

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



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique

Projet de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie chimique

Thème

Absorption du CO₂ par un mélange d'amines

Présenté par :

Abderrahmene BENREDOUANE

Karim MEKBEL

Dirigé par :

Pr. A. SELATNIA

Pr. R. DERRICHE

Présenté et soutenu publiquement le 15 Juin devant le jury compose de :

Mr. T. AHMED ZAID

Mme. F. MEZIANI

Mme. S. HADDOUM

Pr (ENP)

MAA (ENP)

Dr (ENP)

Président

Examinatrice

Examinatrice

Promotion : Juin 2015

ملخص

الغرض من هذا العمل هو محاكاة لامتنصاص ثاني أكسيد الكربون بواسطة مزيج من الأمينات ذات التركيز العالي نسبيا، إيثانول-2-أمين ثنائي الإثيل و بوتان 1،4-ثنائي الأمين وهذا ويتم الحصول على النتائج وفقا لمحاكاة لنموذج رياضي يسمح لنا بتقدير تركيز ثاني أكسيد الكربون والأمينات عند مخارج العمود.

تم إجراء المحاكاة من خلال اتخاذ ملامح وأبعاد عمود الامتنصاص في دائرة الهندسة الكيميائية لتركيزات متعددة وعلى درجات حرارة مختلفة وأيضا مع التغيير في تدفق الغاز الحمضي مع مراقبة تطور معدل الامتنصاص.

وأظهرت نتائج المحاكاة أن إضافة كميات من بوتان 1،4-ثنائي الأمين إلى محلول مائي من الأمينات، إيثانول-2-أمين ثنائي الإثيل يسرع امتصاص الغاز الحمضي.

كلمات البحث: الامتنصاص، ثاني أكسيد الكربون، الألكانات الكحولية الأمينية.

Résumé

Le but de ce travail est la simulation de l'absorption de dioxyde de carbone dans une colonne à garnissage par un mélange d'amine dont la DEEA 2-(di-éthylamine)-éthanol et la BDA (1,4 butane-diamine), les résultats sont obtenus par un modèle mathématique qui nous permet d'estimer les concentrations de CO₂ à la sortie ainsi que les concentrations de ses amines.

La simulation a été faite en prenant les caractéristiques et les dimensions d'une colonne d'absorption au sein de département de génie chimique pour des concentrations en BDA et DEEA (1+2) M, (2+3) M et (3+4) M à 303.15 K et 313.15 K ou on fait varié le débit de gaz en CO₂ et observer l'évolution des concentrations de ce dernier ainsi que les concentrations de ses amines en sortie de la colonne. Les résultats de la simulation ont montré, que l'addition de quantités en BDA à la solution aqueuse de la DEEA permet d'accélérer l'absorption du CO₂.

Mots clés : Absorption, dioxyde de carbone, mélange BDA+DEEA.

Abstract

The aim of this work is the simulation of the absorption of carbon dioxide in a garnishing column by a mixture of amines which are the DEEA 2-(di-éthylamine)-ethanol and the BDA (1,4 butane-diamine). These results are obtained by a mathematical model that enables us to estimate the CO₂ concentrations at the exit.

The simulation was made by taking the characteristics and dimensions of the chemical department absorption column for different concentrations in BDA and DEEA (1+2) M, (2+3) M and (3+4) M to 303.15 K and 313.15 K temperatures, where we change the CO₂ gas flow and observe the evolution of the absorption rate.

The results of simulation showed that the mixture of the two amines accelerate the absorption of CO₂.

key Words: Absorption, carbon dioxide, BDA+DEEA mixture

Remerciement

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

Nous remercions plus particulièrement :

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

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

Nous tenons à remercier également le doctorant Fayçal MESSIKAR pour son aide.

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

Dédicace

*A ma chère mère
et A*

*La mémoire de mon
père*

Dédicace

*A ma mère et à mon
père*

Karim

SOMMAIRE

Introduction	1
I. 1 Le concept d'équilibre	6
I. 2 Théorie du double film de Lewis et Whitman	8
I. 3 Coefficients globaux de transfert de matière.....	11
I. 4 Relation entre les coefficients de transfert de matières globaux et partiels.....	11
II Absorption chimique.....	15
II. 1 Le principe	15
II. 2 Bilan de matière en phase liquide	18
II. 3 Expressions de flux en phase liquide	19
II. 3. 1 Réaction de pseudo-premier ordre	19
II. 3. 2 Réaction de deuxième ordre	23
II. 3. 3 Expression de Kishinevskii.....	26
II. 3. 4 Réaction instantané	27
III Les alcanolamines	30
III. 1 Les groupe d'Alcanolamines.....	30
III. 2 Absorption du CO₂ par les alcanolamines.....	31
III. 2. 1 Réaction entre le CO₂ et les amines primaires et secondaires	31
III. 2. 1. 1 Mécanisme de Zwitterion.....	32
III. 2. 1. 2 Mécanisme de Crooks et Donnellan (1989)	33
III. 2. 2 Réaction entre le CO₂ et les amines tertiaires	33
III. 3 Revues bibliographique sur les mélanges d'Alcanolamines.....	34
III. 3. 1 Solution aqueuse de DEEA + HMDA	35
III. 3. 2 Solution aqueuse de DEEA+PZ.....	36
III. 3. 3 La solution aqueuse de DEEA+AEEA.....	37
III. 3. 4 Solution aqueuse de MDEA + AMP.....	39
III. 3. 5 Solution aqueuse de MDEA + MEA.....	40
III. 3. 6 Solution aqueuse de MDEA + DEA.....	41
IV Les propriétés physico-chimiques	45
IV. 1 La diffusivité.....	45
V. Absorption de CO₂ dans un mélange d'amine.....	49
V. 1 Description et fonctionnement de la colonne à garnissage.....	49
V. 1. 1 Alimentation liquide	49
V. 1. 2 Alimentation gaz.....	49
V. 1. 3 Contrôle et régulation	50
V.1.4. Caractéristiques du garnissage et de la colonne garnie	52

V.2. Modélisation de la colonne d'absorption	53
V. 3. Le système étudié BDA-DEEA-CO₂	59
V. 3. 1. Présentation de mélange	59
V. 3. 2. Cinétique et mécanisme réactionnelle	59
V.4.La procédure de simulation de la colonne d'absorption	61
V.5. Résultats et discussion	72
V.5.1. Détermination des concentrations du CO₂, BDA et de la DEEA à la sortie de la colonne	72
Conclusion générale	79
Références	

Nomenclatures

Lettres latines

- A : Nombre adimensionnelle
- a : Aire interfaciale (m^2/m^3 de lit)
- A_p : surface du grain (m^2)
- $C_{A(E)}$: Concentration du composé A dans la phase gazeuse à l'entrée de la colonne (mol/m^3)
- $C_{A(S)}$: Concentration du composé A dans la phase gazeuse à la sortie de la colonne (mol/m^3)
- C_{AG} : Concentrations du composé A dans la phase gazeuse (mole/m^3)
- C_{AGi} : Concentrations du composé A à l'interface côté gaz (mole/m^3)
- C_{ALi} : Concentrations du composé A à l'interface côté liquide (mole/m^3)
- $C_{B(E)}$: Concentration du composé B dans la phase liquide à l'entrée de la colonne (mol/m^3)
- $C_{B(S)}$: Concentration du composé B dans la phase liquide à la sortie de la colonne (mol/m^3)
- D_0 : Coefficient de diffusion du l'amine à dilution infinie (m^2/s)
- D_{AG} : Coefficient de diffusion du composé A côté gaz (m^2/s)
- D_{AL} : Coefficient de diffusion du composé A dans la phase liquide (m^2/s)
- D_{AL} : Coefficient de diffusion du composé A côté liquide (m^2/s)
- D_{AMINE} : Coefficient de diffusion du l'amine (m^2/s)
- D_{BL} : Coefficient de diffusion du composé B dans la phase liquide (m^2/s)
- D_p : Dimension caractéristique du garnissage (m)
- dz : Hauteur d'une tranche de la colonne d'absorption (m)
- E : Facteur d'accélération
- F_A : Le flux de composé A transféré vers la phase liquide ($\text{mol}/\text{m}^3.\text{s}$)
- g : Accélération gravitationnelle (m/s^2)
- G, L : Débit volumique de l'air et de la phase liquide (m^3/s)
- Ha : Nombre adimensionnel appelé nombre de Hatta
- He : Constante de Henry ($\text{Pa}.\text{m}^3/\text{mole}$)
- k_{AG} : Coefficient de transfert de matière de composé A côté gaz (m/s)
- k_{AL} : Coefficient de transfert de matière de composé A côté liquide (m/s)
- k : Constante de vitesse de la réaction ($\text{l}/\text{mol}.\text{s}$)

- K_G : Coefficient de transfert de matière global cote gaz (mole d'A/m²s.atm)
 K_L : Coefficient de transfert de matière global cote liquide (m/s).
 N_A : Flux de matière du compost A transféré dans la phase liquide le cas du transfert de matière par réaction chimique (mole de A transféré/m².s)
 N_{AG} : Densité du flux du compose A transféré dans la phase gazeuse (mole de A/m²s)
 N_{AL} : Flux du compost A transféré dans la phase liquide (mole de A transféré/m²s)
 P_{AG} : Pression partielle du compose A dans la phase gazeuse (atm)
 P_{AG}^* : Pression partielle du compose A qui est en équilibre avec C_{AL} (atm)
 P_{AGI} : Pression partielle du compose A à l'interface gaz - liquide (atm)
 R : Constante des gaz parfaits (m³.atm/mole.K)
 S : Section droite de la colonne (m²)
 T : Température (K)
 V_{SG} : Vitesse superficielle du mélange gazeux (m/s)
 V_{SL} : Vitesse superficielle du mélange liquide (m/s)
 r_A : Vitesse de la réaction (mol /m³.s)
 S_p : Surface spécifique du garnissage gaz - liquide (m²/m³ de lit)
 U_g : La vitesse moyenne d'écoulement du flux gazeux (m/s)
 U_L : La vitesse moyenne d'écoulement du flux gazeux (m/s)
 V_p : Volume du grain (m³)
 x_1, x_2 : Fraction molaire des amines
 Z : Hauteur de la colonne à garnissage

Lettres grecques

$\epsilon_{colonne}$: Porosité de la colonne

ϵ_g : Porosité de grain

ζ_L : Rétention liquide

μ_G : Viscosité dynamique du mélange gazeux (kg/m.s)

μ_L : Viscosité dynamique du mélange liquide (kg/m.s)

ρ_G : Masse volumique du mélange gazeux (kg/m³)

ρ_L : Masse volumique du mélange liquide (kg/m³)

δ_G : Epaisseur du film cote phase gazeuse (m)

β_1, β_2 : Constante d'équilibre

γ : tension superficielle (N/m)

δ_L : Epaisseur du film cote phase liquide (m)

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

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

λ : Nombre adimensionnelle

ν_A, ν_B, ν_P : Coefficients stœchiométriques

Indices

A : Soluté (CO₂)

B : Amine

G : Phase gazeuse

L : Phase liquide

i : Interface

0 : Initial

Symboles

AMP : Amino-2-Méthyl-1- Propanol

BDA : 1,4-butanediamine

CO₂ : Dioxyde de Carbone

DEA : Diéthanolamine

DEEA : 2-diethylamino éthanol

DIPA : Diisopropanolamine

HA : Hexylamine

MDEA: Méthyldiéthanolamine

MEA : Monoéthanolamine

PZ : Pipérazine

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les émissions canadiennes de gaz à effet de serre, 2000.

Tableau III.1 : Propriétés physiques de quelques alcanolamines.

Tableau IV 1 : quelques groupes fonctionnels avec leurs volumes molaires.

Tableau V. 1 : Paramètres à introduire dans le simulateur.

Tableau V. 2 : Simulation de la colonne d'absorption par le système BDA-DEEA-CO₂

Tableau V. 3 : Différence de concentration système BDA+CO₂

Tableau V. 4 : Différence de concentration système DEEA+CO₂

Tableau V. 5 : Différence de concentration système BDA+DEEA+CO₂

Liste des figures

- Figure I.1 :** La distribution d'un soluté A à l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide à une température donnée.
- Figure I.2 :** Profils des concentrations selon le modèle de Lewis et Whitman.
- Figure I.3 :** Prédiction des compositions interraciales par la théorie du double film.
- Figure II.1 :** Profils des concentrations pour le transfert de matière avec réaction chimique.
- Figure II.2 :** profils de concentration près de l'interface dans le cas d'une réaction instantanée.
- Figure III-1 :** Mécanisme de Crooks & Donnellan.
- Figure III-2 :** Le facteur d'accélération en fonction de la concentration de HMDA
($T= 303\text{K}$, $\text{DEEA}=2,5\text{kmol /m}^3$).
- Figure III-3 :** Le facteur d'accélération en fonction de la concentration de PZ
($T= 303\text{K}$, $\text{DEEA}=2 \text{ kmol/m}^3$)
- Figure III-4 :** Le taux d'absorption de CO_2 dans une solution de DEEA activée par AEEA à
($T=303 \text{ K}$).
- Figure III-5 :** Le facteur d'accélération en fonction de la concentration de l'activateur
($T=303\text{K}$).
- Figure III.6 :** Constante de vitesse apparente de la réaction du CO_2 avec MDEA (1.0M) + AMP + H_2O en fonction de la concentration de l'AMP (Huang et al, 2011)
- Figure III.7 :** Constante de vitesse apparente de la réaction du CO_2 avec MDEA (1.5M) + AMP + H_2O en fonction de la concentration de l'AMP (Huang et al, 2011)
- Figure III.8 :** Facteur d'accélération de l'absorption du CO_2 dans le système MDEA-MEA- H_2O à 40°C (Edali et al, 2009)
- Figure III.9 :** Constante de vitesse apparente de la réaction du CO_2 avec MDEA (1.0M) + DEA + H_2O en fonction de la concentration de la DEA (Lin et al, 2009)
- Figure III.10 :** Constante de vitesse apparente de la réaction du CO_2 avec MDEA (1.5M) + DEA + H_2O en fonction de la concentration de la DEA (Lin et al, 2009)
- Figure V 1 :** Schéma de la colonne à garnissage
- Figure V.2 :** Anneaux Raschig
- Figure V. 3 :** Flux transféré (Phase gaz vers phase liquide)
- Figure V .4 :** Discrétisation de la colonne d'absorption

Figure V. 5 : Procédure de calcul du coefficient d'accélération et de flux du CO₂ transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide

Figure V. 6 : Organigramme du programme de calcul des concentrations.

Figure V. 7. a : Exemple d'un commentaire affiché par le programme

Figure V. 7. b : Exemple d'un commentaire affiché par le programme

Introduction

Introduction

L'effet de serre désigne le phénomène par lequel les gaz dans la haute atmosphère absorbent une partie de la chaleur rayonnée par la terre. On estime que la température de la Terre est de 33 °C plus chaude qu'elle ne le serait si cette énergie était transmise à l'espace [1]. De plus en plus, les sous-produits de l'activité humaine provoquent l'augmentation des gaz à effets de serre.

Le GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat) a identifié six gaz anthropiques influent sur un éventuel changement climatique : CO₂, CH₄, N₂O, SF₆, les CFC (chlorofluorocarbones), et les HFC (hydrofluorocarbures).

Le tableau 1 montre un exemple des émissions de gaz à effet de serre (GES) d'un pays comme le Canada :

	Global Warming Potential	[Mt]	1990 [Mt CO ₂ eq.]	[Mt]	2000 [Mt CO ₂ eq.]
CO ₂	1	472	472	571	571
CH ₄	21	3.5	73	4.4	91
N ₂ O	310	0.17	53	0.17	54
Les HFC	40-1170	-	-	-	0.9
Les CFC	6500-9200	-	6	-	6
SF ₆	23900	-	2.9	-	2.3

Tableau 1 : Les émissions canadiennes de gaz à effet de serre, 2000

(Source : Environment Canada [2])

La première colonne du tableau 1, « Global Warming Potential », exprime pour chaque composé la capacité d'absorber le rayonnement thermique sur une base de masse de l'unité des six GES.

Le CO₂ au plus faible potentiel de réchauffement global, a le plus grand impact sur le changement climatique mondial parce que ses émissions totales sont autant plus grandes que les autres. Ainsi, les efforts actuels pour ralentir le changement climatique se base sur les stratégies pour la réduction des émissions de CO₂.

La technologie pour éliminer les gaz acides est disponible. Le processus est généralement utilisé pour l'adoucissement du gaz naturel et aussi pour fournir une source de CO₂ pour

Introduction

divers procédés industriels : La transformation des aliments, la congélation, carbonatation des boissons, le refroidissement, et la récupération assistée des hydrocarbures (EOR (enhanced oil recovery)) [3].

En effet, différentes techniques de traitement des effluents gazeux surtout industriels existent. Elles incluent principalement l'adsorption, la condensation, l'absorption avec ou sans réaction chimique, où cette dernière s'est avérée comme étant une opération assez performante dans la dépollution des effluents gazeux pollués. Par exemple, l'absorption réactive s'est montrée assez efficace pour l'élimination de certains gaz acides tels que le CO_2 et le H_2S véhiculés par certains effluents industriels. Cette opération est basée sur le transfert d'un ou plusieurs constituants de la phase gazeuse vers la phase liquide dans laquelle ce ou ces constituants sont solubles. Similairement, le stripping ou la désorption est exactement le phénomène inverse (transfert de constituant de la phase liquide vers la phase gazeuse) L'absorption telle que appliquée à la purification de gaz, peut être classée en trois catégories principales à savoir [4] :

- Absorption physique : dans ce type d'opération le constituant absorbé ne réagit pas avec le solvant. La concentration à l'équilibre du constituant absorbé dépend fortement de la pression partielle dans la phase gazeuse. Comme exemple on peut citer l'absorption du CO_2 et H_2S par le diméthyle éther de polyéthylène glycol ;
- Absorption avec réaction réversible : dans ce cas une ou plusieurs réactions chimiques ont lieu avec le solvant (ou les solvants). Dans cette catégorie l'analyse du système est compliquée par la forme non linéaire de la courbe d'équilibre et l'influence de la vitesse de réaction (ou des vitesses des réactions) sur le coefficient de transfert de matière (k_L) ;
- Absorption avec réaction irréversible : dans ce type d'absorption, le produit de réaction ne peut se décomposer.

Les absorbeurs ont tous pour but de réaliser le meilleur échange de matière entre une phase liquide et une phase gazeuse. Ils doivent donc être équipés de dispositifs internes qui, d'une part favorisent la dispersion de la phase gazeuse dans la phase liquide ou au contraire permettent aussi l'obtention d'une grande surface de contact (aire interfaciale) [5]. Les colonnes d'absorption à garnissage restent les plus utilisées pour la séparation des gaz acides du gaz naturel et autres gaz industriels, parce qu'elles présentent une grande aire interfaciale [6].

Introduction

Les performances globales de l'absorbeur, rendement et sélectivité, dépendent des phénomènes mis en jeu, à savoir [7] :

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

Il existe une grande variété d'équipements (tours) permettant la réalisation du procédé d'absorption des gaz. Parmi les différents types d'appareillages utilisés pour ces procédés, notons les plus importants à savoir : les appareils à film tombant, les colonnes à garnissage, à pulvérisation et les colonnes à membrane [8].

Cependant l'efficacité d'une opération d'absorption est aussi conditionnée dans une large mesure par le type de contacteur utilisé. En effet la principale tâche que doit remplir le contacteur gaz – liquide sélectionné, est d'offrir une grande surface d'échange entre les deux phases sous des conditions favorisant le transfert de matière, où les trois différents mécanismes suivants peuvent être envisagés pour favoriser ce dernier [4]:

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

Toute substance présentant une réactivité importante avec le CO_2 peut servir de réactif et utiliser pour séparer le CO_2 d'un mélange gazeux [5]. Parmi les solvants chimiques, les solutions d'alcanolamines sont les plus couramment utilisées dans les procédés d'absorption des gaz acides. Le gaz réagit chimiquement avec l'absorbant liquide pour former des complexes plus ou moins faiblement liés. La structure moléculaire des alcanolamines contient au moins un groupement hydroxyle ($-\text{OH}$) et un groupement amine ($-\text{N}$) ; le groupement hydroxyle augmente la solubilité dans l'eau et diminue la pression de vapeur de la solution aqueuse et le groupement amine fournit l'alcalinité nécessaire en solution aqueuse pour assurer l'absorption des gaz acides H_2S et de CO_2 [9].

Introduction

Pour simuler les concentrations de CO_2 et le mélange d'alcanolamines, à la sortie d'une colonne à garnissage, on fait les bilans de matières et on détermine les propriétés physico-chimiques qui influence beaucoup sur l'aire interfaciale, la vitesse de transfert et surtout sur les vitesses de réactions.

Après avoir modélisé la réaction entre le gaz et les deux alcanolamines, on va simuler le phénomène par un langage dans le software MATLAB V10.0 en utilisant les dimensions de la colonne à garnissage existant au département de génie chimique et comparer les résultats de simulation entre le CO_2 et les amines seules et entre le CO_2 et le mélange de ces deux amines.

Chapitre I
Absorption physique

I Absorption physique

Dans ce chapitre, nous exposerons la théorie du transfert de matière sans réaction chimique dans une seule phase ainsi que le transfert de matière entre deux phases en contact. Ces derniers peuvent être un gaz en contact avec un liquide ou simplement deux liquides immiscibles. Nous considérons le régime de transfert de matière entre les deux phases comme étant permanent.

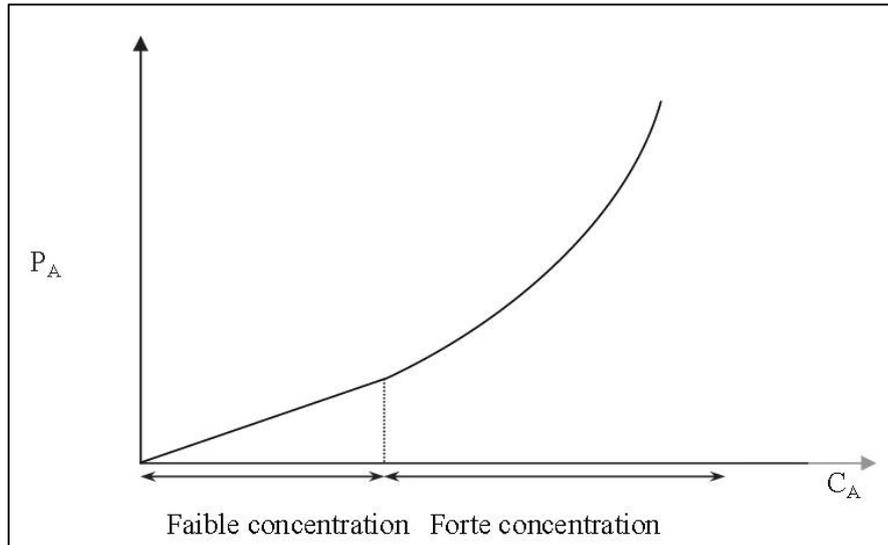
I. 1 Le concept d'équilibre

La condition essentielle pour qu'il ait transfert de matière ou diffusion entre deux points situés à l'intérieur d'une seule phase, est donc l'existence d'un potentiel, la plupart du temps exprime sous forme d'une différence de concentration. En effet, on peut trouver de nombreux exemples de situations dans lesquelles une substance est transférée d'une phase où elle est en plus faible concentration à une phase où elle est en plus forte concentration, il faut donc modifier le critère de potentiel et introduire la notion d'équilibre entre phases. Cet équilibre peut exister entre deux phases liquides ou entre une phase liquide et une phase gazeuse [10].

Donc, dans le cas d'un système hétérogène (C'est à dire deux phases immiscible en contact), la quantité maximale de matière pouvant passer d'une phase à l'autre peut être estimé à partir des principes d'équilibres entre phases la courbe d'équilibre représentant la distribution d'un composé entre une phase gazeuse et une phase liquide à l'équilibre est représentée sur la figure I. 1.

CHAPITRE I : Absorption physique

Figure I .1 : La distribution d'un soluté A à l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide à une température donnée.



Avec:

C_A : Concentration du composé A dans phase liquide.

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

Dans la zone des faibles concentrations (solutions diluées), la courbe d'équilibre est caractérisée par une droite. Celle-ci peut être exprimée par une relation linéaire, connue sous le nom de «loi de Henry ».

A l'interface, on suppose qu'il y a proportionnalité entre la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse et sa concentration dans la phase liquide (loi de Henry).

La loi de Henry étant :

$$P_{Ai} = H_e \cdot C_{Ai} \quad (I.1)$$

Où :

H_e : La constante de Henry

C_{Ai} : Concentration d'équilibre dans (phase liquide) et à l'interface gaz-liquide (mol/m^3).

P_{Ai} : Etant la pression partielle à l'équilibre dans la phase gazeuse du composé A et a l'interface gaz - liquide (atm).

I. 2 Théorie du double film de Lewis et Whitman

Lewis et Whitman [10] ont admis au niveau du contact d'un liquide avec les gaz l'existence d'un film stagnant d'une certaine épaisseur dans chaque phase. On suppose qu'au voisinage de l'interface l'écoulement est laminaire alors qu'il est turbulent au-delà. De même, la composition au sein du liquide est maintenue constante par agitation turbulente. On considère qu'il n'y a pas de convection dans le film, le gaz dissous étant transporté exclusivement par diffusion moléculaire.

A l'interface il n'y a aucune résistance au passage d'une phase à l'autre et les concentrations du soluté en phase gazeuse et en phase liquide sont en équilibre.

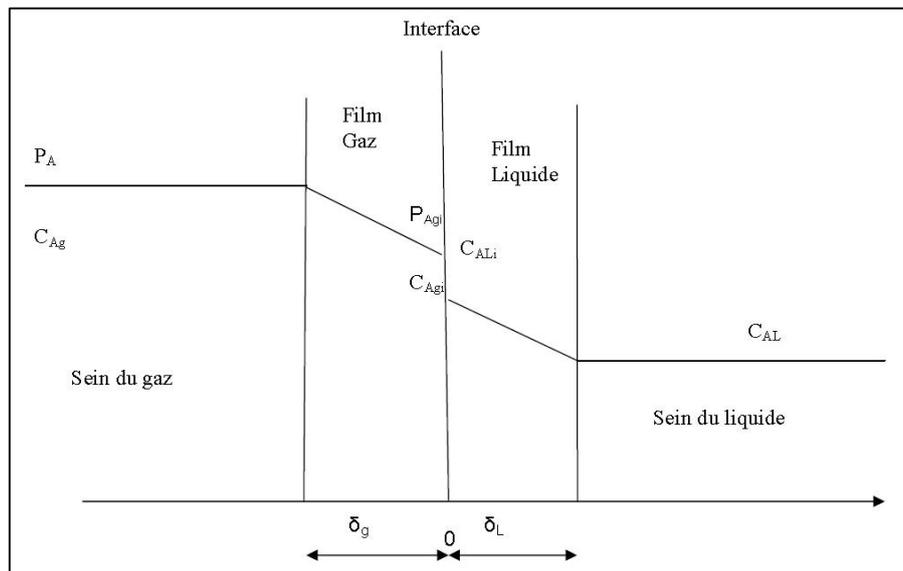


Figure I.2 : Profils des concentrations selon le modèle de Lewis et Whitman.

Le profil de concentration de l'espèce transférée est linéaire à l'intérieur du film aussi bien coté gaz que coté liquide. Ce modèle est représenté sur la figure I.2.

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 transféré à une force motrice caractéristique qui peut être, selon le coefficient de transfert de matière, un gradient de concentration ou de pression :

CHAPITRE I : Absorption physique

- Côté liquide :

$$N_{AL} = k_L(C_{ALi} - C_{AL}) \quad (I.2)$$

Avec :

N_{AL} : Flux de composé A transféré dans la phase liquide (mole d'A/m².s).

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

C_{ALi} , C_{AL} : Concentration du composé A à l'interface et au sein de la phase liquide respectivement (mole d'A/m³).

- Côté gaz:

$$N_{AG} = k_G(P_A - P_{Ai}) \quad (I.3)$$

Avec :

N_{AG} : Flux de composé A transféré dans la phase gazeuse (mole/m².s)

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

P_A : Pression partielle de A à l'interface (atm)

Les coefficients de transfert de matière partielle sont définis comme étant :

$$k_G = \frac{D_{AG}}{\delta_G} ; k_L = \frac{D_{AL}}{\delta_L}$$

CHAPITRE I : Absorption physique

Avec :

k_G, k_L : Coefficient de transfert de matière partiels respectivement du coté gaz et coté liquide

D_{AG}, D_{AL} : Coefficients de diffusion du A respectivement du coté gaz et coté liquide (m^2/s).

δ_G, δ_L : Epaisseurs du film respectivement du coté gaz et coté liquide (m).

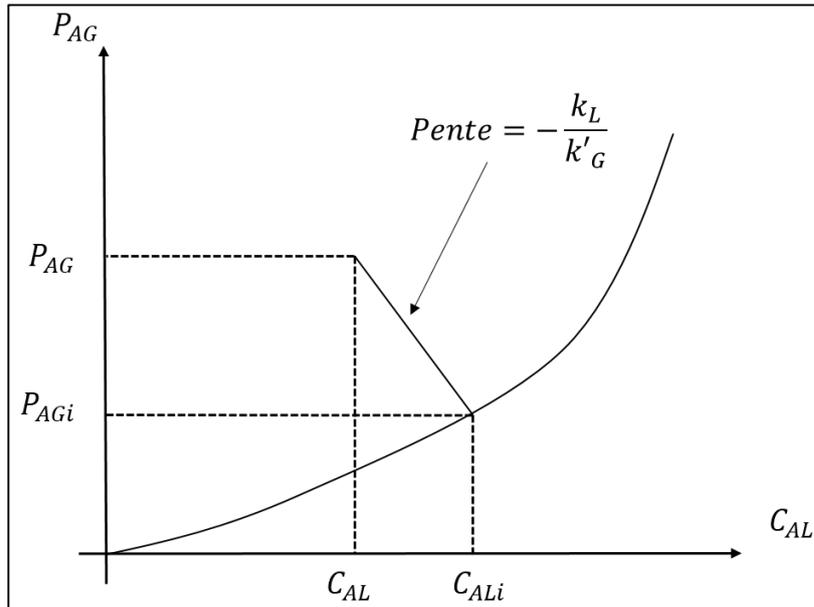


Figure I.3 : Prédiction des compositions interraciales par la théorie du double film.

En considérant que le flux de matière transféré coté gaz et coté liquide est le même, on peut écrire en régime permanent :

$$N_{AL} = N_{AG} = k_G(P_A - P_{Ai}) = k_L(C_{ALi} - C_{AL})$$

I. 3 Coefficients globaux de transfert de matière

On peut définir les flux de matière en fonction des coefficients globaux de transfert de matière [10] :

$$N_{AG} = K_G(P_{AG}^* - P_{AG}) \quad (I. 4)$$

$$N_{AL} = K_L(C_{AL}^* - C_{AL}) \quad (I. 5)$$

Où :

C_{AL}^* : Concentration du composé A en équilibre avec P_{AG} (mole de A/m³)

K_G : Coefficient de transfert de matière global cote gaz (mole d'A/m².s.atm)

K_L : Coefficient de transfert de matière global cote liquide (m/s).

N_{AG} : Flux du composé A transféré dans la phase gazeuse (mole de A/m².s)

N_{AL} : Flux du composé A transféré dans la phase liquide (mole de A /m².s)

P_{AG}^* : Pression partielle du composé A qui est en équilibre avec C_{AL} (atm)

D'après les définitions des deux grandeurs C_{AL}^* , P_{AG}^* , On a :

$$P_{AG}^* = H_e . C_{AL} \quad (I. 6)$$

$$P_{AG} = H_e . C_{AL}^* \quad (I. 7)$$

I. 4 Relation entre les coefficients de transfert de matières globaux et partiels

A partir de l'équation (I.4) :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{P_{AG} - P_{AG}^*}{N_{AG}} \rightarrow \frac{1}{K'_G} = \frac{P_{AG} - P_{Ai}}{N_{AG}} + \frac{P_{Ai} - P_{AG}^*}{N_{AG}} \quad (I.8)$$

En utilisant les égalités (I.1) et (I.6), l'équation (I.8) devient :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{P_{AG} - P_{AGi}}{N_{AG}} + \frac{H_e . C_{ALi} - H . C_A^*}{N_{AG}} \quad (I.9)$$

CHAPITRE I : Absorption physique

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

$$N_{AL} = N_{AG} = k_G(P_{AG} - P_{AGi}) = k_L(C_{ALi} - C_{AL}) = N_A \quad (I.10)$$

D'où :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{He}{k_L} \quad (I.11)$$

On fait le même raisonnement, en considérant cette fois-ci, la relation (I.5) :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{C_{AL}^* - C_{AL}}{N_{AL}} \rightarrow \frac{1}{K_L} = \frac{C_{AL}^* - C_{ALi}}{N_{AL}} + \frac{C_{ALi} - C_{AL}}{N_{AL}} \quad (I.12)$$

Si on utilise les égalités (I.6) et (I.1), on aura :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{(P_{AG}/He) - (P_{AGi}/He)}{N_{AL}} + \frac{C_{ALi} - C_{AL}}{N_{AL}} \quad (I.12)$$

En utilisant l'égalité (I.6), la relation (I.1) devient :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{He.k_G} + \frac{1}{k_L} \quad (I.13)$$

I. 5 Estimation de k_G , k_L et a

Les estimations des grandeurs de transfert de matière dans des colonnes à garnissage sont nettement mieux établies depuis les travaux et Puranik [11] et Danckwerts [12], maintes fois vérifiées, on peut considérer les corrélations ci-dessous à quelques 20-30 % près [8].

$$\frac{k_G}{A_P D_{AG}} = 5.23 (A_P D_P)^{-2} \left(\frac{V_{SG} \rho_G}{A_P \mu_G} \right)^{0.7} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_{AG}} \right)^{1/2}$$

$$\frac{k_L}{A_P D_{AL}} = 0.0051 (D_P A_P)^{0.4} \left(\frac{V_{SL} \rho_L}{A_P \mu_L} \right)^{4/3} \left(\frac{V_{SL}^2 A_P}{g} \right)^{-1/3} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_{AL}} \right)^{1/2}$$

$$a = A_P \left\{ 1 - \exp \left[-1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0.75} \left(\frac{V_{SL}^2 A_P}{\sigma A_P} \right)^{0.2} \left(\frac{V_{SL}^2 A_P}{g} \right)^{-0.05} \left(\frac{V_{SL} \rho_L}{A_P \mu_L} \right)^{0.1} \right] \right\}$$

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

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

A_P : Surface spécifique du garnissage (m^2/m^3 de lit)

D_P : Dimension caractéristique du garnissage (m)

D_{AG}, D_{AL} : Coefficient de diffusion du composé transféré dans le gaz et liquide (m^2/s)

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

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

ρ_G, ρ_L : masse volumique du gaz, du liquide (kg/m³)

g : accélération gravitationnelle (m/s^2)

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

σ_c : Tensions superficielle critique relative au matériau du garnissage (N/m)

Quelques commentaires s'imposent plus particulièrement en ce qui concerne l'aire interfaciale. En effet, il a été constaté expérimentalement que toute l'interface gaz-liquide n'est pas active pour les transferts de masse : les zones stagnantes, ou le réactif est épuisé et le solvant saturé par le composé gazeux, sont inactives.

Chapitre II
Absorption chimique

II Absorption chimique

II. 1 Le principe

L'absorption d'un gaz accompagnée d'une réaction chimique en phase liquide permettra d'améliorer l'efficacité de la séparation (par exemple l'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse de soude, amine... etc.) et la sélectivité de la séparation (par exemple l'absorption du CO_2 et H_2S dans des solutions d'amine).

Une absorption accompagnée d'une réaction chimique modifie le profil des concentrations à proximité de l'interface, Figure II. 1, et de ce fait affecte le flux de transfert vers la phase où se déroule la réaction.

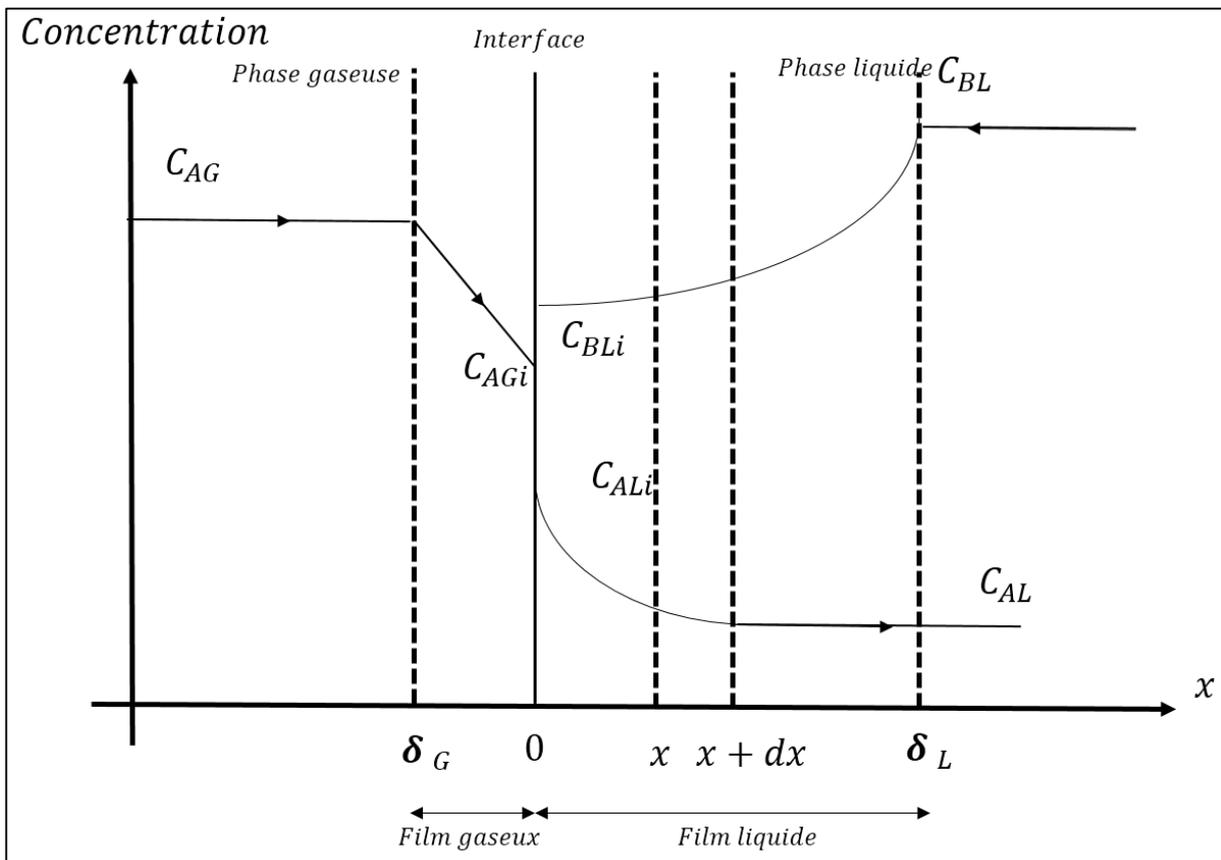


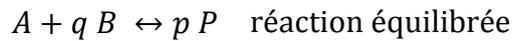
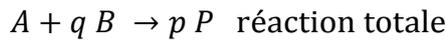
Figure II .1 : Profils des concentrations pour le transfert de matière avec réaction chimique.

Chapitre II : Absorption Chimique

La réaction à étudier étant la suivante :



Au cours de laquelle le soluté (A) réagit avec le réactif (B) en solution pour donner le produit (P) d'après les réactions suivantes :



Cette réaction a un double effet :

- L'augmentation de la capacité d'absorption du liquide puisque le réactif fait disparaître le soluté absorbé et donc la force motrice du transfert est accrue.
- L'accroissement de la vitesse avec laquelle le soluté franchit l'interface pour passer dans le liquide par conséquent l'augmentation du coefficient du transfert de matière.

Ce dernier effet est pris en compte dans les expressions du flux spécifique d'absorption en multipliant le coefficient de transfert de matière partiel en phase liquide par un facteur appelé facteur d'accélération noté E (C'est le rapport des flux "avec" et "sans" réaction chimique) c'est-à-dire :

$$E = \frac{[N_A]_{x=0}}{[N_A']_{x=0}}$$

Chapitre II : Absorption Chimique

Le flux spécifique d'absorption avec réaction chimique s'écrira donc :

$$F_A = N_A a = k_G a (P_{AG} - P_{AGi}) = Ek_L a (C_{ALi} - C_{AL}) \quad (II.1)$$

F_A : Flux spécifique d'absorption du composé A (mol/m³.s)

N_A : Flux de matière du composé A, pour le cas du transfert de matière avec réaction chimique (mol/m². s).

a : Aire interraciale (m²/m³ de lit).

k_G : Coefficient de transfert de matière partiel côté gaz (mole de A transféré/m².s.atm)

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

P_{AG} : Pression partielle de A dans la phase gazeuse (atm)

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

C_{AL} : Concentration du composé A dans la phase liquide (mol/m³)

C_{ALi} : Concentration du composé A à l'interface côté liquide (mol/m³)

Comme tout phénomène de transfert de matière, l'absorption avec réaction chimique peut être décomposée en deux étapes :

- Transfert de A de la phase gazeuse vers l'interface.
- Transfert de A de l'interface vers la phase liquide et réaction entre A et B en phase liquide.

Suivant l'importance respective des différentes étapes, le transfert de matière pourra être contrôlé par une seule ou bien par plusieurs étapes.

II. 2 Bilan de matière en phase liquide

Le bilan de matière pour le composé A en régime permanent, sur une tranche fine d'épaisseur dx et pour une section unitaire d'aire interfaciale en appliquant la loi de Fick relative à la diffusion moléculaire dans les milieux quasi-immobiles, s'écrit :

$$\left[\begin{array}{l} \text{FLUX DE A ENTRANT} \\ \text{à l'abscisse } x \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{QUANTITE DE A APPARAISSANT} \\ \text{OU DISPARAISANT PAR UNITE DE TEMPS} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{FLUX DE A SORTANT} \\ \text{à l'abscisse } x + dx \end{array} \right]$$

$$\rightarrow -D_{AL} \left[\frac{dC_{AL}(x)}{dx} \right]_x + v_A r_A dx = -D_{AL} \left[\frac{dC_{AL}(x)}{dx} \right]_{x+dx} \quad (II. 2)$$

Pour dx très petit :

$$\frac{\left[\frac{dC_{AL}(x)}{dx} \right]_{x+dx} - \left[\frac{dC_{AL}(x)}{dx} \right]_x}{dx} = \frac{d\left(\frac{dC_{AL}(x)}{dx}\right)}{dx} = \frac{d^2 C_{AL}(x)}{dx^2} \quad (II. 3)$$

On peut réécrire l'équation (II. 2) comme suivant :

$$D_{AL} \left\{ \left[\frac{dC_{AL}(x)}{dx} \right]_{x+dx} - \left[\frac{dC_{AL}(x)}{dx} \right]_x \right\} + v_A r_A dx = 0 \quad (II. 4)$$

Si on divise l'équation (II. 4) par dx , et on utilisant l'égalité (II. 3), on aura l'équation différentielle suivante :

$$-D_{AL} \left[\frac{d^2 C_{AL}(x)}{dx^2} \right]_x + v_A r_A = 0 \quad (II. 5)$$

Avec la considération des conditions aux limites :

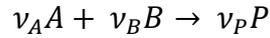
$$\begin{array}{ll} x = 0; & C_{AL}(0) = C_{ALi} \\ x = \delta_L; & C_{AL}(\delta_L) = C_{AL} \end{array}$$

La résolution de cette équation différentielle va dépendre de l'expression de r_A , on donne quelques exemples simples dans le paragraphe suivant.

II. 3 Expressions de flux en phase liquide

II. 3. 1 Réaction de pseudo-premier ordre

Soit la réaction irréversible d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs A et B :



La vitesse de la réaction peut s'écrire de la manière suivante :

$$r_A = k C_{AL}(x)C_{BL}(x)$$

Où :

r_A : Vitesses réaction (mol /m³ .s)

k : Constante de vitesse de la réaction (m³/mol.s)

$C_{AL}(x)$: Concentration du composé A dans la phase liquide (mol /m³)

$C_{BL}(x)$: Concentration du composé B dans la phase liquide (mol /m³)

L'équation (II.5) s'écrira comme suit :

$$D_{AL} \left[\frac{d^2 C_{AL}(x)}{dx^2} \right] + \nu_A k C_{AL}(x) C_{BL}(x) = 0 \quad (II. 6)$$

En supposant que D_{AL} , k , et C_{BL} constants en phase liquide c'est à dire :

$$C_{BL}(x) = C_{BL} = \text{Constante} = C_{Be}$$

L'équation (II. 6) devient

$$D_{AL} \left[\frac{d^2 C_{AL}(x)}{dx^2} \right] + \nu_A k C_{AL}(x) C_{BL} = 0 \quad (II. 7)$$

Avec les conditions aux limites :

- $x=0$; $C_{AL}(0) = C_{Ai}$
- $x=\delta_L$; $C_{AL}(\delta_L) = C_{AL}$

Chapitre II : Absorption Chimique

La résolution générale de l'équation (II.7) s'écrit :

$$C_{AL}(x) = \beta_1 \exp(\alpha x) + \beta_2 \exp(-\alpha x) \quad (II.8)$$

Avec :

$$\alpha = \sqrt{\frac{-vk C_{BL}}{D_{AL}}}$$

Les conditions aux limites permettent de calculer les constantes β_1 ; β_2 :

Pour $x=0$: $\beta_1 + \beta_2 = C_{ALi}$

Pour $x=\delta_L$: $\beta_1 \exp(\alpha x) + \beta_2 \exp(-\alpha x) = C_{AL}$

En résolvant ces deux équations et en remplaçant dans l'équation(II.8) La concentration $C_{AL}(x)$ en phase liquide aura pour expression :

$$C_{AL}(x) = \frac{C_{AL} \operatorname{sh}(\alpha x) + C_{ALi} \operatorname{sh}[\alpha(\delta_L - x)]}{\operatorname{sh}(\alpha \delta_L)} \quad (II.9)$$

Et le gradient $C_A(x)$ s'exprime alors :

$$\frac{dC_{AL}(x)}{dx} = \frac{\alpha C_{AL} \operatorname{ch}(\alpha x) - \alpha C_{ALi} \operatorname{ch}[\alpha(\delta_L - x)]}{\operatorname{sh}(\alpha \delta_L)} \quad (II.10)$$

On déduit le flux transversant l'interface :

$$[N_A]_{x=0} = -D_{AL} \left[\frac{dC_{AL}(x)}{dx} \right]_{x=0} = \frac{D_{AL} \alpha \delta_L \operatorname{ch}(\alpha \delta_L)}{\delta_L \operatorname{sh}(\alpha \delta_L)} \left\{ C_{ALi} - \frac{C_{AL}}{\operatorname{ch}(\alpha \delta_L)} \right\} \quad (II.11)$$

Chapitre II : Absorption Chimique

On peut également exprimer le flux de l'autre extrémité du film pour $x = \delta_L$

$$[N_A]_{x=\delta_L} = -D_{AL} \left[\frac{dC_{AL}(x)}{dx} \right]_{x=\delta_L} = k_L \frac{\alpha \delta_L}{\text{th}(\alpha \delta_L)} \left\{ \frac{C_{ALi}}{\text{ch}(\alpha \delta_L)} - C_{AL} \right\} \quad (\text{II. 12})$$

Avec :

$$k_L = \frac{D_{AL}}{\delta_L}$$

Le terme $(\alpha \delta_L)$ présente un nombre adimensionnel, appelé nombre de Hatta (Ha), qui est défini par la formule suivante :

$$\alpha \delta_L = Ha = \frac{\sqrt{-v_A k C_{BL} D_{AL}}}{k_L} \quad (\text{II. 13})$$

Avec :

D_{AL} : Coefficient de diffusion de composé A dans la phase liquide (m^2/s).

δ_L : Épaisseur de film coté phase liquide (m).

k_L : Coefficient de transfert de matière du composé A dans la phase liquide, pour le cas de transfert de matière de matière sans réaction chimique (m/s).

k : constante de vitesse de la réaction ($\text{m}^3/\text{mol.s}$).

On peut alors exprimer la vitesse d'absorption de A par unité de temps et par unité d'air interfaciale, en présence de réaction chimique en fonction de nombre de Hatta :

$$[N_A]_{x=0} = k_L \frac{Ha}{\text{th}(Ha)} \left\{ C_{ALi} - \frac{C_{AL}}{\text{ch}(Ha)} \right\} \quad (\text{II. 14})$$

On sait que le flux sans réaction chimique a pour formule :

$$[N_A']_{x=0} = k_L (C_{ALi} - C_{AL}) \quad (\text{II. 15})$$

Considérant la grandeur E comme étant le rapport de flux avec et sans réaction c'est-à-dire :

$$E = \frac{[N_A]_{x=0}}{[N_A']_{x=0}} = \frac{Ha}{th(Ha)} \frac{1 - \frac{\lambda}{ch(Ha)}}{1 - \lambda} \quad (\text{II. 16})$$

Avec :

$$\lambda = \frac{C_{AL}}{C_{ALi}}$$

A partir de cette réaction ; on peut dire que si $Ha > 0,3$ alors $E \neq 1$.

Pour examiner la valeur de flux de A à $x = \delta_L$ et puis rapporter sa valeur à celle du flux à $x = 0$, on fait le rapport suivant :

$$J = \frac{[N_A]_{x=\delta_L}}{[N_A]_{x=0}} = \frac{1 - \lambda ch(Ha)}{ch(Ha) - \lambda} \quad (\text{II. 17})$$

Suivant les valeurs du nombre de *Hatta*, et utilisant les rapports E et J trois cas existent :

1) $Ha < 0,3 \rightarrow$ réaction lente

$ch(Ha)$ et J tendent vers 1, il y a pratiquement pas de réaction dans le film, celle-ci se déroule essentiellement au cœur de la phase liquide.

Dans ce cas :

$$[N_A]_{x=0} \approx [N_A']_{x=0} = k_A(C_{ALi} - C_{AL}) \quad (\text{II. 18})$$

C'est-à-dire : $E \approx 1$, Dans ce cas il faut utiliser un contacteur à grand volume réactionnel.

2) $0,3 < Ha < 5 \rightarrow$ cas intermédiaire

On utilise l'expression (II.16)

3) $Ha > 5 \rightarrow$ Réaction rapide

La valeur de $\lambda = \frac{C_{AL}}{C_{ALi}}$ sera faible et tend vers zéro car C_{AL} tend vers zéro, la réaction se passera quasi entièrement dans le film liquide.

Dans ce cas :

$$J = \frac{1}{ch(Ha)} \quad \text{et} \quad E \approx Ha \quad (\text{II. 19})$$

Le flux d'absorption par unité d'aire interfaciale pourra être calculé avec la formule suivante :

$$[N_A]_{x=0} \approx C_{ALi} k_L Ha = C_{ALi} \sqrt{k C_{BL} D_{AL}} \quad (\text{II. 20})$$

Cette fois, il faut utiliser un contacteur à grande aire interfaciale : les colonnes à garnissage.

II. 3. 2 Réaction de deuxième ordre

Les réactions précédentes ont pu être établies aisément parce qu'on a considéré que $C_{BL}(x)$ était constant dans le film, c'est-à-dire :

$$C_{BL}(x) = C_{BL}$$

Et donc :

$$\frac{dC_{BL}(x)}{dx} \approx 0 \quad (\text{II. 21})$$

Nous devons également envisager le cas où cette hypothèse n'est pas vérifiée.

Dans ce cas il n'est pas possible d'obtenir une expression analytique pour $[N_A']_{x=0}$.

On peut toutefois obtenir une solution numérique.

L'expression (II .2) s'écrit pour les composés A et B de la manière suivante :

$$D_{AL} \left[\frac{d^2 C_{AL}(x)}{dx^2} \right] + v_A k C_{AL}(x) C_{BL}(x) = 0 \quad (\text{II. 22. a})$$

$$D_{BL} \left[\frac{d^2 C_{BL}(x)}{dx^2} \right] + v_B k C_{AL}(x) C_{BL}(x) = 0 \quad (\text{II. 22. b})$$

On utilise les conditions aux limites suivantes pour les intégrations :

$$x=0 : \quad C_{AL} = C_{ALi} \quad \frac{dC_{BL}(0)}{dx} = 0 \quad (\text{II. 23})$$

$$x=\delta : \quad C_{AL}(\delta) = C_{AL} \quad C_{BL}(\delta) = C_{BL} \quad (\text{II. 24})$$

Remarque : La relation (II .23) résulte du non transfert du composé considéré vers la phase gazeuse c'est-à-dire que B n'est pas volatil.

En combinant les équations (II .22.a) et (II .22.b) on obtient :

$$\frac{d^2 C_{BL}(x)}{dx^2} = \frac{v_B D_{AL}}{v_A D_{BL}} \frac{d^2 C_{AL}(x)}{dx^2} \quad (\text{II. 25})$$

En intégrant deux fois et en utilisant les conditions aux limites on obtient :

$$C_{BL}(x) = C_{BL} \left\{ 1 + \frac{v_B D_{AL}}{v_A D_{BL}} \frac{C_{AL}(x) - C_{AL}}{C_{BL}} \left[\frac{(\delta - x) \left[\frac{dC_{AL}(x)}{dx} \right]_{x=0}}{C_{AL}(x) - C_{AL}} \right] = 1 \right\} \quad (\text{II. 26})$$

Mais :

$$[N_1]_{x=0} = \frac{D_{AL}}{\delta} (C_{ALi} - C_{AL})$$

$$[N_1']_{x=0} = -D_{AL} \left[\frac{dC_{AL}(x)}{dx} \right]_{x=0}$$

Et donc :

$$E = \frac{[N_1']_{x=0}}{[N_1]_{x=0}} = - \left[\frac{dC_{AL}(x)}{dx} \right]_{x=0} \frac{\delta}{C_{ALi} + C_{AL}} \quad (\text{II. 27})$$

L'expression (II.26) écrite pour les conditions de l'interface s'écrit :

$$C_{BLi} = C_{BL} \left\{ 1 + \frac{v_B D_{AL}}{v_A D_{BL}} \frac{C_{ALi}}{C_{BL}} (1 - \lambda)(1 - E) \right\} \quad (\text{II. 28. a})$$

En introduisant le groupe :

$$N_2 = \frac{v_A D_{BL}}{v_B D_{AL}} \frac{C_{BL}}{C_{ALi}}$$

$$C_{BLi} = C_{BL} \left\{ 1 + \frac{(1 - \lambda)(1 - E)}{N_2} \right\} \quad (\text{II. 28. b})$$

Pour pouvoir exprimer $[N_1']_{x=0}$ il faut disposer du terme $\left[\frac{dC_{AL}(x)}{dx} \right]_{x=0}$

Chapitre II : Absorption Chimique

On peut y parvenir en écrivant le flux interracial répondant à l'équation (II .5) avec $C_{BL}(x) = C_{BLi}$ pratiquement constant près de l'interface, car :

$$\left[\frac{dC_{BL}(x)}{dx} \right]_{x=0} = 0$$

Donc on peut écrire :

$$D_{AL} \left[\frac{d^2 C_{AL}(x)}{dx^2} \right]_{x=0} = -v_A k C_{BLi} C_{AL}(x) \quad \text{Pour } x \text{ voisin de } 0$$

L'intégration de cette équation conduit à :

$$[N'_1]_{x=0} = k_A \frac{\frac{\sqrt{-v_A k C_{BLi} D_{AL}}}{k_A}}{\text{th} \left[\frac{\sqrt{-v_A k C_{BLi} D_{AL}}}{k_A} \right]} \left[C_{ALi} - \frac{C_{AL}}{\text{ch} \left[\frac{\sqrt{-v_A k C_{BLi} D_{AL}}}{k_A} \right]} \right] \quad (\text{II. 29})$$

On remarque que cette expression est identique à la relation (II.11) à la différence que C_{BL} a été remplacé par C_{BLi} .

Donc le facteur d'accélération peut s'écrire :

$$E = \frac{[N'_1]_{x=0}}{[N_1]_{x=0}} = \frac{Ha \sqrt{1 - \frac{(E-1)(1-\lambda)}{N_2}}}{\text{th} \left[Ha \sqrt{1 - \frac{(E-1)(1-\lambda)}{N_2}} \right]} \frac{1 - \frac{\lambda}{\text{ch} \left[Ha \sqrt{1 - \frac{(E-1)(1-\lambda)}{N_2}} \right]}}{1 - \lambda} \quad (\text{II. 30. a})$$

Nous remarquons que dans cette expression E est fonction de E, plusieurs auteurs ont cherché à représenter E par une expression simple dont la corrélation de Kishinevskii

II. 3. 3 Expression de Kishinevskii

On peut accepter comme expression du facteur d'accélération E, l'expression suivante (II. 30. b), car dans la plupart des cas λ est proche de 0 [8] :

$$E = \frac{Ha \sqrt{1 - \frac{(E-1)}{N_2}}}{th \left(Ha \sqrt{1 - \frac{(E-1)}{N_2}} \right)} \quad (\text{II. 30. b})$$

Cette expression est implicite. Kishinevskii a fourni une expression approchée explicite [13] :

$$E = 1 + \frac{Ha}{A} [1 - \exp(-0,65Ha\sqrt{A})] \quad (\text{II. 31})$$

Avec :

$$A = \frac{Ha}{N_2} + \exp \left[\frac{0,68}{Ha} - \frac{0,45}{N_2} Ha \right]$$

Cette expression nous permet d'avoir la limite du régime de réaction rapide ($Ha > 5$) qu'on appelle instantané et il est facile de voir les limites de régime de réaction de pseudo premier ordre rapide et de la réaction instantanée.

- Réaction de pseudo premier ordre rapide :

$$E_{LIM} = Ha \quad \text{dès que} \quad Ha > 5 \quad \text{et} \quad \frac{Ha}{N_2} < 0,1$$

- Réaction instantanée :

$$E = 1 + N_2 \quad \text{dès que} \quad Ha > 5 \quad \text{et} \quad \frac{Ha}{N_2} > 10$$

Remarque : beaucoup de travaux ont été concentrés sur l'expression de Kishinevskii (En comparant plusieurs expressions empiriques) et ont prouvé la supériorité de celle de Kishinevskii.

II. 3. 4 Réaction instantané

Si la réaction $A + B \rightarrow \text{Produits}$ peut être considérée comme réaction instantanée et en supposant toujours que seul le CO_2 est transféré dans la phase gazeuse vers la phase liquide qui comporte le composé B, dans ce cas A et B ne peuvent pas coexister en même temps dans la phase liquide alors la situation sera décrite par la figure II. 2.

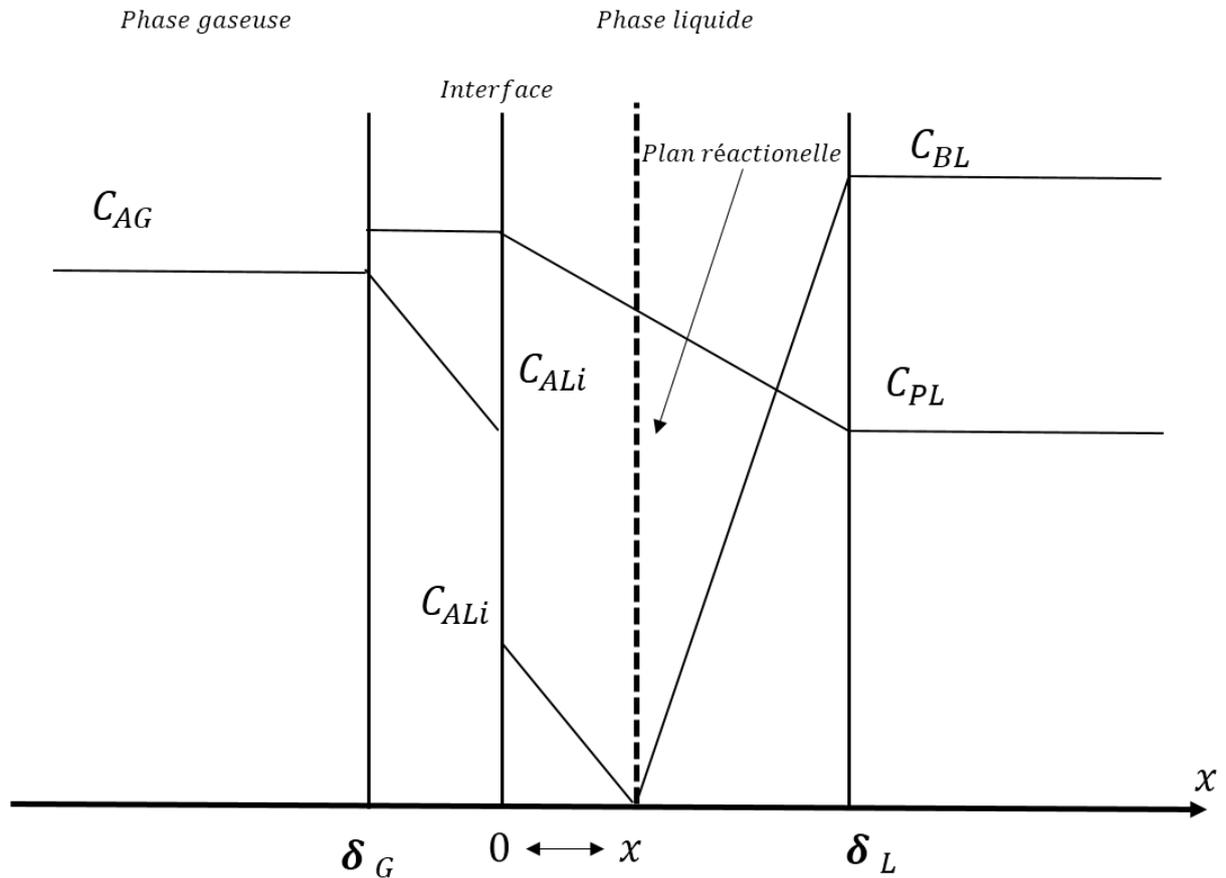


Figure II .2 : profils de concentration près de l'interface dans le cas d'une réaction instantanée

- Dans la première tranche de $[0 \text{ à } x]$, il y aura présence de A et le produit mais pas celle de B.
- Au-delà d'une certaine valeur de x , il y aura présence de B et produit mais pas de A.

La distance x marque la présence d'un plan réactionnel, en ce point les flux respectifs et en sens contraire de A et B seront dans le rapport des coefficients stœchiométriques.

Si on n'a pas ce cas, alors il y aura un déplacement de l'interface (point x) jusqu'à satisfaction de la condition et ainsi disparition de l'excédent de l'un des réactifs.

Chapitre II : Absorption Chimique

Le flux de A compté dans le sens des x croissants s'écrit de la manière suivante :

$$\text{Flux de A} = D_{AL} \left[\frac{C_{ALi} - 0}{0 - x} \right] = D_{AL} \frac{C_{ALi}}{x} \quad (II. 32)$$

Le flux de B compté dans le sens des x décroissants s'écrit de la manière suivante :

$$\text{Flux de B} = D_{BL} \left[\frac{C_{BL} - 0}{\delta - x} \right] \quad (II. 33)$$

Le rapport des flux doit être égale au rapport des coefficients stœchiométriques alors on obtient la relation suivante :

$$\frac{\frac{D_{AL} C_{ALi}}{x}}{\frac{D_{BL} C_{BL}}{(\delta_L - x)}} = \frac{v_A}{v_B} \quad (II. 34)$$

Donc on obtient la formule suivante :

$$x = \frac{v_B D_{AL} C_{ALi} \delta_L}{v_A D_{BL} C_{BL} + v_B D_{AL} C_{ALi}} \quad (II. 35)$$

- 1) En absence de réaction chimique et pour $C_{AL} = 0$ pour pouvoir effectuer la comparaison nous aurions les résultats suivants :

$$[N_A]_{x=0} = \frac{D_{AL}}{\delta} C_{ALi} \quad (II. 36)$$

- 2) En présence de réaction chimique on obtient la relation suivante :

$$[N_A]_{x=0} = \frac{D_{AL}}{x} C_{ALi} \quad (II. 37)$$

$$\rightarrow E = \frac{\delta}{x} \quad (II. 38)$$

Donc le facteur d'accélération E aura pour expression : E_i

$$E_i = 1 + N_2 \quad (II. 39)$$

On remarque que cette expression représente le deuxième cas limite de l'expression de Kishinevskii.

Chapitre III

Les alcanolamines

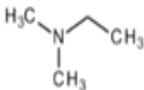
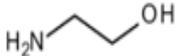
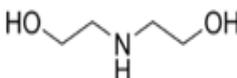
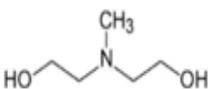
III Les alcanolamines

Le développement des alcanolamines comme absorbants pour les gaz-acides revient à R.R. Bottoms, qui a été le premier à étudier l'absorption des gaz-acides par la triéthanolamine (TEA) en 1930 qui est devenue la première alcanolamine commercialement disponible pour les unités de traitement des gaz. Après les travaux de Bottoms, plusieurs amines ont été étudiées seules ou mélangées (solutions activées), et les solutions aqueuses d'alcanolamines sont devenues les solvants les plus appropriés aux procédés d'absorption réactive des gaz-acides tels que CO₂ et H₂S à cause de leur grande capacité d'absorption [14].

III. 1 Les groupe d'Alcanolamines

Les Alcanolamines possèdent un groupement hydroxyle (-OH) favorisant leur solubilité dans l'eau et un groupement amine (-N) assure la basicité de la solution nécessaire à la réaction avec les gaz acides. Quelques structures moléculaires des amines sont mentionnées dans le tableau III. 1.

Tableau III.1 : Propriétés physiques de quelques Alcanolamines [15]

Alcanolamines	Formule	Structure	M (g/mol)	Teb à 1 atm (°C)
1,4-Butanediamine BDA	$C_4H_{12}N_2$		88.1515	145
N,N-Diethylmethylamine DEEA	$C_4H_{11}NO$		890.00 kg/m ³	136
2-Aminoethanol MEA	C_2H_5NO		75.11 g/mol	171
Hexylamine HA	$C_6H_{15}N$		101.19 g·mol ⁻¹	132,8
DiEthanolAmine DEA	$C_4H_{11}NO_2$		105.14 g/mol	105,4
Méthyl diéthanolamine MDEA	$C_6H_{15}NO_2$		119,16	119,6

Les amines peuvent être classées en trois groupes :

- Primaires (R_1NH_2) : ce sont des amines très réactives avec les gaz-acides et permettent des séparations de grande pureté (ex : la MonoEthanolAmine « MEA », l'Hexylamine « HA » et 1,4-butanediamine « BDA »).
- Secondaires (R_1R_2NH) : elles sont moins réactives que les amines primaires et ne sont donc à utiliser que pour des objectifs moins exigeants en termes de pureté (ex : la Diéthanolamine « DEA » et la Di-isopropanol-amine « DIPA »).
- Tertiaires ($R_1R_2R_3N$) : ces amines sont encore moins réactives que les amines secondaires mais leur capacité d'absorption est plus grande (ex : la MéthylDiEthanolAmine « MDEA » et la Triéthanolamine « TEA » 2-(diéthylamine)-éthanol « DEEA »).

Avec l'utilisation d'un solvant chimique à base d'amine, il y a deux caractéristiques principales à prendre en compte :

- La cinétique de la réaction d'absorption du CO_2 :

Les amines primaires sont plus réactives que les amines secondaires, elles-mêmes sont plus réactives que les amines tertiaires. La vitesse d'absorption du CO_2 influera sur le dimensionnement de la colonne d'absorption et donc sur le coût d'investissement du procédé d'absorption.

- La solubilité du CO_2 dans le solvant :

Une amine réactive avec le CO_2 permettra d'avoir une très bonne solubilité du CO_2 mais sera plus difficilement régénérable.

III. 2 Absorption du CO_2 par les alcanolamines

L'élimination des gaz-acides dépend de leur capacité à réagir avec les alcanolamines. Le CO_2 est un acide de Lewis comportant deux doublets électroniques libres qui réagissent avec les Alcanolamines à une vitesse finie, mais avec des mécanismes réactionnels variables suivant le degré de substitution ou d'encombrement stérique de l'azote de l'amine.

III. 2. 1 Réaction entre le CO_2 et les amines primaires et secondaires

Il existe deux mécanismes principaux qui ont été proposés pour expliquer la réaction entre le CO_2 avec les alcanolamines primaires (R_1NH_2) et secondaires (R_1R_2NH), le mécanisme de Zwitterion et le mécanisme de Crooks et Donnellan.

III. 2. 1. 1 Mécanisme de Zwitterion

Proposé par Caplow en 1968 et réintroduit par Danckwerts en 1979, l'absorption du CO₂ par les Alcanolamines primaires et secondaires selon le mécanisme de Zwitterion comporte deux étapes [16]:

- La formation d'un Zwitterion (espèce chimique possédant simultanément des charges positives et négatives) selon la réaction suivante :



- La dé-protonation du Zwitterion et la formation d'un carbamate (R₁R₂COO⁻) :



Où B est une molécule d'eau, une base ou une amine.

Si B est une amine secondaire, la réaction globale est la suivante :



Pour les amines primaires R₂ = H.

L'expression de la vitesse de réaction selon ce mécanisme est la suivante :

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{k_2 C_{\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}} C_{\text{CO}_2}}{1 + \frac{k_{-1}}{k_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} + k_{(\text{R}_1\text{R}_2\text{NH})} C_{\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}}}}$$

Si " $\frac{k_{-1}}{k_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} + k_{(\text{R}_1\text{R}_2\text{NH})} C_{\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}}} \ll 1$ " la réaction de dé-protonation du Zwitterion (III-2) est très rapide par rapport à la réaction inverse de (III-1). Donc dans ce cas, la réaction est d'ordre 2 et on aura :

$$r_{\text{CO}_2} = k_2 C_{\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}} C_{\text{CO}_2}$$

Si " $\frac{k_{-1}}{k_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} + k_{(\text{R}_1\text{R}_2\text{NH})} C_{\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}}} \gg 1$ " : la vitesse de la réaction est limitée par la réaction (III-1) :

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{k_2 (k_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} + k_{(\text{R}_1\text{R}_2\text{NH})} C_{\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}}) C_{\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}} C_{\text{CO}_2}}{k_{-1}}$$

III. 2. 1. 2 Mécanisme de Crooks et Donnellan (1989)

Contrairement au mécanisme du Zwitterion, ces auteurs ont proposé un mécanisme en une seule étape pour la réaction entre le CO₂ avec les amines primaires ou secondaires qui vont se réagir ensemble et simultanément (Figure III-1) [16].

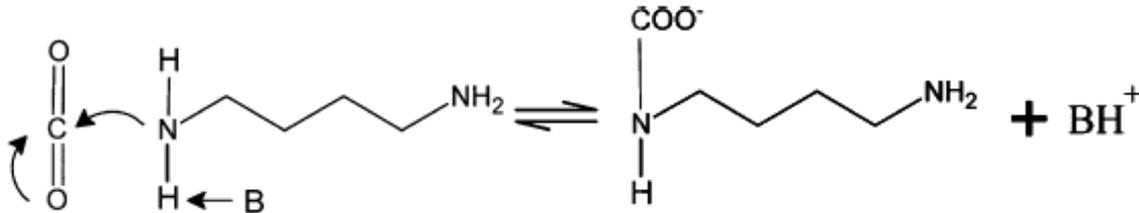


Figure III-1 : Mécanisme de Crooks & Donnellan [16].

Pour ce mécanisme, la vitesse de réaction est donnée par :

$$r_{CO_2} = (k_{R_1R_2NH}C_{R_1R_2NH}^2 + k_{H_2O}C_{H_2O}C_{R_1R_2NH})C_{CO_2}$$

III. 2. 2 Réaction entre le CO₂ et les amines tertiaires

Les amines tertiaires ne disposent pas de liaison (N-H) nécessaire pour former l'ion carbamate, et donc ne réagissent pas directement avec le CO₂. Pour cela, Donaldson et Nguyen ont proposé le mécanisme suivant en 1980 qui décrit la réaction du CO₂ avec les amines tertiaires et qui favorise l'hydrolyse du CO₂ pour former le bicarbonate [16]



Ceci a été confirmé par (Littel et al) qui ont étudié l'absorption du CO₂ dans une solution de MDEA et d'éthanol en 1988. Ils ont trouvé que le CO₂ a été absorbé uniquement par l'absorption physique, ce qui est en accord avec le mécanisme proposé.

Pour les amines tertiaires, la vitesse de réaction est donnée par l'expression suivante :

$$r_{CO_2} = k_2C_{R_1R_2R_3N}C_{CO_2}$$

Simultanément avec la réaction (III-4), les deux réactions suivantes peuvent aussi avoir lieu dans la solution aqueuse :



Dans une solution aqueuse d'amine, la contribution de la réaction (III-6) dans la vitesse globale de la réaction entre le CO₂ et les amines tertiaires est généralement négligeable, car sa constante de vitesse est trop faible. Par contre, la réaction (III-5) peut avoir une importante contribution dans la vitesse apparente de la réaction et en particulier à basse pression partielle du CO₂ [16].

III. 3 Revues bibliographique sur les mélanges d'Alcanolamines

Les études qui ont été faites sur l'absorption du CO₂ par les solutions aqueuses d'Alcanolamines telles que MEA, DEA, AMP, DIPA, MDEA DEEA..., ont montré la grande capacité d'absorption de ces solvants, mais les coûts énergétiques pour mettre en œuvre un tel procédé sont toujours trop élevés. Le développement des procédés de capture du CO₂ à base d'amine qui permet de minimiser ces coûts, réside dans l'amélioration des solvants existants.

Dans ce contexte, de nombreuses études ont été faites sur des solutions aqueuses contenant un mélange d'amines tertiaires et primaires ou secondaires afin de combiner les deux avantages suivants :

« Une haute réactivité de CO₂ avec les amines primaires et secondaires et une économie d'énergie réalisée pour la régénération des amines tertiaires »

Ces études sont focalisées sur l'effet de l'addition des petites quantités d'amines primaires ou secondaire qui jouent le rôle d'un activateur sur le flux d'absorption du CO₂, ainsi que l'effet du taux de charge α (mole du CO₂ / mole d'amine) sur la cinétique de la réaction.

Nous allons présenter présenté quelques exemples de mélange d'amines étudié.

III. 3. 1 Solution aqueuse de DEEA + HMDA

(Sutar et al 2012) [17] ont étudié la cinétique d'absorption du CO₂ dans des solutions de DEEA et HMDA, en utilisant un réacteur parfaitement agité. quatre solutions ont été utilisées pour cette étude dont les concentrations en DEEA et HMDA sont : (2,5/0) M, (2,5/0,1) M, (2,5/0,3) M, (2,5/0,5) M à 303K.

Les facteurs d'accélération mesurés pour l'absorption du CO₂ dans les solutions aqueuses de DEEA + HMDA sont donnés dans la figure III-2, cette figure montre que l'addition d'une petite quantité de HMDA à une solution aqueuse de DEEA permet d'accélérer le flux d'absorption. La figure III-2 indique également que la solution ayant la concentration la plus grande en HMDA le mélange (2,5/0,5) M a le facteur d'accélération le plus élevé par rapport aux autres mélanges.

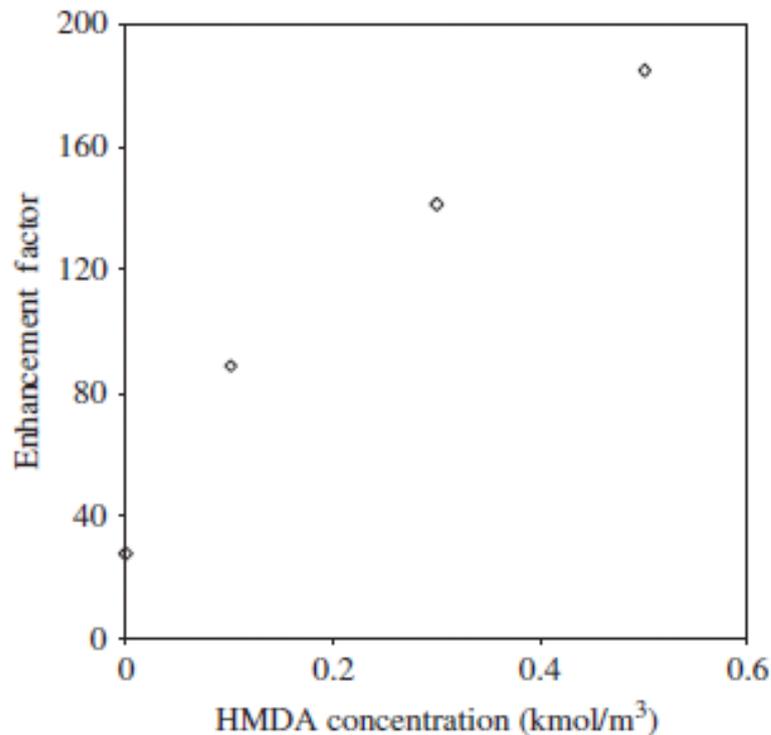


Figure III-2 : Le facteur d'accélération en fonction de la concentration de HMDA
(T= 303K, DEEA=2,5kmol /m³) [17]

III. 3. 2 Solution aqueuse de DEEA+PZ

(Prashanti et al 2010) [18] ont étudié la cinétique d'absorption du CO₂ dans un mélange de solutions aqueuses de (DEEA +PZ). Les données cinétiques ont été obtenues expérimentalement, en utilisant un réacteur à cellule agitée. Ces données ont été interprétées en utilisant un mécanisme d'activation homogène, par lequel la réaction en question a été considérée comme une réaction entre le CO₂ et DEEA en parallèle avec la réaction de CO₂ avec PZ. Ils ont constaté que, pour un intervalle de températures, 298-308 K, et des concentrations globales d'amine, de 2,1-2,5 (m³.kmol⁻¹.s⁻¹), la réaction est pseudo-premier ordre rapide. La constante de vitesse de second ordre pour la réaction de CO₂ avec PZ a été déterminée à partir de la vitesse d'absorption dans les solutions de DEEA activés et sa valeur à 303 K était 24450 (m³.kmol⁻¹.s⁻¹).

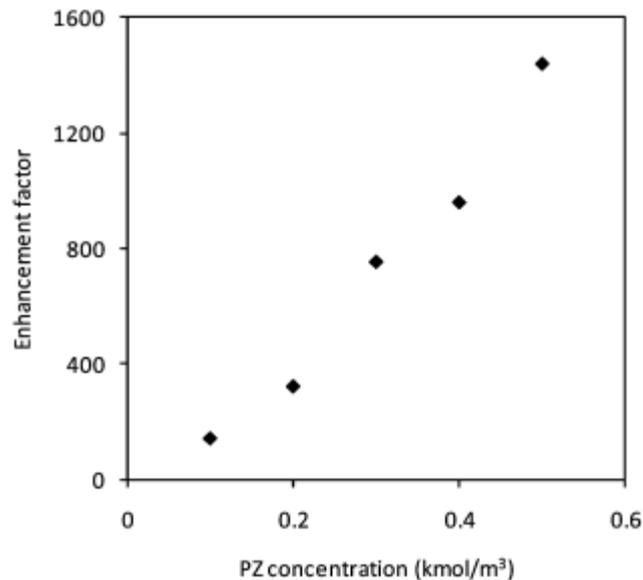


Figure III-3 : Le facteur d'accélération en fonction de la concentration de PZ
(T= 303K, DEEA=2 kmol/m³) [18]

III. 3. 3 La solution aqueuse de DEEA+AEEA

L'absorption de CO₂ dans une solution aqueuse de (DEEA+AEEA) est étudiée à 303 K par Kierzkowska-Pawlak (2014) [19], dont les concentrations sont (2,5/0,1) M, (2,5/0,2) M, (2,5/0,3) M en utilisant un réacteur à cellule agitée. Les taux d'absorption de CO₂ sont calculés dans le cadre d'une réaction pseudo-première ordre. Les constantes de vitesse du deuxième ordre pour la réaction de CO₂ avec DEEA sont obtenues à 303 K, ($k=65,5 \text{ m}^3.\text{kmol}^{-1}.\text{s}^{-1}$). L'énergie d'activation est calculée comme étant de ($41,46 \text{ kJ.mole}^{-1}$). Le facteur d'accélération augmente avec l'augmentation de la concentration de l'activateur.

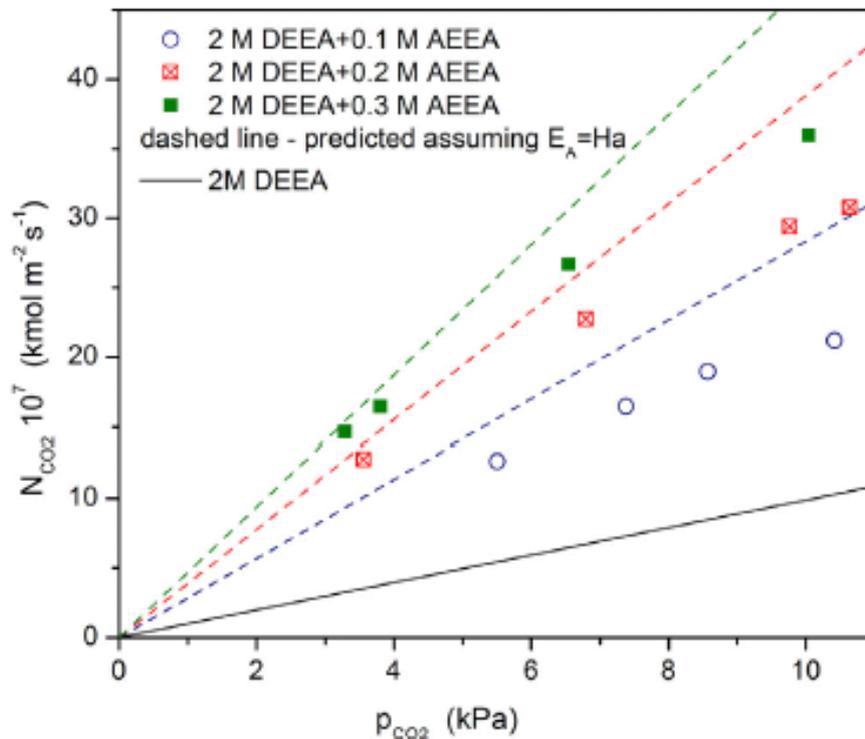


Figure III-4 : Le taux d'absorption de CO₂ dans une solution de DEEA activée par AEEA à (T=303 K) [19].

Pour voir l'influence de l'activateur sur le procédé d'absorption nous avons tracer le facteur d'accélération en fonction des concentrations de chaque activateur et le résultat est donné dans la figure III.5

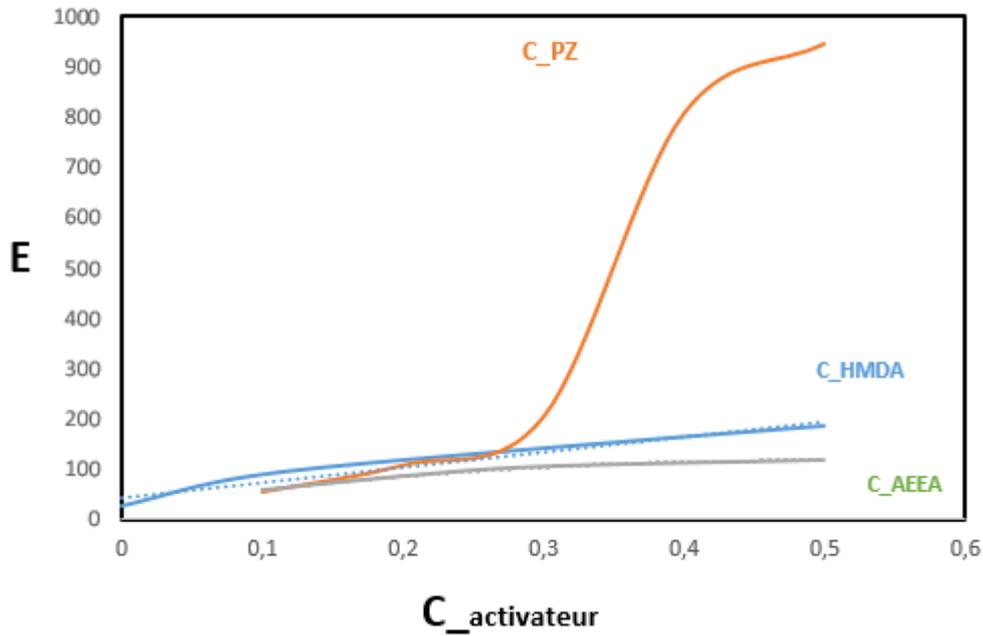


Figure III-5 : Le facteur d'accélération en fonction de la concentration de l'activateur (T=303K).

A (T= 303K) et pour des pressions partiels en CO_2 autour de 5 à 7 KPa, on remarque bien que la PZ est bien l'activateur le plus performant selon Figure III-5.

III. 3. 4 Solution aqueuse de MDEA + AMP

Huang et al (2011) [20] ont mesuré le flux d'absorption du CO₂ dans un solvant de (MDEA + AMP) à 303, 308 et 313K dans une colonne à film. Dix différentes concentrations du solvant ont été utilisées, dans lequel la concentration de la MDEA varie entre 1.0 et 1.5M et celle de l'AMP varie de 0.1 à 0.5M. Les conditions opératoires ont été sélectionnées pour que l'absorption du CO₂ se fasse dans le régime du pseudo premier ordre.

Pour le système MDEA + AMP + H₂O, la densité diminue avec l'augmentation de la concentration en AMP à température et concentration en MDEA constantes. Par contre, la viscosité de la solution diminue avec la température et elle est proportionnelle à la concentration de l'AMP à la même concentration en MDEA.

Les constantes apparentes des solutions pour les trois températures (Figures III.6 et III.7) ont été déterminées avec une déviation moyenne absolue de 4,0%. k_{app} de la réaction entre le CO₂ et MDEA + AMP + H₂O augmente avec la température et la concentration en AMP à une concentration de MDEA donnée.

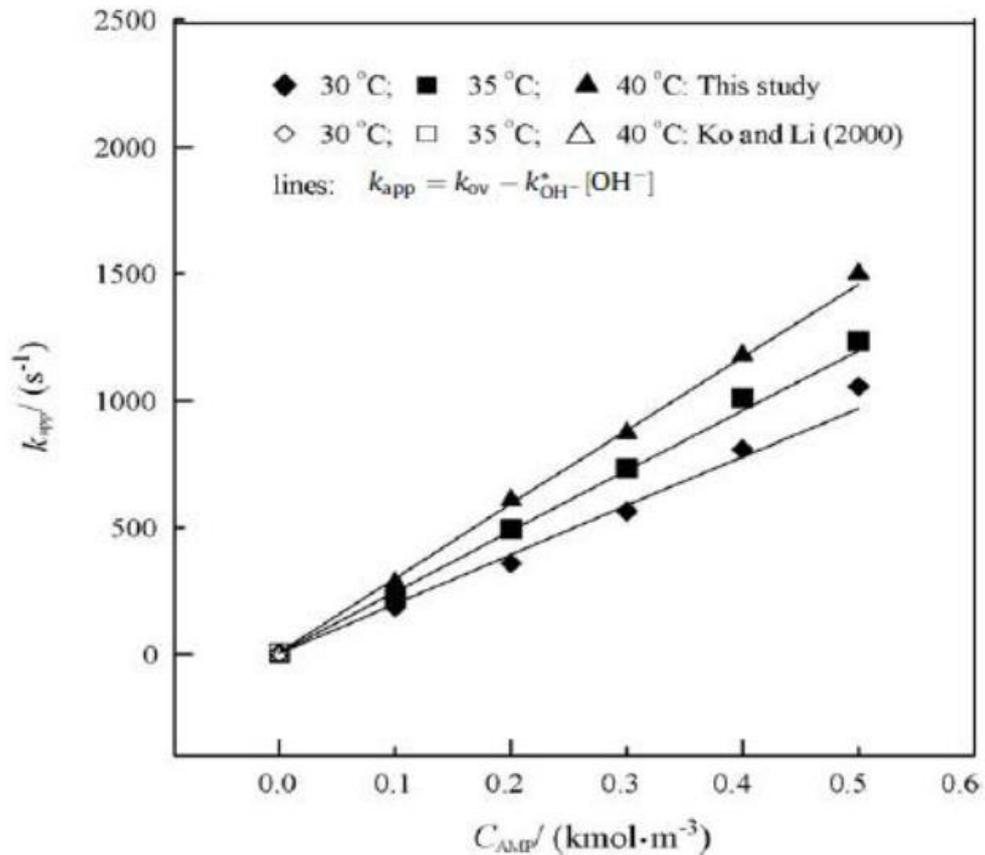


Figure III.6 : Constante de vitesse apparente de la réaction du CO₂ avec MDEA (1.0M) + AMP + H₂O en fonction de la concentration de l'AMP [20].

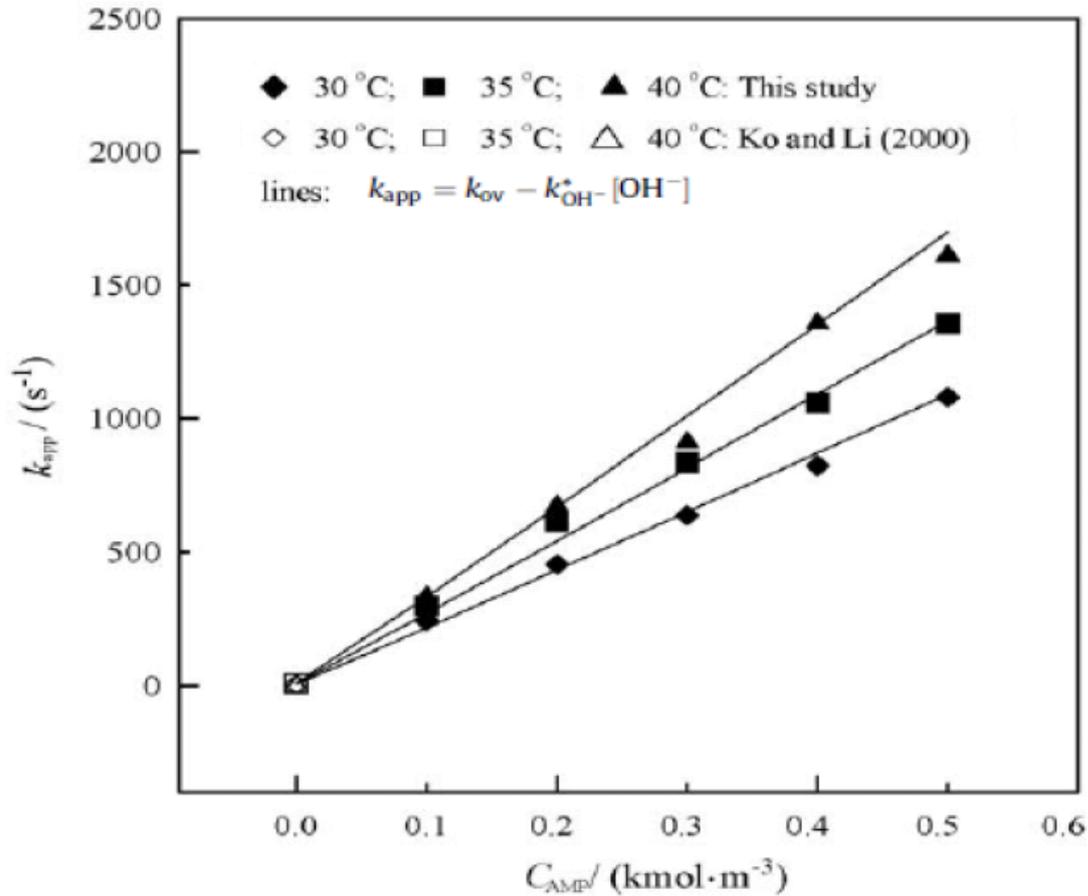


Figure III.7 : Constante de vitesse apparente de la réaction du CO₂ avec MDEA (1.5M) + AMP +H₂O en fonction de la concentration de l'AMP [20].

III. 3. 5 Solution aqueuse de MDEA + MEA

Edali et al (2009) [21] ont étudié la cinétique d'absorption du CO₂ dans des solutions contenant un mélange de MDEA et MEA (30% en masse), utilisant deux modèles 1D et 2D dans un appareil à jet laminaire. Les modèles tiennent compte du couplage entre l'équilibre chimique, le transfert de matière et la cinétique de toutes les réactions qui peuvent avoir lieu lors de la réaction du CO₂ avec le solvant (MDEA + MEA). Trois solutions ont été utilisées pour cette étude dont les compositions en MDEA et MEA sont : 27/3, 25/5 et 23/7% en masse et pour un taux de charge de 0,005 à 0,15 mol de CO₂/mol d'amine à 298, 303, 313 et 333 K.

Les facteurs d'accélération mesurés pour l'absorption du CO₂ dans les solutions aqueuses de MDEA + MEA sont donnés dans la figure (III.8), cette figure montre que l'addition d'une petite quantité de MEA à une solution aqueuse de MDEA permet d'accélérer le flux d'absorption. La figure (III.8) indique également que la solution ayant la concentration la plus

grande en MEA (mélange 23/7 %) a le facteur d'accélération le plus élevé par rapport aux autres mélanges.

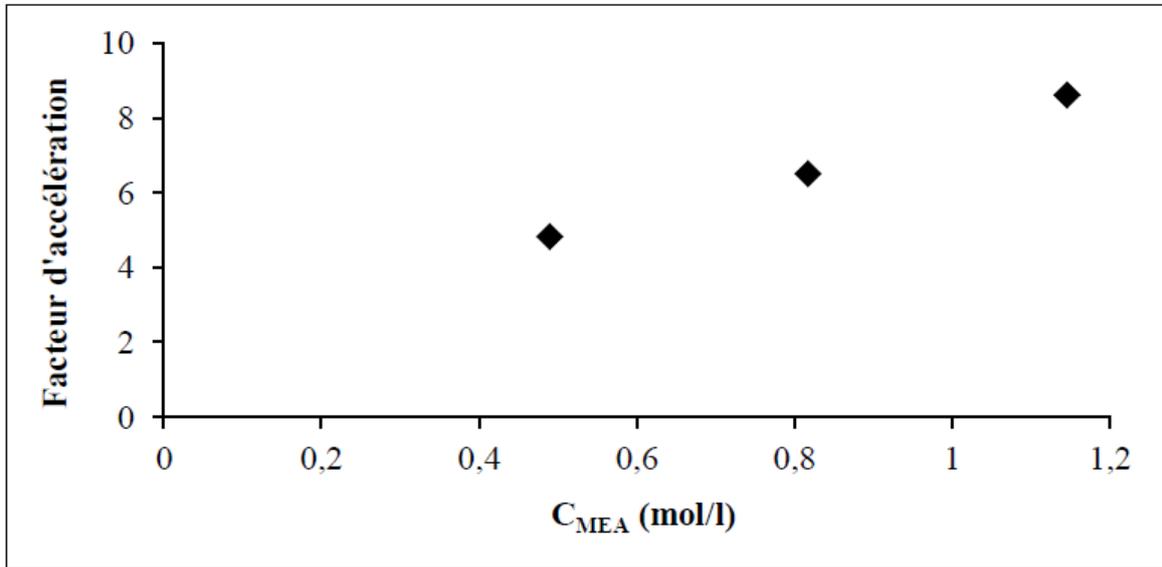


Figure III.8 : Facteur d'accélération de l'absorption du CO_2 dans le système MDEA-MEA- H_2O à 40°C [21].

III. 3. 6 Solution aqueuse de MDEA + DEA

Lin et al (2009) [22] ont étudié l'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA + DEA à 303, 308 et 313K dans une colonne à film de 10cm de long et de diamètre extérieur de 2,54 cm. Les expériences ont été réalisées avec huit solutions : deux concentrations de MDEA (1.0 et 1.5M) avec 0.1, 0.2, 0.3 et 0.4M de DEA. Les conditions de l'absorption du CO_2 dans les solutions d'amines ont été sélectionnées de telle sorte que le régime de la réaction entre le CO_2 et l'amine soit rapide.

Les résultats expérimentaux montrent d'une part, qu'à la même concentration en MDEA, la densité et la viscosité du système étudié augmentent avec l'augmentation de la concentration de la DEA et diminuent lorsque la température augmente. A une température constante et pour la même concentration en DEA, la densité et la viscosité de la solution MDEA (1.5M) + DEA + H_2O sont plus grandes que celles de la solution MDEA (1.0M) + DEA + H_2O . D'autre part, l'addition des petites quantités de DEA à la solution de MDEA fait augmenter sensiblement le flux d'absorption.

Les figures (III.9, III.10) représentent les constantes apparentes de la réaction du CO_2 avec MDEA + DEA + H_2O en fonction de la concentration de la DEA. On constate que k_{app}

est proportionnelle à la température et à la concentration de la DEA. Comme l'indique les deux figures, Il y a une correspondance entre les valeurs expérimentales de k_{app} et celles calculées par l'expression donnée sur les figure avec une déviation moyenne absolue de 6,9%.

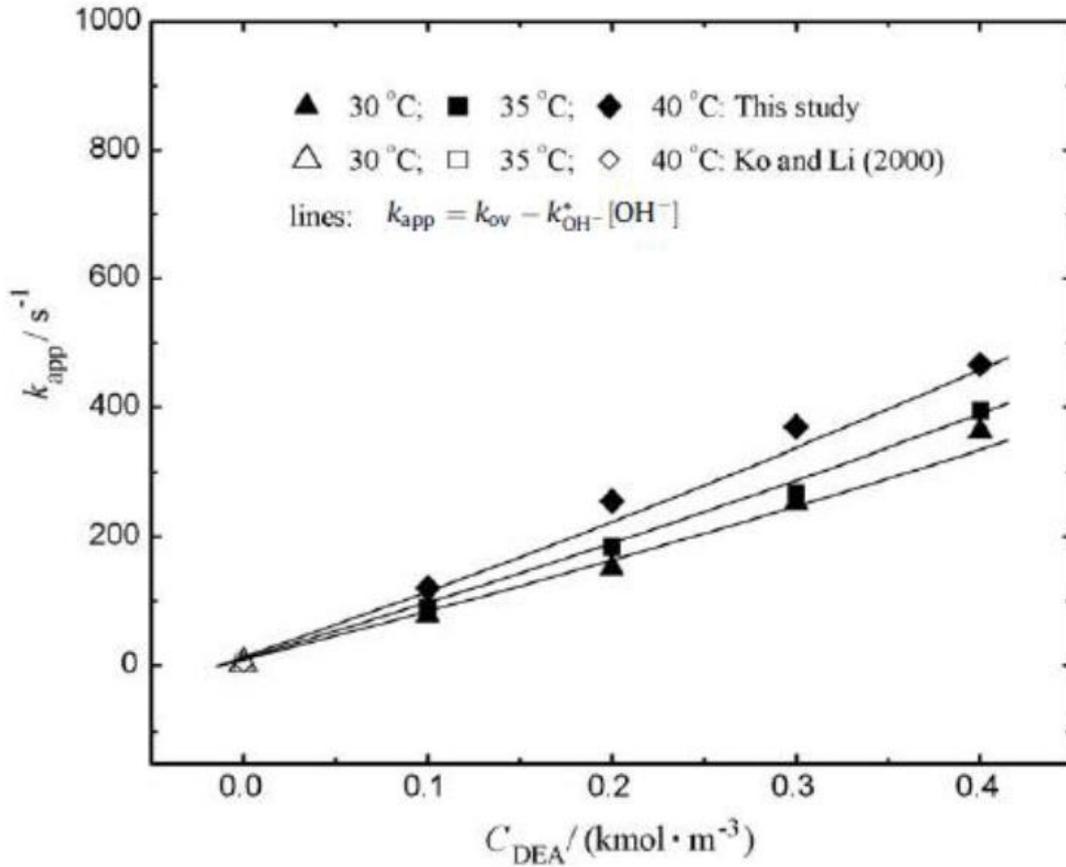


Figure III.9 : Constante de vitesse apparente de la réaction du CO₂ avec MDEA (1.0M) + DEA +H₂O en fonction de la concentration de la DEA [22].

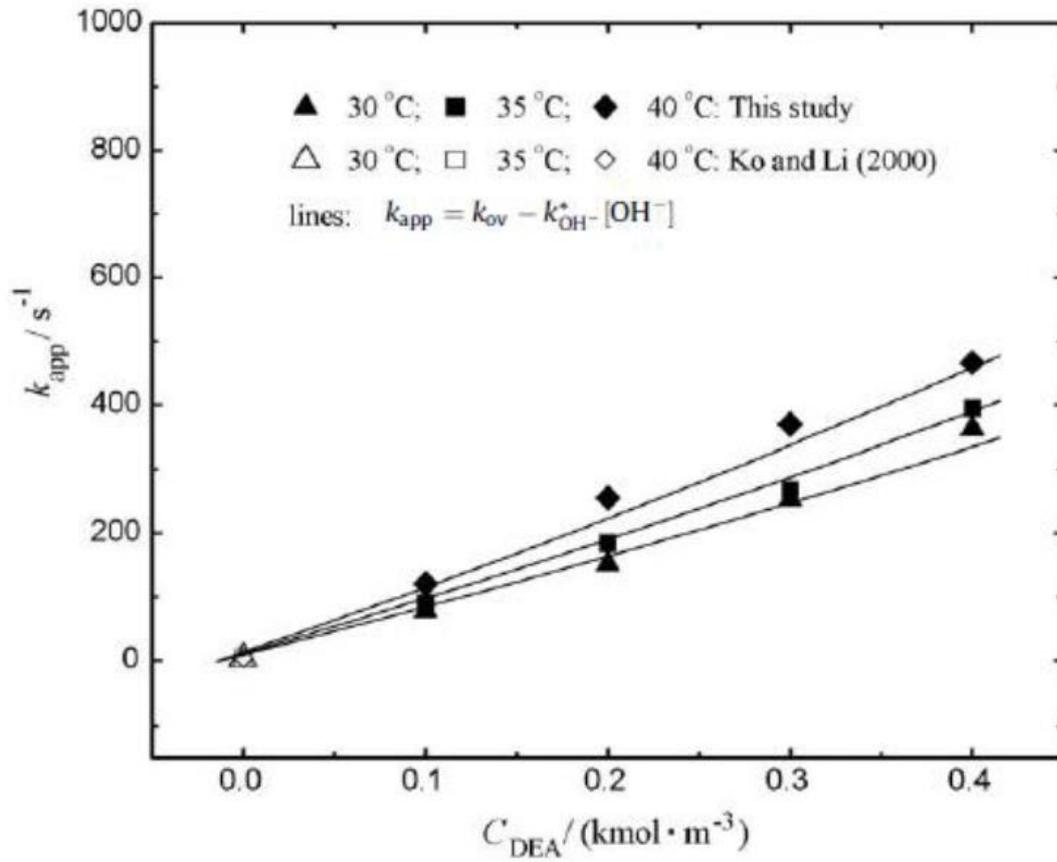


Figure III.10 : Constante de vitesse apparente de la réaction du CO₂ avec MDEA (1.5M) + DEA +H₂O en fonction de la concentration de la DEA [22]

Chapitre IV
Les propriétés
physico-chimiques

IV Les propriétés physico-chimiques

La réalisation d'un code de calcul fiable et précis qui permet de décrire un système nécessite l'emploi de nombreux paramètres lors d'une modélisation ou une simulation d'une colonne d'absorption dans les procédés de traitement de gaz par des solutions aqueuses d'Alcanolamines.

Notre objet dans cette partie est faire le point sur les paramètres physico-chimiques utilisés lors de la modélisation et la simulation et obtenir un jeu de paramètres cohérents qui sera intégré au sein de notre simulateur.

Les propriétés, masse volumique, viscosité et densité pour les mélanges d'amine ont été présenté dans le mémoire de master de BENREDOUANE [23] .Dans ce chapitre nous présentons comment déterminer le coefficient de diffusion de CO₂ dans un système réactionnel.

IV. 1 La diffusivité

Similairement, au cas de la détermination de la constante d'Henry pour le calcul de la solubilité, le coefficient de diffusion est aussi déterminé expérimentalement en suivant la même approche par le biais de N₂O, ou bien on utilisant une équation modifiée de Stokes-Einstein [24] pour faciliter l'analogie avec:

$$D_{CO_2}^{amine-H_2O} = D_{CO_2}^{H_2O} \left[\frac{\mu_{H_2O}}{\mu_{amine-H_2O}} \right]^{0,8}$$

Et :

$$D_{CO_2}^{H_2O} = 2,35 \times 10^{-6} \exp \left[\frac{-2119}{T} \right]$$

Les coefficients de diffusion de l'amine D_{amine} estimés en utilisant une autre équation modifié de Stokes-Einstein [24] [25] :

$$\frac{D_0}{D_{amine}} = \left[\frac{\mu_{amine\ solution}}{\mu_{H_2O}} \right]^{0,6}$$

D_0 est le coefficient de diffusion de l'amine à dilution infinie. Il est calculé en utilisant la corrélation modifiée de Wilke-Chang [26]:

$$D_0 = 7,4 \times 10^{-8} \frac{[xM]^{0,5} T}{\mu V^{0,6}}$$

Chapitre IV : Les propriétés physico-chimiques

Où x est la fraction molaire introduite pour définir le poids moléculaire efficace du solvant en ce qui concerne le processus de diffusion. Pour les solvants non associés $x=1$ et pour l'eau $x=2,6$.

M est la masse molaire.

V est le volume molaire du soluté au point d'ébullition normal et peut être calculé par la méthode de contribution de groupe [27].

Quelques groupes fonctionnels et leurs volumes sont cités dans le tableau IV. 4.

Groupe	Volume (mL.mol ⁻¹)
-CH ₂	21,3
-NH ₂	16,7
-N-	7,1
-O-	8,5
-H	4,6
-CH ₃	27,4

Tableau IV 1 : quelques groupes fonctionnels avec leurs volumes molaires [27].

Avec μ est la viscosité en dilution infinie avec une fraction de 0.0001.

Chapitre V
**Absorption de CO₂ dans un mélange
d'amine**

Nous avons opté pour la modélisation et la simulation de l'absorption du CO₂ dans un mélange d'amine dans une colonne d'absorption se trouvant au département de génie chimique, car l'objectif initial de notre travail était de remettre en marche cette installation et expérimenter un mélange d'amines. Nous avons été confronté à plusieurs problèmes techniques bien que nous ayons réussi à la faire fonctionner, nous n'avons pu faire d'expérience d'absorption pour des problèmes analytiques des effluents.

Nous avons alors été amené à réorienter notre travail et à écrire un programme de calcul qui permettrait de calculer les concentrations de CO₂ et d'amines à la sortie.

Cette colonne a déjà été utilisée pour plusieurs travaux de magister AMRANI [5], SED-DARI [6], DELLAH [28].

Aussi la description de cette colonne est importante ainsi que la connaissance de toutes ses caractéristiques.

V. Absorption de CO₂ dans un mélange d'amine

V. 1 Description et fonctionnement de la colonne à garnissage

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

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

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

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

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

V. 1. 1 Alimentation liquide

Quand on veut travailler par un seul tronçon de la colonne, on ferme la vanne (II) et on ouvre la vanne (I). Pour l'utilisation de deux tronçons, on ferme la vanne (I) et on ouvre la vanne (II).

Aussi, pour avoir un fonctionnement en circuit fermé, on ferme la vanne (IV) et on ouvre la vanne (III), et on inverse pour avoir un circuit ouvert.

V. 1. 2 Alimentation gaz

Il existe un compresseur qui assure un débit constant d'air et le CO₂ provient des bouteilles remplis de 99.99% de CO₂ muni d'un manodétendeur qui contrôle le débit.

V. 1. 3 Contrôle et régulation

Le réglage doit procurer un fonctionnement stable de la colonne pour cela, on a des débitmètres permettant la régulation manuelle.

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

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

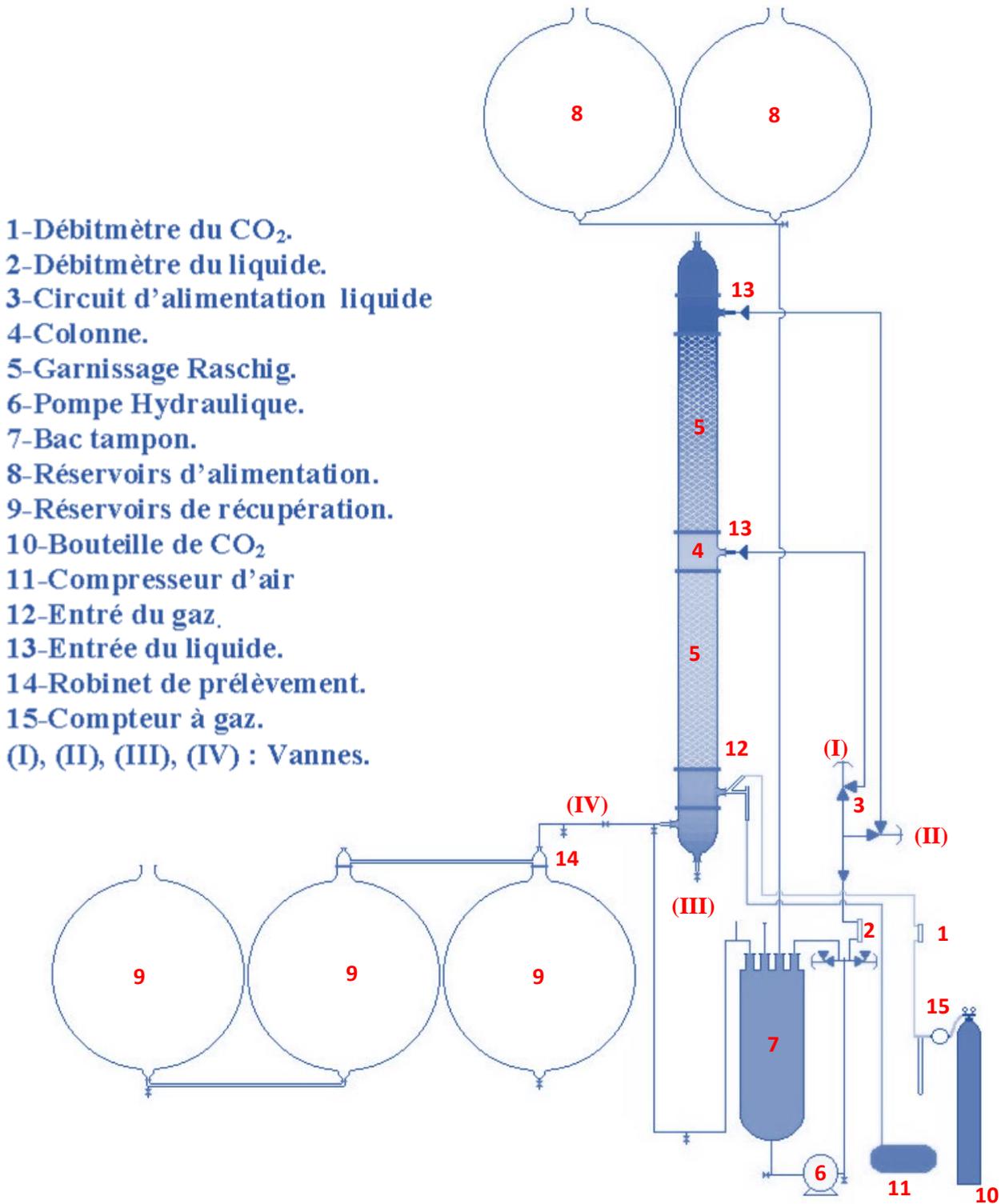


Figure V 1 : Schéma de la colonne à garnissage

V.1.4. Caractéristiques du garnissage et de la colonne garnie

Les anneaux de garnissage (Raschig en verre) possèdent la géométrie suivante :

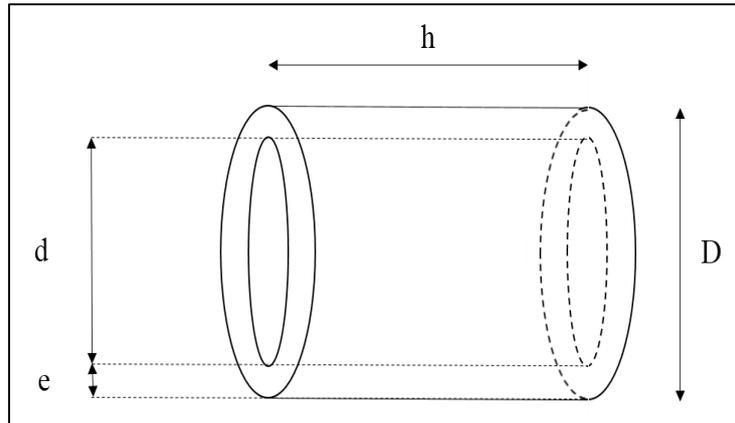


Figure V.2 : Anneaux Raschig

Avec :

- $h = 10.5 \text{ mm}$ (La hauteur)
- $D = 10.5 \text{ mm}$ (Diamètre extérieur)
- $d = 7.3 \text{ mm}$ (diamètre intérieur)
- $e = 1.6 \text{ mm}$ (L'épaisseur)

Les propriétés des garnissages calculés par [5] sont :

$$A_p = 469.11 \text{ (m}^2/\text{m}^3\text{)}$$

$$D_p = 9.64 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$\varepsilon_g = 0.48$$

$$\varepsilon_{colonne} = 0.67$$

$$S_p = 676.63 \text{ mm}^2$$

$$V_p = 469.49 \text{ mm}^3$$

A_p : surface du grain (m²)

D_p : Dimension caractéristique du garnissage (m)

ε_g : Porosité de grain

$\varepsilon_{colonne}$: Porosité de la colonne

S_p : Surface spécifique du garnissage gaz - liquide (m²/m³ de lit)

V_p : Volume du grain (m³)

Les autres propriétés sont calculées à l'aide des équations données dans le tableau (V.1)

V.2. Modélisation de la colonne d'absorption

La prédiction des concentrations des composés mis en jeu dans une colonne d'absorption à garnissage, nécessite l'élaboration d'un modèle mathématique présentant les processus de transfert de matière au sein de cette colonne.

Pour pouvoir modéliser et simuler un mélange d'amine (système ternaire), il faut passer par la modélisation et la simulation de chaque amine seule pour pouvoir comparé entre l'efficacité d'un mélange binaire et le mélange ternaire.

L'absorption de CO₂ par des systèmes binaire, a fait l'objet d'un mémoire de MASTER [29].

Pour décrire notre système ternaire nous supposons :

- Ecoulement en régime permanent.
- Température constante le long de la colonne.
- Nous négligeons la dispersion axiale dans les deux phases liquide et gazeuse.
- Les propriétés physiques de gaz et de liquide sont considérés constantes en fonction du temps et de la hauteur

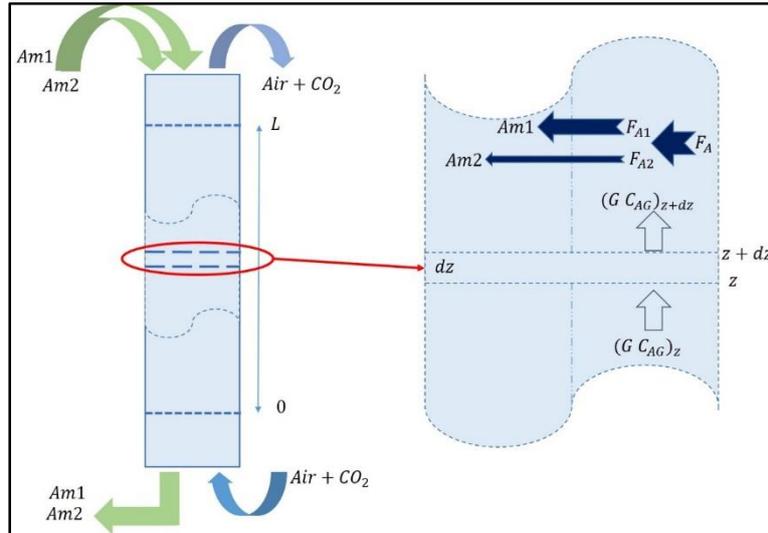


Figure V. 3 : Flux transféré (Phase gaz vers phase liquide)

Puisque on s'intéresse à la concentration de CO₂, Amine (1) et Amine (2), sur un élément de hauteur dz , nous écrivons les bilans de matière dans la phase liquide et gazeuse (Figure V.3).

En régime établie on peut écrire :

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

$Q_{\text{soluté à l'entrée}} = Q_{\text{soluté en sortie (z + dz)}} + Q_{\text{soluté transféré de la phase Gaz vers la phase Liquide}}$

Le bilan de matière sera :

$$(G C_{AG})_z = (G C_{AG})_{z+dz} + F_A \cdot S \cdot dz \quad (V.1)$$

$$\rightarrow (G C_{AG})_{z+dz} = (G C_{AG})_z + \frac{d(G C_{AG})dz}{dz} \quad (V.2)$$

$$\rightarrow \frac{G}{S} \cdot \frac{dC_{AG}}{dz} + F_A = 0 \quad (V.3)$$

G : Le débit de CO₂ à l'entrer (m³/s)

S : La section de la colonne (m).

Soit

$$U_g = \frac{G}{S}$$

Donc :

$U_G \cdot \frac{dC_{AG}}{dz} + F_A = 0 \quad (V.4)$
--

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

$$(L C_{AL})_z = (L C_{AL})_{z+dz} + F_A \cdot S \cdot dz - r_{CO_2} \xi_L S dz \quad (V.5)$$

Avec : ξ_L Rétention liquide.

Or :

$$(L C_{AL})_{z+dz} = (L C_{AL})_z + \frac{d(L C_{AL})dz}{dz} \quad (V.6)$$

$$\rightarrow \frac{d}{dz}(L C_{AL})dz + F_A S dz - r_{CO_2} \xi_L S dz = 0 \quad (V.7)$$

D'où :

$$\frac{L}{S} \frac{dC_{AL}}{dz} + F_A - r_{CO_2} \xi_L = 0 \quad (V.8)$$

Soit : $U_L = \frac{L}{S}$ La vitesse d'écoulement du liquide.

Donc :

$$U_L \frac{dC_{AL}}{dz} + F_A - r_{CO_2} \xi_L = 0 \quad (V.9)$$

- Bilan sur l'Amine (B1) et sur l'amine (B2) dans la phase liquide :

Comme on a déjà pris en hypothèse l'existence de flux de CO₂ qui traverse l'interface Gaz-Liquide :

$$F_A \cdot S \cdot dz = F_{A1} \cdot S \cdot dz + F_{A2} \cdot S \cdot dz \quad (V.10)$$

Alors :

$$(L C_{B1,L})_z = (L C_{B1,L})_{z+dz} - r_{CO_2-B1} \xi_L S dz \quad (V.11)$$

Or :

$$(L C_{B1,L})_{z+dz} = (L C_{B1,L})_z + \frac{d}{dz} (L C_{B1,L}) dz \quad (V.12)$$

$$\rightarrow \frac{d}{dz} (L C_{B1,L}) dz - r_{CO_2-B1} \xi_L S dz = 0 \quad (V.13)$$

D'où :

$$\frac{L}{S} \frac{dC_{B1,L}}{dz} - r_{CO_2-B1} \xi_L = 0 \quad (V.14)$$

$$\rightarrow U_L \frac{dC_{B1,L}}{dz} - r_{CO_2-B1} \xi_L = 0 \quad (V.15)$$

On procède les mêmes étapes pour l'Amine(B2) :

$$U_L \frac{dC_{B2,L}}{dz} - r_{CO_2-B2} \xi_L = 0 \quad (V.16)$$

Comme la réaction entre les Amines (B1) et (B2) et entre le Dioxyde de carbone est rapide, on peut écrire que :

$$\frac{dC_{AL}}{dz} = 0$$

Ça veut dire qu'il n'y a pas d'accumulation de gaz dans la phase liquide.

On remplaçant $\frac{dC_{AL}}{dz} = 0$ dans l'équation (V.9) :

On trouve :

$$F_A = r_{CO_2} \xi_L = (r_{CO_2-B1} + r_{CO_2-B2}) \xi_L \quad (\text{V.17})$$

Comme on a supposé (double flux) : $F_A = F_{A1} + F_{A2} \quad (\text{V.18})$

Donc les bilans deviennent :

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

$$U_L \frac{dC_{B1,L}}{dz} - F_{A1} = 0 \quad (\text{V.20})$$

$$U_L \frac{dC_{B2,L}}{dz} - F_{A2} = 0 \quad (\text{V.21})$$

- Expression de flux :

$$F_A = [N_A] \cdot a \quad (\text{V.22})$$

$$\rightarrow [F_A] = E \cdot [N'_A] = E \cdot k_{AL} (C_{ALi} - C_{AL}) \quad (\text{V.23})$$

Avec : $C_{AL} \approx 0$

Pour chaque amine, on calcule le flux transféré,

Donc :

$$F_{A1} = a \cdot E_1 \cdot k_{AL} C_{ALi} \quad (\text{V.24})$$

$$F_{A2} = a \cdot E_2 \cdot k_{AL} C_{ALi} \quad (\text{V.25})$$

$$F_A = F_{A1} + F_{A2} \quad (\text{V.26})$$

Nous pouvons écrire que :

$$C_{AGi} = He \cdot C_{ALi} \quad (\text{V.27})$$

D'où :

$$[N_A] = k_{AG} (C_{AG} - He \cdot C_{ALi}) = E \cdot k_{AL} C_{ALi} \quad (\text{V.28})$$

$$C_{AGi} = \frac{k_{AG} \cdot C_{AG}}{Ek_{AL} + He k_{AG}} \quad (V.29)$$

L'estimation des flux F_{A1} et F_{A2} transférer de la phase gaz vers la phase liquide est la suivante :

- Introduire la température dans laquelle on veut travailler avec les fractions (Ou les concentrations C_{B1L}, C_{B2L}) à l'entrée pour calculer a, k_{AG}, k_{AL}, D_{AL}, D_{B1L}, D_{B1L} et le coefficient d'Henry (Les formules de ces paramètres sont cités dans le chapitre suivant).
- Calcul de nombre d'Hatta pour chaque réaction [13]:

$$Ha_{B1} = \frac{\sqrt{k_2 C_{B1,L} D_{AL}}}{k_{AL}} \quad \text{et} \quad Ha_{B2} = \frac{\sqrt{k_1 C_{B2,L} D_{AL}}}{k_{AL}}$$

- Par le même principe, il y'aura deux nombre N₂ :

$$N_{21} = \frac{D_{B1,L} C_{B1,L}}{D_{AL} C_{AL1i}} \quad \text{et} \quad N_{22} = \frac{D_{B2,L} C_{B2,L}}{D_{AL} C_{AL2i}}$$

- Nous calculant le facteur d'accélération E₁ et E₂ à partir de l'expression de Kishinevs-kii en utilisant Ha1 et Ha2 respectivement :

$$E(i+1) = 1 + \frac{Ha}{A} [1 - \exp(-0.65 Ha \sqrt{A})] \quad (V.30)$$

Et :

$$A = \frac{Ha}{N_2} + \exp \left[\frac{0.68}{Ha} - \frac{0.45}{N_2} HA \right] \quad (V.31)$$

$$C_{ALi} = \frac{k_{AG} C_{AG}}{E(i) \cdot k_{AL} + He \cdot k_{AG}} \quad (V.32)$$

Notant que on commence le calcul du facteur par mettre E(1)=Ha (i=1, ...n).

Si : E_{i+1} ≠ E_i on continu les itérations utilisant la nouvelle valeur de facteur.

Si : E_{i+1} = E_i alors on prend cette valeur et on poursuite le calcul de flux.

- Le flux est calculé à partir de l'expression

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

Après avoir établi le modèle et toutes les équations mathématiques qui décrivent le phénomène de transfert, On les a appliquées sur un mélange de deux amines qui fait l'objet des travaux récentes [30] [31] [32].

V. 3. Le système étudié BDA-DEEA-CO₂

V. 3. 1. Présentation de mélange

L'amine de 1,4-butanediamine (BDA) mélangé avec le 2-(diéthylamine)-éthanol (DEEA) a été étudié pour l'absorption de CO₂ dans des récents travaux [32]. L'utilisation de BDA est due à son potentiel d'accélérer la vitesse de réaction de DEEA avec le CO₂.

V. 3. 2. Cinétique et mécanisme réactionnelle

- BDA-CO₂ :

Pour les amines primaires, le mécanisme de Crooks & Donnellan est adopté pour décrire le phénomène d'absorption de CO₂ par le BDA. Ces deux auteurs ont conclu que la réaction se fera dans une seule étape [32]:



La vitesse de réaction est [32] :

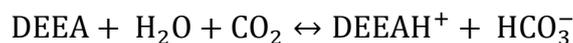
$$r_{CO_2} = k_{obs}[CO_2] = k_2[BDA][CO_2] = r_{BDA}^T$$

Le mécanisme termoléculaire définit la vitesse de réaction comme suit :

$$r_{CO_2-BDA}^T = (k_{BDA}^T[BDA] + k_{H_2O}^T[H_2O])[BDA][CO_2]$$

- DEEA-CO₂ :

D'autre part, dans les solutions aqueuses de DEEA, la réaction est considérée comme une réaction à une seule étape [32]:



- BDA-DEEA-CO₂ :

Dans le mélange de deux amines, la vitesse totale de la réaction est :

$$r_{\text{CO}_2} = r_{\text{CO}_2\text{-BDA}} + r_{\text{CO}_2\text{-DEEA}} + r_{\text{CO}_2\text{-int}}$$

Où $r_{\text{CO}_2\text{-BDA}}$ et $r_{\text{CO}_2\text{-DEEA}}$ sont les même que dans les mélange amine-eau et les résultats expérimentaux de Zhicheng et al. (2013) [32] prouvent qu'il n'y a aucune interaction entre le BDA et le DEEA donc $r_{\text{CO}_2\text{-int}}$ est égale à zéro.

Alors, la vitesse est :

$r_{\text{CO}_2} = r_{\text{CO}_2\text{-BDA}} + r_{\text{CO}_2\text{-DEEA}}$
--

Zhicheng et al. (2013) ont donnés les résultats suivantes [32] [31]:

$$\begin{aligned} \rightarrow r_{\text{CO}_2\text{-BDA}} &= k_{2,\text{BDA}}[\text{BDA}][\text{CO}_2] \\ &= \{1,24610^5 \exp\left(\frac{-521.69}{T}\right) [\text{BDA}] + 4,859 \cdot 10^{12} \exp\left(\frac{-7772.1}{T}\right) [\text{H}_2\text{O}]\} \\ &\quad \times [\text{BDA}][\text{CO}_2] \end{aligned}$$

$$\rightarrow r_{\text{CO}_2\text{-DEEA}} = k_{2,\text{DEEA}}[\text{DEEA}][\text{CO}_2] = 7,808 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{-6166.8}{T}\right) [\text{DEEA}][\text{CO}_2]$$

$$\rightarrow k_{2,\text{BDA}} = \{1,24610^5 \exp\left(\frac{-521.69}{T}\right) [\text{BDA}] + 4,859 \cdot 10^{12} \exp\left(\frac{-7772.1}{T}\right) [\text{H}_2\text{O}]\}$$

$$\rightarrow k_{2,\text{DEEA}} = 7,808 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{-6166.8}{T}\right)$$

V.4. La procédure de simulation de la colonne d'absorption

Pour pouvoir déterminer les concentrations du CO₂ et de l'amine (1) et de l'amine (2) à la sortie de la colonne, nous avons conçu un programme qui permet la résolution numérique du système d'équations (V.19), (V.20), (V.21).

Pour cela nous avons divisé la colonne en n tranches de hauteur dz (Figure V.4), et pour chaque tranche nous avons calculé les facteurs d'accélération, ainsi que les flux transférés du CO₂ (F_{A1}) et (F_{A2}). Connaissant le flux total transféré du CO₂ (F_A) et en intégrant le système d'équation (V.19), (V.20), (V.21), nous calculerons les concentrations de l'amine(1) et de l'amine(2) et du CO₂ dans différentes tranches dz et ainsi de suite jusqu' à atteindre la n ème tranche.

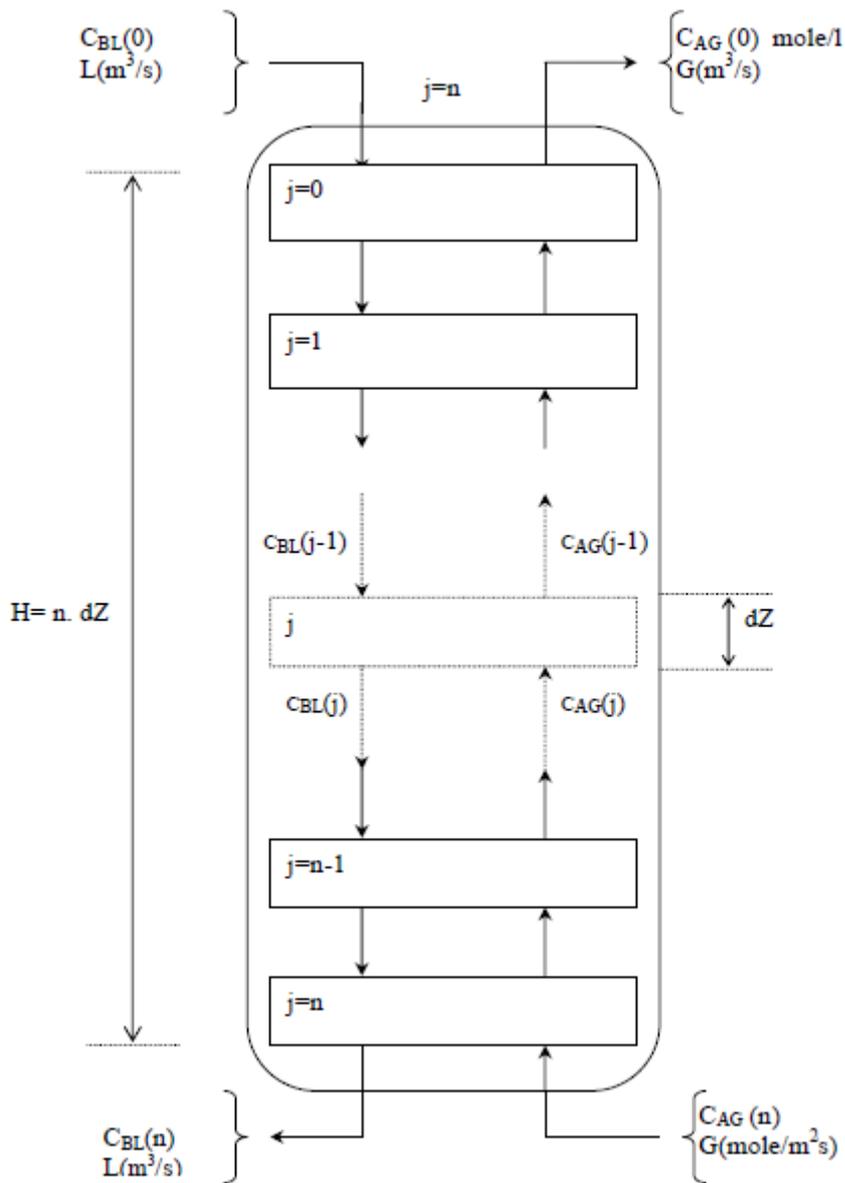


Figure V .4 : Discrétisation de la colonne d'absorption

Pour ce faire les organigrammes de calcul présenter dans [8] et utilisé par [5] et [6] a été modifié et cela en introduisant uniquement les paramètres T et fraction molaire ou concentration car dans notre programme nous avons introduit toutes les corrélations qui calculent les propriétés physico-chimiques en fonction de ses deux paramètres et qui se retrouve dans le tableau V.1.

L'organigramme de calcul fait intervenir dans ce cas deux nombre d'Hatta et deux facteurs d'accélération instantané (N₂).

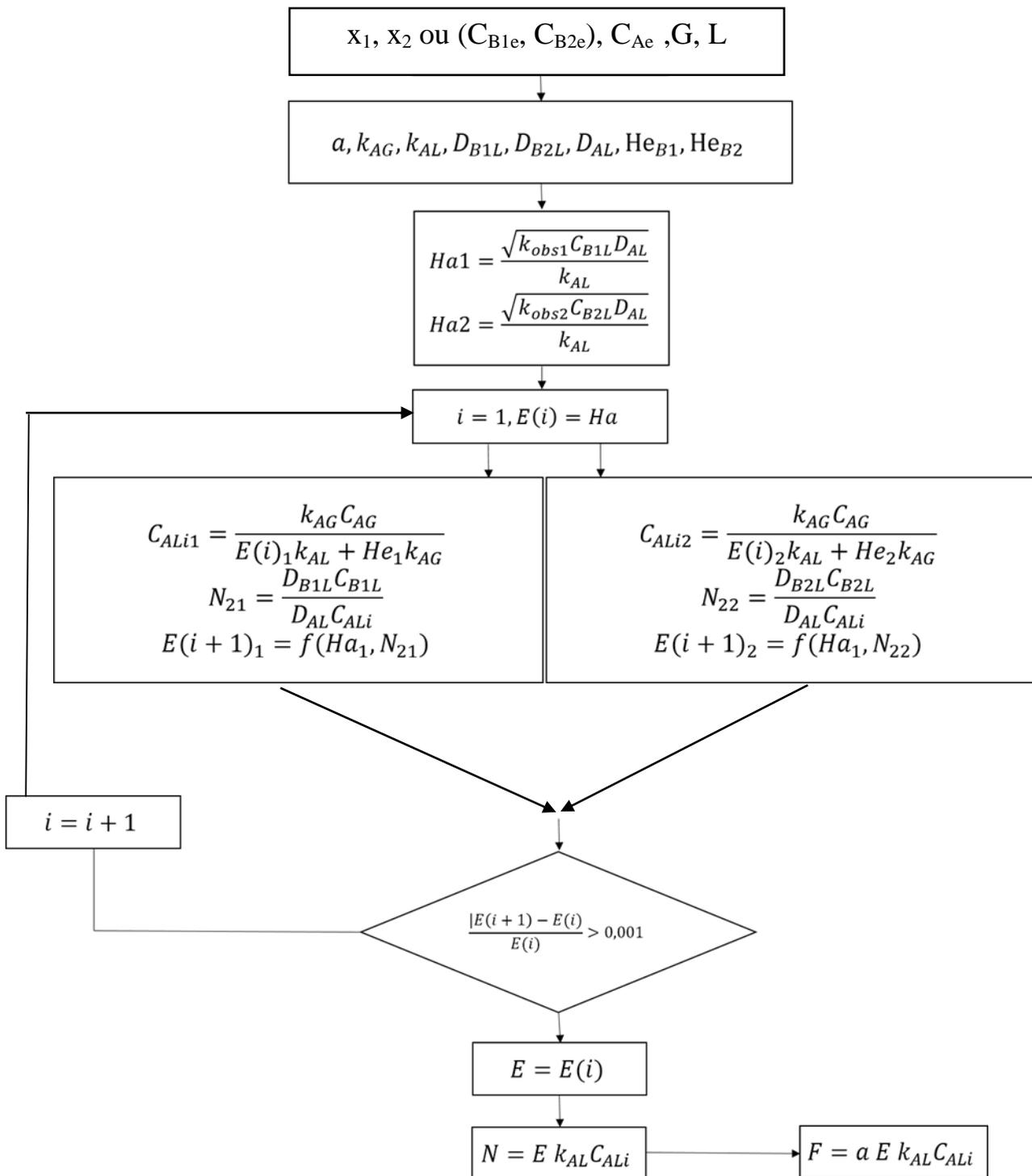


Figure V. 5 : Procédure de calcul du coefficient d'accélération et de flux du CO₂ transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide

Pour faire les calculs on introduit C_{AG} à la sortie pour que le critère d'arrêt se fasse sur C_{AG} à l'entrée qui est une valeur précise. Donc nous proposons d'introduire comme valeur de C_{AG} à la sortie celle calculée en supposant la réaction du pseudo premier ordre rapide calculé par intégration comme nous le déterminerons dans le paragraphe suivant :

- Estimation de concentration de CO₂ à la sortie :

$$F_A = a \cdot E \cdot k_{AL} \cdot C_{ALi}$$

Pour une réaction rapide :
$$E = Ha = \frac{\sqrt{k_{obs} C_{BL} D_{AL}}}{k_L} \quad (a)$$

Avec :

$$C_{ALi} = \frac{k_{AG} C_{AG}}{E(i) k_{AL} + He \cdot k_{AG}} \quad (b)$$

En remplaçant (a) et (b) dans L'expression de flux on obtient :

$$F_A = \frac{a \sqrt{k_{obs} C_{BL} D_{AL}} k_{AG} C_{AG}}{\sqrt{k_{obs} C_{BL} D_{AL}} + He \cdot k_{AG}}$$

D'autre part le bilan de CO₂ en phase gaz a donné l'expression suivante :

$$U_g \frac{dC_{AG}}{dz} + F_A = 0$$

$$\rightarrow \frac{dC_{AG}}{dz} = \frac{-F_A}{U_g}$$

$$\rightarrow \frac{dC_{AG}}{dz} = \frac{-1}{U_g} \frac{a \sqrt{k_{obs} C_{BL} D_{AL}} k_{AG} C_{AG}}{\sqrt{k_{obs} C_{BL} D_{AL}} + He \cdot k_{AG}}$$

$$\rightarrow \int_{C_{AG}(e)}^{C_{AG}(s)} \frac{dC_{AG}}{C_{AG}} = \frac{-1}{U_g} \frac{a \sqrt{k_{obs} C_{BL} D_{AL}} k_{AG}}{\sqrt{k_{obs} C_{BL} D_{AL}} + He \cdot k_{AG}} \int_0^z dz$$

$$\rightarrow C_{AG}(s) = C_{AG}(e) e^{\left[\frac{-za \sqrt{k_{obs} C_{BL} D_{AL}} k_{AG}}{\sqrt{k_{obs} C_{BL} D_{AL}} + He \cdot k_{AG}} \right]}$$

Les équations et les données utilisées lors de la simulation sont présentées dans le tableau V.1.

Tableau V.1

	Equation
Garnissage et section	$S = 0.0044 \text{ (m}^2\text{)}$ $A_p = 469.11 \text{ (m}^2\text{/m}^3\text{)}$ $D_p = 9.64 \cdot 10^{-3} \text{ (m)}$ $\text{Débit}_{\text{air}} = G = 1.652 \cdot 10^{-3} \text{ (m}^3\text{/s)}$
Concentration de l'eau	$C_{H_2O} = \left(\frac{C_{DEEA}}{x_{DEEA}} \right) - C_{DEEA} - C_{BDA}$
Les vitesses des fluides	$U_L = \frac{L}{S}$
	$U_G = \frac{G}{S}$
Coefficients d'Henry	$He_{DEEA} = (-5.2 \cdot 10^5 T^2 + 3 \cdot 10^8 T - 5.4 \cdot 10^{10})x_{DEEA}^4 + (2 \cdot 10^5 T^2 - 1.3 \cdot 10^{10} T + 2 \cdot 10^{10})x_{DEEA}^3 + (-2.6 \cdot 10^3 T^2 + 1.7 \cdot 10^5 T - 2.7 \cdot 10^6)x_{DEEA}^2 + (1.2 \cdot 10^3 T^2 - 7.8 \cdot 10^4 T + 1.2 \cdot 10^6)x_{DEEA} + (-1.6 T^2 + 10^5 T - 1.6 \cdot 10^6) \text{ [23]}$
	$He_{BDA} = (-1.8 \cdot 10^3 T^2 + 1.3 \cdot 10^6 T - 2.3 \cdot 10^7)x_{BDA}^3 + (5.5 \cdot 10^2 T^2 - 3.9 \cdot 10^4 T + 7 \cdot 10^7)x_{BDA}^2 + (-48.6 T^2 + 3.3 \cdot 10^4 T - 6 \cdot 10^5)x_{BDA} + (0.8 T^2 - 5.7 \cdot 10^2 T + 10^5) \text{ [23]}$
	$He_{BDA-DEEA} = (3.4 \cdot 10^{-8}T^2 - 2.1 \cdot 10^{-5}T + 3.4 \cdot 10^{-2})H_{13}^3 + (7.2 \cdot 10^{-4}T^2 + 4.5 \cdot 10^{-1}T - 7 \cdot 10^1)H_{13}^2 + (4.9 T^2 - 3.1 \cdot 10^3 T + 4.8 \cdot 10^5)H_{13} + (1.1 \cdot 10^4 + 7.1 \cdot 10^7 T + 1.1 \cdot 10^9) \text{ [23]}$
Constantes de vitesses	$k_{2,BDA} = \{1,2 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-521.69}{T}\right) [BDA] + 4,9 \cdot 10^{12} \exp\left(\frac{-7772.1}{T}\right) [H_2O]\}$

	$k_{2,DEEA} = 7,808 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{-6166.8}{T}\right)$
Densité	$\rho_{BDA/DEEA} = \left[0,9686 + \frac{-142,11}{T}(x_{BDA} + 4,9035x_{DEEA}) + \frac{1,9634 \times 10^5}{T^2}\right] \times \exp\left[\frac{-346,75}{T} + 0,11514(x_{BDA} + 4,9035x_{DEEA})\right] [31]$
Viscosité	$\mu_{BDA/DEEA} = \left[1 + -975,1 \frac{(x_{BDA} + -0,9854x_{DEEA})}{T} + 3,3713 \times 10^7 \frac{(x_{BDA} + -0,9854x_{DEEA})^2}{T^2}\right] \times \exp\left[\frac{-4032,22}{T} + \frac{1,40 \times 10^6}{T^2} + -119,26(x_{BDA} + -0,9854x_{DEEA})^2\right] [31]$
	$\mu_{eau} = -0.0117 T + 4.3595$ <p><i>(Les données expérimentales, pour développer cette formule, ont été prises de la table internationale de viscosité de l'eau)</i></p>
Viscosité infinie	$\mu_{BDAinfinie} = \left[1 + -975,1 \frac{(0,0001 + -0,9854x_{DEEA})}{T} + 3,3713 \times 10^7 \frac{(0,0001 + -0,9854x_{DEEA})^2}{T^2}\right] \times \exp\left[\frac{-4032,22}{T} + \frac{1,40 \times 10^6}{T^2} + -119,26(0,0001 + -0,9854x_{DEEA})^2\right] [31]$
	$\mu_{DEEAinfinie} = \left[1 + -975,1 \frac{(x_{BDA} + -0,9854 \times 0,0001)}{T} + 3,3713 \times 10^7 \frac{(x_{BDA} + -0,9854 \times 0,0001)^2}{T^2}\right] \times \exp\left[\frac{-4032,22}{T} + \frac{1,40 \times 10^6}{T^2} + -119,26(x_{BDA} + -0,9854 \times 0,0001)^2\right] [31]$
Tension superficielle	$\gamma_{eau} = 235.8 \cdot 10^{-3} \left(\frac{647.15 - T}{647.15}\right)^{1.256} \left(1 - 0.625 \left(\frac{647.15 - T}{647.15}\right)\right) [33]$
	$\gamma_{tension\ superficielle\ critique\ relative\ au\ matériau\ du\ garnissage} = 1.21$
	$\gamma_{BDA/DEEA} = \gamma_{eau} \text{ manque de données}$
Aire spécifique	$a = A_p \left(1 - \exp\left(-1.5 \left(\frac{\gamma_{garnissage}}{\gamma_{BDA/DEEA}}\right)^{0.75} \left(\frac{(U_L^2 \rho_{BDA/DEEA})}{\gamma_{BDA/DEEA} A_p}\right)^{0.2} \left(\frac{(U_L^2 A_p)}{9.81}\right)^{-0.05} \left(\frac{(U_L \rho_{BDA/DEEA})}{A_p \mu_{BDA/DEEA} 10^{-3}}\right)^{0.1}\right)\right)$

Coefficients de diffusions	$D_{CO_2-H_2O} = 2.35 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{2119}{T}\right) [32]$
	$D_{CO_2-L} = D_{CO_2-H_2O} \left(\frac{\mu_{eau}}{\mu_{\frac{BDA}{DEEA}}}\right)^{0.8} [32]$
	$D_{zero-BDA} = 7.4 \cdot 10^{-8} \left(\frac{88.1515^{0.5T}}{\mu_{BDAinfinie}^{117.2^{0.6}}}\right) [32]$
	$D_{BDA-L} = \frac{D_{zero-BDA} \cdot 10^{-4}}{\left(\frac{\mu_{\frac{BDA}{DEEA}}}{\mu_{eau}}\right)^{0.5}} [32]$
	$D_{zero-DEEA} = 7.4 \cdot 10^{-8} \left(\frac{117.19^{0.5T}}{\mu_{DEEAinfinie}^{160.2^{0.6}}}\right) [32]$
	$D_{DEEA-L} = \left(\frac{D_{zero-DEEA} \cdot 10^{-4}}{\left(\frac{\mu_{\frac{BDA}{DEEA}}}{\mu_{eau}}\right)^{0.5}}\right) [32]$
Coefficients de transfert	$k_L = A_p D_{CO_2-L} (0.0051 (A_p D_p)^{0.4} \left(\frac{U_L \rho_{\frac{BDA}{DEEA}}}{A_p \mu_{\frac{BDA}{DEEA}} \cdot 10^{-3}}\right)^{\frac{3}{4}} \left(\frac{U_L^2 A_p}{9.81}\right)^{-\frac{1}{3}} \left(\frac{\mu_{\frac{BDA}{DEEA}} \cdot 10^{-3}}{\rho_{\frac{BDA}{DEEA}} D_{CO_2-L}}\right)^{1/2})$
	$k_G = 5.81 \cdot 10^{-2} (U_G)^{0.7} [5]$

Tableau V. 1 : Paramètres à introduire dans le simulateur.

La procédure de calcul est :

-Pour lancer le calcul par le programme, il faut lui donner les valeurs suivantes :

[**T**, **x₂**, **x₃** ou (**C_{BDAe}**, **C_{DEEAe}**), **C_{CO2e}**, **C_{CO2Sestimé}**, **G**, **L**]

Qui représente respectivement, la fraction de BDA et de DEEA dans la solution aqueuse, la température, la concentration de BDA et de DEEA à l'entrée, la concentration du CO₂ à l'entrée, le débit d'air à l'entrée de la colonne d'absorption et enfin le débit de mélange BDA-DEEA-eau.

-On a fixé des concentrations à l'entrée pour le BDA (de 1 jusqu'à 3 M) et de DEEA (de 2 jusqu'à 4 M).

-Les fractions molaires ont été calculées par les équations suivantes :

$$x_{BDA} = \frac{C_{BDA}}{C_{BDA} + C_{DEEA} + C_{H_2O}}$$

Et

$$x_{DEEA} = \frac{C_{DEEA}}{C_{BDA} + C_{DEEA} + C_{H_2O}}$$

-Pour les températures, on a choisi 2 valeurs : 303.15K et 313.15K.

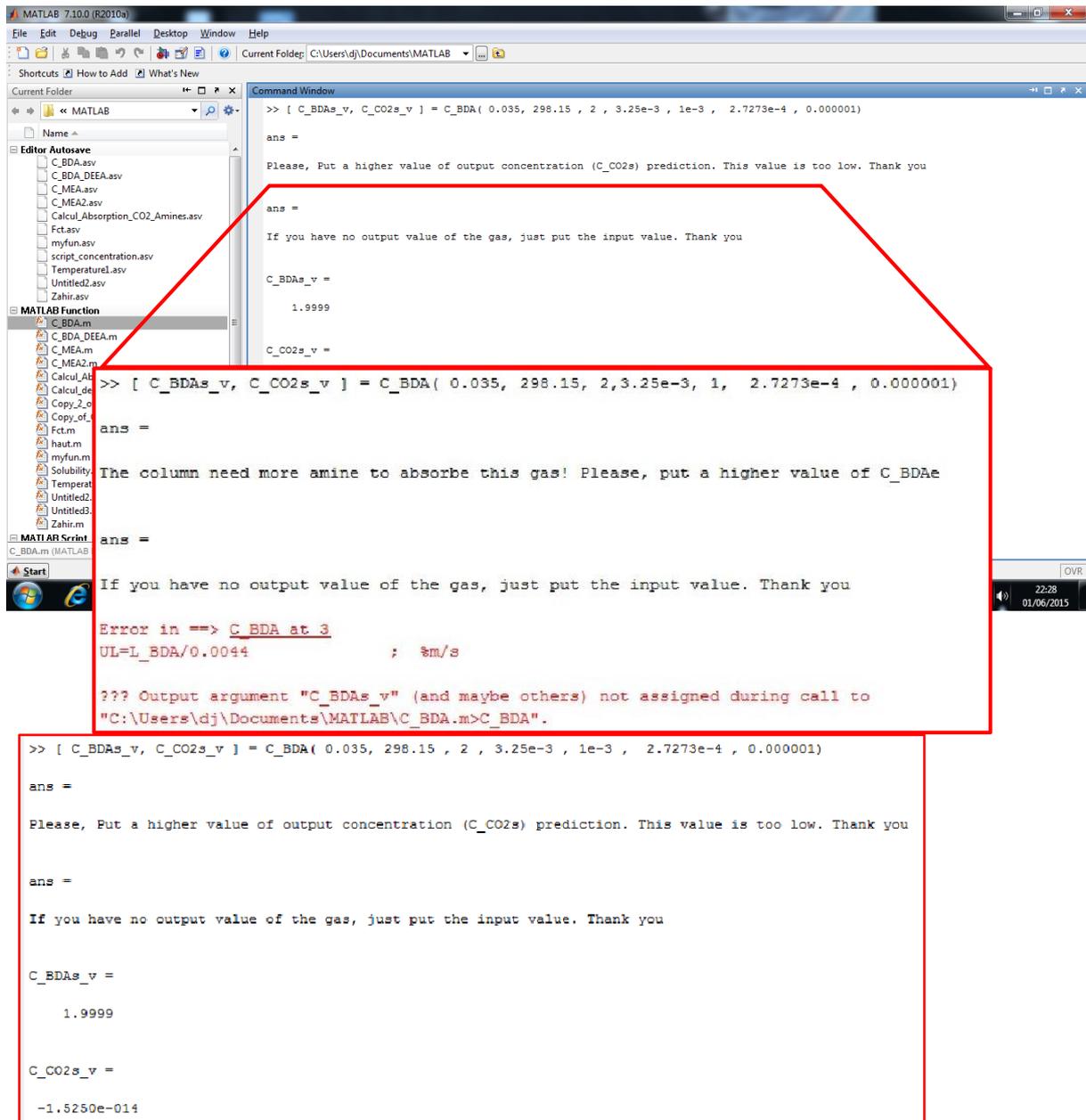
-La concentration du gaz à la sortie a été estimée en prenant $E = Ha$.

-Les valeurs de concentrations de CO₂, les débits de CO₂, le débit d'air et le débit du mélange liquide à l'entrée, ont été pris d'une thèse qui a été réalisée dans le département [5] sur la même colonne d'absorption à garnissage.

Nous donnons sur la figure (V.7.a) (V.7.b) un exemple de commentaire qui peut être affiché par le programme lorsque les valeurs introduites sont abhérantes.

Si la valeur estimée introduite dans le programme est illogique (par exemple : supérieur à la valeur réel de concentration de CO₂ en sortie de la colonne ou la quantité d'amine est insuffisante pour absorber la quantité de CO₂) le programme affiche des commentaires pour orienter l'utilisateur.

Chapitre V : Absorption de CO₂ dans un mélange d'amine



```
>> [ C_BDA_s_v, C_CO2s_v ] = C_BDA( 0.035, 298.15, 2, 3.25e-3, 1e-3, 2.7273e-4, 0.000001)

ans =

Please, Put a higher value of output concentration (C_CO2s) prediction. This value is too low. Thank you

ans =

If you have no output value of the gas, just put the input value. Thank you

C_BDA_s_v =

    1.9999

C_CO2s_v =

-1.5250e-014

>> [ C_BDA_s_v, C_CO2s_v ] = C_BDA( 0.035, 298.15, 2, 3.25e-3, 1, 2.7273e-4, 0.000001)

ans =

The column need more amine to absorb this gas! Please, put a higher value of C_BDAe

ans =

If you have no output value of the gas, just put the input value. Thank you

Error in ==> C_BDA at 3
UL=L_BDA/0.0044 ; %m/s

??? Output argument "C_BDA_s_v" (and maybe others) not assigned during call to
"C:\Users\dj\Documents\MATLAB\C_BDA.m>C_BDA".

>> [ C_BDA_s_v, C_CO2s_v ] = C_BDA( 0.035, 298.15, 2, 3.25e-3, 1e-3, 2.7273e-4, 0.000001)

ans =

Please, Put a higher value of output concentration (C_CO2s) prediction. This value is too low. Thank you

ans =

If you have no output value of the gas, just put the input value. Thank you

C_BDA_s_v =

    1.9999

C_CO2s_v =

-1.5250e-014
```

Figure V. 7. a : Exemple d'un commentaire affiché par le programme

e

Quand la valeur de gaz à la sortie estimé mis en jeu dans le programme est inférieur de la valeur réel, le programme affiche le message suivant :

```
'Please, Put a higher value of output concentration  
(C_CO2s) prediction. This value is too low. Thank  
you'
```

Si la quantité de l'amine est insuffisante pour absorber la quantité de gaz circule dans la colonne, le programme affiche :

```
'The column need more amine to absorbe this gas!  
Please, put a higher value of C_BDAe'
```

Figure V. 7. b : Exemple d'un commentaire affiché par le programme

V.5. Résultats et discussion

V.5.1. Détermination des concentrations du CO₂, BDA et de la DEEA à la sortie de la colonne

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

- Dans les entrées de programme, on introduit les fractions des amines, la température, les concentrations des amines et de CO₂ à l'entrer, la concentration du CO₂ estimée à la sortie, débit de gaz et enfin le débit du liquide pour calculer les paramètres cités dans le tableau (V. 1).
- Le programme initialise une boucle principale qui calcul le flux le long de la colonne à garnissage mais avant le lancement de cette dernière, le programme initialise une sous-boucle pour calculer le coefficient d'accélération en assurant la condition :

$$\frac{|E_{i+1} - E_i|}{E_i} \leq 0.01$$

- Après la satisfaction de la condition précédente, le programme sort de la sous-boucle et calcul le flux de transfert de CO₂ de la phase gazeuse vers la phase liquide par la valeur stable de facteur d'accélération.
- Aussi, le calcul du flux se poursuit le long de la colonne jusqu'à $z = 1.26$ m, et il s'arrête quand la condition suivante est satisfaite :

$$\frac{|C_{CO_2e} - C_{CO_2e-estimé}|}{C_{CO_2e-estimé}} \leq 0.01$$

- Si non, le programme corrige la valeur de C_{CO_2s} par :

$$C_{CO_2e} = C_{CO_2s} - 0.01$$

- En fin, le programme affiche la valeur de concentration de CO₂ et des deux amines (BDA et DEEA) à la sortie de la colonne, les résultats de cette simulation sont donnés dans le tableau (V.2)

Chapitre V : Absorption de CO₂ dans un mélange d'amine

Tableau V. 2 : Simulation de la colonne d'absorption par le système BDA-DEEA-CO₂

Essai	T (K)	Débit _{Air} 10 ⁻³ (m ³ /s)	L _{Liq} 10 ⁻³ (m ³ /s)	G _{CO2} 10 ⁻⁴ (m ³ /s)	x _{BDA} (mol/mol)	x _{DEEA} (mol/mol)	C _{BDAe} (mol/l)	C _{DEEAe} (mol/l)	C _{BDA_s(Cal)} 10 ⁻³ (mol/l)	C _{DEEA_s(Cal)} 10 ⁻³ (mol/l)	C _{CO2e} 10 ⁻³ (mol/l)	C _{CO2estimé} 10 ⁻³ (mol/l)	C _{CO2s} 10 ⁻³ (mol/l)	ΔC _{CO2} 10 ⁻³ (mol/l)
1	303,15	1,652	0,021	1,4287	0,017	0,035	1	2	0,996	1,9943	3,25	3,24	3,2499	0,0001
2	303,15	1,652	0,021	2,7273	0,017	0,035	1	2	0,9929	1,9899	5,79	5,75	5,7899	0,0001
3	303,15	1,652	0,021	4	0,017	0,035	1	2	0,9903	1,9861	7,97	7,96	7,9699	0,0001
4	303,15	1,652	0,021	5	0,017	0,035	1	2	0,9885	1,9834	9,5	9,49	9,4999	0,0001
5	303,15	1,652	0,021	1,4287	0,035	0,0512	2	3	1,9861	2,9849	3,25	3,24	3,1051	0,1449
6	303,15	1,652	0,021	2,7273	0,035	0,0512	2	3	1,9752	2,9730	5,79	5,78	5,5716	0,2184
7	303,15	1,652	0,021	4	0,035	0,0512	2	3	1,9657	2,9628	7,97	7,69	7,7164	0,2536
8	303,15	1,652	0,021	5	0,035	0,0512	2	3	1,9591	2,9555	9,5	9,49	9,2372	0,2628
9	303,15	1,652	0,021	1,4287	0,0512	0,067	3	4	2,9713	3,9733	3,25	3,24	2,7965	0,4535
10	303,15	1,652	0,021	2,7273	0,0512	0,067	3	4	2,9486	3,9522	5,79	5,72	5,0547	0,7353
11	303,15	1,652	0,021	4	0,0512	0,067	3	4	2,9289	3,9339	7,97	7,96	7,0442	0,9258
12	303,15	1,652	0,021	5	0,0512	0,067	3	4	2,915	3,9210	9,5	9,49	8,4694	1,0306

Chapitre V : Absorption de CO₂ dans un mélange d'amine

13	313,15	1,652	0,021	1,4287	0,017	0,035	1	2	0,995	1,9913	3,25	3,24	3,2499	0,0001
14	313,15	1,652	0,021	2,7273	0,017	0,035	1	2	0,9911	1,9846	5,79	5,78	5,7899	0,0001
15	313,15	1,652	0,021	4	0,017	0,035	1	2	0,9878	1,9788	7,97	7,96	7,9699	0,0001
16	313,15	1,652	0,021	5	0,017	0,035	1	2	0,9855	1,9748	9,5	9,47	9,4999	0,0001
17	313,15	1,652	0,021	1,4287	0,035	0,0512	2	3	1,9843	2,9800	3,25	3,22	3,0268	0,2232
18	313,15	1,652	0,021	2,7273	0,035	0,0512	2	3	1,9719	2,9643	5,79	5,73	5,4409	0,3491
19	313,15	1,652	0,021	4	0,035	0,0512	2	3	1,9612	2,9507	7,97	7,99	7,5469	0,4231
20	313,15	1,652	0,021	5	0,035	0,0512	2	3	1,9537	2,9412	9,5	9,41	9,0440	0,456
21	313,15	1,652	0,021	1,4287	0,0512	0,067	3	4	2,9688	3,7298	3,25	3,22	2,7298	0,5202
22	313,15	1,652	0,021	2,7273	0,0512	0,067	3	4	2,9441	3,9464	5,79	5,77	4,9426	0,8474
23	313,15	1,652	0,021	4	0,0512	0,067	3	4	2,9227	3,9259	7,97	7,96	6,8982	1,0718
24	313,15	1,652	0,021	5	0,0512	0,067	3	4	2,9075	3,9075	9,5	9,45	8,3024	1,1976

Tableau V. 2 : Simulation de la colonne d'absorption par le système BDA-DEEA-CO₂

Commentaire sur les résultats

on remarque qu'il y a une légère différence entre les valeurs de CO₂ estimés et calculés à la sortie de simulateur, l'hypothèse d'une réaction du pseudo-premier ordre rapide est acceptable .

ΔC_{CO_2} (Entrée –sortie) est élevé quand on introduit des hautes concentrations en amines.

Une influence est remarquée, sur les concentrations de sortie, lorsqu'on passe d'une température à une autre plus élevée voir le tableau (V.2).

Sur le tableau (V.2) on remarque les mêmes concentrations de CO₂ à la sortie pour les différentes concentrations de l'amine (1) et de l'amine (2), cela confirme l'hypothèse d'une réaction pseudo-premier ordre rapide à basse température T=303,15 K.

A T=313,15 K on remarque une légère variation les amines sont consommées, ΔC_{B_1} et ΔC_{B_2} peuvent atteindre 0,1 (mol/l) chacune.

ΔC_{CO_2} peut atteindre 1,2 (mol/l) à T=313,15 K et une concentration en amine

(B₁/B₂)= (3/4) M c à d on élimine 12,4 % , bien sur cette faible valeur est dû à la hauteur de la colonne, nous précisons que dans l'industrie les hauteurs peuvent atteindre plusieurs mètres voir des dizaines.

Comparaison des résultats obtenus avec ceux de l'absorption avec une seule amine :

Nous appelons les résultats trouvés pour chacune des amines dans les tableaux (V.3) (V.4) .

• **Système BDA-CO₂** [29]

C _{BDA} (mol/l)	C _{CO_{2e}} 10 ⁻³ (mol/l)	C _{CO_{2s}} 10 ⁻³ (mol/l)	ΔC _{CO₂} 10 ⁻³ (mol/l)
2	3,25	3,1	0,15
2	5,79	5,6	0,19
2	7,97	7,7	0,27
2	9,5	9,2	0,3
3	3,25	3	0,25
3	5,79	5,3	0,49
3	7,97	7,4	0,57
3	9,5	8,8	0,7

Tableau V. 3 : Différence de concentration système BDA-CO₂

• **Système DEEA-CO₂** [29]

C _{DEEA} (mol/l)	C _{CO_{2e}} 10 ⁻³ (mol/l)	C _{CO_{2s}} 10 ⁻³ (mol/l)	ΔC _{CO₂} 10 ⁻³ (mol/l)
3	3,25	3,249	0,001
3	5,79	5,789	0,001
3	7,97	7,969	0,001
3	9,5	9,499	0,001
4	3,25	3,249	0,001
4	5,79	5,789	0,001
4	7,97	7,969	0,001
4	9,5	9,499	0,001

Tableau V. 4 : Différence de concentration système DEEA-CO₂

- **Système BDA-DEEA-CO₂** (une partie de tableau V.2)

C _{BDA-DEEA} (mol/l)	C _{DEEA} (mol/l)	C _{CO_{2e}} 10 ⁻³ (mol/l)	C _{CO_{2s}} 10 ⁻³ (mol/l)	ΔC _{CO₂} 10 ⁻³ (mol/l)
2	3	3,25	3,1051	0,1449
2	3	5,79	5,5716	0,2184
2	3	7,97	7,7164	0,2536
2	3	9,5	9,2372	0,2628
3	4	3,25	2,7965	0,4535
3	4	5,79	5,0547	0,7353
3	4	7,97	7,0442	0,9258
3	4	9,5	8,4694	1,0306

Tableau V. 5 : Différence de concentration système BDA-DEEA-CO₂

Interprétation de résultats

Premièrement, le tableau VII. 2 montre que l'amine BDA absorbe une quantité entre 3% jusqu'à 10% par rapport à celle d'entrée, alors que la DEEA absorbe beaucoup moins (environs 1%). cela revient à la nature des amines tertiaires qui sont moins réactive que les amines primaires et secondaires.

le taux d'absorption de CO₂ du mélange, est légèrement supérieur à celui du BDA cela, explique le but de faire mélanger les amines, par ce qu'on essaie de prendre les meilleures propriétés de chaque amine. Dans notre cas, la BDA a une très bonne réactivité avec le CO₂ (ce qu'on constate dans de tableau V. 3) qui est due à sa nature et à sa structure moléculaire (Chaîne carbonique linéaire longue et 2 groupement -NH₂ symétrique). Cette structure sert à relâcher facilement un proton et par conséquent accélère la réaction avec le CO₂. D'autre part, le DEEA aide à solubiliser le CO₂ [30] dans le mélange.

Chapitre V : Absorption de CO₂ dans un mélange d'amine

Faire mélanger La DEEA avec la BDA augmente les taux d'absorption (entre 4% jusqu'à 11%) ce qui explique l'intérêt d'avoir activé les amines ayant une faible réactivité comme les amines tertiaires avec des amines primaire qui ont une haute réactivité avec le CO₂.

Conclusion générale

Lors de cette étude, l'étude bibliographique a montré qu'ajouté une deuxième amine dans le système permettrait d'améliorer les cinétiques d'absorption du CO₂. Tous les travaux publiés citent des réacteurs parfaitement agités ou des colonnes à film.

Dans notre cas, on s'est intéressé à une colonne d'absorption à garnissage ou le transfert en phase gaz était à prendre en considération. Nous avons alors procédé à l'écriture des équations mathématiques (modèles) qui décrivent le transfert de matière dans les phases liquides et gaz. Les conditions opératoires de fonctionnement de cette colonne pouvant être quelconques, nous avons alors procédé à l'évolution des propriétés physico-chimiques du mélange étudiés (BDA+DEEA+EAU) à savoir la densité, la viscosité, la solubilité, et la diffusivité.

Nous avons alors écrit le programme qui calcule les concentrations en CO₂ à la sortie et pour chaque amine.

Des améliorations sont proposées à savoir que les données du programme sont la température et la concentration, les propriétés physico-chimiques sont alors calculées et introduites dans les équations de bilan de matière pour atteindre les objectifs.

Le mélange étudié est (BDA+DEEA+EAU), la simulation a montré une amélioration c.à.d que la quantité de CO₂ absorbée dans ce cas est supérieure à la quantité que l'on observe si on utilise une seule amine.

Toute fois pour valider le modèle proposé des expériences s'avèrent nécessaires.

Références

- [1] C. D. Cooper et F. C. Alley, *Air pollution control: a design approach*, deuxième éd., Waveland, 1994.
- [2] K. Olsen, P. Collas, P. Boileau, D. Blain, C. Ha, L. Henderson, C. Liang, S. McKibbin et L. Moreal-a-l'Huissier, «Canada's greenhouse gas inventory: 1990–2000,» Environment Canada, June 2002.
- [3] C. F. Alie, *CO2 Capture With MEA: Integrating the Absorption Process and Steam Cycle of an Existing Coal-Fired Power Plant*, Waterloo, 2004, p. 7.
- [4] A. KABOUCHE, *Etude de l'élimination de CO2 et H2S par absorption*, Thèse de doctorat, CONSTANTINE: UNIVERSITE MENTOURI, 2007, pp. 17, 18.
- [5] S. AMRANI, *Détermination de l'aire interfaciale d'une colonne d'absorption du CO2 par une solution de monoéthanolamine (MEA)*, Thèse Magister, Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, 2009, p. 13.
- [6] S. SEDDARI, *Simulation d'une colonne à garnissage d'absorption du CO2 par une solution aqueuse de MEA à 25°C et à 40°C*, Thèse de Magister, Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, 2004, p. 8.
- [7] N. AYRAULT, «Etat de l'art sur les colonnes d'abattage – rapport intermédiaire d'opération – Programme DRA39 – Evaluation des dispositifs de prévention et de protection utilisés pour réduire les risques d'accidents majeurs,» INERIS - MEDD, 2004.
- [8] P. TRAMBOUZE et J. P. Eu zen, *Les réacteurs chimiques*, Technip, 2002.
- [9] C. DESCAMPS, «Etude De La Capture Du Co2 Par Absorption Physique Dans Les Sys-temes De Production D' Électricite Bases Sur La Gazeification Du Char-bon Integree A Un Cycle Combine, Thèse de Doctorat,» *Ecole des Mines de Paris*, p. 16, 2004.
- [10] J. R. Wilty, C. E. Wicks et R. E. Wilson, *Heat and transfert*, Ed. Wiley and Sons éd., *Fundamental of moentum*, 1984.
- [11] S. Puranik et A. Vogelpohl, «Effective interfacial area in irrigated packed columns,» *Chemical Engineering Science*, vol. 29, pp. 501-507, 1974.
- [12] P. Danckwerts, *Gaz liquid Reaction*, New York: McGraw-Hill Book Corporated, 1970, p. 276 pages.
- [13] M. Kishinivskii, «Theory fundamental,» *Chemical engineering*, vol. 1, p. 641, 1979.
- [14] A. Khol et R. Neilsen, *Gas purification 5th ed*, Houston, Gulf publishing company., 1997.
- [15] L. D. R, «CRC Handbook of Chemistry and Physics 2005,» Boca Raton, Florida: CRC press, 2005.
- [16] R. Littel, G. Versteeg et W. Van Swaaij, «Kinetics of CO2 with primary and secondary amines in aqueous solutions—I. Zwitterion deprotonation kinetics for DEA and DIPA in aqueous blends of alkanolamines,» *ELSEVIER*, vol. 47, n° %18, pp. 2027-2035, 1990.

- [17] N. P. Sutar, D. Prakash Vaidya et Y. Eugeny Kenig, «Activated DEEA solutions for CO₂ capture—A study of equilibrium and kinetic characteristics,» vol. 100, p. 234–241, 2013.
- [18] P. D. V. E. Y. K. Prashanti B. Konduru, «Kinetics of Removal of Carbon Dioxide by Aqueous Solution of N, N-Diethylethanolamine and Piperazine,» *Environmental Science Technol*, vol. 44, pp. 2138-2143, 2010.
- [19] H. Kierzkowska-Pawlak, «Kinetics of CO₂ adsorption in aqueous N,N-diethylethanolamine and its blend with N-(2-aminoethyl)ethanolamine using a stirred cell reactor,» *ELSEVIER*, vol. 37, pp. 76-84, 2015.
- [20] Y.-M. Huang, A. N. Soriano, A. Caparanga et M.-H. Li, «Kinetics of absorption of carbon dioxide in 2-amino-2-methyl-1-propanol + N-methyldiethanolamine + water,» *ELSEVIER*, vol. 42, pp. 76-85, 2011.
- [21] M. Edali, A. Aboudheir et R. Idem, «Kinetics of carbon dioxide absorption into mixed aqueous solutions of MDEA and MEA using a laminar jet apparatus and a numerically solved 2D absorption rate/kinetics model,» *ELSEVIER*, vol. 3, pp. 550-560, 2009.
- [22] C.-y. Lin, A. N. Soriano et M.-H. Li, «Kinetics study of carbon dioxide absorption into aqueous solutions containing N-methyldiethanolamine + diethanolamine,» *ELSEVIER*, vol. 40, pp. 403-412, 2009.
- [23] A. BENREDOUANE, «Master: Solubilité d'un mélange Alkanolamine,» 2015.
- [24] G. F. Versteeg et W. P. M. van Swaaij, «Solubility and diffusivity of acid Gases (CO₂, N₂O) in aqueous alkanolamine solutions,» *Chemical Engineering Data*, vol. 33, p. 29–34, 1988.
- [25] E. D. Snijder, M. J. M. te Riele, G. F. Versteeg et W. P. M. Van Swaaij, «Diffusion coefficients of several aqueous alkanolamine solutions,» *Chemical Engineering Data*, vol. 38, pp. 475-480, 1993.
- [26] C. R. Wilke et P. Chang, «Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions,» *AIChE*, vol. 1, p. 264–270, 1955.
- [27] W. He et G. Liu, «Group contribution method for calculating molar volume of liquids at normal boiling point,» *Chemical Engineering*, vol. 18, p. 62–65, 1990.
- [28] M. DELLAH, «Modélisation et simulation de l'absorption du CO₂ par de la monoethanolamine dans une colonne à garnissage,» Ecole nationale polytechnique d'ALGER, 2002.
- [29] K. MEKBEL, «Absorption de CO₂ par une amine,» *Ecole Nationale Polytechnique*, 2015.
- [30] W. Shujuan, C. Changhe et Z. Xu, «CO₂ absorption by biphasic solvents: Mixtures of 1,4-Butanediamine and 2-(Diethylamino)-ethanol,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 16, p. 107–115, 2013.
- [31] W. Shujuan, C. Changhe et Z. Xu, «Solubility of N₂O in and Density and Viscosity of Aqueous Solutions,» *Chemical Engineering Data*, vol. 58, p. 1633–1640, 2013.
- [32] X. Zhicheng, W. Shujuan, C. Changhe et Z. Xu, «Kinetics Study on CO₂ Absorption with Aqueous Solutions of 1,4-Butanediamine, 2-(Diethylamino)-ethanol, and Their Mixtures,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, p. 9790–9802, 2013.

- [33] N. B. VARGAFTIK, B. N. VOLKOV et L. D. VOLJAK, «International Tables of the Surface Tension of Water,» *Physical Chemical Reference Data*, vol. 12, n° 13, 1983.
- [34] H. A. Al-Ghawas, D. P. Hagelesche, G. Rulz-Ibanez et O. C. Sandall, «Physicochemical Properties Important for Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Methyldiethanolamine,» *Chemical Engineering Data*, vol. 34, pp. 385-391, 1989.
- [35] M.-H. Li et M.-D. Lai, *Chemical Engineering*, vol. 40, p. 486–492, 1995.
- [36] A. Penttilä , C. Dell’Era et P. Uusi-Kyyn, «The Henry’s law constant of N₂O and CO₂ in aqueous binary and ternary amine solutions (MEA, DEA, DIPA, MDEA, and AMP),» *ELSEVIER*, vol. 311, pp. 59-66, 2011.