

$$\theta_{a0} = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [RNHCOO^-] \quad (III-5)$$

$$[RNH_3^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad [RNHCOO^-] + [OH^-] \quad (III-6)$$

K_h , K_i et K_1 sont des constantes d'équilibre des réactions suivantes:



Pour l'écriture du bilan des charges régi par l'équation (III-6) nous avons négligé la concentration des ions H^+ et la concentration de $RHCOOH$ non dissociée (ces deux simplifications sont justifiées en solution légèrement alcaline).

A $25^\circ C$ les trois constantes d'équilibre s'évaluent comme suit:

$$K_h = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$$

$$K_i = 8,3 \cdot 10^{-2}$$

$$K_1 = 50 \text{ l / mole}$$

Astarita, Marrucci et GIOIA ont résolu la système d'équation de(III-1) jusqu'à (III-6) pour 10 valeurs de a_0 (0,125 ; 0,250 ; 0,500 ; 1,00 ; 2,00 ; 3,00 ; 5,00 ; 7,00 ; 9,50 ; 12,50 mole/l) et 15 valeurs de θ (0,00625 ; 0,125 ; 0,1875 ; 0,250; 0,3125 ; 0,375 ; 0,4375 ; 0,500 ; 0,5625 ;

0,625 ; 0,6875; 07,50 ; 0,8125 ; 0,875 ; 0,9375) et cela en supposant qu'on peut utiliser les valeurs de K_h , K_i et K_1 à dilution infini.

Les résultats sont tabulés et montrent clairement qu'on peut utiliser les équation approximatives suivantes pour calculer les concentrations des espèces:

***) 0,02 < θ < 0,48**

$$[\text{RNH}_2] = a_0(1-2\theta) \quad (\text{III-7})$$

$$[\text{RNH}_3^+] = a_0\theta \quad (\text{III-8})$$

$$[\text{RNHCOO}^-] = a_0\theta \quad (\text{III-9})$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] \simeq [\text{HCO}_3^-] \simeq 0 \quad (\text{III-10})$$

$$[\text{OH}^-] = K_h \cdot 1-2\theta / \theta \quad (\text{III-11})$$

***) 0,52 < θ < 0,98**

$$[\text{RNH}_2] = 1-\theta / (2\theta-1)K_2 \quad (\text{III-12})$$

$$[\text{RNH}_3^+] = a_0\theta \quad (\text{III-13})$$

$$[\text{RNHCOO}^-] = a_0(1-\theta) \quad (\text{III-14})$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] \simeq 0 \quad (\text{III-15})$$

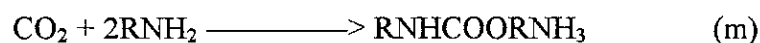
$$[\text{HCO}_3^-] = a_0(2\theta-1) \quad (\text{III-16})$$

$$[\text{OH}^-] = K_h/K_i \cdot 1-\theta / a_0\theta(2\theta-1) \quad (\text{III-17})$$

Les équations (III-10) et (III-15) montrent que la formation du carbonate peut être négligé par n'importe quelle valeur de θ comme en première approximation, seuls deux sels carbonatés peuvent être considérés: le carbonate, RNHCOORNH_3 et le bicarbonate, HCO_3RNH_3 . Le carbonate représente la combinaison d'une mole de CO_2 pour deux moles de RNH_2 , alors que le bicarbonate est la combinaison d'une mole de CO_2 par mole de RNH_2 , par conséquent il n'est pas surprenant que deux situations différentes se présentent dans les deux cas:

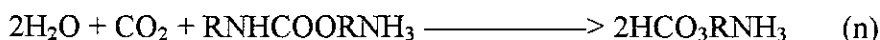
$$\theta < 0,5 \text{ et } \theta > 0,5$$

***) quand $\theta < 0,5$** : cela favorise la réaction de production du carbonate, la réaction globale est par conséquent:



si la réaction (m) est la seule réaction possible les équations (III-7) et (III-11) seront rigoureuses.

***) quand $\theta > 0,5$:** une absorption ultérieure de CO₂ résultera de la transformation inverse du carbonate en bicarbonate selon la réaction globale suivante:



maintenant considérons les étapes élémentaires des réactions globales (m) et (n)

Réaction (m) se déroule par les étapes suivantes:



la seconde réaction est ionique et instantanée.

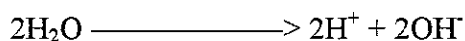
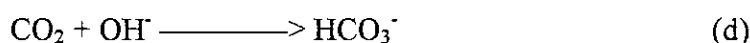
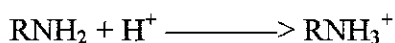
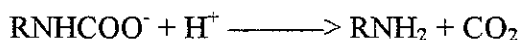
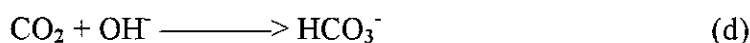
La constante cinétique K_q est très inférieure à K_p , donc on prendra en considération la réaction (p) pour déterminer la vitesse de la réaction globale (m)

$$r_m = K_p[\text{CO}_2][\text{RNH}_2]$$

La constante de vitesse K_p à 21,5°C. et à dilution infinie, est de 4 200 l / gmol sec.

***) quand $\theta=0$:** les réactions qui conduisent au carbonate et à l'acide β aminoéthyle carbonique ne peuvent être complètement négligeable. Astarita estime que la contribution des réactions secondaires augmentent la valeur apparente de K_p jusqu'à environ 5 400 l/g mol sec à 21,5°C.

Le mécanisme réactionnel conduisant à la réaction globale(n) qui a lieu quand $\theta > 0,5$ a été élucidé par Astarita, Marruci et Gioia par les réactions suivantes:



Toutes les réactions sont pratiquement instantanées, comparées à la vitesse de l'étape limitante (réaction (d)).

L'étape lente (d) doit se réaliser en deux fois parce qu'il y a formation de deux ions de HCO_3^- par mole de CO₂ nouvellement combiné; la deuxième mole de CO₂ qui réagit est celle libérée par la transformation inverse de l'ion carbonate.

Les deux ions RNH₃⁺ nécessaire à la neutralisation des deux ions HCO₃⁻ sont ceux qui ont initialement neutralisés l'ion carbonate, et ceux obtenus par hydrolyse de l'amine libérée par la réversion de l'ion carbonate.

La vitesse de la réaction (n) est donnée par:

$$R_n = K_d [\text{CO}_2] [\text{OH}^-] \quad (\text{III-19})$$

où K_d est la constante de vitesse et la concentration [OH⁻] est donnée par l'équation (III-17).

La pression de vapeur du dioxyde de carbone au dessus de la solution de la monoethanolamine est immédiatement obtenu en prenant en considération la réaction d'équilibre (d).

$$c' = 1/K_d [\text{HOCO}_3^-] / [\text{OH}^-] \quad (\text{III-20})$$

***) quand $\theta > 0.5$**

l'équation (III-20) devient:

$$c' = K_i / K_d K_h \cdot a_0^2 (2\theta - 1)^2 \theta / 1 - \theta \quad (\text{III-21})$$

On voit que c' augmente très vite quand a₀ et θ augmentent.

Avec une exception pour la triethanolamine, qui n'a pas d'atome actif d'azote, les réactions chimiques impliquées (ayant lieu) avec d'autres amines sont similaires à celles que nous avons déjà décrite.

Sharma et Danckwerts ont mesuré la valeur de K_p pour le monoisopropanolamine qui est de 3 200 l/mole sec à 18°C, qu'ils ont comparé avec la valeur de 4 100 obtenue par la monoethanolamine à la même température.

L'énergie d'activation est, aussi bien pour l'ammoniaque que pour l'ensemble des amines, de l'ordre de 11Kcal.

Quand on considère des solutions d'amines fortement carbonatées, la concentration des ions hydroxyles OH⁻ sera tellement faible que la réaction directe de CO₂ avec l'eau:



devient compétitive avec la réaction (d).

La vitesse globale de la réaction (n) doit donc être plutôt notée:

$$r_n = \{k_c + k_d[\text{OH}^-]\} [\text{CO}_2] \quad (\text{III-22})$$

$$k_c = 0,016 \text{ sec}^{-1} \text{ à } 20^\circ \text{ C}$$

La force ionique d'une solution de monoethanolamine dont la connaissance permet l'évaluation de C'

$$I_i = a_0 \theta$$

La force ionique est plutôt faible, parce que la concentration de l'ion bivalent CO₃²⁻ est négligeable.

III.3. les régimes de l'absorption chimique :

Dans l'analyse des régimes possibles d'une absorption chimique pour le système considéré, les deux cas $\theta < 0,5$ et $\theta > 0,5$ doivent être étudiés séparément puisque les réactions chimiques qui s'effectuent sont différentes. Quand $\theta < 0,5$ la réaction considérée est la réaction (m) donc le temps de réaction donné s'accorde avec l'équation (III-18) par :

$$t_r = 1/k_p[\text{RNH}_2] = 1/k_p a_0(1-2\theta) \quad (\text{III-24})$$

Les valeurs de a_0 inférieures à 0,1 mol/l ne sont pas prises en considération dans la pratique, donc les valeurs supérieures à 0,1 mol/l sont usuellement rencontrées. D'après l'équation (III-24) le temps de réaction est supérieure à 0,05 sec et on exclura les régimes à réaction lente, par contre on pourra rencontrer des réactions rapides ou instantanées, les ordres de grandeurs de k_p et k_d sont à peu près les mêmes, ce qui permettra de dire que les régimes d'absorption qui sont préalablement établis sont les mêmes que l'absorption de CO₂ sur une solution d'hydroxyde à concentration égale. Pour $\theta > 0,5$ on rencontrera des situations complètement différentes. D'après l'équation (III-22) le temps de réaction est donné par :

$$t_r = 1/(k_c + k_d [\text{OH}^-]) \quad (\text{III-25})$$

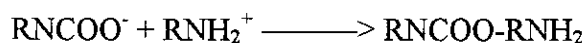
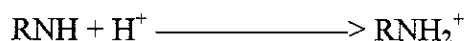
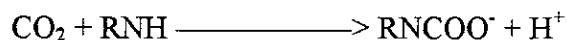
A la température ambiante, la valeur de k_c est de l'ordre de 0,02 sec et de l'équation (III-7) la valeur de $[\text{OH}^-]$ est de 10^{-6} mol / l, pour ces données la valeur de k_d sera de l'ordre de 5,00 l/mol sec. Par conséquent le temps de réaction est de 40 sec. Ce qui conduira à dire que les réactions de l'absorption chimique rencontrées dans la majorité des cas pratiques sont lentes.

Morris et Watkins [cité par 1] ont supposé que tous les coefficients stoechiométriques sont de 2 pour l'amine et 1 pour CO₂ quand θ est plus petit que 0,7, il est absolument évident que si tous les coefficients stoechiométriques sont égaux à 2, on aura des valeurs de θ supérieures à 0,5.

Nunge et Gill [cité par 1] ont rapporté des résultats sur la vitesse d'absorption du CO₂ sur la diethanolamine pur, les résultats obtenus en utilisant un réacteur agité indiquent clairement le comportement du régime cinétique.

La vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration de CO₂ et du carré de la concentration de l'amine libre.

Ces résultats sont expliqués par le mécanisme:



On supposera que les trois étapes peuvent être contrôlée par la vitesse de réaction.

La difficulté apparaît quand l'étape de neutralisation est réalisée par un contrôle de vitesse, si la proposition est correcte, elle ne doit indiquer aucune indication sur la réaction chimique qui doit se réaliser en solution aqueuse.

En suivant le même mécanisme réactionnel Sharma et Danckwerts [cité par 1] ont obtenu des valeurs de k_p légèrement petites à ceux relatives au solution de mono-ethanolamine.

III.4. Les étapes de la réaction entre le CO₂ et la Monoéthanolamine :

Les résultats de l'absorption du CO₂ par les solutions aqueuses d'amine sont très nombreux dans les documentations, dans de nombreux cas, l'interprétation n'est pas simple si on se base sur la théorie de l'absorption chimique.

III.4.1. Système chimique CO₂-MEA :

La réaction entre CO₂ et l'amine a été longuement étudié par Danckwerts et Astarita [1,3] il y a de cela une cinquantaine d'année .

Toute fois trois réactions principales apparaissent du système CO₂-MEA [1]

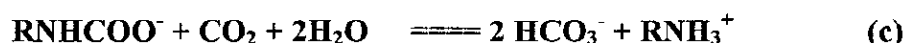
- 1) Formation de 'carbamate '



- 2) Formation de bicarbonate



- 3) Carbamate reversion

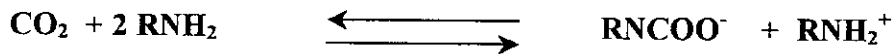


La réaction direct du CO_2 avec l'eau ,suivi par la dissociation de l'acide carbonique présentée a une vitesse de réaction négligeable sauf à des valeurs de PH peu élevé .

Pour le système CO_2 -MEA , la vitesse de formation de bicarbonate est relativement pas importante , puisque la stabilité de MEA carbamate est grande selon Astarita [1] .

La réaction entre le CO_2 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 [6]



III.4.1.1. La constante d'équilibre K_c :

La constante d'équilibre, souvent donnée par la littérature[3] est :

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

à 20°C $K_c = 9,0 \cdot 10^{-6}$ gmole / l

III.4.1.2. Vitesse de la réaction[3] :

La réaction favorisée est du second ordre

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

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 .

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

et:

$$K_c = \frac{r_r[\text{RNH}_2]}{k[\text{RNCOO}^-][\text{RNH}_2^+]}$$

d'où :

$$r_r = k K_C [\text{RNCOO}^-][\text{RNH}_2^+] / [\text{RNH}_2]$$

la vitesse réelle de la réaction quand l'équilibre n'est pas atteint :

$$r = r_f - r_r = k [\text{RNH}_2] \left\{ [\text{CO}_2] - K_C \frac{[\text{RNCOO}^-][\text{RNH}_2^+]}{[\text{RNH}_2]^2} \right\}$$

et on peut écrire :

$$r = k [\text{RNH}_2] ([\text{CO}_2] - [\text{CO}_2]_e)$$

car le second terme entre accolades est égal à la concentration du CO₂ qui doit être en équilibre avec la concentration locale de R₂NH, R₂NCOO⁻ et R₂NH₂⁺.

L'expression de la vitesse est généralement valable pour les solutions chargées d'une mole d'amine pour 0,5 mole de CO₂.

III.4.1.3. le flux :

Comme précédemment, sous certaines circonstances les concentrations finales sont virtuellement uniforme dans le liquide, et le flux est exprimé comme suit [6] :

$$N = (A^* - A_e) \sqrt{k_L^2 + D_A k [R_2NH]}$$

III.4.2. Model cinétique de l'absorption avec réaction chimique :

Le modèle mathématique décrit par **Tontiwachwuthikul et al** [cité par 6] est adapté pour la simulation de la performance de l'absorbeur de CO₂-MEA, ce modèle est utilisé dans les travaux élaborés par **Pandya, Treybal et Danckwert** [cité par 6].

L'adaptation est comme suit :

- 1) le facteur d'accélération, E , est calculé à partir de l'expression proposée par **Wellek et al**[3] pour les réactions du second ordre
- 2) la surface effective, a_e , est déterminée de la corrélation proposée par **Onda et al** [5]

- 3) le coefficient de transfert massique coté gaz, k_G , et le coefficient de transfert massique, k^o_L , sont estimés par l'expression dimensionnelle proposée par **Onda et al.** [5]
- 4) la diffusivité du CO₂ dans la solution de MEA est estimée à partir de l'expression établie par Reid et al [citée par 3]

III.5. Comparaison des procédés pour l'absorption du CO₂[5] :

Il existe de nombreux procédés pour éliminer le CO₂.

Le tableau ci dessous donne une liste des principaux procédés basés sur l'absorption et la désorption.

La plupart de ces procédés font appel à une réaction chimique rapide ou instantanée, à l'exception des trois derniers du tableau qui sont purement physiques.

Principaux procédés industriels d'absorption du CO₂

	PROCEDE	SOLVANT
SOLVANTS REACTIFS	Alkanolamine	Solution aqueuse d'alkanolamine
	Catacarb	Solution chaude de carbonate avec catalyseur
	Giammarco-Vetrocoke	Solution de carbonate avec catalyseur minéral
	Carbonate de potassium	Solution chaude de carbonate de potassium
	Shell Sulfin	Solution d'alkanolamine et de sulfolane
SOLVANTS NON REACTIFS	Fluor	Carbonate de propylène
	Purisol	N-methyl-2-pyrrolidone
	Rectisol	Acétone

L'avantage des procédés chimiques est de permettre des capacités d'absorption par le liquide beaucoup plus importantes.

L'avantage des procédés physiques se manifeste surtout à pression élevée, car la solubilité purement physique croît presque proportionnellement avec la pression, alors que la capacité d'une solution réagissant avec le CO₂ ne dépend que faiblement de la pression.

Si on s'intéresse à la vitesse d'absorption et qu'on cherche à avoir une réaction aussi rapide que possible, donc un facteur d'accélération important, on ajoute un catalyseur aux

solutions de carbonate de manière à augmenter la vitesse de réaction, ou bien on utilise ces mêmes solvants à plus haute température.

Ainsi on s'arrange pour travailler dans un domaine où la réaction peut être considérée comme instantanée.

Pour un même appareillage on aura donc intérêt à accroître C_{gaz}^* et C_{liq} . Si on est libre de fixer C_{liq} , il faut cependant se rappeler que la viscosité de la phase liquide croît avec C_{liq} et que lorsque la viscosité augmente, k décroît.

On devra donc choisir une valeur optimale de C_{liq} , qui est de l'ordre de 15 à 20% en poids pour la MEA ou la DEA (Monoethanolamine ou Dithaloamine) en solution aqueuse. De ce point de vue, on peut comparer des solutions aqueuses de MEA et de DEA; pour obtenir la même valeur de C_{liq} il faudra un poids plus important de DEA et MEA. Comme le prix au kilo de ces deux ethonalomines sont sensiblement les mêmes. On comprend qu'on aura intérêt, du point de vue économique à utiliser la MEA qui, par ailleurs, est plus réactive que la DEA.

On voit que l'association d'un bon solvant avec un agent chimique permet d'avoir également un gain sur le plan de la vitesse d'absorption.

III.6. Théorie du transfert de matière :

Dans la plupart des opérations de séparation gaz-liquide, le système est constitué d'une phase continue et d'une phase dispersée. Cette dernière se présente sous forme de gouttes, de bulles ou de film. Dans un tel système, les phénomènes de transfert de matière sont souvent complexes car, diffusion et réaction chimique ont lieu simultanément.

Plusieurs modèles de transfert de matière ont été proposés en s'appuyant sur des hypothèses différentes.

- Modèle du double film de LEWIS et WHITMAN en 1924.
- Modèle de pénétration de HIGBIE en 1935.
- Modèle de KISHINSKY en 1951.
- Modèle de renouvellement de surface de DANCKWERTS en 1951
- Modèle de BAKOWSKI en 1954.
- Modèle du film-pénétration de TOOR et MARCHELLO en 1958.
- Modèle de KING en 1966
- Modèle de NOYES et coll en 1992.

Nous ne développons que le modèle qui nous intéresse et que nous appliquons par la suite, à savoir le modèle du film de LEWIS et WHITMAN.

Pour caractériser le transfert de matière dans une phase, on définit un coefficient partiel ou local de transfert de matière k_L en phase liquide ou k_g en phase gazeuse, en rapportant le flux d'absorption à une force motrice caractéristique qui peut être, selon le coefficient, un gradient de concentration ou de pression :

$$N = k_L (A_i - A_e).E$$

Dans le cas d'une transformation réversible A_e est considérée égale à A_0

donc
$$N = k_L (A_i - A_0).E$$

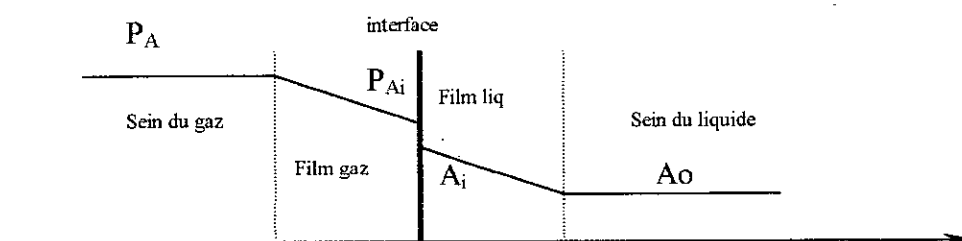
et :

$$N = k_G .P.(Y - Y_i)$$

III.6.1. Théorie du double film de LEWIS et WHITMAN :

LEWIS et WHITMAN ont admis au niveau du contact du liquide avec le gaz l'existence d'un film stagnant d'une certaine épaisseur dans chaque phase et ils suppose qu'au voisinage de l'interface l'écoulement est laminaire alors qu'il est turbulent et que la vitesse est parallèle à l'interface.

Le profil de concentration de l'espèce transférée est linéaire à l'intérieur du film aussi bien du côté gaz que du côté liquide. Ce modèle est représenté sur la figure (III-1) suivante :



**Fig (III-1) : Modèle de LEWIS et WHITMAN
Profile de concentration**

III.6.2. Facteur d'accélération :

Le facteur d'accélération E est le rapport du flux moyen d'absorption dans un liquide agité en présence de réaction chimique au flux d'absorption proprement physique.

Dans le cas où le transfert de matière se fait par diffusion moléculaire le facteur d'accélération se calcule comme suit :

- Calcul du facteur d'accélération E [3] pour une réaction du 2^d ordre:

- Calcul du facteur d'accélération instantané E_i

$$E_i = \sqrt{\frac{D_A}{D_B} + \frac{B_0}{2A_i}} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}}$$

- Calcul de \sqrt{M}

$$\sqrt{M} = \sqrt{\frac{k_2 D_A B_0}{k_L}}$$

-

* On pose $w = \sqrt{\frac{M(E_i - E)}{E_i - 1}}$

* $\text{th}(w) = [1 - \text{Exp}(-2w)] / [1 + \text{Exp}(-2W)]$

$$* E = \frac{\sqrt{\frac{M(E_i - E)}{E_i - 1}}}{\text{th} \sqrt{\frac{M(E_i - E)}{E_i - 1}}}$$

* On détermine E à partir de la résolution de l'équation suivante :
 $w / \text{th}(w) - E = 0$

B₀: Concentration de la MEA (gmole/cm³)

A_i: Concentration du CO₂ à l'interface (gmole/cm³)

III.7. Absorption du CO₂ par la MEA dans une colonne garnie :

Dans le cas de l'absorption du CO₂ par la monoéthanolamine, nous avons un transfert de matière par diffusion de la phase gazeuse vers la phase liquide avec réaction chimique qui se déroule dans le film formé autour des anneaux qui constituent le garnissage donc pour cela

il faudrait faire un bilan sur la phase liquide et sur la phase gazeuse en prenant en considération l'aire interfaciale d'un élément de garnissage pour une hauteur donnée de la colonne.

La réaction se déroule dans le film et dans le liquide et le bilan se ferait sur le gaz et sur le liquide.

Le transfert du gaz a lieu de la phase gazeuse vers la phase liquide, on effectue un bilan en soluté sur chaque phase pour une tranche élémentaire de hauteur dh comme le montre la figure (III-2)

- **Bilan sur le gaz CO_2 : A**

$$N \cdot a \cdot dh = L dA_0 + l_1 r (B_0, A_0) dh$$

l_1 : rétention liquide

- **Bilan sur RNH_2 : B**

$$-L dB_0 = 2l_1 r (A_0, B_0) dh$$

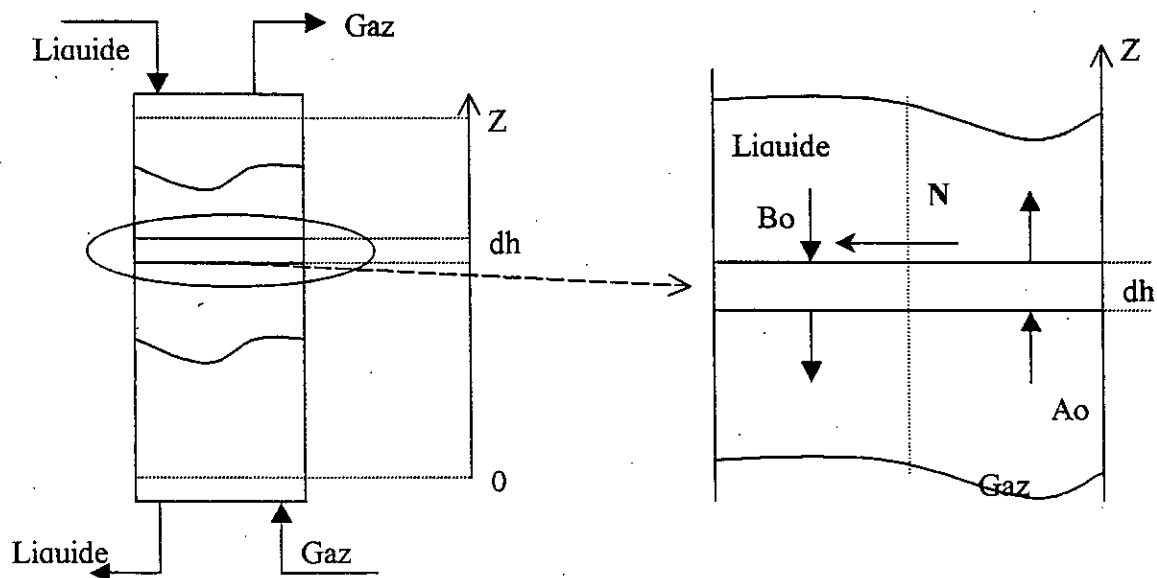


Fig (III-2) : Bilan de matière sur une tranche élémentaire

Chapitre IV : LES EXPERIENCES SUR L'ABSORPTION DU CO₂ PAR LA MEA REALISEES AVEC LE DISPOSITIF PILOTE .

IV.1. Description de la méthode expérimentale :

Vu les quantités insuffisantes de monoéthanolamine et de CO₂, nous avons utilisé des solutions aqueuses d'amine à de faible pourcentage massique (1%, 2% et 5%), cela nous a permis de réaliser trois (03) expériences.

IV.1.1 . Préparation de la phase liquide.

Vingt quatre heures (24 heures) avant le lancement des essais ,nous avons préparé 25 litres de chaque solution , que nous avons préservée à l'abri de la lumière[11] .

Les débits des solutions de 1% et 2% sont de 40 l/h .

Le débit de la solution de 5 % est de 30 l/h.

Nous avons choisi des débits maximaux de 40 l/h pour :

- avoir un bon arrosage du garnissage ;
- éviter , comme nous l'avons déduit de l'étude hydrodynamique, les problèmes d'engorgement .
- que la durée moyenne de l'expérience soit de 30 mn, ce qui permettra de faire plusieurs prélèvement et de déterminer le temps nécessaire pour avoir un régime d'écoulement permanent .

IV.1.2. Préparation de la phase gazeuse .

A partir des fractions massiques des solutions aqueuses de MEA, nous avons déterminé les concentrations molaires de ces solutions . Ce qui nous a permis de calculer le débit molaire de chaque solution de MEA .

A partir de la stœchiométrie de la réaction entre le CO₂ et la MEA , nous savons que la réaction est valable pour les solutions chargées d'une mole d'amine pour 0,5 mole de CO₂.

Donc le débit molaire du CO₂ doit être égale à un demi (½) du débit molaire de la solution aqueuse de MEA.

Nous avons fixé la pression de sortie du CO₂ de la bouteille et de l'air du compresseur à 0,1 atm, pour déterminer le débit volumique de chaque gaz. De là nous avons pu déduire la fraction molaire du CO₂ dans le mélange gazeux à l'entrée de la colonne .

IV.2. Données expérimentales .

Les trois expériences que nous avons réalisées , ont eu lieu à la température ambiante de 25 °C et sous une atmosphère .

Soit :

L° : Débit volumique de la solution aqueuse de MEA

$G^\circ_{CO_2}$: Débit volumique du CO₂

G°_{air} : Débit volumique de l'air

Yf : Fraction molaire du CO₂ dans le mélange gazeux

C : Pourcentage massique de la MEA dans la solution aqueuse.

a) Expérience N°1 :

Les données de l'expérience N° 1 sont récapitulées dans le tableau N°(IV-1)

Tableau N°(IV-1)

L° (l/h)	C (%)	$G^\circ_{CO_2}$ (l/h)	G°_{air} (l/h)	Yf (%)
40	1	721,00	10 000	6,7

b) Expérience N°2 :

Les données de l'expérience N° 2 sont récapitulées dans le tableau N°(IV-2)

Tableau N°(IV-2)

L° (l/h)	C (%)	$G^\circ_{CO_2}$ (l/h)	G°_{air} (l/h)	Yf (%)
40	2	1 612,78	10 000	13,9

c) Expérience N°3 :

Les données de l'expérience N° 3 sont récapitulées dans le tableau N°(IV-3)

Tableau N°(IV-3)

L° (l/h)	C (%)	$G^\circ_{CO_2}$ (l/h)	G°_{air} (l/h)	Yf (%)
30	5	3 042 ,28	10 000	23,33

Remarque :

Nous avons rencontré des difficultés à contrôler l'expérience N°1, car le plus léger indicateur du débitmètre du CO₂ disponible se bloque pour les très faibles débits. Ce qui nous a faussé certaine lecture. Alors nous avons considéré cette expérience non fiable. Néanmoins, cette dernière a été retenue pour servir de repère pour le choix des débits de CO₂ à utiliser pour le reste des essais.

IV.3. Résultats des trois expériences.

Pour chaque expérience nous avons effectué des prélèvements de la solution liquide en bas de colonne, à partir du robinet de prélèvement en utilisant des béchers; toutes les minutes pendant les cinq premières minutes et chaque cinq minutes pour le restant de l'expérience.

Nous avons analysé les différents échantillons par titrage à l'aide de l'acide chlorhydrique (0.5 N) avec 20 ml de chaque échantillon pour cela nous avons utilisé comme indicateur la phénolphéthaline.[16]

Pour une meilleure analyse, nous avons pris le soin d'analyser aussi nos échantillons avec l'analyseur UV-visible (sous chapitre : IV.4)

Pour chaque expérience nous avons calculé la perte de charge ($\Delta P/Z$) et ce à partir de Δh lu sur le tube en U entre la tête et le bas de la colonne.

Nous avons prélevé la température de la solution aqueuse de MEA dans le sac tampon, en tête de colonne, au milieu de la colonne et en bas de colonne ainsi que la température ambiante, elles sont respectivement : 25 °C, 27 °C, 26 °C et 26 °C. Cette légère différence entre la température ambiante et la température de la solution à l'entrée de la colonne est due à notre avis, à un chauffage par la pompe qui sert à remonter le liquide jusqu'à la tête de la colonne.

Etant donné que le gradient de température est de 2°C, ce qui est très faible, nous avons considéré que l'absorption s'effectue d'une façon isothermique.

Etant donné que la quantité de CO₂ utilisée est faible, nous avons pris le soin d'utiliser, en plus du débitmètre, un compteur à gaz et de chronométrer la durée de chaque expérience.

Les résultats des trois expériences réalisées sur le dispositif pilote sont présentés dans les tableaux (IV-4), (IV-5) et (IV-6) et illustrés par le graphe N°(IV-1).

a) Expérience N°1 :

$T = 25^\circ C$, $L^0 = 40$ l/h , $G^0 = 721$ l/h , $C = 1$ % , $Y_f = 6,7$ %

$V_{MEA} = 20$ ml , $N_{HCl} = 0,5$ mol/l ,

$\Delta h = 14$ mm ,

donc $\Delta P = 137,34$ Pas

Durée de l'expérience 30 mn

Tableau N°(IV-4) :

C = 1% donc N = 0,165 mol/l		
t	V_{HCl} (ml)	N_{MEA} (mole/l)
t(initial)	0,2	0,005
30 s	0,3	0,075
45 s	0,3	0,075
1 mn	0,8	0,02
2 mn	0,9	0,02
3 mn	0,9	0,0225
4 mn	0,9	0,0225
5 mn	1	0,025
10 mn	1	0,025
15 mn	1	0,025
20 mn	1	0,025
25mn	1	0,025
30 mn	1	0,025

b) Expérience N°2 :

$T = 25^\circ\text{C}$, $L^\circ = 40 \text{ l/h}$, $G^\circ = 1\,612,78 \text{ l/h}$, $C = 2\%$, $Y_f = 13,9\%$

$V_{\text{MEA}} = 20 \text{ ml}$, $N_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol/l}$,

$\Delta h = 40 \text{ mm}$,

donc $\Delta P = 392,4 \text{ Pas}$

Durée de l'expérience 30 mn

Tableau N°(IV-4) :

$C = 2\%$ donc $N = 0,33 \text{ mol/l}$		
t	$V_{\text{HCl}} \text{ (ml)}$	$N_{\text{MEA}} \text{ (mole/l)}$
t(initial)	1,3	0,0325
30 s	1,4	0,035
45 s	1,5	0,0375
1 mn	1,8	0,045
2 mn	1,8	0,045
3 mn	1,9	0,050
4 mn	2,2	0,055
5 mn	2,2	0,055
10 mn	2,3	0,0575
15 mn	2,3	0,0575
20 mn	2,3	0,0575
25mn	2,3	0,0575
30 mn	2,3	0,0575
40 mn	2,3	0,0575

c) Expérience N°3 :

$T = 25^\circ\text{C}$, $L^0 = 30 \text{ l/h}$, $G^0 = 3042 \text{ l/h}$, $C = 5 \%$, $Y_f = 23,23 \%$

$V_{\text{MEA}} = 20 \text{ ml}$, $N_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol/l}$,

$\Delta h = 42 \text{ mm}$,

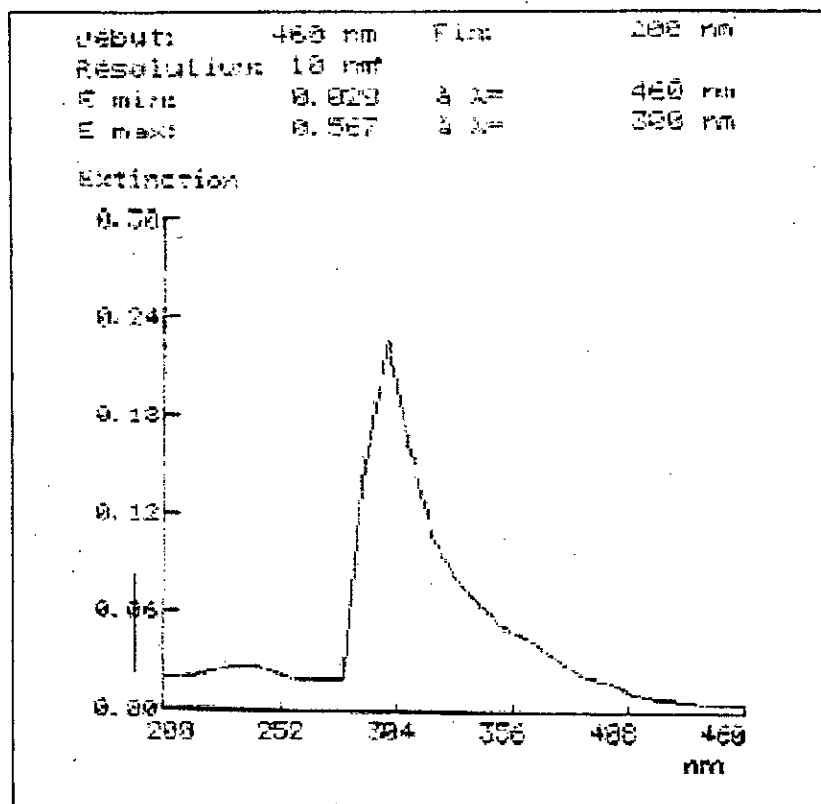
donc $\Delta P = 137,34 \text{ Pas}$

Durée de l'expérience 40 mn

Tableau N°(IV-4) :

C= 5% donc N= 0,83 mol/l		
t	V_{HCl} (ml)	N_{MEA} (mole/l)
t(initial)	0,2	0,005
30 s	0,8	0,02
45 s	2	0,05
1 mn	2	0,05
2 mn	2	0,05
3 mn	2	0,05
4 mn	2,8	0,07
5 mn	3	0,075
10 mn	3	0,075
15 mn	3	0,075
20 mn	3	0,075
25mn	3	0,075
30 mn	3	0,075

IV.4. Analyse par UV –visible :



**Graph N°(IV-2) : L'extinction en fonction de la longueur d'onde
 Résultat de l'analyse par UV-visible**

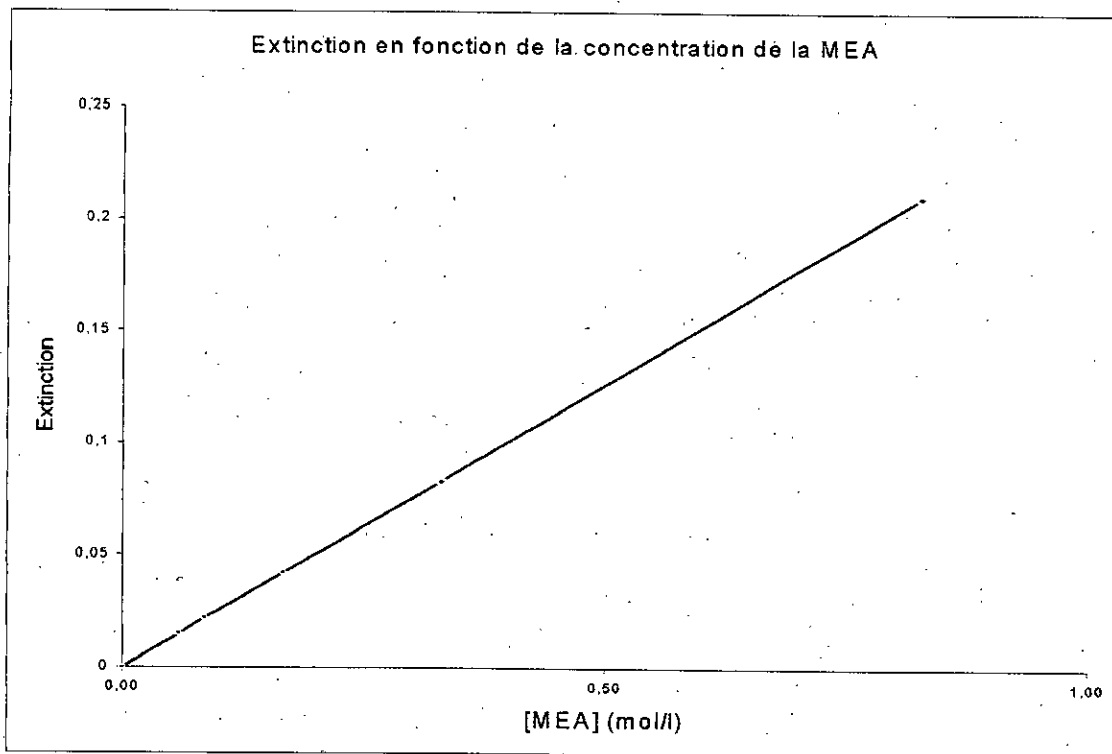
A partir du graphe N°(IV-2) , obtenu avec l'analyse d'un échantillon de solution de monoéthanolamine, nous avons déterminé la longueur d'onde de la MEA : $\lambda=304$ nm.

Par la suite nous avons déterminé par l'analyse UV l'extinction de trois échantillons de solution de MEA dont nous connaissons leurs concentrations, leurs résultats sont représentés sur le tableau (IV-7) suivant :

Tableau (IV-7) :

[MEA] (mol/l)	Extinction
0,83	0,214
0,33	0,083
0,165	0,042

A partir du tableau (IV-7), nous avons tracé la courbe de l'extinction en fonction de la concentration de la MEA, qui est représentée par le graphe N°(IV-3)

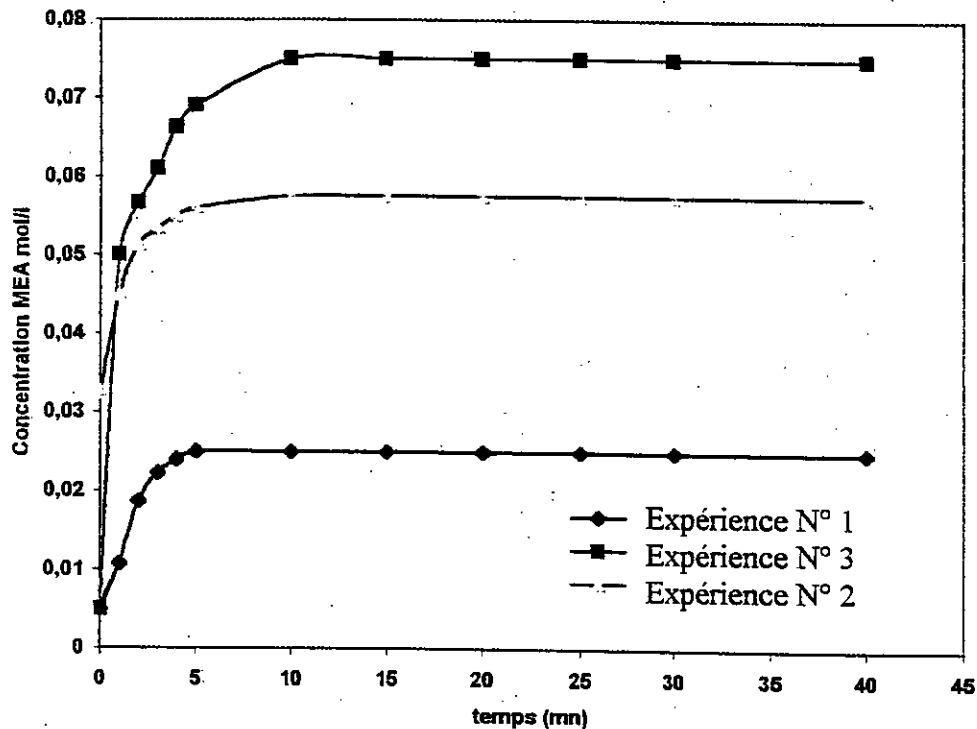


Graphe N°(IV-3) : Résultats de l'analyse par UV visible

Nous avons analysé avec l'UV-visible le dernier prélèvement de chaque expérience, (échantillon de la 30^{ème} mn).

A partir du graphe N°(IV-2), nous avons déterminé les concentrations correspondants à chaque extinction. Les résultats sont représentés comme suit :

Echantillons	Extinction	[MEA] mol/l
Expérience N° 2	0,02	0,076
Expérience N°3	0,015	0,057



Graphe N° (IV-1): Variation de la concentration de la MEA restante en bas de colonne en fonction du temps.

IV.5. Interprétation des résultats et discussion :

Nous constatons que sur les trois expériences la concentration de la MEA dans la solution aqueuse en bas de colonne augmente pendant les dix premières minutes avant qu'elle ne se stabilise.

- l'augmentation est due au fait que nous avons commencé par introduire le gaz ensuite le liquide. Si nous avons commencé par le gaz, c'est pour stabiliser son débit à la valeur que nous avons choisie (il est plus difficile de stabiliser le gaz que le liquide). De ce fait le premier contact entre la monoéthanolamine et le gaz s'effectue en tête de colonne.
- la concentration de la MEA en bas de colonne est constante après dix minutes du début des essais, ce temps correspond, à quelques minutes près au temps nécessaire au liquide d'arriver en bas de colonne avec une mouillabilité parfaite du garnissage.

Expérience N° 1 :

- La concentration de la MEA en tête de colonne est de 0,165 mol/l
- La concentration de la MEA en bas de colonne est de 0,025 mol/l

Donc , on peut dire que 85 % de la MEA a réagi avec le CO₂ dans la colonne , mais comme nous l'avons signalé au début, ce résultat , nous n'allons pas le prendre en considération dans le reste de notre travail .

Expérience N° 2 :

- La concentration de la MEA en tête de colonne est de 0,33 mol/l
- La concentration de la MEA en bas de colonne est de 0,0575 mol/l

Donc , on peut dire que 83 % de la MEA a réagit avec le CO₂ dans la colonne.

Etant donné que nous avons respecté la stœchiométrie de la réaction entre le CO₂ et la MEA , nous pouvons conclure ,si nous considérons uniquement l'absorption chimique, que 83 % de CO₂ est absorbé par la MEA dans la colonne à garnissage .

Alors par calcul , la fraction molaire du CO₂ en tête de colonne serait de 2,36 % ,alors qu'elle était de 13,9% en bas de colonne .

Expérience N° 3 :

- La concentration de la MEA en tête de colonne est de 0,33 mol/l
- La concentration de la MEA en bas de colonne est de 0,075 mol/l

Donc , on peut dire que 91 % de la MEA a réagit avec le CO₂ dans la colonne.

Etant donnée que nous avons respecté la stœchiométrie de la réaction entre le CO₂ et la MEA , nous pouvons conclure, si nous prenons en considération uniquement l'absorption chimique ,que 91 % de CO₂ est absorbé par la MEA dans la colonne à garnissage .

Alors par calcul , la fraction molaire du CO₂ en tête de colonne serait de 2,1 % , alors qu'elle est de 23,3 % en bas de colonne .

Troisième partie
Troisième partie

MODELISATION ET SIMULATION

V. MODELISATION DU PROCESSUS D'ABSORPTION :

V.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous développerons les différents modèles mathématiques utilisés pour décrire le processus d'absorption (absorption du CO_2 d'un mélange air + CO_2 par une solution de MEA dans l'eau) dans une colonne à garnissage, opérant à contre courant, on vérifiera ensuite dans le chapitre VI la validité des modèles choisis par comparaison de ces résultats à ceux obtenus expérimentalement.

Depuis des décennies déjà on a effectué des recherches afin de trouver une description satisfaisante du processus d'absorption gaz-liquide. Ces recherches ont conduit à deux grands groupes de modèles, un modèle de film et un modèle de pénétration. Le premier est établi en supposant que le processus de transfert de matière entre les phases est stationnaire. Cependant, la simplicité et l'efficacité du premier font qu'il est utilisé le plus souvent.

Plusieurs types de modèles pourront être envisagés en fonction des connaissances que l'on possède sur ce processus et des objectifs fixés.

Dans la plupart des travaux effectués, les chercheurs optent pour les systèmes d'équations aux dérivées partielles, dont la résolution est assez complexe.

Pour notre travail, nous avons opté pour le modèle cellulaire, que nous avons nous même conçu. Ce modèle consiste à faire des bilans de matière sur des éléments de la colonne de même ordre de grandeur que le garnissage.

V-2 Equations de base de la colonne d'absorption

V-2-1 Modèle générale

A partir de bilans de matière sur la phase gazeuse et sur la phase liquide nous pouvons établir les équations générales décrivant le transfert de matière avec réaction chimique et cela pour une hauteur de colonne dH que nous avons dénommée cellule Fig(V-1).

Les équations ne sont valables que sous les hypothèses suivantes :

- a) le régime est permanent
- b) l'absorption s'effectue de façon isotherme.

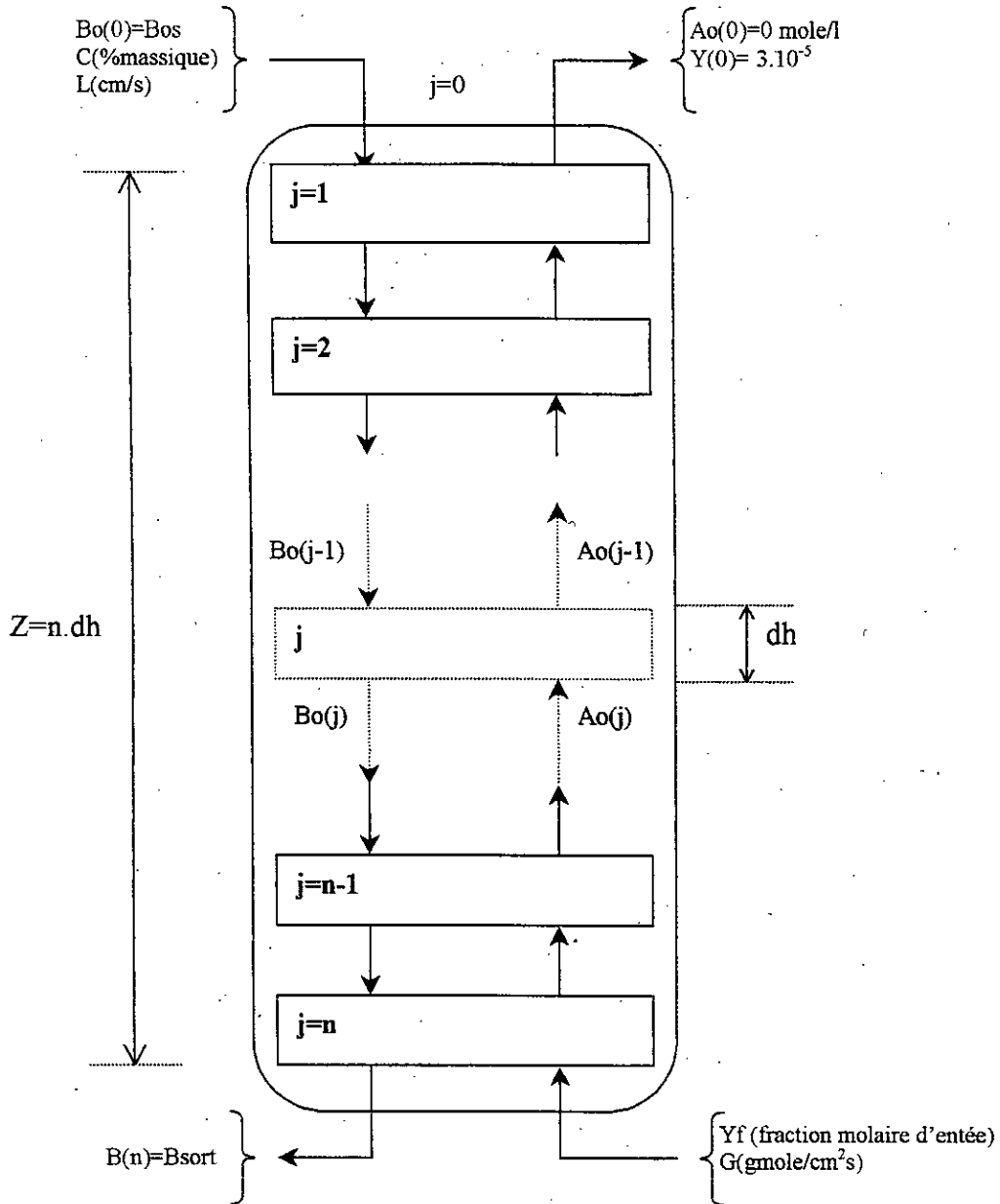


Fig (V-1) : Représentation du modèle cellulaire dans la colonne à garnissage

I-2-2 Adaptation du modèle à la colonne de l'unité pilote

Pour une meilleure adaptation du système d'équation à la colonne, nous considérons de manière plus approfondie les grandeurs utilisées.

- Composition de la phase gaz (Y)

La variable Y, figurant dans les équations est donnée en quantité de CO₂ par unité de mélange CO₂+ air

Pour tenir compte de façon exacte de la diminution du débit de gaz par suite de l'absorption de CO₂, il faut utiliser, comme base de la concentration en CO₂, une unité d'air (x) au lieu d'une unité de mélange (Y), en supposant que l'absorption d'air est négligeable.

Donc :

$$Y = x/(1+x)$$

- Les vitesses des phases liquide et gaz sont considérées comme étant le rapport entre le débit et la section de la colonne.
- Les différents calculs se feront dans le système CGS, pour que les unités soient de même ordre de grandeur que le garnissage et la marge d'erreur serait ainsi très faible.

V.3. Equations utilisées pour le calcul des différents paramètres nécessaires au programme

1) Choix des dimensions du garnissage :

La dimension nominale d'un garnissage 'd' doit respecter la condition suivante [7]

$$D_{col}/d > 8 \quad (1-IV)$$

D_{col} : diamètre de la colonne en mm

d : diamètre du garnissage en mm

2) Taux de mouillage [4] :

$$L/ap_L > 25 \cdot 10^{-6} \quad m^2/s \quad (2-IV)$$

L : débit du liquide

a : surface spécifique du garnissage

ρ_L : masse volumique du liquide

3) Corrélation utilisée pour le calcul des coefficient de diffusion de la MEA et du CO₂[3] :

$$D = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{T \sqrt{xM}}{\mu \cdot V^{0.6}} \quad \text{cm}^2/\text{s} \quad (3-V)$$

M: Masse moléculaire

μ : viscosité du liquide en cP

x : Facteur d'association

V : Volume moléculaire

T : Température en °K

A partir des valeurs du coefficient de diffusion de la MEA donné par la bibliographie nous

avons déduit la valeur de $(\frac{\sqrt{x}}{V^{0.6}})$ que nous avons estimé égale à $6,7 \cdot 10^{-5}$.

$$D_{\text{mea}}/D_{\text{CO}_2} = 0,558 \quad (4-V)$$

4) Corrélation pour le calcul de la Viscosité et de la masse volumique de la MEA et de l'Eau [15].

$$\mu_{\text{mea}} = \text{Exp} \left[\frac{726,0733}{T^{0,5297} + 22,0293} - \frac{35,3832}{T^{0,0488}} \right] \quad (5-V)$$

$$\mu_{\text{eau}} = \text{Exp} \left[\frac{897,9879}{T^{0,6542} + 78,1912} - \frac{17,6724}{T^{0,004707}} \right] \quad (6-V)$$

$$\mu_{\text{liquide}} = \mu_{\text{eau}}^{(1-C)} \cdot \mu_{\text{mea}}^C \cdot \text{Exp} [12,70 \cdot C^{2,650} \cdot (1-C)^{1,1812} / T^{0,3314}] \quad (7-V)$$

$$\rho_{\text{mea}} = 1\,023,75 - 0,5575 T - 0,00187 T^2 \quad (8-V)$$

$$\rho_{\text{eau}} = 1\,002,3 - 0,1321 T - 0,00308 T^2 \quad (9-V)$$

$$\rho_{\text{liquide}} = (1-C) \cdot \rho_{\text{eau}} + C \cdot \rho_{\text{mea}} + C \cdot (1-C) \cdot (5,8430 + 0,3139 \cdot T + 510,6409 \cdot C/T^{0,45}) \quad (10-V)$$

C : fraction massique de la MEA dans l'eau.

T : Température en °C

μ : Viscosité du liquide en g/cm.s

ρ : Masse volumique eng/cm³

5) Estimation de k_G, k_L et a [5] :

$$\frac{k_G}{a_P D_G} = 5,23 (a_P D_P)^{-2} \left(\frac{V_{SG} \rho_G}{\mu_G a_P} \right)^{0,7} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_G} \right)^{0,5} \quad (11-V)$$

$$\frac{k_L}{a_P D_L} = 0,0051 (a_P D_P)^{0,4} \left(\frac{V_{SL} \rho_L}{\mu_L a_P} \right)^{4/3} \left(\frac{V_{SL}^2 a_P}{g} \right)^{-1/3} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{1/2} \quad (12-V)$$

$$a = a_P \left\{ 1 - \exp \left[-1,45 \left(\frac{\sigma_C}{\sigma} \right)^{0,75} \left(\frac{V_{SL}^2 \rho_L}{\sigma a_P} \right)^{0,2} \left(\frac{V_{SL}^2 a_P}{g} \right)^{-0,05} \left(\frac{V_{SL} \rho_L}{a_P \mu_L} \right)^{0,1} \right] \right\} \quad (13-V)$$

a : aire interfaciale (m²/m³ de lit) ;

a_P : aire géométrique du garnissage (m² théorique/m³ de lit) ;

D_P : dimension caractéristique du garnissage ;

D_G, D_L : coefficient de diffusion du composé transféré, dans le gaz, dans le liquide ;

g : accélération gravitationnelle ;

k_G, k_L : coefficient de transfert, côté gaz, côté liquide ;

V_{SG}, V_{SL} : vitesse superficielle du gaz, du liquide ;

μ_G, μ_L : viscosité du gaz, du liquide ;

ρ_G, ρ_L : masse volumique du gaz, du liquide ;

σ : tension superficielle ;

σ_C : tension superficielle critique .

Tensions superficielles critiques pour différents matériaux de garnissage (mN/m)

Céramique non émaillée.....	61
Carbone.....	56
Métal oxydé ou traité	75
PVC.....	40
Métal poli.....	35
Polyéthylène-polypropilène.....	33

6) Corrélation d'Engorgement [5] :

$$\pi_1 = \frac{F_p \rho_G \rho_w}{g \rho_L \rho_L} \left(\frac{\mu_L}{\mu_w} \right)^{0,2} V_{SG}^2$$

et:

$$\pi_2 = \frac{V_{SL}}{V_{SG}} \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}}$$

où

F_p : facteur de garnissage .

ρ_w, μ_w : masse volumique, viscosité dynamique de l'eau à 20°C ;

V_{SG} : vitesse superficielle du gaz ;

V_{Sge} : vitesse superficielle du gaz à l'engorgement.

***) Relation d'engorgement (càd pour $V_{SG} = V_{Sge}$)**

$$\ln \pi_{1e} = 0,1117 - 4,012 \pi_2^{1/4} \quad (14-V)$$

7) Perte de Charge [5] :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\pi_1 98}{\pi_{1e}} (A_1 + A_2 \frac{\pi_1}{\pi_2}) \quad \text{Pa / m} \quad (15-V)$$

avec :

$$A_1 = 21,79 - 36,19 \pi_2^{1/4} + 16,60 \pi_2^{1/2}$$

$$A_2 = 7,06 + 10,30 \pi_2^{1/4} - 10,36 \pi_2^{1/2}$$

8) Constante de vitesse de la réaction k_2 [3]

La constante de vitesse k_2 est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\log k_2 = 10,99 - 2152/T \quad (16-V)$$

k_2 en $\text{cm}^3/\text{mole.s}$

T: Température en °K

9) Calcul du facteur d'accélération E [3]:

Pour le calcul du facteur d'accélération E , nous avons procédé comme suit :

a) Calcul de E_i

$$E_i = \sqrt{\frac{D_A}{D_B} + \frac{B_0}{2A_i}} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \quad (17-V)$$

b) Calcul de \sqrt{M}

$$\sqrt{M} = \sqrt{\frac{k_2 D_A B_0}{k_L}} \quad (18-V)$$

c)

$$\begin{aligned} * \text{ On pose } w &= \sqrt{\frac{M(E_i - E)}{E_i - 1}} \\ * \text{ th} &= [1 - \text{Exp}(-2w)] / [1 + \text{Exp}(-2W)] \end{aligned}$$

$$* E = \frac{\sqrt{\frac{M(E_i - E)}{E_i - 1}}}{\text{th} \sqrt{\frac{M(E_i - E)}{E_i - 1}}}$$

(19-V)

* On détermine E à partir de la résolution de l'équation suivante :

$$w/\text{th} - E = 0$$

B_0 : Concentration de la MEA (gmole/cm³)

A_i : Concentration du CO₂ à l'interface (gmole/cm³)

V.4. Simulation de l'absorption du CO₂ par la MEA dans une colonne à garnissage :

Un gaz contenant un pourcentage de CO₂ entre dans une colonne garnie où le gaz carbonique s'absorbe dans une solution aqueuse de monéthanolamine, l'absorption étant accélérée par la réaction suivante:



Connaissant certaines variables et constantes le long de la colonne, on calculera la hauteur de la colonne.

Pour pouvoir calculer cette hauteur, nous avons utilisé le modèle cellulaire, c'est à dire étudier les compositions des constituants cellule par cellule le long de la colonne et faire les bilans pour chaque cellule. Le processus se fait comme suit :

Connaissant les compositions à l'entrée on détermine les compositions à la sortie, qui seront par la suite les compositions d'entrée de la cellule suivante et ce jusqu'à l'extrémité de la dernière cellule, c'est à dire au fond de la colonne.

V.4.1. Equation de bilan :

La réaction se fait dans le film et dans le liquide

Bilan sur le gaz CO_2 : A

$$N.a.dh = LdA_0 + l_1 r (B_0, A_0) dh$$

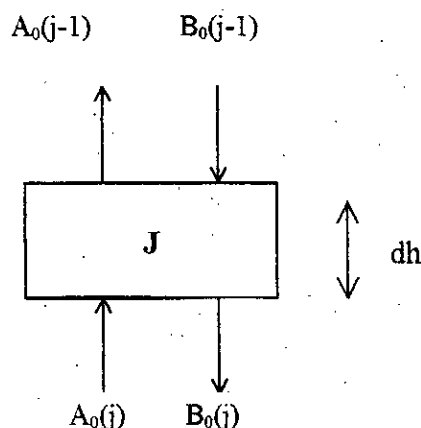
l₁: rétention liquide

Bilan sur RNH_2 : B

$$-L dB_0 = 2l_1 r (A_0, B_0) dh$$

Nous avons commencé par le haut de la colonne vu que la concentration de B_0 est connue: B_0^S est fixée par exemple à 0,83 mole/l (Expérience N°1 fraction massique de MEA égale à 0.05)

Donc pour une cellule j nous avons les équations de bilans suivantes:



$$\begin{aligned} \text{Nadh} &= L(A_0(j) - A_0(j-1)) + l_1 r (A_0, B_0) dh \\ - L (B_0(j) - B_0(j-1)) &= 2l_1 r (A_0, B_0) dh \end{aligned}$$

V.4.2. Le flux est exprimé comme suit:

$$\begin{aligned} N &= k_L (A_i - A_0)E \\ N &= k_G P (Y(j) - Y_i) \end{aligned}$$

V.4.3. La loi d'Henry:

$$A_i = P/He \cdot Y_i$$

La quantité qui a réagit :

$$\begin{aligned} \text{Nadh} &= k_G P (Y(j) - Y_i) adh \\ &= G(y_{(j+1)}/1 - y_{(j+1)} - y_{(j)}/1 - y_{(j)}) \end{aligned}$$

V.4.4. Système d'équations :

Ainsi nous avons six équations:

$$\begin{aligned} \text{Nadh} &= L(A_0(j) - A_0(j-1)) + l_1 r (A_0, B_0) dh & (1) \\ LB(j) &= LB(j-1) - 2 l_1 r (A_0, B_0) dh & (2) \\ \text{Nadh} &= Ek_L (A_i - A_0(j)) a. dh & (3) \\ \text{Nadh} &= k_G P (y_{(j)} - y_i) a. dh & (4) \\ A_i &= (P/He) \cdot y_i & (5) \\ G(y_{(j+1)}/1 - y_{(j+1)} - y_{(j)}/1 - y_{(j)}) &= \text{Nadh} & (6) \end{aligned}$$

Avec $r(A_0, B_0)$: vitesse de la réaction son expression est la suivante:

$$r = k_2 A_0(j) \cdot B_0(j) - k_2 K \cdot (P_0(j))^2 / B_0(j)$$

$P_0(j)$: concentration des carbonates formés après réaction qui est égale à la concentration de $\frac{1}{2}$ MEA qui a réagit avec le CO_2 .

A l'équilibre:

$$2P_0^S + B_0^S = 2P_0(j) + B_0(j)$$

Donc: $P_0(j) = (2P_0^S + B_0^S - B_0(j)) / 2$

De l'équation (2) on tire $A_0(j)$

$$A_0(j) = \frac{L(B_0(j-1)) - B_0(j)}{2 l_1 K_2 dh B_0(j)} + K \frac{(B_0^S + 2P_0^S - B_0(j))^2}{4B_0^2(j)} \quad (20-V)$$

de l'équation (5) on tire y_i

$$A_i = P/He \cdot y_i$$

$$y_i = A_i \cdot He / p \tag{21-V}$$

L'équation (3) et (4) nous donnent :

$$Ek_L (A_i - A_0(j)) = k_G P (y_0 - y_i)$$

$$Ek_L (A_i - A_0(j)) = k_G P (y_0 - A_i He / P)$$

on tire

$$A_i = \frac{k_G P Y(j) + Ek_L A_0(j)}{Ek_L + k_G He} \tag{22-V}$$

$$A_i = \frac{k_G Y(j) P / k_L E + A_0(j)}{1 + k_G He / k_L E}$$

Les équations (1) et (2) nous donnent:

$$B_0(j) = B_0(j-1) - 2Nadh / L + 2(A_0(j) - A_0(j-1)) \tag{23-V}$$

On note $X(j+1) = Y(j+1) / (1 - Y(j+1))$

L'équation (6) nous donne:

$$G(X_{j+1} - X_j) = Nadh$$

$$X_{j+1} = X_j + Nadh / G \tag{24-V}$$

$$Y_{j+1} = X_{j+1} / (1 + X_{j+1}) \tag{25-V}$$

V.5. différentes étapes de l'élaboration du programme :**V.5.1. Calcul des différents paramètres physiques ou chimiques nécessaires au dimensionnement de la colonne :****a) caractéristiques des garnissages :**

Les caractéristiques des différents types de garnissage données dans le tableau (I-1) et le Tableau (II-1) seront représentées sous forme de matrice comme fichier de données. En créant un fichier pour chaque type de garnissage, on pourra effectuer un dimensionnement de la colonne pour l'ensemble des garnissages.

b) Coefficient de transfert :

Nous avons élaboré des programmes permettant de calculer les propriétés physiques et chimiques des phases liquide et gaz tel que la masse volumique, la viscosité, les coefficients de diffusionetc

Afin de calculer les coefficients de transfert de matière côté liquide et côté gaz ainsi que l'aire interfaciale.

c) Les calculs effectués par le programme seront enregistrés et serviront de données pour la résolution des équations de bilan.

d) L'enchaînement des équations choisies pour la réalisation du programme qui sont rapporté dans le sous chapitre V.3, permettra à l'utilisateur du programme d'introduire comme données uniquement la température de travail, la fraction du CO_2 dans le mélange gazeux, le débit du gaz et la fraction recherchée en tête de colonne.

V.5.2. Algorithme du programme principal :

* Prenons le cas de la première cellule.

- connaissons B_0^S Concentration de RNH_2 au sommet de la colonne.
Elle est aussi la concentration de RNH_2 à l'entrée de la première cellule.
- $Y_S = 3 \cdot 10^{-5}$ Fraction molaire du gaz CO_2 au sommet de la colonne.
- $B_0(0) = B_0^S$ Concentration de B_0 qui rentre dans la première cellule ($j=0$).
- $A_0(0) = 0$ Concentration du CO_2 qui sort de la première cellule.
- On choisit la hauteur de la cellule dh en cm (le pas)

- On pose $Y_i = Y_s$ Y : Fraction molaire de CO_2 à l'interface dans la première cellule
- On pose $B_0(1)$ Concentration de B_0 à la sortie de la première cellule.
- On calcule $A_i = Y_i \cdot (P/He)$ Concentration de A_0 à l'interface
- On calcule $E_i = \sqrt{DA/DB} + B_0(1)/2A_i \sqrt{DB/DA}$

E_i : coefficient d'accélération instantanée.

- On calcule $\sqrt{M} = \sqrt{k_2 D_A B_0(1) / K_L}$

tel que $M =$ Conversion maximum dans le film / quantité maximum traversant le film par diffusion.

- On calcule E : Coefficient d'accélération de la réaction en utilisant les équations (19-V) tout en vérifiant $E < E_i$ (réaction du second ordre)
- On pose $Y(1) = Y_s$: fraction molaire de $A_0(1)$ dans le liquide.
- On calcule $A_0(1)$ qui est une fonction de $B_0(1)$ [équation (1-V)]
- On recalcule A_i que l'on note A_{ij} et qui est une fonction de $A_0(1)$ et de $Y(1)$ [équation (3-V)]
- On compare A_{ij} avec celui calculé au départ. Si elles convergent on continue les calculs, sinon on prend cette valeur de A_{ij} on recalcule E_i , \sqrt{M} , E , $A(0)$ et un nouveau A_{ij} jusqu'à ce que la convergence soit vérifiée. Et on pose $A_i = A_{ij}$
- On calcule $Y_i = He \cdot A_i / P$ [equation 2-V)]
- On calcule $Na = Kg a P(Y(1) - Y_i)$
- On calcule le flux $N = Na/a$
- On recalcule $B_0(1)$ que l'on pose $B_2(1)$ [équation (4-V)].

On vérifie s'il converge avec la valeur de $B_0(1)$ posée initialement, sinon on affecte cette valeur à la place de la valeur initiale (c'est à dire on pose $B_0(1) = B_2(1)$) et on refait les calculs dès le départ, jusqu'à ce que la convergence soit vérifiée.

- On calcule $x(j+1)$ [équation (5-VII)]
- On calcule $Y(j+1)$ [équation(6-VII)] . Donc $Y(2)$ (pour la première cellule $Y(j+1) = Y(2)$).

- On compare $Y(j+1)$ avec Y_f (fraction molaire du CO_2 à l'entrée en bas de colonne) tel que $Y(j) < Y_f$.
- On répète la même procédure pour les autres cellules ($j+1$).
- Si $Y(j) > Y_f$ on arrête les calculs, sinon on continue, c'est à dire on passe à la cellule suivante, jusqu'à ce que la condition d'arrêt soit vérifiée. ($Y(j) > Y_f$)
- A l'arrêt la hauteur de la colonne H serait égale à $j \cdot dh$ ($H = j \times dh$) puisque j serait égale au nombre de cellules utilisées.

V.5.3. Algorithme des programmes secondaires :

V.5.3.1. Calcul de k_G, k_L et a :

- On crée des fichiers de données sous forme de matrice pour rapporter les caractéristiques des différents types de garnissage.
- Après avoir choisi le type de garnissage (Matrice) (exemple : Raschig céramique)
- On donne la dimension caractéristique du garnissage (D_p)
- Le diamètre de la colonne D_{col} .
- On vérifie la condition $D_{col}/D_p > 8$ (puisque dans notre cas cette condition n'est pas vérifiée ($D_{col}/D_p = 7,5$). Alors on a pris le soin de la modifier ($D_{col}/D_p > 7$).
- On vérifie la condition (équation 2-V) du taux de mouillage.
- On choisit la vitesse du gaz qui serait égale à $0.6 V_{engorgement}$ qui est déterminée à partir de l'équation (14-V).
- On calcule la perte de charge (équation (15-V)) pour pouvoir fixer la pression de travail.
- A partir des équations (11-V), (12-V) et (13-V), on calcule k_G, k_L, a .

V.5.3.2. Calcul de D_A, D_B, k_2 :

- On donne la température de travail (exemple $T = 25^\circ C$)
- A partir des équations (3-V), (4-V) et (16-V) on calcule D_A, D_B, k_2 .

V.5.3.3. Calcul du coefficient d'accélération E :

Pour le calcul du facteur d'accélération E nous avons conçu un programme de calcul tout en vérifiant la condition des réactions du second ordre :

- résolution de l'équation (19-V) tout en vérifiant la condition $E < E_i$

V.6. Organigrammes :

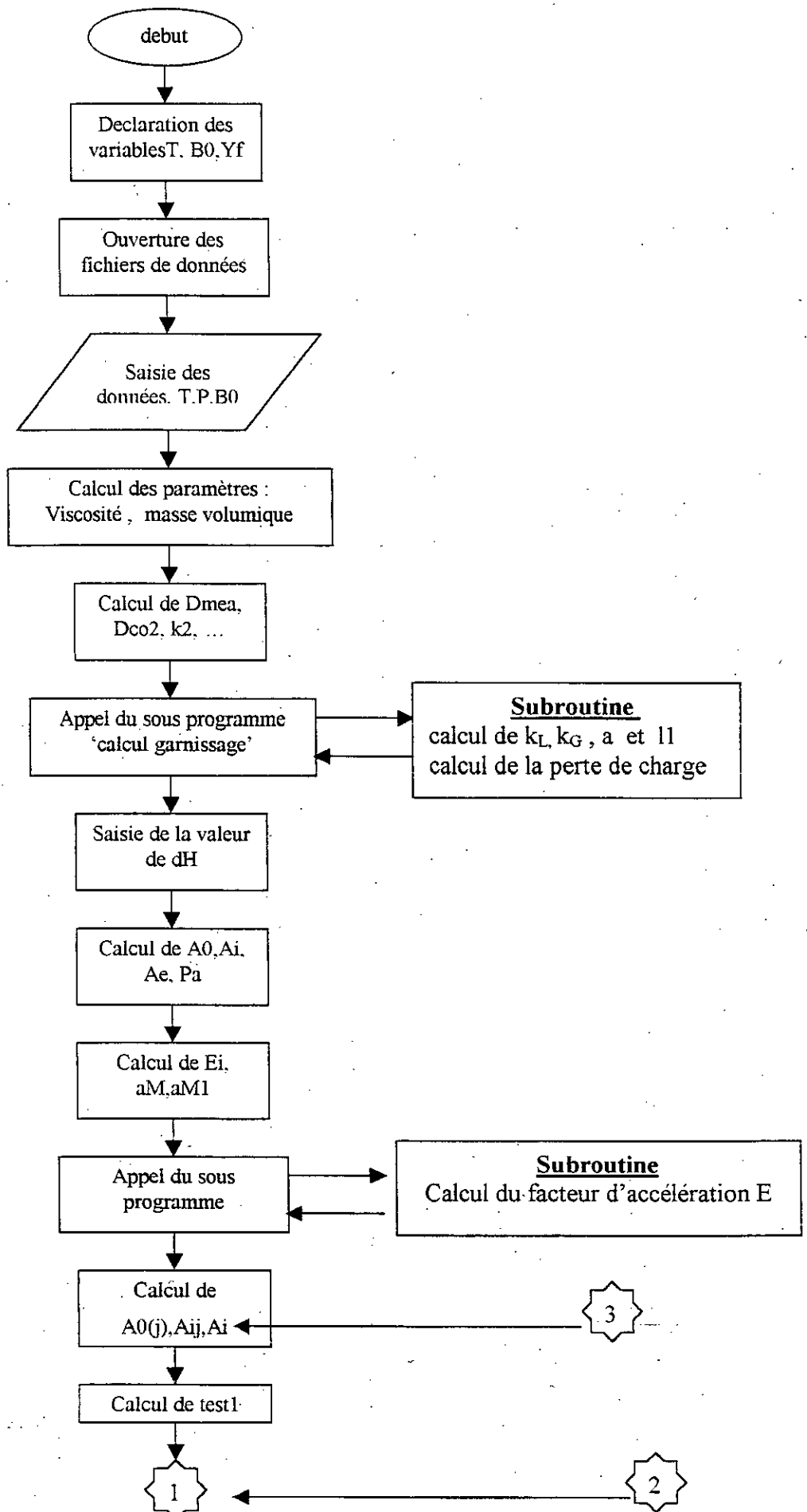
Les organigrammes des différents programmes élaborés sont schématisés comme suit :

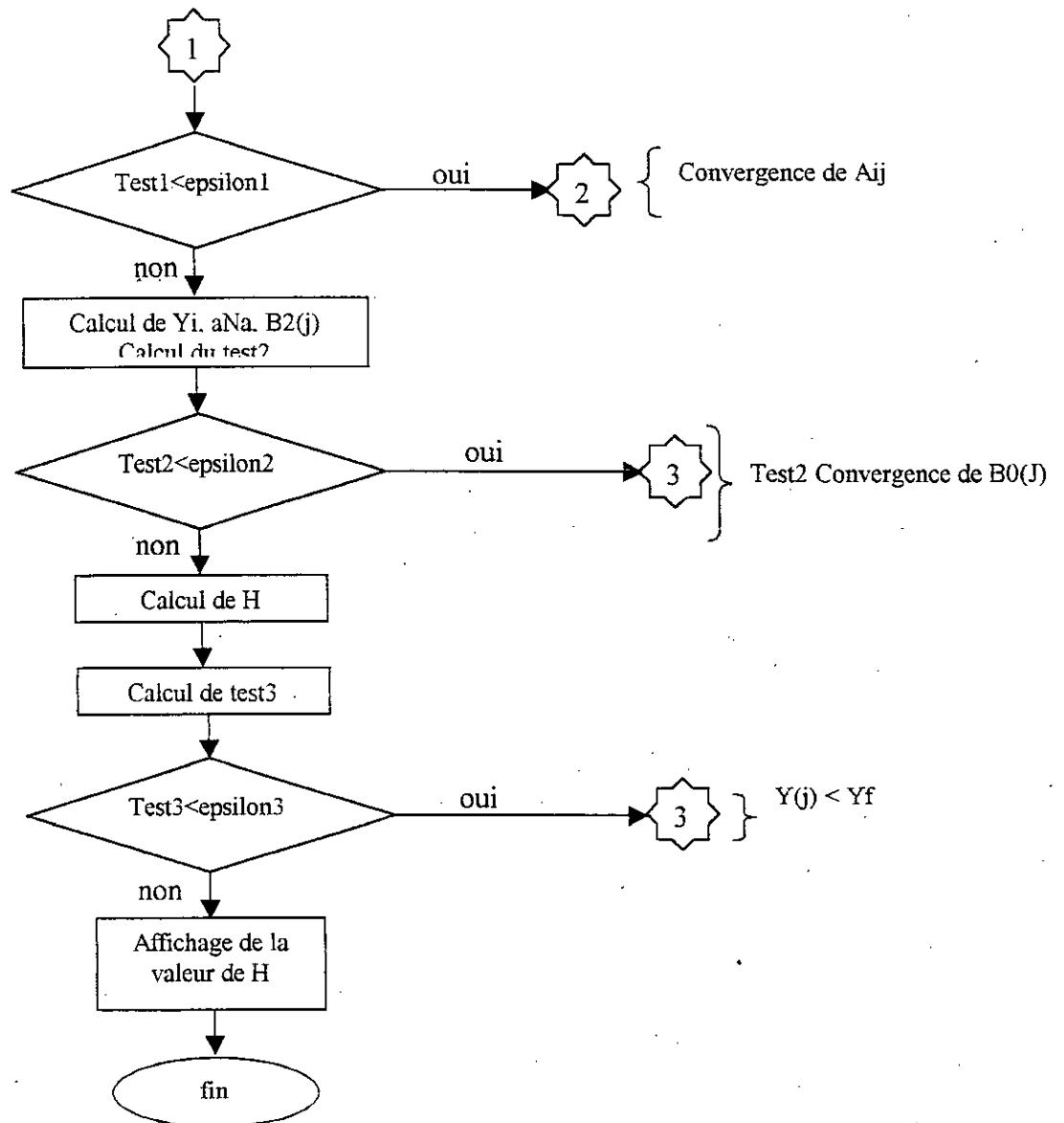
Nous avons commencé par l'organigramme du programme principal

Ensuite l'organigramme de calcul des caractéristiques du garnissage.

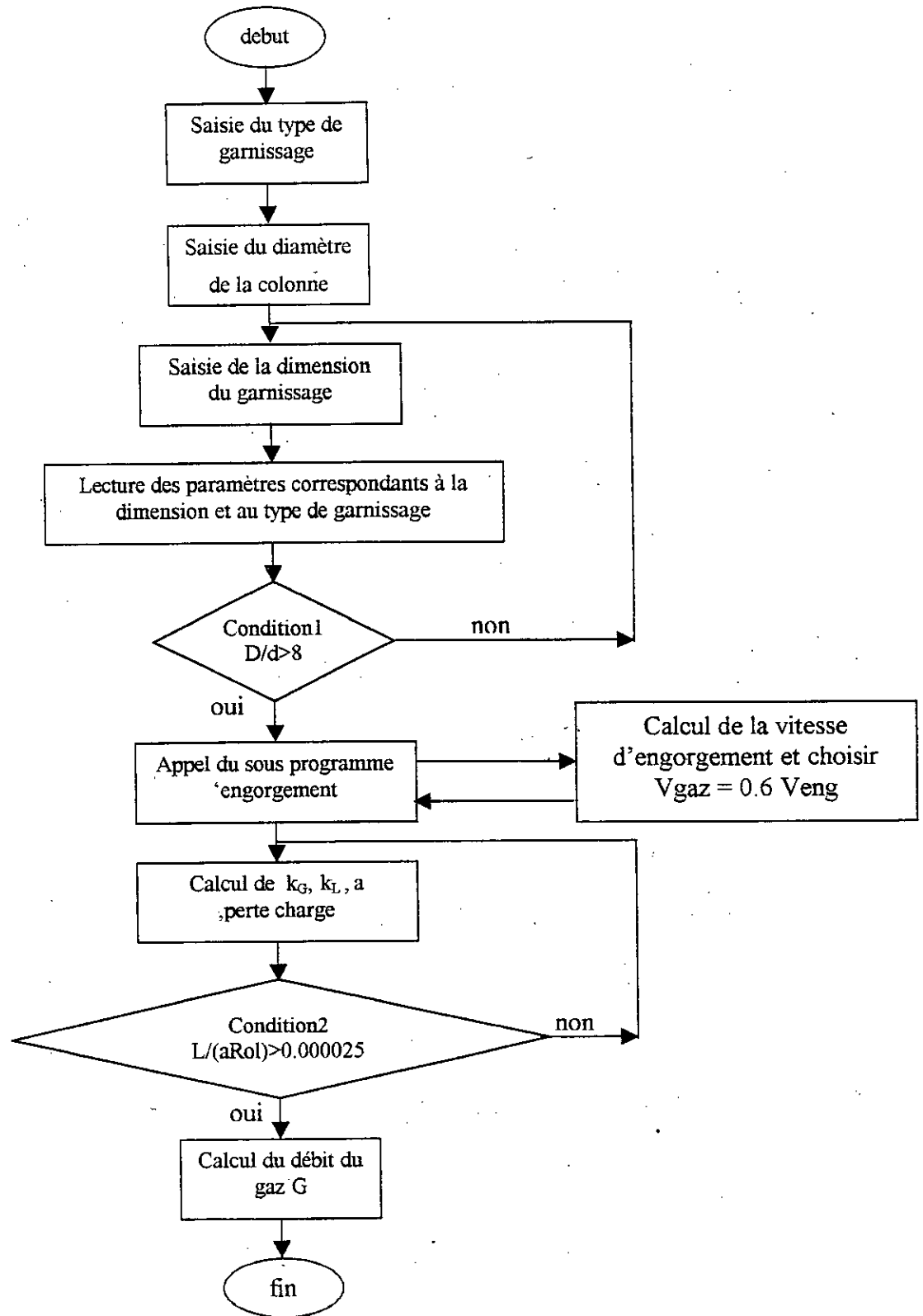
Après cela , les organigrammes des sous programmes de calcul nécessaire aux deux programmes .

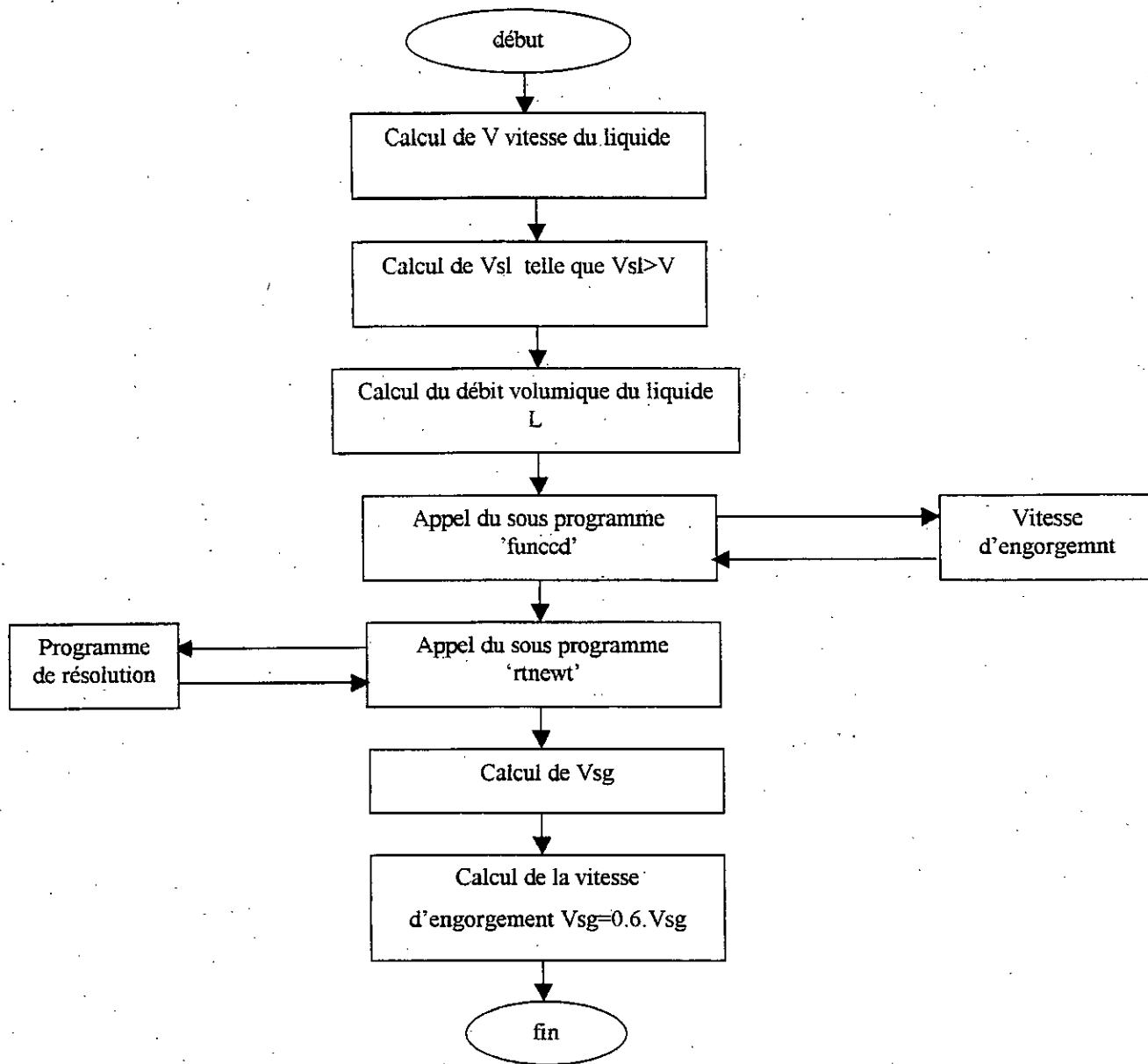
Programme principal





Sous programme calcul garnissage





V.7. Fonctionnement du programme :

Le langage utilisé pour la réalisation des différents programmes est le **FORTRAN**.

Le programme a été conçu de telle sorte à ce que son utilisateur puisse choisir :

- le type garnissage et ses dimensions .
- la fraction molaire du CO₂ dans le mélange gazeux.
- Le débit du gaz en litre par heure à l'entrée de la colonne .
- La température de travail .

V.8. Résultats de la simulation :

Pour des anneaux Raschig en Pyrex que nous avons utilisés lors de nos expériences à l'échelle pilote nous avons obtenu les résultats suivants :

V.8.1. Propriétés physiques et chimiques des phases liquide et gaz :

Après introduction des données de travail (cité en V-8 Expérience N°3) , le programme donne les résultats suivants :

$$D_{\text{CO}_2} = 1,972317 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{MEA}} = 1,10055 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$k_2 = 5917,7471 \text{ cm}^3/\text{gmole.s}$$

$$\text{la rétention liquide } \varepsilon_L = 5,14768 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Viscosité liquide} = 1,054 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Masse volumique du liquide} = 998,586 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Concentration de MEA à utiliser pour absorber du CO}_2 \text{ à 23,3 \% est } 0,831 \text{ mol/l}$$

$$\text{Le débit du liquide à utiliser} = 30 \text{ l/h}$$

$$\text{L'aire interfaciale } a = 1.4 \text{ cm}^{-1}$$

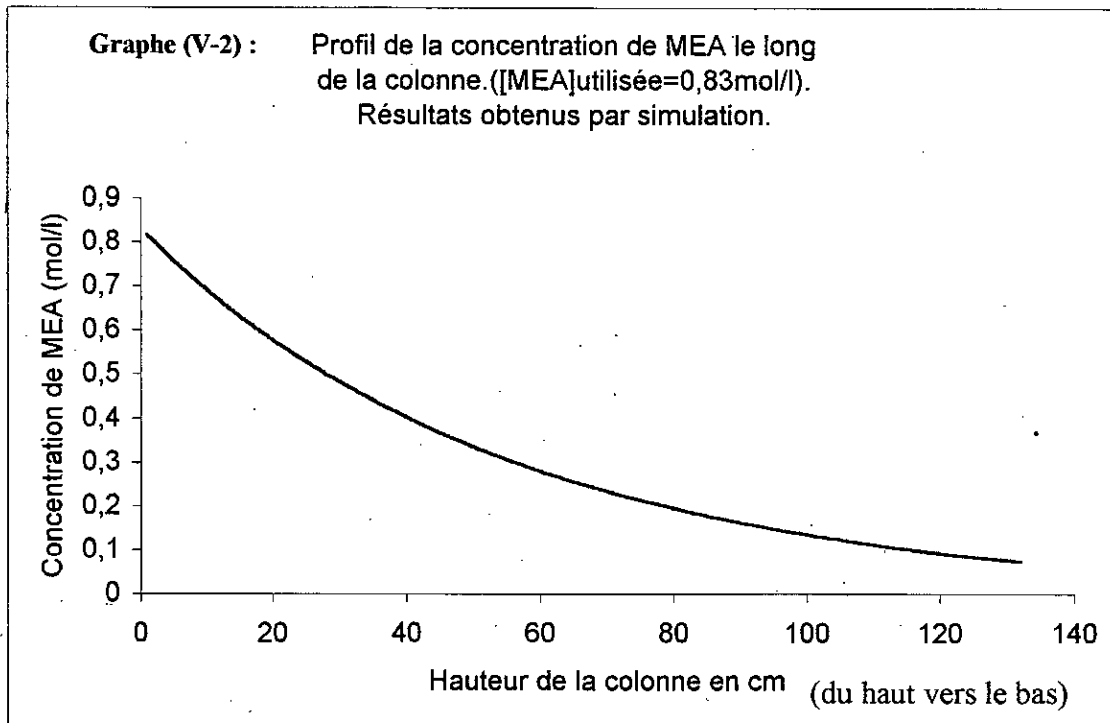
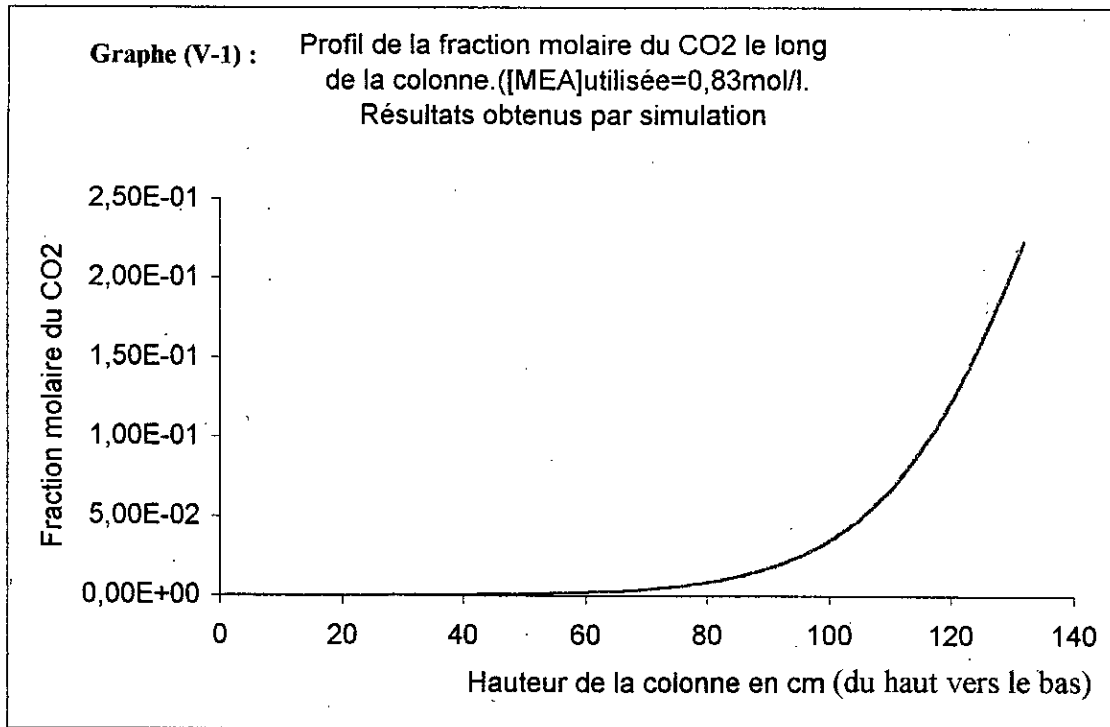
$$\text{La pression à l'entrée de la colonne } P = 2 \text{ atm}$$

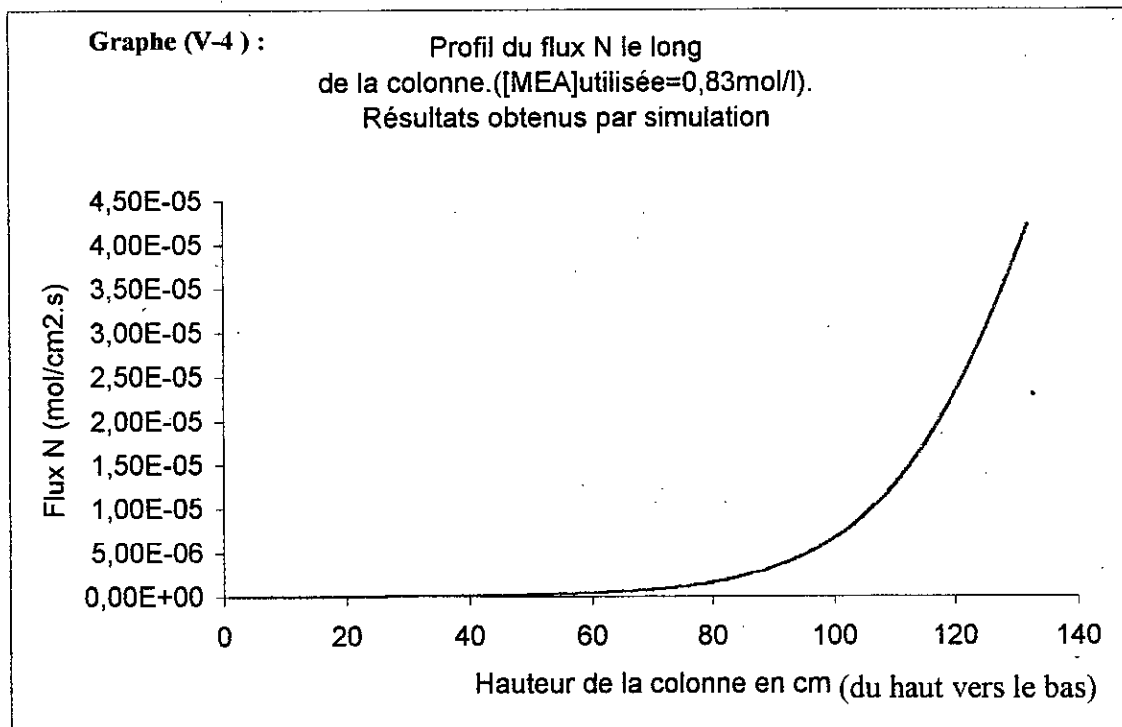
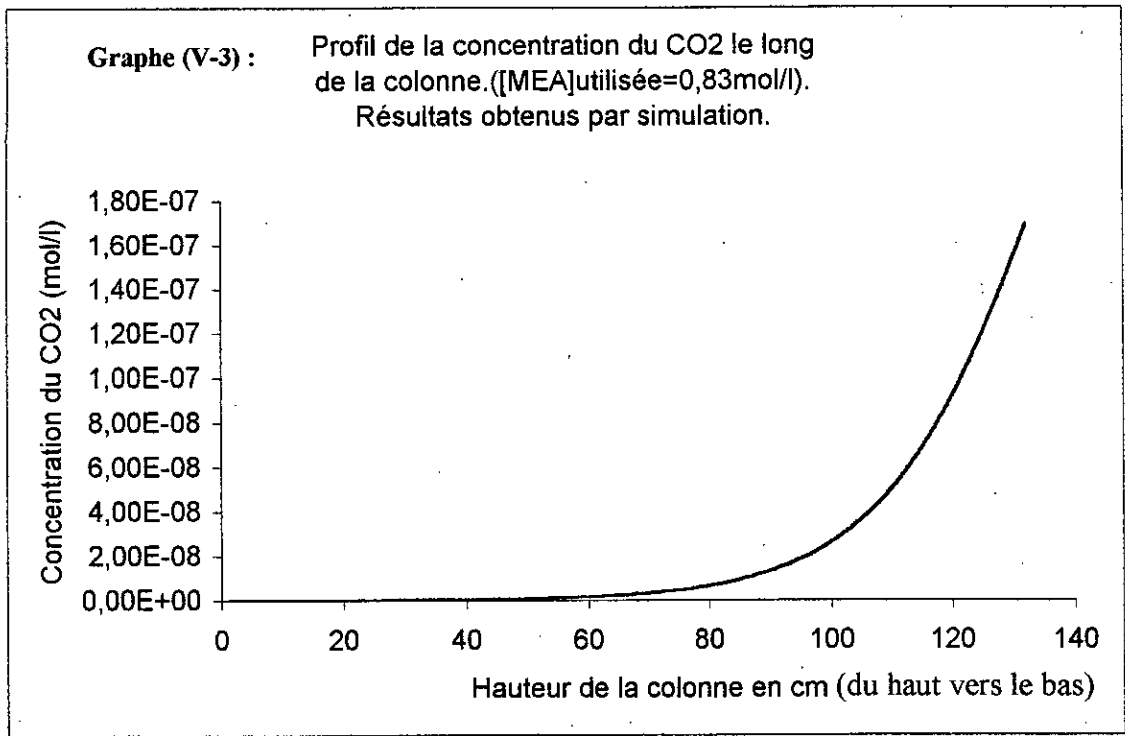
V.8.2. Résultats de l'absorption du CO₂ par la MEA :

Les différents résultats de la simulation de l'absorption du CO₂ par la MEA sont représentés :

- sur les graphes (V-1) , (V-2), (V-3) et (V-3). Pour une fraction de CO₂ égale à 23,3 %
- et sur les graphes (V-5) ,(V-6) et (V-7) pour une fraction de CO₂ égale à 13,9 %

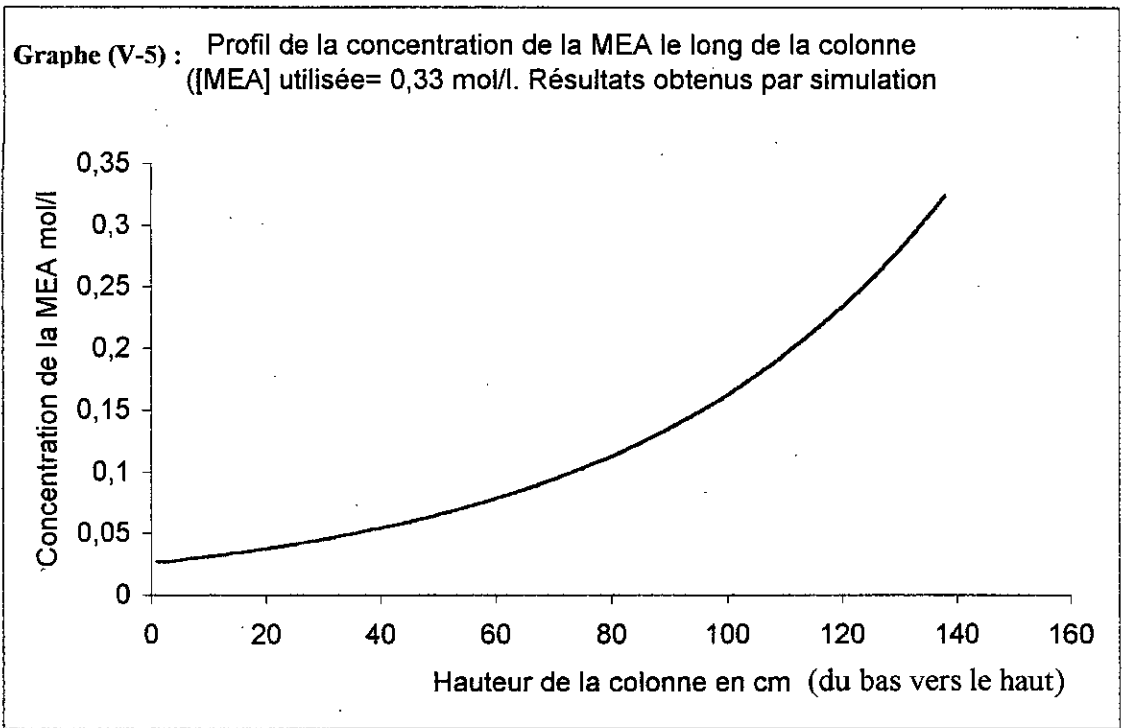
Expérience N°3 :



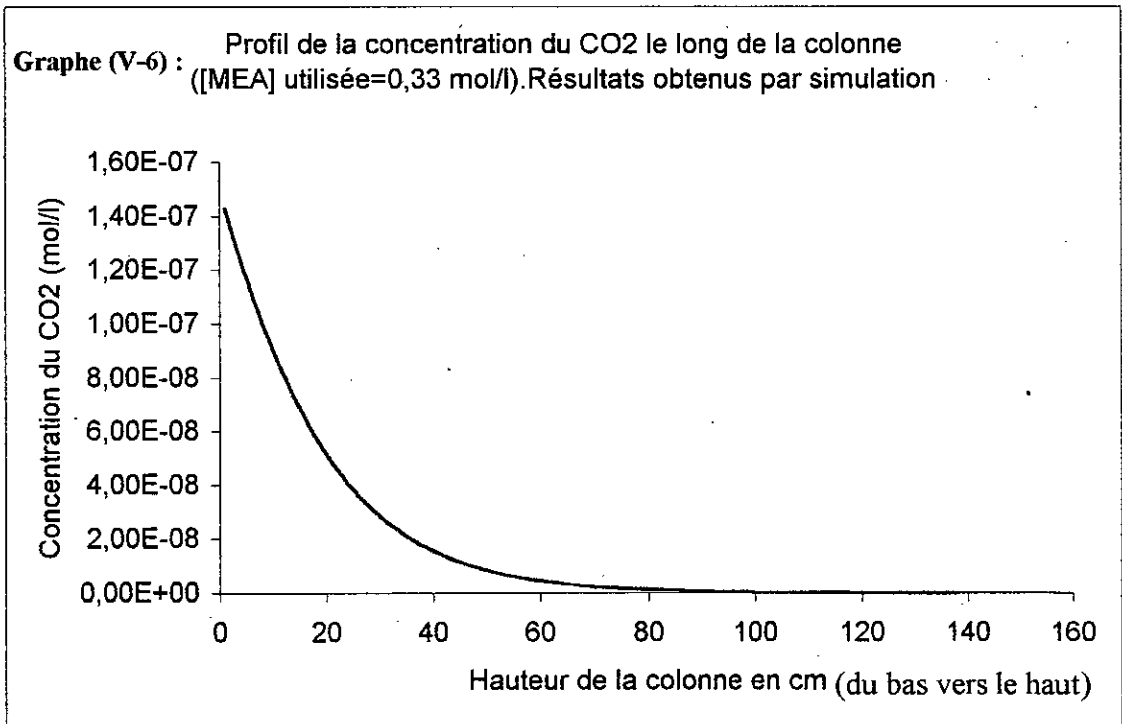


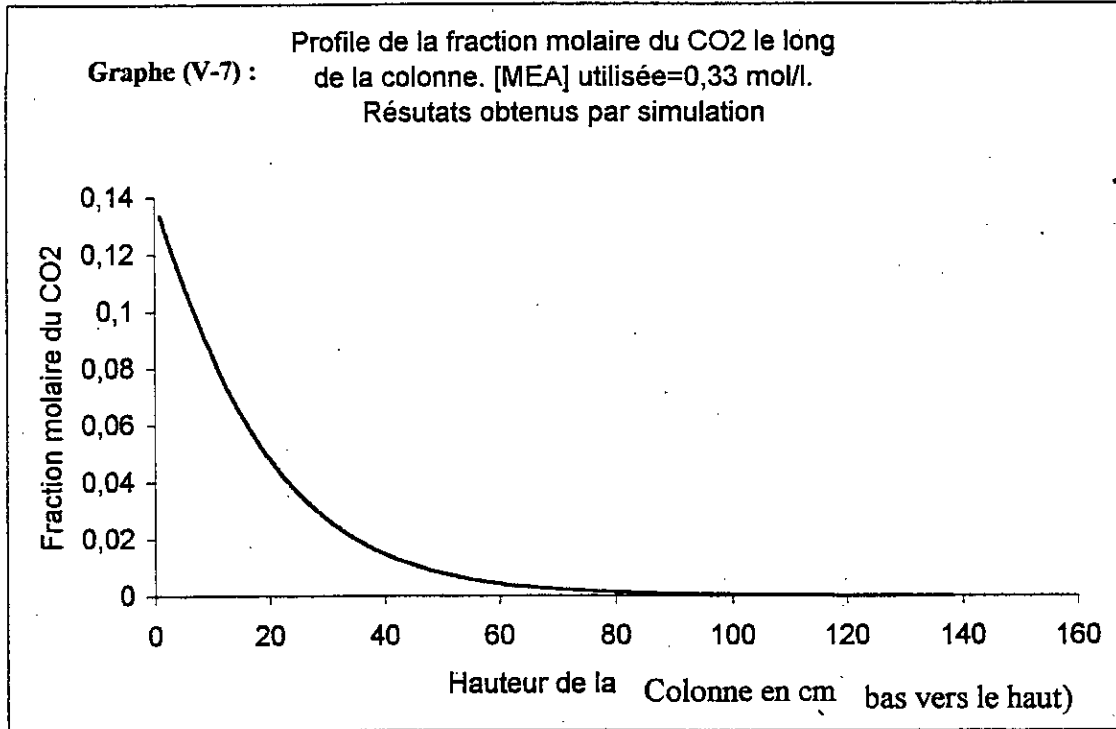
Expérience N°2 :

Graphe (V-5) : Profil de la concentration de la MEA le long de la colonne ([MEA] utilisée= 0,33 mol/l. Résultats obtenus par simulation



Graphe (V-6) : Profil de la concentration du CO2 le long de la colonne ([MEA] utilisée=0,33 mol/l). Résultats obtenus par simulation





Chapitre VI : VALIDATION DU PROGRAMME DE SIMULATION :**VI.1 Résultats de la simulation :**

Le programme que nous avons conçu nous permet d'avoir :

- le profil de la concentration de la MEA le long de la colonne à garnissage .
- Le profil de la concentration du CO₂ le long de la colonne.
- Le profil de la fraction molaire du CO₂ le long de la colonne .
- La valeur du facteur d'accélération le long de la colonne.
- La variation du flux d'absorption par unité de surface N le long de la colonne.
- Le débit de la phase liquide à utiliser.
- Le débit de la phase gazeuse à utiliser.

Les différents résultats obtenus sont enregistrés dans des fichiers que nous avons nommé fichiers résultats, ces derniers sont affichés sous forme de tableau ce qui permettra leur exploitation sous Excel , afin de tirer le meilleur profit .

Pour pouvoir valider notre programme , nous allons comparer les résultats obtenus par simulations des concentrations de MEA en bas de colonne et des fractions molaires du CO₂ à l'entrée de la colonne avec ceux obtenus expérimentalement à partir du dispositif pilote.

VI.2 Comparaison des résultats de la simulation avec ceux obtenus expérimentalement :

A défaut de moyen , expérimentalement , nous avons déterminé uniquement les concentrations de la MEA en tête et en bas de colonne, les fractions molaires sont déduites par calcul, les différents résultats sont comparés avec ceux obtenus par simulation .

Les résultats obtenus à partir du dispositif pilote et par simulation sont représentés sur les tableaux (VI-1) .

Nous constatons que les concentrations de la MEA en bas de colonne sont en accord avec les résultats expérimentaux .

Les écarts entre les résultats de la simulation et ceux trouvés par expérience sont dû :

- aux différentes corrélations utilisés pour déterminer les paramètres physiques :
- la condition sur le rapport entre le diamètre de la colonne et la dimension du garnissage qui n'a pas été respectée expérimentalement .

- Aussi le coefficient de transfert massique dans la phase gazeuse est tout à fait sensible pour la vitesse totale d'absorption .

Néanmoins ça nous permet de confirmer la validité du modèle mathématique représentant le fonctionnement de la colonne .

Pour l'expérience N°3 :

La simulation nous donne la hauteur de la colonne à utiliser pour éliminer la totalité du CO₂ et elle prévoit pour ça une hauteur de 130 cm, mais comme nous pouvons le constater à partir des graphes obtenus par simulation, que pour les derniers 50cm de la colonne la variation de la fraction du CO₂ est insignifiante , donc on peut dire qu'une colonne de 80 cm est suffisante pour l'absorption du CO₂ , il est vrai que l'absorption ne serait pas totale mais si on prend en considération le facteur économique , il serait plus rentable de se contenter d'une hauteur de 80 cm.

Pour l'expérience N°2 :

De la même manière , nous constatons que la simulation prévoit une hauteur de la colonne à utiliser, pour éliminer la totalité du CO₂, de 138 cm, mais comme nous pouvons le remarquer à partir des graphes obtenus par simulation, pour les derniers 58 cm de la colonne la variation de la fraction du CO₂ est insignifiante , donc on peut dire qu'une colonne de 80 cm est suffisante pour réduire d'une façon significative la quantité de CO₂ du mélange gazeux.

Mais pour pouvoir valider notre travail , nous avons comparé les résultats de la simulation avec ceux de l'expérimentation pour une hauteur de 126 cm , qui est la hauteur du dispositif pilote utilisé .

Pour cela , nous avons fait une translation du graphe vers l'axe des ordonnées jusqu'à une hauteur de 126 cm , et nous retrouvons la fraction du CO₂ , dans les mêmes conditions,

Nous avons procédé de la même manière pour la concentration de la MEA.

Les résultats de chaque expérience sont comparés avec ceux obtenus par simulation et pour faire une meilleure lecture , nous allons les regrouper sur le tableau récapitulatif (VI-1) ci après .

Tableau (VI-1) :

		Résultats du dispositif pilote	Résultats de la simulation	Erreur
Expérience N°2 Yf=13,9% C _{MEA} =2%	Ys : Fraction molaire du CO ₂ en tête de colonne	2,36 %	Trace	*
	[MEA] en bas de colonne (mol/l)	0,0575	0,034	23 %
Expérience N°3 Yf= 23,3% C _{MEA} = 5%	Ys : Fraction molaire du CO ₂ en tête de colonne	2,1 %	Trace	*
	[MEA] en bas de colonne (mol/l)	0,075	0,083	10 %

En comparant les résultats de la simulation avec ceux de l'expérimentation, pour la concentration de la MEA en bas de colonne, nous constatons une marge d'erreur proche de 10 % pour la troisième expérience et de 23% pour la deuxième expérience.

Cette marge d'erreur est due aux corrélations utilisées, telle que les équations de **Onda** et **coll** dont la marge d'erreur est proche de 20 %. Aussi, expérimentalement la condition sur le rapport entre le diamètre de la colonne et le diamètre du garnissage n'est pas satisfaite ($D_{col}/d_{gam} > 8$).

Nous remarquons une importante différence entre les fractions molaires du CO₂ en tête de colonne calculées expérimentalement avec celles de la simulation cela est dû :

- La fraction molaire du CO₂ en tête de colonne est calculée à partir de la quantité de MEA qui a réagi avec le CO₂ dans la colonne toute en négligeant la quantité de CO₂ absorbée par la solution aqueuse de MEA sans réaction chimique.
- Le programme de simulation utilise les équations de bilan qui prennent en considération l'absorption physique du CO₂.

Alors nous pouvons dire la méthode de calcul que nous avons utilisé pour déterminer la fraction molaire du CO₂ en tête de colonne est insuffisante, nous recommandons pour les projets futures l'utilisation de capteurs de CO₂ en tête et en bas de colonne.

Etant donné que l'erreur entre les résultats de la simulation et ceux des deux expériences est de 10 et 23 %, ce qui est généralement admis, nous pouvons dire, sans être affirmatif, que les fractions de 2,1 % et 2,36 % ce qui représente respectivement 9 % et 17 % du CO₂ contenu dans le mélange gazeux, sont absorbés physiquement par la solution aqueuse de monoéthanolamine.

Néanmoins, pour une meilleure comparaison, il faudrait faire des expériences avec des pourcentages massiques de MEA allant de 5 à 20 %, ces expériences nous permettront, non seulement, de faire la comparaison avec la simulation mais aussi avec les résultats donnés par la bibliographie.

L'utilisation de capteur de CO₂ est impératif, pour une meilleure analyse des résultats expérimentaux.

Enfin nous pouvons dire que le modèle choisi permet d'avoir des résultats satisfaisants pour le dimensionnement des colonnes à garnissage dans le cas de l'absorption du CO₂ par la monoéthanolamine MEA.

CONCLUSION :

Le but de notre travail était de réaliser un programme de simulation de l'absorption du CO_2 par la monoéthanolamine .

Nous avons étudié dans des conditions opératoires données le fonctionnement de l'absorbeur pilote existant au département de Génie chimique de l'ENP en faisant réagir le dioxyde de carbone (CO_2) avec la MonoEthanolAmine (MEA) .

L'installation est composée de deux parties cylindriques d'une hauteur totale de 1,5 et d'un diamètre de 75 mm .Chacune de ces colonnes est garnie avec des anneaux Rashig en Pyrex de dimension moyenne de 10 mm . le garnissage occupe dans chaque colonne un volume de 2,8 litre . La circulation des fluides (MEA et CO_2) dans la colonne s'opère à contre courant .

L'étude hydrodynamique a révélé la présence d'un régime d'écoulement particulier caractérisé par la traversée simultanée et séparée de la (MEA+Eau) et du Gaz (CO_2 +Air) .

Ce régime d'écoulement influence le transfert de matière d'où le rendement de la réaction.

Les résultats obtenus à partir du dispositif pilote et de la simulation convergent avec une marge d'erreur proche allant de 10 à 20 % .

Nous avons, volontairement, introduit des instructions dans le programme pour faciliter son application et guider son utilisateur afin de répondre aux exigences du dimensionnement à l'échelle industrielle pour l'élimination du CO_2 des mélange gazeux.

L'utilisateur n'aura qu'à introduire :

- Le débit du gaz.
- La fraction molaire du CO₂ dans le mélange gazeux
- La température de travail.

Pour avoir :

- La hauteur de la colonne.
- Le diamètre de la colonne
- La quantité de MEA à utiliser
- Le débit de la solution aqueuse de monéthanolamine.
- Le profil de la fraction molaire du CO₂ le long de la colonne.

Ce dernier point a une importance économique considérable , puisque il permet d'étudier la rentabilité du procédé .

L'approche expérimentale développée dans cette étude contribue à une meilleure maîtrise du procédé d'absorption dans les colonnes à garnissage .

La méthodologie utilisée pour la caractérisation hydrodynamique de l'installation est adaptable à d'autres systèmes d'absorption .

La réponse du pilote à l'absorption du CO₂ par la MEA confirme son potentiel d'utilisation pour le traitement des gaz industriels .

La simulation numérique de l'absorbeur a servi, d'une part, à déterminer la valeur des paramètres utiles à l'étude de l'absorption et , d'autre part , à démontrer qu'il constitue une référence valable pour le dimensionnement des colonnes à garnissage.

Toutefois, pour pouvoir extrapoler les résultats à une unité de production industrielle, où les domaines de fonctionnement et le contexte économique sont très important , il faudrait :

- Réaliser d'autres essais avec des pourcentages massiques de MEA plus importants
- Prévoir un circuit de régénération de la MEA par distillation à une température de 110 °C, ce qui permettra un fonctionnement en continu et une bonne rentabilité du procédé développé .
- Remettre en état de fonctionnement l'armoire de commande, pour permettre des lectures de température le long de la colonne, ce qui permettra de réaliser des essais avec chauffage et de faire des bilans thermiques de l'absorption à différente température .

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Giovanni ASTARITA
MASS TRANSFER WITH CHEMICAL REACTION
Elsevier Publishing Company 1967.
- [2] P.COPIGNEAUX
DISTILLATION. ABSORPTION
Colonnes garnies
Techniques de l'ingénieur J 2 626 , 1999
- [3] P.V.DANCKWERT , F.RS
GAS-LIQUID REACTIONS
Edition Mc Graw Hill 1970
- [4] P .WUITHIER
RAFFINAGE ET GENIE CHIMIQUE T1 & T2
Publications de l'Institut Français du Pétrole
Editions Technip 1972
- [5] P.TRAMBOUZE
LES REACTEURS CHIMIQUES
Conception/ Calcul/ Mise en œuvre
Publications de l'Institut Français du Pétrole
Editions Technip 1984
- [6] HARUO HIKITA
**ABSORPTION OF CARBON DIOXYDE INTO AQUEOUS
MONOETHANOLAMINE SOLUTIONS**
Aiche Journal Vol 25 N° 5 Septembre 1979
- [7] J.C CHARPENTIER
**ETUDE DE LA REACTION DE LIQUIDE DANS UNE COLONNE A
GARNISSAGE ARROSE A CO-COURANT ET A CONTRE COURANT DE
GAZ-LIQUIDE**
Chimie et industrie – Génie chimique, Vol 99 N° 6, Mars 1968.
- [8] J.FATHI
**AMINE PLANT SIMULATION BY MASS TRANSFERT AND KINETIC
APPROACH**
Chem.Eng Technol 18, 1995.

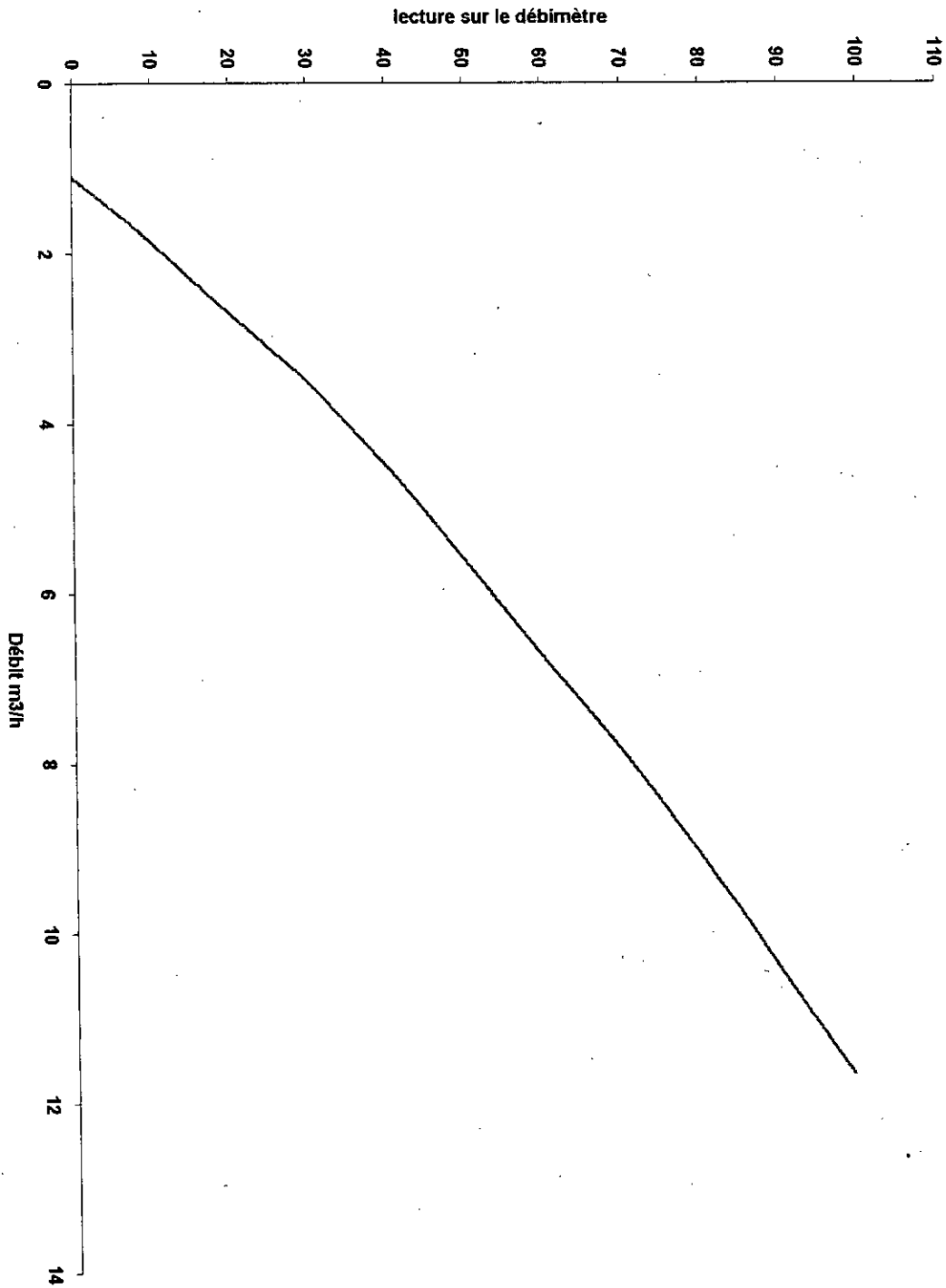
- [9] H.HIKITA
THE KINETICS OF REACTION OF CARBON DIOXYDE WITH MONOETHANOLAMINE , DIETAHNOLAMINE AND TRIETHANOLAMINE BY A RAPID MIXING METHOD
The chim Ing Journal 13 1977
- [10] P.LEPRINCE
PROCEDES DE PETROCHIMIE .Caractéristiques techniques et économiques
Publications de l'Institut Français du Pétrole
Editions Technip 1971
- [11] E. SADA
CHEMICAL KINETICS OF THE REACTION OF CARBON DIOXIDE WHITH ETHANOLAMINES IN NOAQUEOUS SOLVENTS
Aiche Journal vol.31 N°8 Août 1985
- [12] A. LAUREN
AIRES INTERFACIALES ET COEFFICIENTS DE TRANSFERT DE MATIERE DANS DIVERS TYPES D4ABSORBEURS ET REACTEURS GAZ-LIQUIDE
The Chemical Engineering Journal ,8 1974
- [13]H.RALPH
TITRIMETRIC DETERMINATION OF ACID GASES IN ALKALI HYDROXIDES AN AMINES
Analytical Chemistry Vol41 N°12 October 1969
- [14] GERMAN P. ESCOBILLANA
BEHAVIOUR OF ABSORPTION / STRIPPING COLUMNS FOR THE CO₂-MEA SYSTEM ; MODELLING AND EXPERMENTS
The Canadian Journal of Chemical Engineering , Vol 69, August 1991
- [15] S.CHENG
PREDICT AMINE SOLUTION PROPERTIES ACCURATELY
Hydrocarbon Processing February 1996
- [16] K.J.BRADLEY
A DYNAMIC ANALYSIS OF A PACKED GAS ABSORBER
The Canadian Journal of Chemical Engineering , Vol 50, august 1972
- [17] M.BOUMAH RAT
METHODES NUMERIQUES APPLIQUEES
O.P.U 1993

[18] A. DESSART
CHIMIE ANALYTIQUE
Editions a. de Boeck-Bruxelles 1973

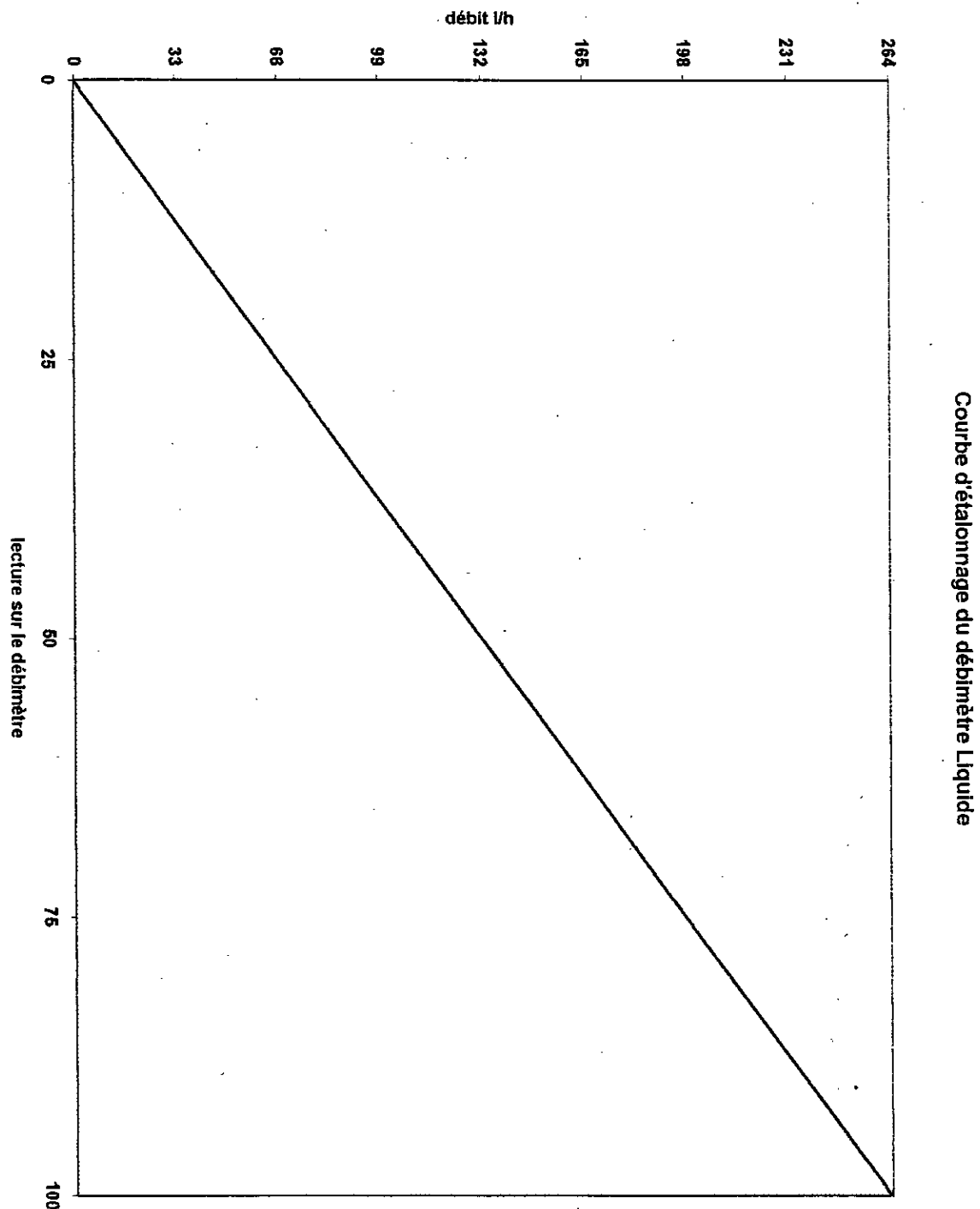
[19] MORRIS et JACKSON
ABSORPTION TOWERS
Edition, Butterworths, 1953

ANNEXES

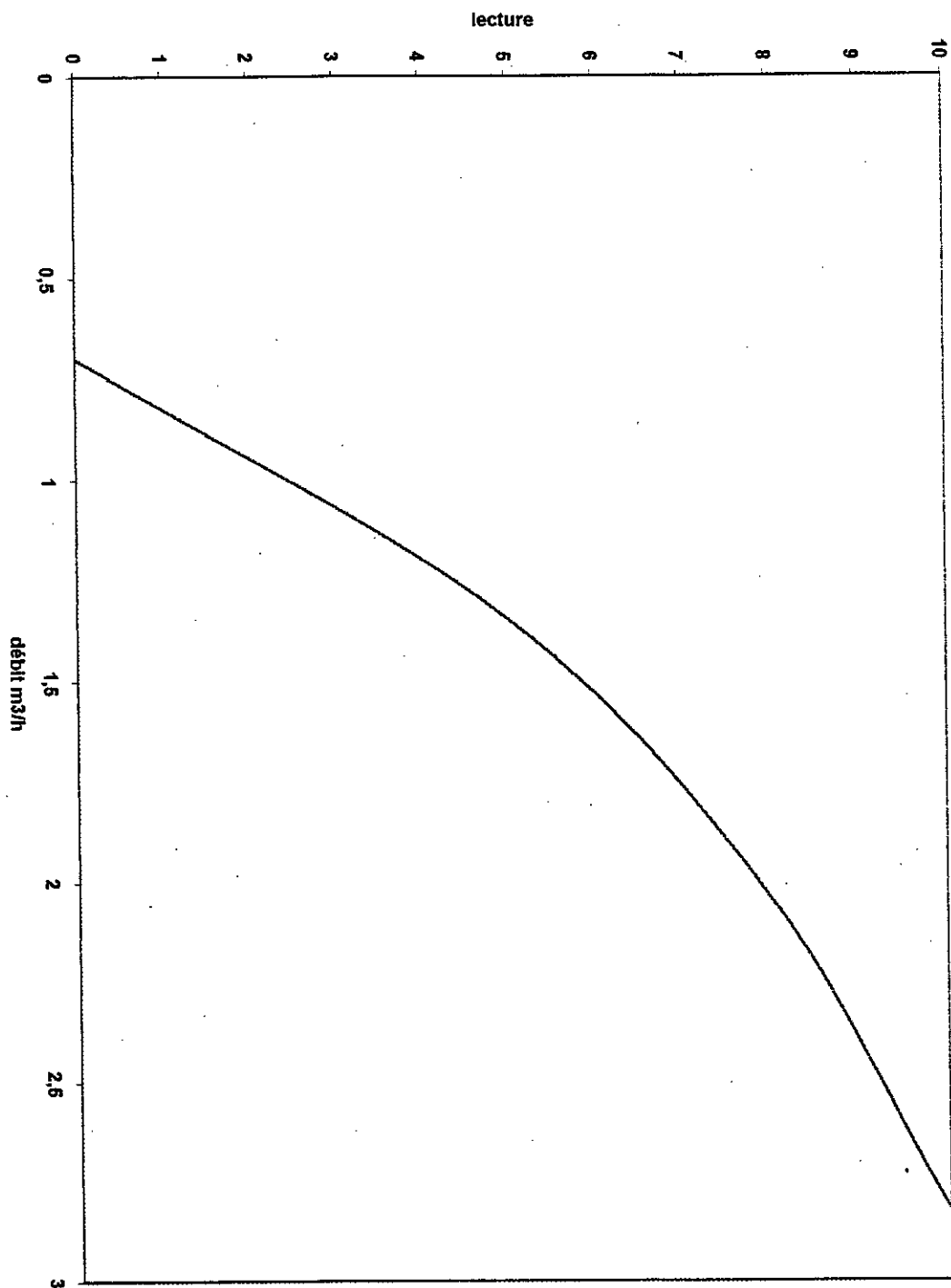
ANNEXE A



ANNEXE A



ANNEXE A

Courbe d'étalonnage du débitmètre CO₂ Bille verte (faible débit)

ANNEXE B

Tableau N°(II-5) :

L=33 l/h , Z = 126 cm , T= 25 °C					
Δh (cm)	$\Delta P = \rho_{\text{eau}} g \cdot \Delta h$ (Pas)	$\Delta P/Z$ (Pas/m)	$\text{Ln}(\Delta P/Z)$	G (kg/h)	Ln G
0,15	14,72	11,68	2,46	1,77	0,58
0,22	21,58	17,13	2,83	2,14	0,76
0,32	31,39	24,91	3,22	2,72	1,00
0,62	60,82	48,27	3,88	3,82	1,34
0,83	81,42	64,62	4,17	4,44	1,49
1,41	138,32	109,78	4,7	5,93	1,78
2,04	200,12	158,82	5,07	7,03	1,95

Tableau N°(II-6) :

L=40 l/h , Z = 126 cm , T= 25 °C					
Δh (cm)	$\Delta P = \rho_{\text{eau}} g \cdot \Delta h$ (Pas)	$\Delta P/Z$ (Pas/m)	$\text{Ln}(\Delta P/Z)$	G (kg/h)	Ln G
0,20	19,62	15,57	2,75	1,79	0,58
0,30	29,43	23,36	3,15	2,14	0,76
0,44	43,16	34,25	3,54	2,72	1,00
0,60	58,86	46,71	3,84	3,35	1,25
0,90	88,29	70,07	4,25	4,18	1,43
1,20	117,72	93,43	4,54	4,76	1,56
1,50	147,15	116,76	4,76	5,37	1,68
1,90	186,39	147,93	5,00	5,93	1,78
2,50	245,25	194,64	5,27	6,82	1,92
2,68	262,91	208,66	5,34	7,03	1,95
5,00	490,50	389,29	5,96	10,07	2,31
7,73	758,31	601,83	6,40	12,18	2,50
17,20	1687,32	1339,14	7,20	15,03	2,71

ANNEXE B

Tableau N°(II-7) :

L=66 l/h , Z = 126 cm , T= 25 °C					
Δh (cm)	$\Delta P = \rho_{\text{eau}} g \cdot \Delta h$ (Pas)	$\Delta P/Z$ (Pas/m)	$\ln(\Delta P/Z)$	G (kg/h)	$\ln G$
0,30	29,43	23,36	3,15	1,79	0,58
0,43	42,18	33,48	3,50	2,14	0,76
0,63	61,80	49,05	3,90	2,69	0,99
0,90	88,29	70,07	4,25	3,22	1,17
1,10	107,91	85,64	4,45	3,70	1,31
1,40	137,34	109,00	4,69	4,35	1,47
1,70	166,77	132,36	4,89	4,76	1,56
2,26	221,71	175,96	5,17	5,37	1,68
2,65	259,97	206,33	5,33	5,93	1,78
3,96	388,48	308,32	5,73	6,82	1,92
7,20	706,32	560,57	6,33	9,11	2,21
45,38	4451,78	3533,16	8,17	15,33	2,73

Tableau N°(II-8) :

L=99 l/h , Z = 126 cm , T= 25 °C					
Δh (cm)	$\Delta P = \rho_{\text{eau}} g \cdot \Delta h$ (Pas)	$\Delta P/Z$ (Pas/m)	$\ln(\Delta P/Z)$	G (kg/h)	$\ln G$
0,36	35,32	28,03	3,34	1,79	0,58
0,52	51,01	40,48	3,70	2,14	0,76
0,78	76,52	60,73	4,11	2,69	0,99
1,03	101,04	80,19	4,38	3,22	1,17
1,33	130,47	103,55	4,64	3,70	1,31
1,72	168,73	133,91	4,90	4,35	1,47
2,04	235,44	186,86	5,07	4,76	1,56
3,05	299,21	237,47	5,47	5,37	1,68
3,72	364,93	289,63	5,67	5,93	1,78
5,72	561,13	445,34	6,10	6,82	1,92
19,01	1864,88	1480,06	7,30	9,11	2,21

ANNEXE B

Tableau N°(II-9) :

L=132 l/h , Z = 126 cm , T= 25 °C					
Δh (cm)	$\Delta P = \rho_{\text{eau}} g \cdot \Delta h$ (Pas)	$\Delta P/Z$ (Pas/m)	$\text{Ln}(\Delta P/Z)$	G (kg/h)	$\text{Ln} G$
0,40	39,24	31,14	3,44	1,79	0,58
0,60	58,86	46,71	3,84	2,14	0,76
0,86	84,37	66,96	4,20	2,69	0,99
1,19	116,74	92,65	4,53	3,22	1,17
1,60	156,96	124,57	4,83	3,70	1,31
2,10	206,01	163,50	5,10	4,35	1,47
2,60	255,06	202,43	5,31	4,76	1,56
3,70	362,97	288,07	5,66	5,37	1,68
4,83	473,82	376,05	5,93	5,93	1,78
9,16	898,60	713,17	6,57	6,82	1,92
40,65	3987,77	3164,90	8,06	9,11	2,21

Tableau N°(II-10) :

L=165 l/h , Z = 126 cm , T= 25 °C					
Δh (cm)	$\Delta P = \rho_{\text{eau}} g \cdot \Delta h$ (Pas)	$\Delta P/Z$ (Pas/m)	$\text{Ln}(\Delta P/Z)$	G (kg/h)	$\text{Ln} G$
0,60	58,86	46,71	3,84	1,79	0,58
0,80	78,48	62,29	4,13	2,14	0,76
1,10	107,91	85,64	4,45	2,69	0,99
1,50	147,15	116,79	4,76	3,22	1,17
2,00	196,2	155,71	5,05	3,70	1,31
2,76	270,76	214,89	5,37	4,35	1,47
3,40	333,54	264,71	5,58	4,76	1,56
5,18	508,16	403,3	6,00	5,37	1,68
7,73	758,31	601,83	6,40	5,93	1,78
19,01	1864,88	1480,06	7,30	6,82	1,92

Tableau N°(II-11) :

L=264 l/h , Z = 126 cm , T= 25 °C					
Δh (cm)	$\Delta P = \rho_{\text{eau}} g \cdot \Delta h$ (Pas)	$\Delta P/Z$ (Pas/m)	$\text{Ln}(\Delta P/Z)$	G (kg/h)	$\text{Ln} G$
0,77	75,54	59,95	4,09	1,79	0,58
1,05	103,01	81,75	4,40	2,14	0,76
1,56	153,04	121,46	4,80	2,69	0,99
2,19	214,84	170,51	5,14	3,22	1,17
2,90	284,49	225,79	5,42	3,70	1,31
5,18	508,16	403,30	6,00	4,35	1,47
9,07	889,77	706,17	6,56	4,76	1,56
21,65	2123,87	1685,61	7,43	5,37	1,68
46,76	4587,16	3640,60	8,20	5,93	1,78