

# ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

## Département de Génie Chimique



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme

### D'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

#### Thème

## **ETUDE DE LA CAPTURE DU CO<sub>2</sub> DANS UN MELANGE D'AMINES**

Réalisé par :

**Noureddine MEDKOUR**

**Abdelaziz BRAHIMI**

Proposé et dirigé par :

**Pr. Ratiba DERRICHE**

Présenté et soutenu publiquement le 23 juin devant le jury composé de :

Pr. F SOUABI, ENP

Pr. E-H BENYOUSSEF, ENP

Pr. A SELATNIA, ENP

M. A MEHASSOUEL, doctorant, ENP

Pr. R DERRICHE, ENP

**Présidente**

**Examineur**

**Examineur**

**Invité**

**Rapporteur**

**Promotion: Juin 2013**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## Remerciements

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

*Nous remercions plus particulièrement :*

*Pr. Fatiha SOUABI de nous avoir fait l'honneur de présider notre jury.*

*Pr. El-Hadi BENYOUSSEF et Pr. Ammar SELATNIA d'avoir accepté d'être membres du jury et de juger notre travail avec leurs colossales backgrounds.*

*Nous tenons à remercier également le doctorant Ammar MEHASSOUEL pour nous avoir honoré par sa visite.*

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

## Dédicace

*Je dédie ce travail à ma très chère mère et à mon adorable père*

*A mes sœurs Rafika, Samira et sa famille*

*A mes frères Fouzi, Nabil, Fouad et leurs familles*

*A toute ma famille*

*A mes amis de l'ENPEI et de l'ENP*

*Et à tous ceux qui font partie de ma vie*

*Noureddine*

## Dédicace

*Je dédie ce travail à la mémoire de mon père Mohammed et mon frère Ali  
Yahia*

*A ma chère mère*

*A mes sœurs*

*A mes frères Ameur et Djalel*

*A mon Oncle Ali et son fils Abdellah*

*A mon Oncle Elhachemi*

*A mon cousin Mourad*

*A toute ma famille*

*A mes amis de l'ENPEI et de 'ENP*

*Et à tous ceux qui font partie de ma vie*

*Abdelaziz*

**ملخص:**

يتمثل هذا العمل في دراسة امتصاص غاز ثاني أكسيد الكربون بواسطة محلول مائي يحتوي على الميثيل ثنائي إيثانول أمين (MDEA) المنشط بالهكسيل أمين (HA). تم إجراء التجارب في مفاعل عبارة عن حجيرة مزودة بخلاط حيث تبلغ النسبة الكلية للتركيز الكلي للأمين 40%. من أجل هذا، تم استعمال أربعة محاليل بتركيزات مختلفة كالتالي: (37% MDEA + 3% HA)، (35% MDEA + 5% HA)، (33% MDEA + 7% HA) و(40% MDEA) في درجات حرارة 25، 40 و60 °مئوية. النتائج المتحصل عليها أظهرت أن إضافة كميات ضئيلة من HA إلى محلول MDEA تساعد في تسريع عملية الامتصاص من جهة، و أن ثابت السرعة فيما يخص التفاعل بين ثاني أكسيد الكربون و محلول MDEA + HA + H<sub>2</sub>O يزداد مع ازدياد تركيز HA في المحلول من جهة أخرى.

**كلمات مفتاحية:** امتصاص، ثاني أكسيد الكربون، الكحول الأمينية، حجيرة ذات خلاط، الحركة الكيميائية.

**Résumé**

Le but de ce travail est l'interprétation des résultats expérimentaux de l'absorption du dioxyde de carbone par une solution aqueuse de la Méthyldiéthanolamine (MDEA) activée par l'Hexylamine (HA). Les expériences ont été effectuées dans une cellule agitée pour une concentration totale en amine de 40 % en masse. Quatre solutions ont été utilisées : (37% MDEA + 3% HA), (35% MDEA + 5% HA) (33% MDEA + 7% HA) et (40% MDEA) à 25, 40 et 60°C. Les résultats expérimentaux ont montré d'une part, que l'addition de petites quantités d'Hexylamine à la solution aqueuse de la MDEA permet d'accélérer l'absorption du CO<sub>2</sub>. D'autre part, la constante de vitesse globale augmente lorsque la concentration de l'Hexylamine augmente dans la solution.

**Mots clés :** Absorption, dioxyde de carbone, solution aqueuse d'alcanolamine, cellule agitée, cinétique.

**Abstract**

In this work, the experimental data of carbon dioxide absorption into Hexylamine (HA) activated aqueous Methyldiethanolamine (MDEA) solution were interpreted. The experiments were carried out in a stirred cell reactor for a total amine concentration of 40 wt %. Four solutions were used: (37% MDEA + 3% HA), (35% MDEA + 5% HA), (33% MDEA + 7% HA) and (40% MDEA) at 25, 40 and 60°C. The results showed that the addition of small amounts of HA to the MDEA aqueous solution enhances significantly the CO<sub>2</sub> absorption. On the other hand, the overall rate constant increases as the concentration of HA increases into the solution.

**Key words:** Absorption, carbon dioxide, alcanolamine aqueous solution, stirred cell reactor, kinetics.

# Sommaire

Nomenclature .....	viii
Liste des figures.....	x
Liste des tableaux.....	xii
Introduction .....	1
<b>Chapitre I: Etude bibliographique</b>	
<b>I.1 Technologies de capture du CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>4</b>
I.1.1 Oxycombustion .....	4
I.1.2 Précombustion.....	4
I.1.3 Postcombustion .....	5
<b>I.2 Techniques de séparation du CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>6</b>
I.2.1 Adsorption.....	6
I.2.2 Séparation par membrane .....	6
I.2.3 Absorption.....	7
<b>I.3 Rappel théorique sur l'absorption .....</b>	<b>8</b>
I.3.1 Principe de l'absorption.....	8
I.3.2 Théorie du transfert de matière gaz-liquide .....	8
I.3.2.1 En régime transitoire .....	9
<i>I.3.2.1.1 Théorie de la pénétration de Higbie (1935).....</i>	<i>9</i>
<i>I.3.2.1.2 Théorie de renouvellement de la surface de Danckwerts (1951) .....</i>	<i>9</i>
I.3.2.2 En régime permanent - théorie du double film de Whitman (1923) .....	10
I.3.2.3 Comparaison entre les différentes théories .....	11
<b>I.4 Etude de l'absorption basée sur la théorie du double film.....</b>	<b>11</b>
I.4.1 Transfert sans réaction chimique.....	11
I.4.2 Transfert avec réaction chimique .....	12

---

I.4.2.1 Cas d'une réaction irréversible .....	13
I.4.2.1.1 Réaction lente .....	14
I.4.2.1.2 Réaction modérément rapide .....	14
I.4.2.1.3 Réaction rapide .....	15
I.4.2.1.4 Réaction instantanée.....	16
I.4.2.1.5 Réaction de surface .....	17
I.4.2.2 Cas d'une réaction réversible.....	17
<b>I.5 Généralités sur les alcanolamines .....</b>	<b>18</b>
I.5.1 Les groupes d'alcanolamines .....	19
I.5.2 Mécanismes réactionnels .....	20
I.5.2.1 Réaction entre le CO <sub>2</sub> et les amines primaires et secondaires .....	20
I.5.2.1.1 Mécanisme de zwitterion.....	20
I.5.2.1.2 Mécanisme de Crooks et Donnellan (1989).....	21
I.5.2.2 Réaction entre le CO <sub>2</sub> et les amines tertiaires .....	22
<b>Conclusion .....</b>	<b>23</b>

## **Chapitre II: L'activation des solutions aqueuses de la MDEA**

<b>II.1 Influence d'un activateur sur l'absorption.....</b>	<b>25</b>
II.1.1 Solution aqueuse de MDEA + MEA.....	26
II.1.2 Solution aqueuse de MDEA + DEA .....	27
II.1.3 Solution aqueuse de MDEA + AMP .....	29
II.1.4 Solution aqueuse de MDEA + PZ.....	31
<b>II.2 Compétitivité des activateurs.....</b>	<b>32</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>34</b>

## **Chapitre III: Paramètres physico-chimiques**

<b>III.1 Montage et Protocole expérimentaux.....</b>	<b>36</b>
III.1.1 Description de l'appareillage.....	36
III.1.2 Procédure expérimentale .....	37
<b>III.2 Paramètres physico-chimiques des solutions aqueuses .....</b>	<b>39</b>
<b>III.3 L'hydrodynamique de la cellule .....</b>	<b>41</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>44</b>

## **Chapitre IV: Etude de la cinétique du système CO<sub>2</sub> - MDEA - HA - H<sub>2</sub>O**

<b>IV.1 Expression de la constante de vitesse apparente (<math>k_{app}</math>)</b> .....	<b>46</b>
<b>IV.2 Exploitation des résultats expérimentaux</b> .....	<b>47</b>
IV.2.1 Solution de MDEA (40%).....	47
IV.2.2 Solution de MDEA (37%) + HA (3%) .....	48
IV.2.3 Solution de MDEA (35%) + HA (5%) .....	49
IV.2.4 Solution de MDEA (33%) + HA (7%) .....	50
<b>IV.3 Détermination de l'énergie d'activation de la solution MDEA (37%) + HA (3%)</b> .....	<b>53</b>
<b>Conclusion</b> .....	<b>55</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>56</b>
<b>Références</b> .....	<b>58</b>

### **Annexes:**

<b>Annexe A : Equation d'état de Peng-Robinson</b> .....	<b>61</b>
<b>Annexe B : Paramètres physico-chimiques des solutions aqueuses d'alcanolamines</b> .....	<b>62</b>
B.1 Constante de la loi d'Henry .....	62
B.2 Coefficient de diffusion du CO <sub>2</sub> .....	62

# Nomenclature

## Lettres latines

A	Constante d'Arrhenius	$[s^{-1}]$
a	Aire interfaciale	$[m^2]$
$C_j$	Concentration de j	$[mol.l^{-1}]$
$D_j$	Coefficient de diffusion de j dans la solution	$[m^2.s^{-1}]$
$d_t$	Diamètre de la turbine	$[m]$
E	Facteur d'accélération	$[-]$
$E_a$	Energie d'activation	$[kJ/kmol]$
$E_i$	Facteur d'accélération en régime instantané	$[-]$
Ha	Nombre de Hatta	$[-]$
He	Constante de la loi d'Henry	$[bar.m^3.kmol^{-1}]$
K	Constante d'équilibre	$[-]$
$k_{app}$	Constante de vitesse apparente	$[s^{-1}]$
$k_{tot}$	Constante de vitesse globale	$[s^{-1}]$
$k_2$	Constante de vitesse d'une réaction d'ordre 2	$[m^3.mol^{-1}.s^{-1}]$
$k_G$	Coefficient de transfert côté gaz	$[mol.bar^{-1}.m^{-2}.s^{-1}]$
$k_L$	Coefficient de transfert côté liquide	$[m.s^{-1}]$
M	Masse molaire	$[g.mol^{-1}]$
m	Masse du liquide	$[g]$
$N_t$	Vitesse de rotation de la turbine	$[tr.s^{-1}]$
n	Nombre de moles	$[mol]$
P	Pression	$[bar]$
R	Constante des gaz parfaits	$[l.bar.K^{-1}.mol^{-1})$
Re	Nombre de Reynolds	$[-]$
$r_{app}$	Vitesse apparente de la réaction	$[mol.m^{-3}.s^{-1}]$
r	Vitesse de la réaction	$[mol.m^{-3}.s^{-1}]$
Sc	Nombre de Schmidt	$[-]$
Sh	Nombre de Sherwood	$[-]$
s	Vitesse de renouvellement de la surface	$[s^{-1}]$
T	Température absolue	$[K]$
t	Temps	$[s]$
V	Volume	$[cm^3]$

$\bar{x}$	Fraction massique	[-]
$x$	Fraction molaire	[-]
$Z$	Facteur de compressibilité	[-]

### Lettres grecques

$\alpha$	Taux de charge	[-]
$\varphi$	Flux d'absorption en présence d'une réaction chimique	[mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$\varphi^0$	Flux d'absorption en l'absence d'une réaction chimique	[mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$\delta$	Epaisseur de la couche limite	[m]
$\mu$	Viscosité dynamique	[kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$\nu$	Viscosité cinématique	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$\rho$	Masse volumique	[g.cm <sup>-3</sup> ]

### Indices

A	Soluté (CO <sub>2</sub> )
B	Amine
G	Phase gazeuse
L	Phase liquide
i	Interface
0	Initial

### Symboles

CO <sub>2</sub>	Dioxyde de Carbone
AMP	Amino-2-Méthyl-1- Propanol
DEA	Diéthanolamine
DGA	Diglycolamine
DIPA	Diisopropanolamine
HA	Hexylamine
MEA	Monoéthanolamine
MMEA	Monométhyléthanolamine
MDEA	Méthyl-diéthanolamine
PZ	Pipérazine
PZEA	Pipérazine-1-2-éthylamine
TEA	Triéthanolamine

## Liste des figures

Figure 1-1: Schéma d'un procédé de captage du CO <sub>2</sub> par Oxycombustion.....	4
Figure 1-2: Schéma d'un procédé de captage du CO <sub>2</sub> par Précombustion .....	5
Figure 1-3: Schéma d'un procédé de captage du CO <sub>2</sub> en Postcombustion .....	5
Figure 1-4: Capture du CO <sub>2</sub> par adsorption.....	6
Figure 1-5: Séparation du CO <sub>2</sub> par membrane .....	7
Figure 1-6: Capture du CO <sub>2</sub> par absorption.....	7
Figure 1-7: Théorie de la pénétration de Hegbie .....	9
Figure 1-8: Théorie du double film de Whitman.....	10
Figure 1-9: Profils de concentration lors du transfert de matière sans réaction chimique .....	11
Figure 1-10: Profils de concentration lors du transfert de matière avec réaction chimique.....	13
Figure 1-11: Profils de concentration d'une réaction modérément rapide .....	14
Figure 1-12: Profils de concentration d'une réaction rapide.....	15
Figure 1-13: Profils de concentration d'une réaction rapide du pseudo premier ordre .....	15
Figure 1-14: Profils de concentration d'une réaction instantanée .....	16
Figure 1-15: Profils de concentration d'une réaction de surface .....	17
Figure 1-16: Mécanisme de Crooks & Donnellan .....	21
Figure 2-1: Facteur d'accélération de l'absorption du CO <sub>2</sub> dans le système MDEA-MEA-H <sub>2</sub> O à 40°C.....	26
Figure 2-2: Constante de vitesse apparente de la réaction du CO <sub>2</sub> avec MDEA (1.0M) + DEA + H <sub>2</sub> O en fonction de la concentration de la DEA .....	27
Figure 2-3: Constante de vitesse apparente de la réaction du CO <sub>2</sub> avec MDEA (1.5M) + DEA + H <sub>2</sub> O en fonction de la concentration de la DEA .....	27
Figure 2-4: Comparaison de la constante de vitesse $k_{2,MDEA}$ .....	28
Figure 2-5: Comparaison de la constante de vitesse $k_{2,DEA}$ .....	28
Figure 2-6: Constante de vitesse apparente de la réaction du CO <sub>2</sub> avec MDEA (1.0M) + AMP + H <sub>2</sub> O en fonction de la concentration de l'AMP .....	29
Figure 2-7: Constante de vitesse apparente de la réaction du CO <sub>2</sub> avec MDEA (1.5M) + AMP + H <sub>2</sub> O en fonction de la concentration de l'AMP .....	29
Figure 2-8: Comparaison de la constante de vitesse $k_{2,MDEA}$ .....	30
Figure 2-9: Comparaison entre le flux d'absorption expérimental et modélisé du CO <sub>2</sub> dans la solution (MDEA + PZ) .....	31
Figure 2-10: Nombre de plateaux nécessaire à l'absorption - Solution MDEA (40% mol) + activateur .....	32

Figure 2-11: L'activation d'une solution aqueuse de MDEA par plusieurs activateurs .....	33
Figure 3-1: Schéma du montage expérimental .....	37
Figure 3-2: Evolution de la pression totale au cours du temps pendant l'absorption du CO <sub>2</sub> .....	37
Figure 3-3: Corrélation de transfert de matière .....	43
Figure 4-1: Evolution de la pression partielle du CO <sub>2</sub> en fonction du temps - Solution MDEA (40%) à 25°C.....	47
Figure 4-2: Variation de $-\ln(P_{CO_2}/P_{CO_2,0})$ avec le temps - Solution MDEA (40%) à 25°C.....	47
Figure 4-3: Evolution de la pression partielle du CO <sub>2</sub> en fonction du temps - Solution (37/3%).....	48
Figure 4-4: Variation de $-\ln(P_{CO_2}/P_{CO_2,0})$ avec le temps – Solution (37/3%).....	48
Figure 4-5: Evolution de la pression partielle du CO <sub>2</sub> en fonction du temps – Solution (35/5%) ....	49
Figure 4-6: Variation de $-\ln(P_{CO_2}/P_{CO_2,0})$ avec le temps – Solution (35/5%).....	49
Figure 4-7: Evolution de la pression partielle du CO <sub>2</sub> en fonction du temps – Solution (33/7%) ....	50
Figure 4-8: Variation de $-\ln(P_{CO_2}/P_{CO_2,0})$ avec le temps - Solution (33/7%).....	50
Figure 4-9: Constante de vitesse globale en fonction de la concentration de l'Hexylamine .....	53
Figure 4-10: Expression d'Arrhenius - Solution (37/3%) .....	54

# Liste des tableaux

Tableau 1-1: Tableau récapitulatif des expressions du facteur d'accélération pour les différents régimes.....	18
Tableau 1-2: Propriétés physiques de quelques alcanolamines.....	19
Tableau 2-1: Exemple des études sur les solutions activées de la MDEA.....	25
Tableau 3-1: Valeurs calculées de $Z_0$ et $Z$ .....	39
Tableau 3-2: Viscosité cinématique, densité et viscosité dynamique des solutions aqueuses.....	40
Tableau 3-3: Paramètres physico-chimiques des solutions aqueuses.....	41
Tableau 3-4: Coefficients de transfert de matière côté liquide pour $N_t = 120$ tr/min.....	43
Tableau 4-1: Constantes de vitesse apparentes du système $\text{CO}_2$ -MDEA-HA- $\text{H}_2\text{O}$ calculées par les méthodes (I) et (II).....	51
Tableau 4-2: Constantes de vitesse globales et valeurs de $H_a$ du système $\text{CO}_2$ -MDEA-HA- $\text{H}_2\text{O}$ déterminées par la méthode (I).....	52
Tableau A: Propriétés critiques du $\text{CO}_2$ .....	61

# Introduction

Les émissions des gaz à effet de serre et plus particulièrement le dioxyde de carbone polluent de plus en plus l'atmosphère et par conséquent les problèmes liés aux changements climatiques s'élargissent et vont mettre la vie humaine en dangers majeurs. Actuellement, il existe deux solutions pour réduire les émissions du CO<sub>2</sub>, l'une est d'abandonner les sources d'énergie traditionnelles (fossiles et fissiles) et s'orienter vers les énergies renouvelables, tandis que l'autre exige la purification des fumées de combustion concernant les autres activités industrielles notamment les centrales électriques, les raffineries, les cimenteries, les unités de transformation de gaz naturel ..., afin de séparer le CO<sub>2</sub> contenant dans ces fumées et le stocker sous la terre dans des bassins sédimentaires sans le rejeter dans l'atmosphère, cette solution porte le nom de CCS (Carbon Capture and Storage).

Plusieurs projets de CCS ont été réalisés dont l'un est en Algérie à In Salah opérationnel depuis 2004, le taux moyen d'injection approximatif est de 3000 à 4000 tCO<sub>2</sub>/jour avec un taux de stockage total prévu de 17 Mt de CO<sub>2</sub> (GIEC, 2005). A titre indicatif, les émissions totales du CO<sub>2</sub> produites par la combustion de matières fossiles en Algérie étaient de 98,6 Mt de CO<sub>2</sub> en 2010 (IEA, 2012).

La capture du CO<sub>2</sub> des fumées se fait par trois technologies qui peuvent être utilisées dans les procédés industriels : l'Oxycombustion, la Précombustion et la Postcombustion qui est la plus utilisée. Plusieurs techniques de séparation peuvent être mises en œuvre telles que l'adsorption, la séparation par une membrane et l'absorption par un solvant physique ou chimique. A cause de sa grande performance, l'absorption par un solvant chimique fait l'objet de plusieurs études notamment à partir de 1930 où les chercheurs ont commencé à exploiter les solutions aqueuses d'alcanolamines qui ont montré une grande efficacité d'absorption du CO<sub>2</sub> telles que la Monoéthanolamine (MEA), la Diéthanolamine (DEA) et la Monodiéthanolamine (MDEA) etc.

Actuellement, les études concernant ce type de solvants se focalisent sur les solutions aqueuses d'un mélange d'alcanolamines (les solutions activées) et comme leur nom indique, ces solutions permettent d'activer l'absorption du CO<sub>2</sub> et elles sont plus performantes que les solutions contenant une seule amine. Les solutions activées les plus étudiées sont celles de la MDEA, le but de ces études est d'obtenir un solvant qui assure les coûts énergétiques les plus faibles possibles pour le procédé d'absorption du CO<sub>2</sub> en présence d'une réaction chimique.

L'objectif de cette étude est d'interpréter les données expérimentales de l'absorption du CO<sub>2</sub> par une solution aqueuse de MDEA activée par l'Hexylamine (HA) pour trois mélanges dont les concentrations sont : [MDEA]/[HA] = 37/3, 35/5 et 33 /7 % en masse à 25, 40 et 60°C comparés à une solution aqueuse de MDEA (40% en masse) afin de déterminer l'influence de la présence de l'Hexylamine dans la solution de MDEA sur l'absorption du CO<sub>2</sub>.

Ce mémoire est composé de quatre chapitres :

- *Chapitre I* : contient une étude bibliographique concernant les techniques de captage du CO<sub>2</sub>, l'absorption chimique et les alcanolamines;
- *Chapitre II* : présente quelques études récentes sur les solutions activées de la MDEA;
- *Chapitre III* : décrit le montage et la procédure expérimentale et détermine les paramètres physico-chimiques des solutions aqueuses;
- *Chapitre IV* : interprète les résultats expérimentaux afin de déterminer la cinétique de la réaction mise en jeu.

# **Chapitre I**

**Etude**

**Bibliographique**

## I.1 Technologies de capture du CO<sub>2</sub>

Il existe trois technologies principales pour la capture du CO<sub>2</sub> des fumées de combustion (Ahmadi, 2011; Olajire, 2010):

- Oxycombustion;
- Précombustion;
- Postcombustion.

### I.1.1 Oxycombustion

Ce procédé consiste à fournir l'oxygène quasi-pur (95%) à la place de l'air pour la combustion des énergies fossiles, dans le but d'atteindre un mélange riche en CO<sub>2</sub> et en vapeur d'eau et pauvre en azote (N<sub>2</sub>). Le principe de l'Oxycombustion est de concentrer les fumées en CO<sub>2</sub> (plus de 80%), pour diminuer le volume de fumées à traiter et faciliter ainsi le captage du CO<sub>2</sub> par une simple purification (Figure 1-1).

La séparation de l'oxygène de l'air peut être effectuée par une voie cryogénique, où l'air est comprimé et refroidi à basse température (-180°C). Les chaudières doivent être adaptées pour fonctionner sous oxygène. La séparation est donc très coûteuse en termes d'énergie et en termes du coût d'exploitation (Ahmadi, 2011).

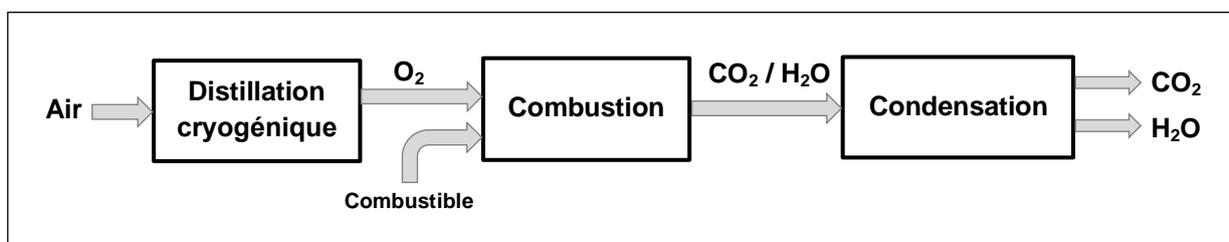


Figure 1-1: Schéma d'un procédé de captage du CO<sub>2</sub> par Oxycombustion (Ahmadi, 2011)

### I.1.2 Précombustion

Dans ce cas, la séparation est réalisée en plusieurs étapes (Figure 1-2). Le combustible est d'abord converti en gaz de synthèse contenant le CO et le H<sub>2</sub>. Cela est réalisé soit par une oxydation partielle du charbon en présence d'oxygène, soit par le reformage à la vapeur de gaz naturel en présence d'eau. Le mélange du CO et H<sub>2</sub> est envoyé dans un réacteur catalytique (shift convertisseur), où le CO réagit avec l'eau et forme un mélange de H<sub>2</sub> et du CO<sub>2</sub> qui peut ensuite être séparé sous pression. L'inconvénient de la capture du CO<sub>2</sub> en précombustion, est que les coûts des installations sont très élevés (Ahmadi, 2011; Olajire, 2010).

Cette technique peut être également utilisée dans les centrales fonctionnant avec le gaz naturel. Dans ce cas, le reformage du méthane à la vapeur est appliqué pour convertir le gaz naturel en gaz de synthèse (Ahmadi, 2011).

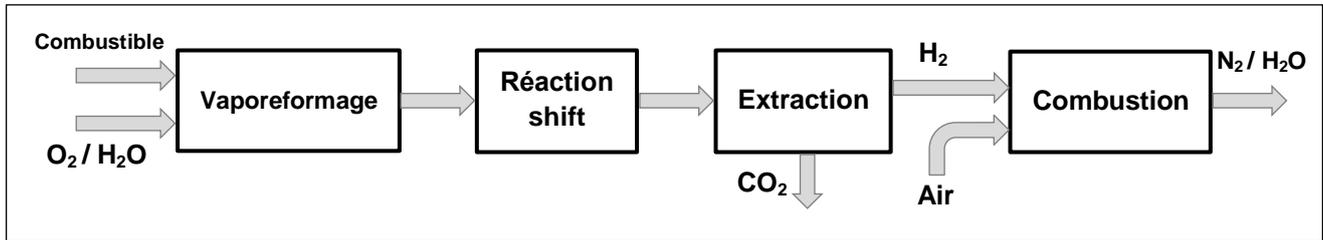


Figure 1-2: Schéma d'un procédé de captage du CO<sub>2</sub> par Précombustion (Ahmadi, 2011)

### I.1.3 Postcombustion

Le captage en postcombustion consiste à récupérer le CO<sub>2</sub> présent dans la fumée de combustion à faibles températures (Figure 1-3). Cette technique est la plus utilisée en raison de sa simplicité d'intégration aux unités industrielles existantes. Néanmoins, à cause de la faible concentration de CO<sub>2</sub> en postcombustion (4 à 14 %), la séparation est plus délicate. De plus, l'opération est relativement coûteuse et requière des quantités importantes d'énergie, ce qui double pratiquement la consommation de l'installation existante. En outre, ces procédés de captage nécessitent des équipements encombrants (Ahmadi, 2011; Olajire, 2010).

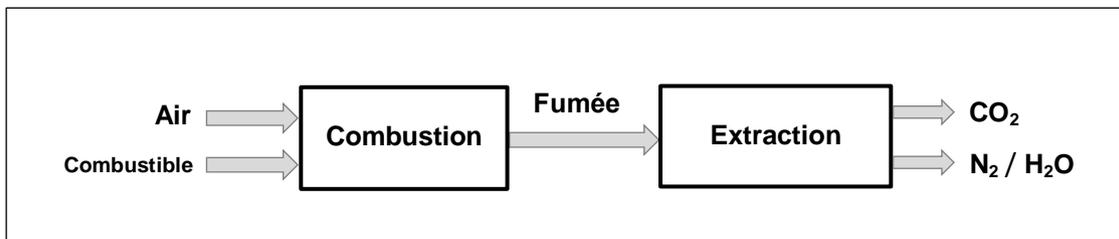


Figure 1-3: Schéma d'un procédé de captage du CO<sub>2</sub> en Postcombustion (Ahmadi, 2011)

En termes de consommation, les technologies de captage de CO<sub>2</sub> sont des grands consommateurs d'énergie avec un coût d'exploitation important et demandent encore beaucoup de développement. Le coût d'exploitation et la consommation énergétique dépendent de la technologie de captage, de la composition des fumées et du volume de gaz à traiter (Ahmadi, 2011).

## I.2 Techniques de séparation du CO<sub>2</sub>

### I.2.1 Adsorption

L'adsorption est l'adhésion physique ou chimique des ions ou des molécules d'un fluide (adsorbat) sur la surface d'un solide (adsorbant). Les adsorbants sont des solides fortement poreux, fournis sous formes granulaires et ils sont caractérisés par leur importante surface spécifique, la taille des pores et leur distribution.

L'adsorption du CO<sub>2</sub> est souvent conduite en lit fixe, cette technique comprend en général au moins deux colonnes fonctionnant de manière cyclique dont l'une fonctionne en phase d'adsorption, tandis que l'autre opère en désorption dans une première phase, puis échangeant leur rôle dans une seconde phase (Figure 1-4). Eventuellement, une troisième colonne permet de réactiver l'adsorbant après un certain nombre de cycles, tandis que les deux autres continuent de fonctionner en adsorption-désorption.

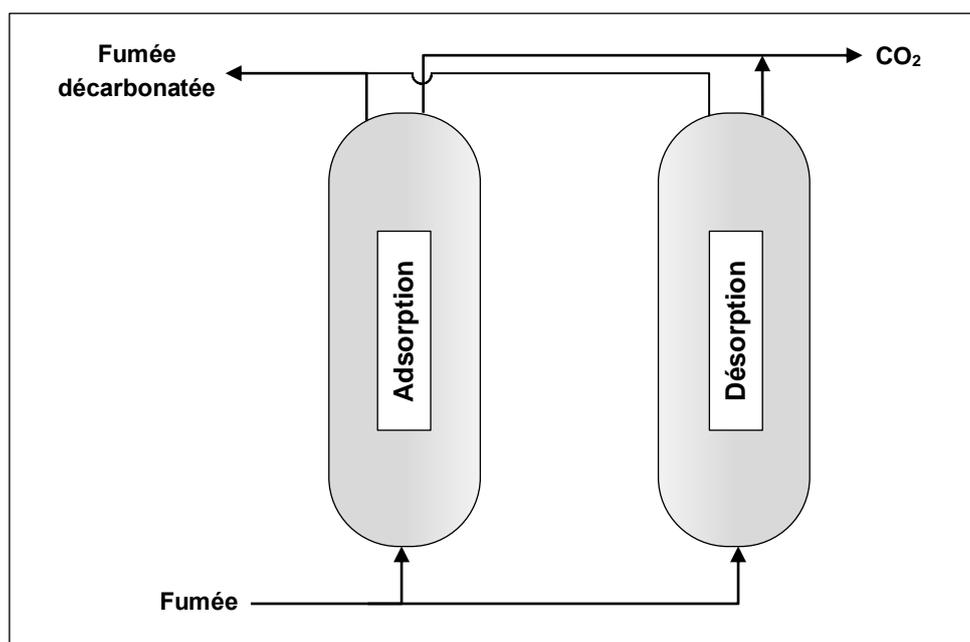


Figure 1-4: Capture du CO<sub>2</sub> par adsorption (Wauquier, 1998)

### I.2.2 Séparation par membrane

La séparation par membrane est basée sur la diffusion sélective d'un ou plusieurs composés à travers une membrane sélective (Figure 1-5).

Les techniques de capture du CO<sub>2</sub> basées sur la séparation par membrane nécessitent des sélectivités élevées pour atteindre les puretés de gaz désirées, et des surfaces de membranes

acceptables pour des débits volumiques importants du gaz de synthèse. Les membranes les mieux adaptées à la récupération du dioxyde de carbone dans les fumées sont de type organique (Polysulphones, Polyamides, Dérivées de cellulose...) ou inorganique (métalliques, céramiques...).

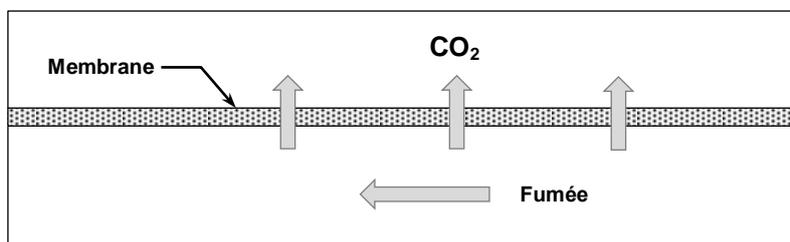


Figure 1-5: Séparation du CO<sub>2</sub> par membrane (Wauquier, 1998)

### I.2.3 Absorption

Cette technique nécessite l'utilisation de deux colonnes : une colonne d'absorption (absorbeur) permettant de séparer le CO<sub>2</sub> des autres constituants gazeux à l'aide d'un solvant chimique ou physique, et une colonne de régénération permettant de récupérer le CO<sub>2</sub> sous forme gazeuse et de régénérer le solvant (Figure 1-6).

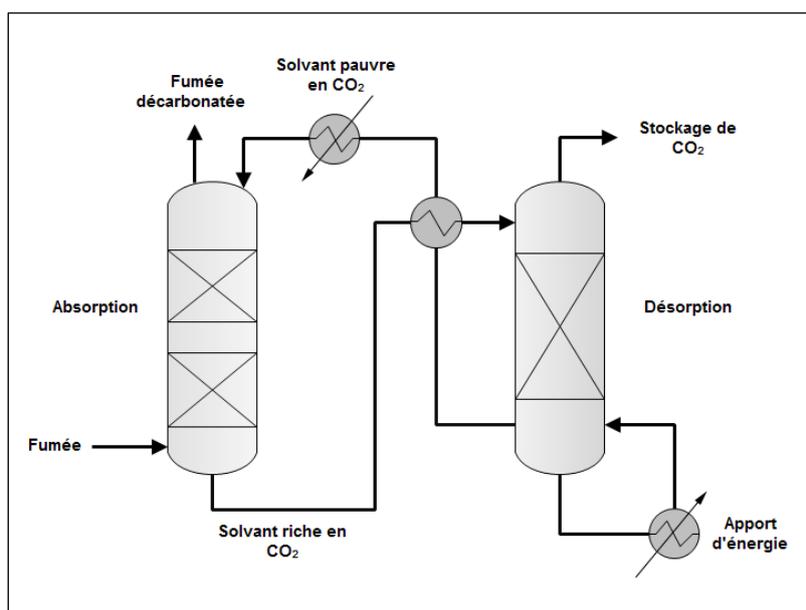


Figure 1-6: Capture du CO<sub>2</sub> par absorption (Ahmadi, 2011)

Dans la colonne d'absorption, le CO<sub>2</sub> est absorbé par le solvant à contre-courant, ainsi le gaz de sortie sera décarbonaté. Le solvant riche en CO<sub>2</sub> est ensuite envoyé vers la colonne de désorption, où le solvant est séparé du CO<sub>2</sub> par l'apport d'énergie. Le CO<sub>2</sub> est transporté pour être stocké, et le solvant pauvre en CO<sub>2</sub> est refroidit puis renvoyé vers la colonne d'absorption.

En termes de comparaison, les trois techniques séparatives citées précédemment comportent chacune plusieurs avantages et inconvénients. Le choix de la technique séparative dépend de plusieurs considérations spécifiques, parmi lesquelles (Ahmadi, 2011) :

- La composition de l'alimentation (% de CO<sub>2</sub>);
- Les conditions d'alimentation (pression et température);
- La pureté visée du produit;
- La présence ou l'absence des poussières;
- La consommation énergétique.

## **I.3 Rappel théorique sur l'absorption**

### **I.3.1 Principe de l'absorption**

L'absorption consiste à mettre en contact un mélange de gaz (soluté) et un liquide (solvant) afin de solubiliser préférentiellement un composé. Cette opération nécessite un transfert de matière de la phase gazeuse à la phase liquide en l'absence de réaction chimique (absorption physique), ou avec réaction chimique (absorption chimique), dans la phase liquide dans le but de déplacer l'équilibre thermodynamique, et de favoriser le transfert de matière entre les phases. La récupération, souvent nécessaire, de la substance qui s'est dissoute dans le liquide est appelée *désorption*. La désorption des composés s'effectue quand le transfert se fait de la phase liquide à la phase gazeuse.

### **I.3.2 Théorie du transfert de matière gaz-liquide**

Le transfert du soluté depuis la phase gazeuse vers la phase liquide dépend d'une part, de l'équilibre thermodynamique entre les deux phases et d'autre part, des transferts simultanés à l'intérieur de chacune des deux phases. Les conditions dans la région très proche de l'interface gaz-liquide sont très difficiles à observer expérimentalement (Riozard et al, 1997).

Différents modèles sont proposés pour décrire le transfert de matière entre les deux phases. Certains modèles sont basés sur un transfert de matière en régime permanent (modèle du double film), et d'autres en régime transitoire (modèle de la pénétration et modèle du renouvellement de la surface). Mais tous ces modèles admettent que la résistance au transfert de masse se trouve localisée près de l'interface.

### I.3.2.1 En régime transitoire

#### I.3.2.1.1 Théorie de la pénétration de Higbie (1935)

La théorie de la pénétration de Higbie est basée sur le principe selon lequel l'interface est constituée par un grand nombre d'éléments du liquide, venant du sein du liquide et qui vont séjourner un temps  $t$  (temps de contact) à l'interface, et ainsi absorber le soluté par diffusion en régime transitoire. Chaque élément reste le même temps  $t$  à l'interface et absorbe la même quantité de gaz par unité d'aire interfaciale. La théorie suppose que l'équilibre entre phases est instantané pendant le temps de contact d'un élément de fluide avec l'interface.

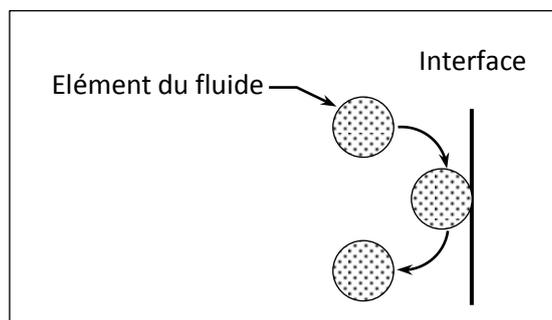


Figure 1-7: Théorie de la pénétration de Higbie

D'après cette théorie, le flux transféré du soluté (A) pendant un temps de contact  $t$  s'écrit :

$$\varphi = \frac{1}{t} (C_{Ai} - C_A) \int_0^t \sqrt{\frac{D_A}{\pi \cdot t}} dt = \sqrt{\frac{4 D_A}{\pi \cdot t}} (C_{Ai} - C_A) \quad 1.1$$

Où :  $C_{Ai}$ ,  $C_A$  : concentration de (A) à l'interface et au sein du liquide respectivement ;

$D_A$  : coefficient de diffusion de (A) dans le solvant.

L'expression du coefficient de transfert de matière côté liquide est :

$$k_L = \sqrt{\frac{4 D_A}{\pi \cdot t}} \quad 1.2$$

#### I.3.2.1.2 Théorie de renouvellement de la surface de Danckwerts (1951)

Contrairement à la théorie de la pénétration de Higbie, Danckwerts admet que la probabilité pour qu'un élément du liquide à l'interface soit remplacé par du liquide frais est indépendante du temps de contact  $t$ , et chaque élément de surface n'est pas exposé pendant le même temps. Donc il existe

une distribution du temps de séjour d'éléments de surface  $F(t) = s.e^{-st}$ , où  $s$  est la vitesse de renouvellement de la surface. Ce qui conduit à l'expression suivante du flux moyen transféré :

$$\varphi = (C_{Ai} - C_A)s \int_0^{\infty} e^{-st} \sqrt{\frac{D_A}{\pi \cdot t}} dt = \sqrt{D_A \cdot s} (C_{Ai} - C_A) \quad 1.3$$

Avec :

$$k_L = \sqrt{D_A \cdot s} \quad 1.4$$

### I.3.2.2 En régime permanent - théorie du double film de Whitman (1923)

Whitman considère que la résistance au transfert de masse est localisée dans deux films minces d'épaisseur  $\delta_L$  en phase liquide et  $\delta_G$  en phase gaz, situés aux proximités de l'interface où se situe la majeure partie de la résistance au transfert (Figure 1-8) et qu'à l'intérieur de chacun d'eux, le phénomène est régi par la diffusion moléculaire en régime permanent. A l'extérieur des films, les concentrations et les pressions partielles sont uniformes.

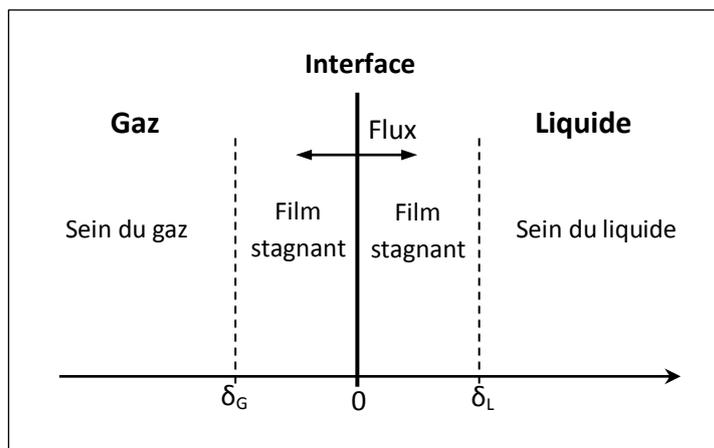


Figure 1-8: Théorie du double film de Whitman

Les hypothèses de la théorie du double film sont :

- La diffusion moléculaire se fait uniquement dans le film stagnant;
- La diffusion est unidirectionnelle et perpendiculaire à l'interface;
- La masse des phases est parfaitement agitée;
- L'interface ne présente pas de résistance au transfert;
- L'équilibre thermodynamique est établi à l'interface.

### 1.3.2.3 Comparaison entre les différentes théories

Les trois théories citées précédemment, sont utilisées pour rendre compte le phénomène du transfert de matière et elles conduisent à des expressions équivalentes. Cependant, les théories du régime transitoire (théorie de la pénétration et celle du renouvellement de la surface) nécessitent la résolution d'équations aux dérivées partielles. Ces deux théories donnent des résultats plus précis que la théorie du double film dans le cas de turbulences à l'interface gaz-liquide, mais elles entraînent des coûts en temps de calcul supérieurs à ceux de la théorie du double film qui fournit des expressions simples (Cadours, 1998). C'est la raison pour laquelle nous nous bornerons dans ce travail à présenter cette dernière.

## 1.4 Etude de l'absorption basée sur la théorie du double film

### 1.4.1 Transfert sans réaction chimique

En l'absence de réaction chimique (adsorption physique), le flux de transfert de matière d'un constituant (A) de la phase gazeuse vers la phase liquide est défini par la relation suivante :

$$\varphi_A^0 = k_G(P_A - P_{Ai}) = k_L(C_{Ai} - C_A) \quad 1.5$$

Avec :  $\varphi_A^0$  : flux d'absorption de (A) en l'absence de réaction chimique;  
 $k_G, k_L$  : coefficients de transfert côté gaz et côté liquide respectivement;  
 $P_A, P_{Ai}$  : pressions partielles de (A) au sein du gaz et à l'interface.

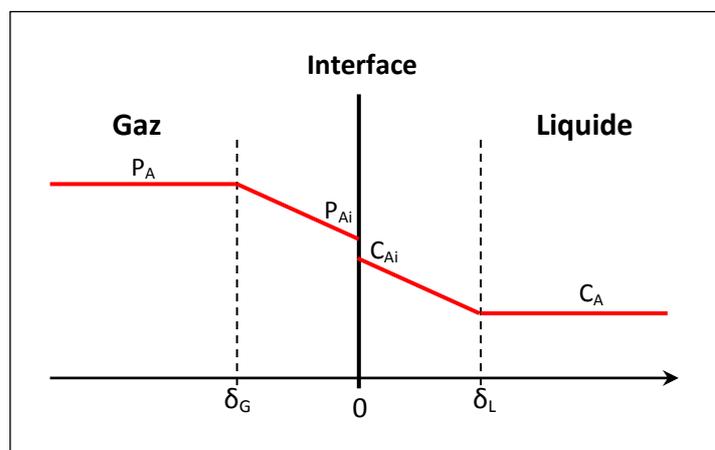


Figure 1-9: Profils de concentration lors du transfert de matière sans réaction chimique (Riozard et al, 1997)

Si la phase gazeuse ne contient que le soluté (A), la résistance au transfert de matière côté gaz peut être négligée, on peut donc bien considérer que la pression partielle d'un gaz à l'interface gaz-liquide est égale à la pression partielle de ce gaz au sein de la phase gazeuse ( $P_A = P_{Ai}$ ).

Dans ce cas, l'équation (1.5) devient :

$$\varphi_A^0 = k_L (C_{Ai} - C_A) \quad \mathbf{1.6}$$

Le coefficient de transfert  $k_L$  est relié au coefficient de diffusion  $D_A$  et à l'épaisseur du film stagnant côté liquide  $\delta_L$  par l'expression suivante :

$$k_L = \frac{D_A}{\delta_L} \quad \mathbf{1.7}$$

$k_L$  dépend de la nature et les propriétés du fluide, la géométrie de l'interface et les caractéristiques de l'écoulement.

L'équilibre thermodynamique entre les phases gazeuse et liquide peut être décrit par la loi d'Henry :

$$P_A = He \cdot C_A \quad \mathbf{1.8}$$

Où  $He$  est la constante de la loi d'Henry.

En combinant les équations (1.6) et (1.8) on aura :

$$\varphi_A^0 = \frac{k_L}{He} (P_{Ai} - P_A) \quad \mathbf{1.9}$$

## **I.4.2 Transfert avec réaction chimique**

Assez courante dans l'industrie, l'absorption réactive (absorption chimique) est un procédé multifonctionnel, associant simultanément la séparation par absorption et la réaction chimique en utilisant un ou plusieurs solvants chimiques. La réaction peut être irréversible auquel cas la régénération du solvant n'est pas possible. Mais souvent on choisit un solvant tel que la réaction soit réversible pour pouvoir le régénérer et le recycler.

Au cours de l'absorption réactive, le soluté (A) va réagir avec un agent chimique (B) présent dans la phase liquide pendant sa diffusion dans le film liquide. Dans ce cas, les profils de concentration dans le film ne sont plus linéaires (Figure 1-10) :

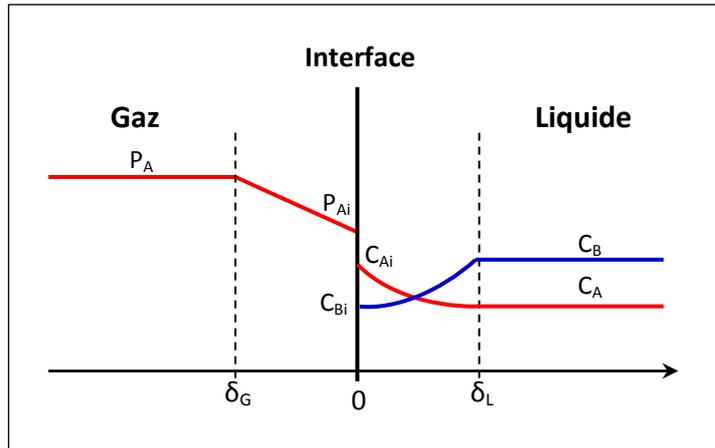


Figure 1-10: Profils de concentration lors du transfert de matière avec réaction chimique (Riozard et al, 1997)

Si la phase gazeuse ne contient que le soluté (A), le flux de matière en présence d'une réaction chimique est donné par :

$$\varphi_A = \frac{E \cdot k_L}{He} (P_{Ai} - P_A) \quad 1.10$$

$E$  est le facteur d'accélération défini par le rapport du flux de matière en phase liquide obtenu en présence d'une réaction chimique, et celui obtenu dans le cas de l'absorption physique pure :

$$E = \frac{\varphi_A}{\varphi_A^0} \quad 1.11$$

D'une manière générale, le facteur d'accélération  $E$  dépend des coefficients de diffusion en phase liquide, des concentrations en réactifs et de la constante cinétique de la réaction.

#### 1.4.2.1 Cas d'une réaction irréversible

Soit la réaction irréversible entre le soluté (A) et le réactif (B) générant un produit (C) :



La vitesse de cette réaction s'écrit :

$$r_A = k_2 C_A C_B \quad 1.12$$

Pour ce type de réactions, on distingue cinq régimes différents :

#### 1.4.2.1.1 Réaction lente

Lorsque la vitesse de la réaction est suffisamment faible pour ne pas affecter le transfert de matière, le facteur d'accélération  $E$  tend vers 1. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de prendre en compte les réactions chimiques pour représenter le transfert de matière total (cas d'une absorption physique). Dans ces conditions, le régime est dit *lent* et l'expression du flux s'écrit :

$$\varphi_A = \varphi_A^0 = k_L(C_{Ai} - C_A) \quad 1.13$$

#### 1.4.2.1.2 Réaction modérément rapide

Lorsque la réaction est assez rapide, une fraction non négligeable de (A) va réagir dans le film et le reste réagit au sein du liquide. Dans ce cas, le facteur d'accélération devient légèrement supérieur à 1 ( $E > 1$ ) et il est exprimé en fonction du *nombre de Hatta* selon l'expression:

$$E = \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \quad 1.14$$

Où  $Ha$  est le nombre adimensionnel de Hatta, qui représente le rapport de la quantité maximale transférée et consommée par la réaction dans le film, et celle traversant ce film par diffusion si aucune réaction n'a lieu. Il est défini par :

$$Ha = \frac{\sqrt{k_2 C_B D_A}}{k_L} \quad 1.15$$

Dans ce régime, les effets de l'hydrodynamique et de la cinétique sont alors comparables.

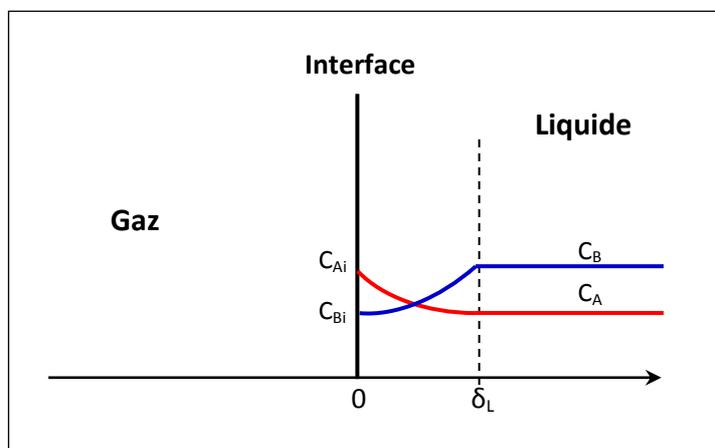


Figure 1-11: Profils de concentration d'une réaction modérément rapide (Trambouze, 1984)

**1.4.2.1.3 Réaction rapide**

Dans le régime rapide, le transfert de matière est dominé par la vitesse de la réaction. Dans ce cas, le soluté (A) réagit entièrement dans le film liquide. Pour ce type de réaction, le flux d'absorption s'écrit:

$$\varphi_A = E k_L C_{Ai} \tag{1.16}$$

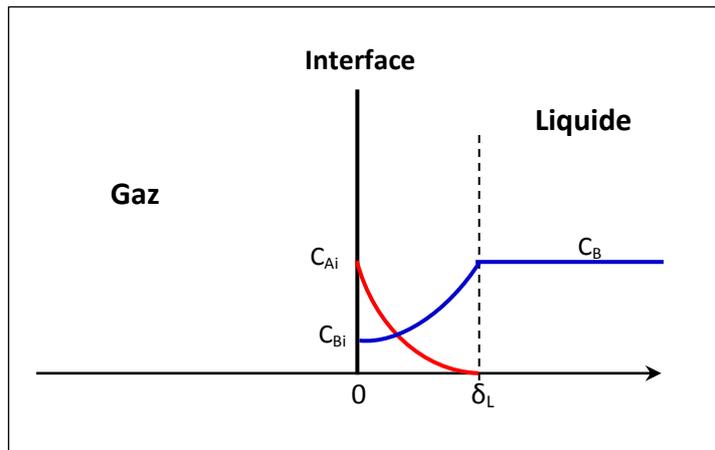


Figure 1-12: Profils de concentration d'une réaction rapide (Trambouze, 1984)

Si le réactif B est en fort excès ( $C_B \gg C_{Ai}$ ) de sorte que  $C_B$  reste quasi uniforme dans le film ( $C_B = C_{Bi}$ ), on parle de la vitesse apparente  $r_{app}$  et la réaction devient du pseudo 1<sup>er</sup> ordre:

$$r_{app} = k_{app} C_A \tag{1.17}$$

$k_{app} = k_2 \cdot C_B$  est la constante de vitesse apparente.

Dans ce cas, le facteur  $E$  devient égal à  $Ha$  ( $E = Ha$ ) et l'avantage de réaliser des expériences dans ce régime est que le flux  $\varphi$  est indépendant du coefficient de transfert de matière  $k_L$ .

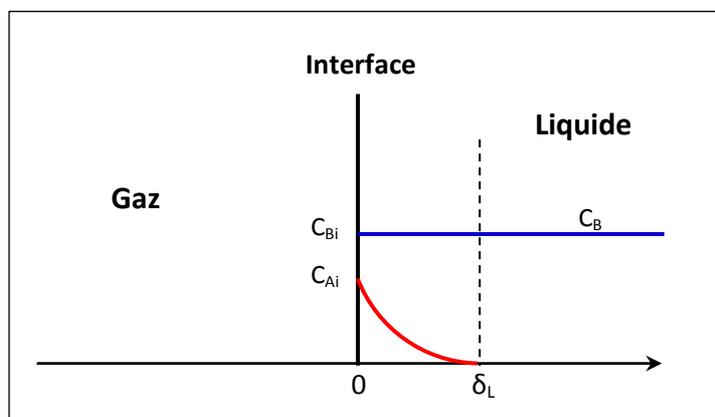
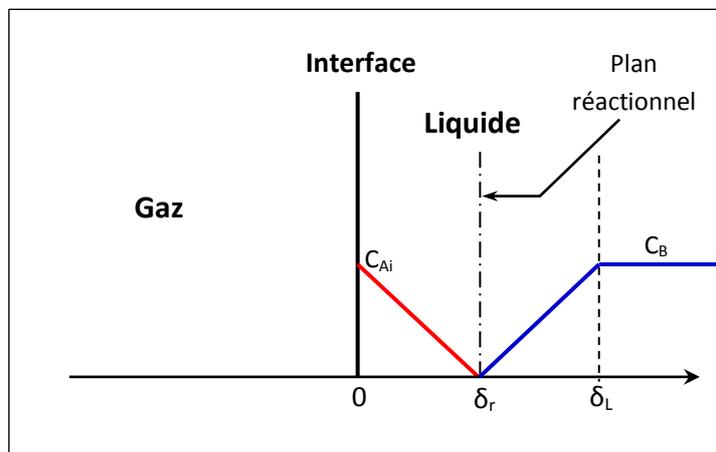


Figure 1-13: Profils de concentration d'une réaction rapide du pseudo premier ordre (Kierzkowska-Pawlak, 2012)

**1.4.2.1.4 Réaction instantanée**

On parle du régime *instantané*, dans le cas où la vitesse de la réaction est beaucoup plus rapide que le flux de diffusion. Dans les premiers instants du contact, (A) se dissout et réagit immédiatement à l'interface avec (B). Suite à cette consommation des réactifs, la zone voisine de l'interface s'appauvrit rapidement en réactif (B), celui-ci doit alors diffuser à son tour depuis la masse du liquide où la concentration est  $C_B$  vers l'interface. Pendant ce temps, (A) va rencontrer (B) en sens inverse en diffusant à partir de l'interface et la réaction a donc lieu dans une zone d'épaisseur très faible  $\delta_r$  de l'interface appelée *plan réactionnel* (Figure 1-14).



**Figure 1-14: Profils de concentration d'une réaction instantanée (Trambouze, 1984)**

Les molécules de (A) et (B) atteignent le plan réactionnel par une simple diffusion. Le flux de (A) absorbé devient indépendant de la cinétique de la réaction, et n'est plus fonction que de la diffusivité de (A) et (B) en phase liquide et s'écrit sous la forme suivante :

$$\varphi_A = k_L C_{Ai} \cdot \left[ 1 + \frac{D_B C_B}{D_A C_{Ai}} \right] \tag{1.18}$$

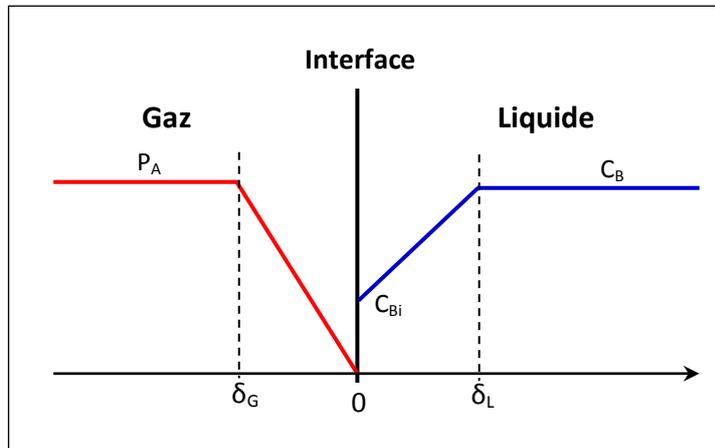
Avec :

$$E = E_i = 1 + \frac{D_B C_B}{D_A C_{Ai}} \tag{1.19}$$

Où  $E_i$  est le facteur d'accélération en régime instantané.

**1.4.2.1.5 Réaction de surface**

La réaction de surface est une réaction instantanée mais elle est contrôlée par la diffusion en phase gazeuse. Dans ce cas,  $P_{Ai}$ ,  $C_{Ai}$  et  $\delta_r$  tendent vers 0 et la réaction a lieu à l'interface gaz-liquide.



**Figure 1-15: Profils de concentration d'une réaction de surface (Trambouze, 1984)**

Pour ce type de réactions, le flux d'absorption est donné par :

$$\varphi_A = k_G P_A \tag{1.20}$$

**1.4.2.2 Cas d'une réaction réversible**

Soit la réaction réversible suivante :



La vitesse de cette réaction s'écrit :

$$r_A = k_2 C_A C_B - k_{-1} C_C \tag{1.21}$$

Avec une constante d'équilibre égale à :

$$K = \frac{C_C}{C_A C_B} \tag{1.22}$$

Et le facteur d'accélération est donné par :

$$E = E_i = 1 + \frac{D_B C_B K}{D_A \left( K C_{Ai} + \frac{D_B}{D_C} \right)} \quad 1.23$$

Le tableau ci-dessous indique les conditions des régimes ainsi que les différentes expressions du facteur d'accélération pour le cas d'une réaction irréversible :

Régime	Condition	Expression de E	Lieu de la réaction
Réaction lente	$Ha < 0,3$	$E = 1$	Réaction a lieu au sein du liquide
Réaction moyenne	$0,3 \leq Ha < 3$	$E = \frac{Ha}{\tanh(Ha)}$	Réaction a lieu dans le film et au sein du liquide
Réaction rapide	$3 \leq Ha \ll E_i$	$E = f(Ha, E_i)$	Réaction a lieu entièrement dans le film liquide
	$3 \leq Ha < E_i/2$ : la réaction est du pseudo 1 <sup>er</sup> ordre	$E = Ha$	
Réaction instantanée	$Ha \geq 3$ et $Ha > 10 E_i$	$E = E_i = 1 + \frac{D_B C_B}{D_A C_{Ai}}$	

Tableau 1-1: Tableau récapitulatif des expressions du facteur d'accélération pour les différents régimes (Riozard et al, 1997)

## I.5 Généralités sur 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 CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S à cause de leur grande capacité d'absorption (Khol et Neilsen, 1997).

### 1.5.1 Les groupes 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. 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 Monoéthanolamine « MEA » et l'Hexylamine « HA »).
- **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 Diisopropanolamine « 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 Méthyldiéthanolamine « MDEA » et la Triéthanolamine « TEA »).

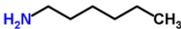
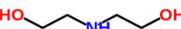
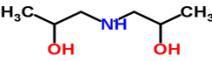
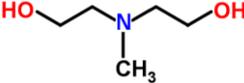
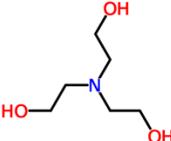
Alcanolamine	Formule	Structure	M (g/mol)	T <sub>éb</sub> à 1 atm (°C)
Monoéthanolamine (MEA)	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO		61,08	171
Hexylamine (HA)	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N		101,19	132,8
Diéthanolamine (DEA)	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>		105,14	268,8
Diisopropanolamine (DIPA)	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>		133,19	250
Méthyldiéthanolamine (MDEA)	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>		119,16	247
Triéthanolamine (TEA)	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>		149,19	335,4

Tableau 1-2: Propriétés physiques de quelques alcanolamines (Lide, 2005)

Avec l'utilisation d'un solvant chimique à base d'amine, il y a deux caractéristiques principales à prendre en compte (Amann, 2007) :

- *La cinétique de la réaction d'absorption du CO<sub>2</sub>* : 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<sub>2</sub> influera sur le dimensionnement de la colonne d'absorption et donc sur le coût d'investissement du procédé de captage.
- *La solubilité du CO<sub>2</sub> dans le solvant* : une amine réactive avec le CO<sub>2</sub> permettra d'avoir une très bonne solubilité du CO<sub>2</sub> mais sera plus difficilement régénérable.

## I.5.2 Mécanismes réactionnels

L'élimination des gaz-acides dépend de leur capacité à réagir avec les alcanolamines. Le CO<sub>2</sub> 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.

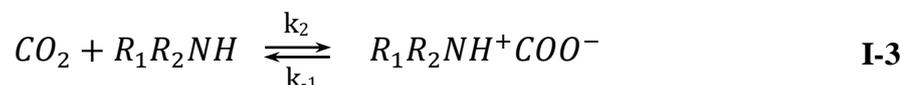
### I.5.2.1 Réaction entre le CO<sub>2</sub> et les amines primaires et secondaires

Il existe deux mécanismes principaux qui ont été proposés pour expliquer la réaction entre le CO<sub>2</sub> avec les alcanolamines primaires (R<sub>1</sub>NH<sub>2</sub>) et secondaires (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>NH), le mécanisme de zwitterion et le mécanisme de Crooks et Donnellan (Littel et al, 1992).

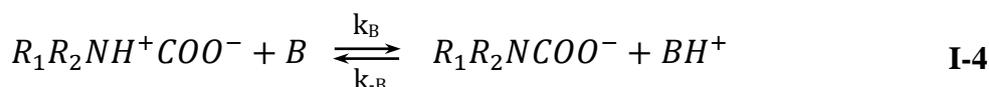
#### I.5.2.1.1 Mécanisme de zwitterion

Proposé par Caplow en 1968 et réintroduit par Danckwerts en 1979, l'absorption du CO<sub>2</sub> par les alcanolamines primaires et secondaires selon le mécanisme de zwitterion comporte deux étapes :

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

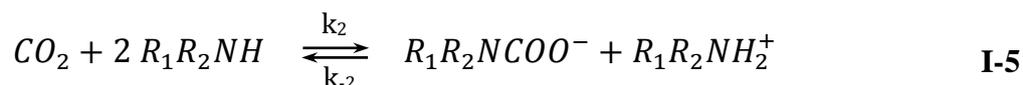


- La déprotonation du zwitterion et la formation d'un carbamate (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>) :



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  $R_2 = H$ .

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

$$r_{CO_2} = \frac{k_2 C_{R_1R_2NH} C_{CO_2}}{1 + \frac{k_{-1}}{k_{H_2O} C_{H_2O} + k_{R_1R_2NH} C_{R_1R_2NH}}} \quad \text{1.24}$$

Si  $\left(\frac{k_{-1}}{k_{H_2O} C_{H_2O} + k_{R_1R_2NH} C_{R_1R_2NH}} \ll 1\right)$  : la réaction de déprotonation du zwitterion (I-4) est très rapide par rapport à la réaction inverse de (I-3). Dans ce cas, la réaction est d'ordre 2 et on aura :

$$r_{CO_2} = k_2 C_{R_1R_2NH} C_{CO_2} \quad \text{1.25}$$

Si  $\left(\frac{k_{-1}}{k_{H_2O} C_{H_2O} + k_{R_1R_2NH} C_{R_1R_2NH}} \gg 1\right)$  : la vitesse de la réaction est limitée par la réaction (I-3) :

$$r_{CO_2} = \frac{k_2 (k_{H_2O} C_{H_2O} + k_{R_1R_2NH} C_{R_1R_2NH}) C_{R_1R_2NH} C_{CO_2}}{k_{-1}} \quad \text{1.26}$$

### 1.5.2.1.2 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  $CO_2$  avec les amines primaires ou secondaires qui vont se réagir ensemble et simultanément (Figure 1-16).

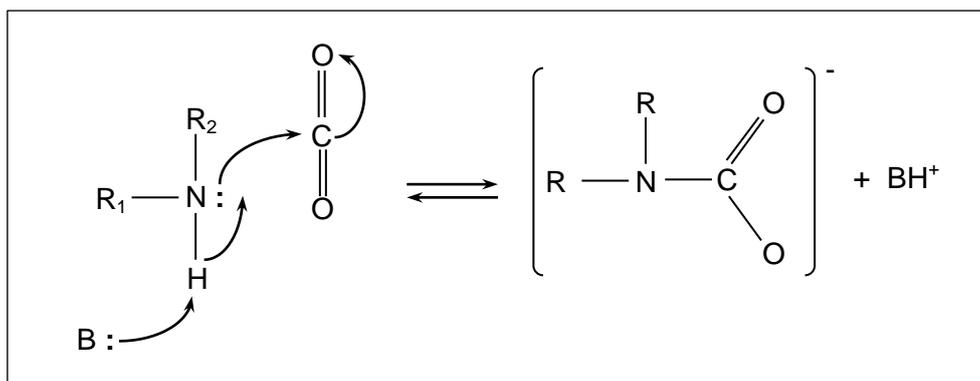


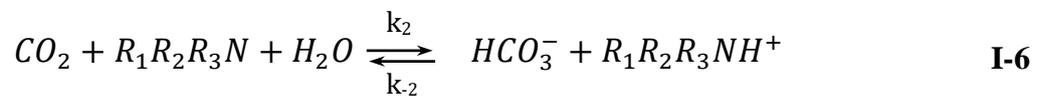
Figure 1-16: Mécanisme de Crooks & Donnellan

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

$$r_{CO_2} = (k_{R_1R_2NH} C_{R_1R_2NH}^2 + k_{H_2O} C_{H_2O} C_{R_1R_2NH}) C_{CO_2} \quad \text{1.27}$$

### I.5.2.2 Réaction entre le CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>. Pour cela, Donaldson et Nguyen ont proposé le mécanisme suivant en 1980 qui décrit la réaction du CO<sub>2</sub> avec les amines tertiaires et qui favorise l'hydrolyse du CO<sub>2</sub> pour former le bicarbonate (Littel et al, 1990).

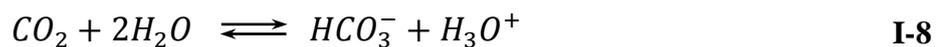


Ceci a été confirmé par Versteeg et Van Swaaij qui ont étudié l'absorption du CO<sub>2</sub> dans une solution de MDEA et d'éthanol en 1988. Ils ont trouvé que le CO<sub>2</sub> a été absorbé uniquement par l'absorption physique, ce qui est en accord avec le mécanisme proposé (Littel et al, 1990).

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

$$r_{CO_2} = k_2 C_{R_1R_2R_3N} C_{CO_2} \quad \text{1.28}$$

Simultanément avec la réaction (I-6), les deux réactions suivantes peuvent aussi avoir lieu dans la solution aqueuse :



Dans une solution aqueuse d'amine, la contribution de la réaction (I-8) dans la vitesse globale de la réaction entre le CO<sub>2</sub> et les amines tertiaires est généralement négligeable, car sa constante de vitesse est trop faible. Par contre, la réaction (I-7) peut avoir une importante contribution dans la vitesse apparente de la réaction et en particulier à basse pression partielle du CO<sub>2</sub> (Littel et al, 1990).

## Conclusion

Le présent chapitre a concerné les aspects théoriques de l'absorption et plus particulièrement l'absorption réactive utilisée pour le captage du CO<sub>2</sub> en postcombustion ou en précombustion. Parmi les différentes théories qui ont été proposées pour décrire le phénomène de transfert de matière entre phases, à savoir le modèle de la pénétration de Higbie, le modèle de renouvellement de la surface de Danckwerts en régime transitoire et le modèle du double film de Whitman en régime permanent, ce dernier a été choisi pour ce travail à cause de sa simplicité contrairement aux deux premiers modèles qui donnent des résultats plus précis à ceux du modèle du double film mais ils entraînent des calculs plus complexes.

Dans ce chapitre, ont été également présentés les mécanismes réactionnels du zwitterion de Caplow et celui de Crooks et Donnellan concernant les réactions entre le CO<sub>2</sub> et les amines primaires et secondaires, ainsi que le mécanisme de Donaldson et Nguyen proposé pour les amines tertiaires.

# **Chapitre II**

## **L'activation des solutions aqueuses de la MDEA**

## II.1 Influence d'un activateur sur l'absorption

Les études qui ont été faites sur l'absorption du CO<sub>2</sub> par les solutions aqueuses d'alcanolamines telles que MEA, DEA, AMP, DIPA, MDEA..., 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>, ainsi que l'effet du taux de charge  $\alpha$  (mole du CO<sub>2</sub> / mole d'amine) sur la cinétique de la réaction.

Actuellement, l'activation des solutions aqueuses de la MDEA fait l'objet de la plus part des recherches avec différents types d'activateurs (Tableau 2-1), afin de trouver la combinaison la plus performantes pour l'élimination des gaz-acides des fumées industrielles qui assure le moindre coût énergétique lors de la désorption. Le choix de la MDEA parmi les différentes alcanolamines tertiaires réside dans le fait que cette amine :

- A une basse énergie de régénération;
- A une capacité de charge maximale: 1 mol de CO<sub>2</sub> / mol de MDEA;
- Elle est moins corrosive;
- Elle résiste à la dégradation thermique et chimique.

Chercheurs	T (K)	Solvant	Concentration	Technique expérimentale
Edali et al (2009)	298 – 333	MDEA MEA	[amine] = 30% en masse [MDEA] / [MEA] = 23/7, 25/5 et 27/3	Jet laminaire
Lin et al (2009)	303 – 313	MDEA DEA	[MDEA] = 1.0 et 1.5M [DEA] = 0.1 – 0.4M	Colonne à film
Huang et al (2011)	303 – 313	MDEA AMP	[MDEA] = 1.0 et 1.5 M [AMP] = 0.1 – 0.5 M	Colonne à film
Samanta et Bandyopadhyay (2011)	298 – 313	MDEA PZ	[amine] = 30% en masse [MDEA] / [PZ] = 22/8, 25/5 et 28/2	Colonne à film

Tableau 2-1: Exemple des études sur les solutions activées de la MDEA

### II.1.1 Solution aqueuse de MDEA + MEA

Edali et al (2009) ont étudié la cinétique d'absorption du CO<sub>2</sub> dans des solutions chargées contiennent 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 le 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>/mol d'amine à 298, 303, 313 et 333 K.

Les facteurs d'accélération mesurés pour l'absorption du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses de MDEA + MEA sont donnés dans la figure (2-1), 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 (2-1) 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.

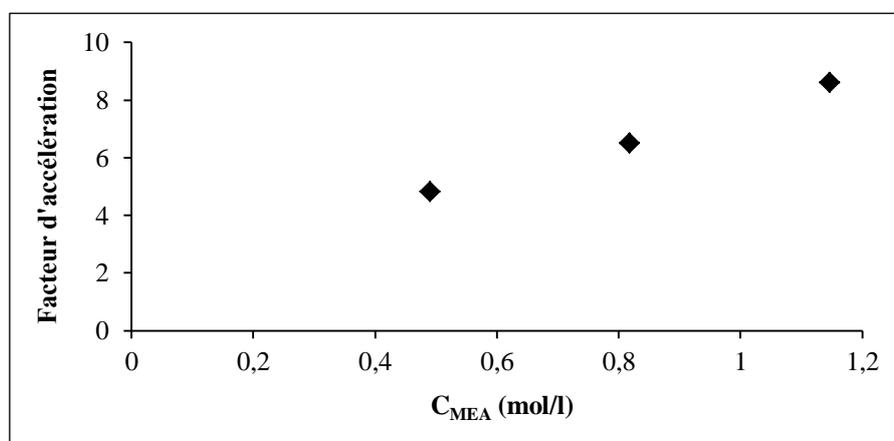


Figure 2-1: Facteur d'accélération de l'absorption du CO<sub>2</sub> dans le système MDEA-MEA-H<sub>2</sub>O à 40°C (Edali et al, 2009)

La constante de vitesse obtenue par ces auteurs pour la MEA mélangée à la MDEA à 298 – 333K est donnée par :

$$k_{2,MEA} = 5,127 \times 10^8 \exp\left(\frac{-3373,8}{T}\right) \quad 2.1$$

## II.1.2 Solution aqueuse de MDEA + DEA

Lin et al (2009) ont étudié l'absorption du  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  dans les solutions d'amines ont été sélectionnées de telle sorte que le régime de la réaction entre le  $\text{CO}_2$  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 +  $\text{H}_2\text{O}$  sont plus grandes que celles de la solution MDEA (1.0M) + DEA +  $\text{H}_2\text{O}$ . D'autre part, l'addition des petites quantités de DEA à la solution de MDEA fait augmenter sensiblement le flux d'absorption.

Les figures (2-2 ; 2-3) représentent les constantes de vitesse apparentes de la réaction du  $\text{CO}_2$  avec MDEA + DEA +  $\text{H}_2\text{O}$  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%.

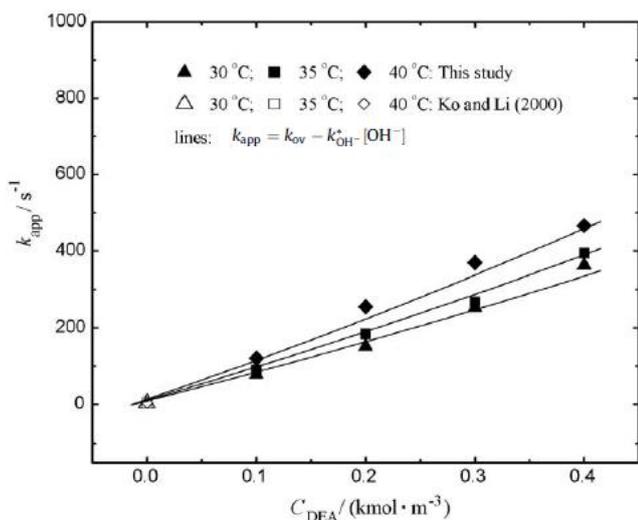


Figure 2-2: Constante de vitesse apparente de la réaction du  $\text{CO}_2$  avec MDEA (1.0M) + DEA +  $\text{H}_2\text{O}$  en fonction de la concentration de la DEA (Lin et al, 2009)

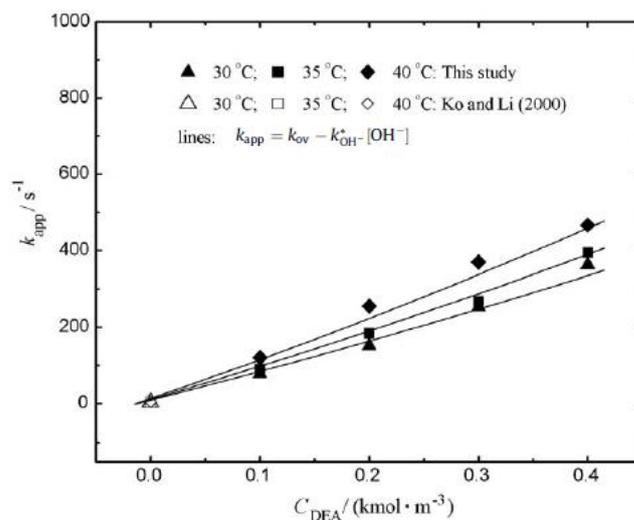


Figure 2-3: Constante de vitesse apparente de la réaction du  $\text{CO}_2$  avec MDEA (1.5M) + DEA +  $\text{H}_2\text{O}$  en fonction de la concentration de la DEA (Lin et al, 2009)

L'évolution des constantes de vitesse  $k_{2,MDEA}$  et  $k_{2,DEA}$  en fonction de la température est donnée par les figures (2-4) et (2-5) respectivement.

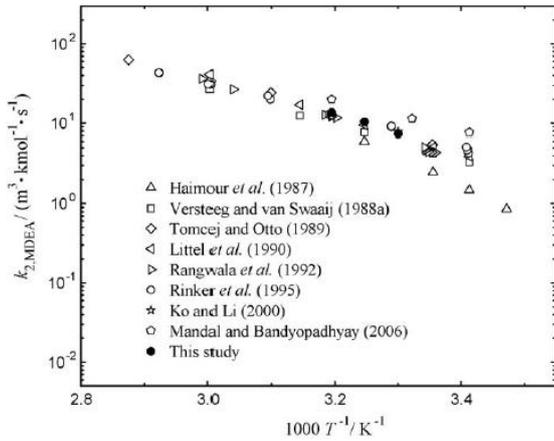


Figure 2-4: Comparaison de la constante de vitesse  $k_{2,MDEA}$   
(Lin et al, 2009)

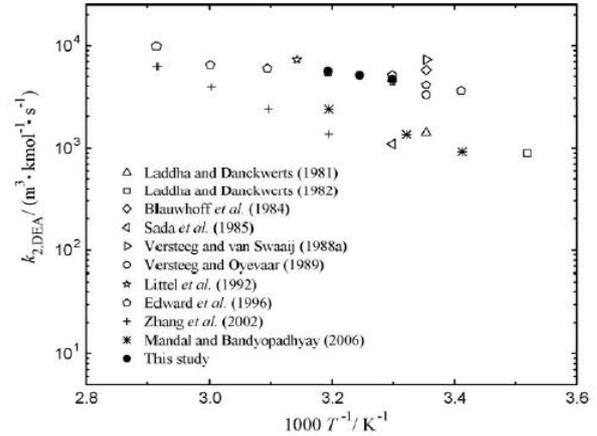


Figure 2-5: Comparaison de la constante de vitesse  $k_{2,DEA}$   
(Lin et al, 2009)

Pour modéliser les données cinétiques, Lin et al ont utilisé un mécanisme réactionnel qui combine le mécanisme du zwitterion (Réaction I-5) pour la DEA et celui de Donaldson et Nguyen pour la MDEA (Réaction I-6). L'expression globale de la vitesse de réaction s'écrit :

$$r_{CO_2} = r_{CO_2,MDEA} + r_{CO_2,DEA} + r_{CO_2,OH} \quad 2.2$$

Pour cette étude, la contribution de  $r_{CO_2,OH}$  dans la vitesse globale est négligeable (< 3 - 4%). En remplaçant les équations (1.24) et (1.28) dans l'expression (2.2) on aura :

$$r_{CO_2} = \left( k_{2,MDEA} C_{MDEA} + \frac{k_{2,DEA} C_{DEA}}{1 + \frac{k_{-1}}{k_{H_2O} C_{H_2O} + k_{DEA} C_{DEA} + k_{MDEA} C_{MDEA}}} \right) \cdot C_{CO_2} \quad 2.3$$

Les différentes constantes de vitesse sont données par les expressions suivantes :

$$k_{2,MDEA} = 4,5223 \times 10^8 \exp\left(\frac{-5411,85}{T}\right) \quad 2.4$$

$$k_{2,DEA} = 1,8358 \times 10^6 \exp\left(\frac{-1810,13}{T}\right) \quad 2.5$$

$$\frac{k_{2,DEA} k_{H_2O}}{k_{-1}} = 2,6270 \times 10^3 \exp\left(\frac{-2226,60}{T}\right) \quad 2.6$$

$$\frac{k_{2,DEA} k_{DEA}}{k_{-1}} = 2,8973 \times 10^8 \exp\left(\frac{-3689,31}{T}\right) \quad 2.7$$

$$\frac{k_{2,DEA} k_{MDEA}}{k_{-1}} = 7,4759 \times 10^9 \exp\left(\frac{-4538,40}{T}\right) \quad 2.8$$

### II.1.3 Solution aqueuse de MDEA + AMP

Huang et al (2011) ont mesuré le flux d'absorption du CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> se fasse dans le régime du pseudo premier ordre.

Pour le système MDEA + AMP + H<sub>2</sub>O, 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 de vitesse apparentes des solutions pour les trois températures (Figures 2-6 et 2-7) ont été déterminées avec une déviation moyenne absolue de 4,0%.  $k_{app}$  de la réaction entre le CO<sub>2</sub> et MDEA + AMP + H<sub>2</sub>O augmente avec la température et la concentration en AMP à une concentration de MDEA donnée.

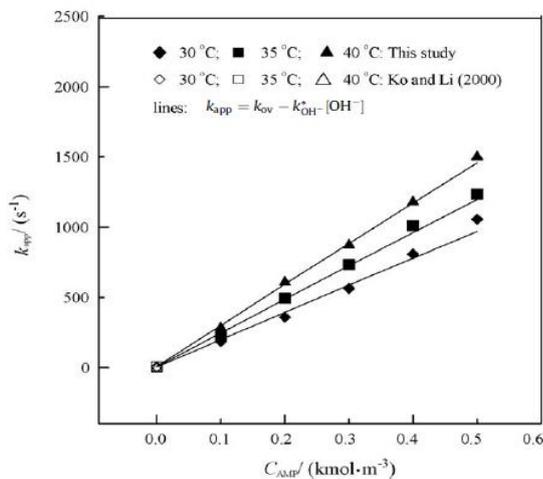


Figure 2-6: Constante de vitesse apparente de la réaction du CO<sub>2</sub> avec MDEA (1.0M) + AMP +H<sub>2</sub>O en fonction de la concentration de l'AMP (Huang et al, 2011)

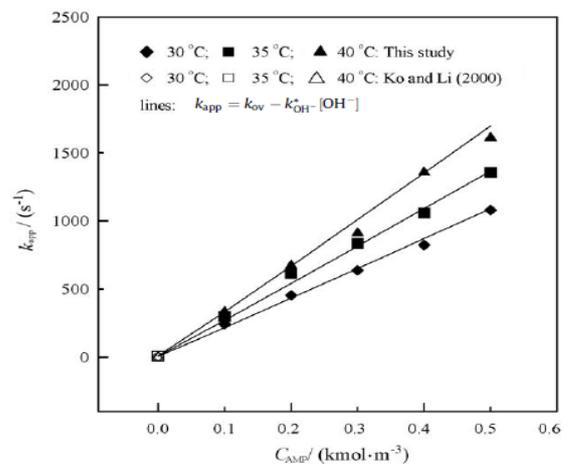


Figure 2-7: Constante de vitesse apparente de la réaction du CO<sub>2</sub> avec MDEA (1.5M) + AMP +H<sub>2</sub>O en fonction de la concentration de l'AMP (Huang et al, 2011)

La figure (2-8) compare l'influence de la température sur  $k_{2,MDEA}$  déterminée par Huang et al avec celle déterminée par d'autres études pour la réaction du  $CO_2$  avec la MDEA.

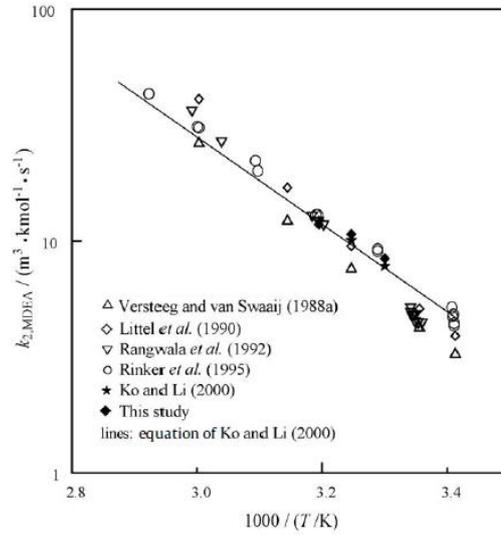


Figure 2-8: Comparaison de la constante de vitesse  $k_{2,MDEA}$  (Huang et al, 2011)

Huang et al ont utilisé le même mécanisme que celui de Lin et al. Ils ont trouvé également que  $r_{CO_2,OH}$  n'influe pas la réaction (0,6%) et l'expression globale de la vitesse est:

$$r_{CO_2} = \left( k_{2,MDEA} C_{MDEA} + \frac{k_{2,AMP} C_{AMP}}{1 + \frac{k_{-1}}{k_{H_2O} C_{H_2O} + k_{AMP} C_{AMP} + k_{MDEA} C_{MDEA}}} \right) \cdot C_{CO_2} \quad 2.9$$

Avec :

$$k_{2,MDEA} = 2,363 \times 10^7 \exp\left(\frac{-22980}{T}\right) \quad 2.10$$

$$k_{2,AMP} = 4,408 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-6250}{T}\right) \quad 2.11$$

$$\frac{k_{2,AMP} k_{H_2O}}{k_{-1}} = 706,4 \exp\left(\frac{-890,6}{T}\right) \quad 2.12$$

$$\frac{k_{2,AMP} k_{AMP}}{k_{-1}} = 6,297 \times 10^{13} \exp\left(\frac{-7942}{T}\right) \quad 2.13$$

$$\frac{k_{2,AMP} k_{MDEA}}{k_{-1}} = 3,162 \times 10^8 \exp\left(\frac{-3725}{T}\right) \quad 2.14$$

### II.1.4 Solution aqueuse de MDEA + PZ

Le travail de Samanta et Bandyopadhyay (2011), a concerné des études théoriques et expérimentales sur l'absorption du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de MDEA activée par la Pipérazine (PZ) dans une colonne à film à 298, 303, 308 et 313 K, et pour des pressions partielles du CO<sub>2</sub> de 2 à 14 kPa.

Samanta et Bandyopadhyay, ont utilisé des solutions ayant une concentration totale en amine de 30% en masse pour trois mélanges différents dont les compositions sont (28% MDEA + 2% PZ), (25% MDEA + 5% PZ) et (22 % MDEA + 8% PZ) et une quatrième solution contenant (30% MDEA) a été utilisée comme référence. Cette étude a montré que l'addition d'une petite quantité de PZ à la solution aqueuse de la MDEA permet d'augmenter le flux d'absorption ainsi que le facteur d'accélération en comparaison avec la solution aqueuse de MDEA (30%).

Un modèle mathématique basé sur la théorie de la pénétration de Higbie a été développé pour analyser les résultats expérimentaux. Les valeurs calculées du flux d'absorption du CO<sub>2</sub> dans la solution aqueuse (MDEA + PZ) par le modèle proposé sont en accord avec celles de l'expérience (Figure 2-9), la déviation moyenne absolue entre les résultats expérimentaux et modélisés est de 6,8%.

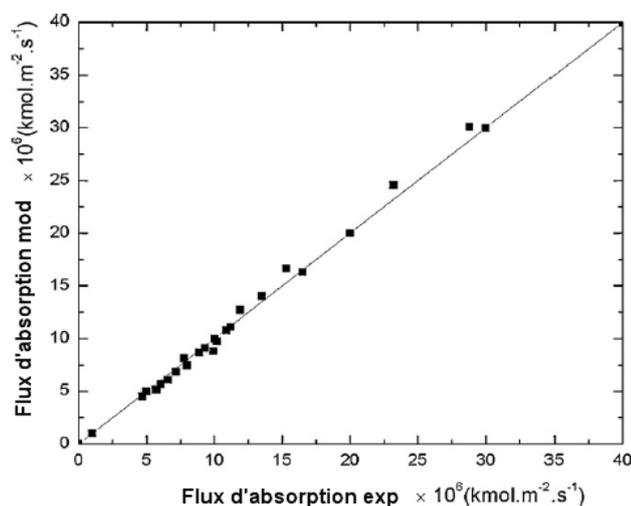


Figure 2-9: Comparaison entre le flux d'absorption expérimental et modélisé du CO<sub>2</sub> dans la solution (MDEA + PZ)  
(Samanta et Bandyopadhyay, 2011)

## II.2 Compétitivité des activateurs

Les différentes études qui ont été faites sur l'activation des solutions aqueuses de la MDEA ont montré que l'addition des petites quantités d'un activateur au solvant augmente sensiblement le flux d'absorption par rapport à une solution non-activée, ce flux augmente avec la concentration de l'activateur met en jeu et avec la température. Par contre, l'augmentation de la concentration en MDEA a un effet négatif sur l'absorption, ce comportement est expliqué par l'augmentation de la viscosité, qui va ralentir le mouvement de l'activateur vers l'interface gas-liquide.

D'autres études ont été faites sur l'influence du type d'activateur utilisé sur le flux d'absorption du CO<sub>2</sub>. Van Loo et al (2007), ont étudié le procédé d'absorption du CO<sub>2</sub> par des solutions activées de MDEA (40% mol) avec plusieurs activateurs primaires et secondaires dans une colonne à plateaux, le but est d'étudier l'influence de l'activateur sur les dimensions des colonnes d'absorption (Figure 2-10). Les conclusions de cette étude sont :

- L'amélioration de la performance de la colonne ne nécessite qu'une petite quantité de l'activateur;
- La MEA est l'activateur le plus performant parmi les autres activateurs. Par ajout de 1% mol de MEA à la solution de MDEA (40% mol), le nombre de plateaux nécessaire est réduit de 40 à 29 plateaux. 2,5% mol de MEA permet de réduire le nombre de plateaux de 40 à 25 en comparaison avec une solution de MDEA seule;
- MMEA et DGA montrent également une bonne performance. Par contre, L'AMP n'a aucun effet sur la performance de la colonne.

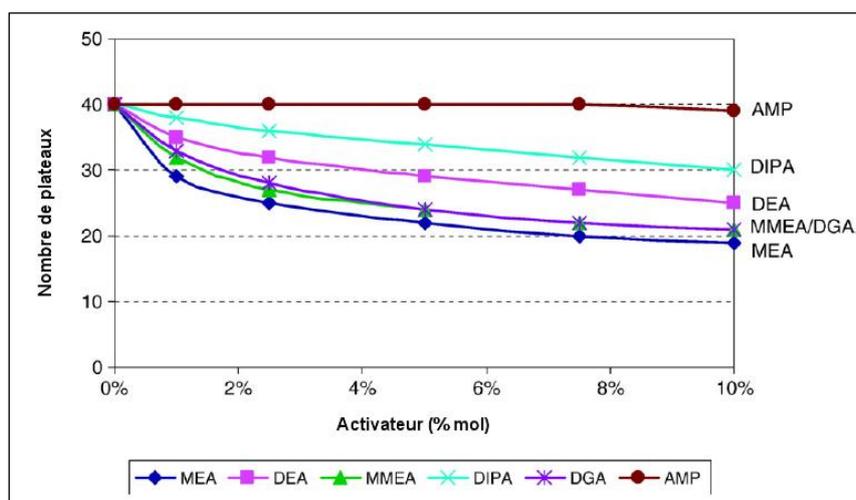
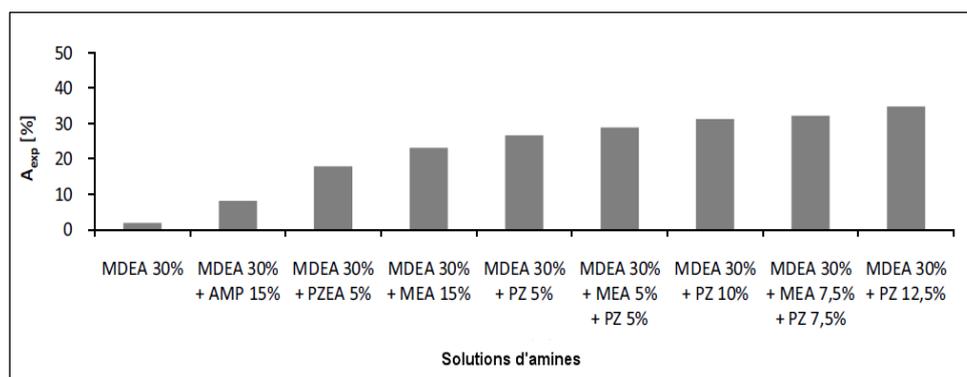


Figure 2-10: Nombre de plateaux nécessaire à l'absorption - Solution MDEA (40% mol) + activateur (Van Loo et al, 2007)

Dubois et Thomas (2011), ont fait des études sur l'absorption du CO<sub>2</sub> dans des solutions d'amines seules et mélangées à 25°C, le but est de comparer la performance des différents solutions d'amines : MEA, MDEA, AMP, PZ et PZEA. La figure (2-11) représente l'influence d'un activateur lorsqu'il est ajouté à une solution aqueuse de MDEA (30% en masse) sur l'efficacité expérimentale ( $A_{exp}$ ) de l'absorption qui est le rapport entre la fraction molaire du CO<sub>2</sub> absorbée ( $y_{CO_2, in} - y_{CO_2, out}$ ) et celle de l'entrée ( $y_{CO_2, in}$ ).



**Figure 2-11: L'activation d'une solution aqueuse de MDEA par plusieurs activateurs (Dubois et Thomas, 2011)**

D'après la figure (2-11), on constate que l'ajout de PZ à la solution de MDEA (30%) a une grande influence sur l'absorption du CO<sub>2</sub> que celle de la MEA.

Nous signalons que d'autres travaux ont utilisé d'autres types d'activateur. Comme par exemple, le travail de Penders-van Elk et al (2012), qui ont étudié l'absorption du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de MDEA avec et sans l'enzyme anhydrase carbonique dans une cellule agitée à 298K. Les résultats expérimentaux ont montrés que la présence de l'enzyme dans la solution accélère l'absorption du CO<sub>2</sub> par rapport à la MDEA seule.

## Conclusion

Dans ce chapitre, ont été présentées quelques études récentes sur l'activation des solutions aqueuses de la MDEA par différentes amines primaires et secondaires telles que MEA, DEA, AMP et PZ. Toutes ces études ont montré que l'addition des petites quantités d'un activateur aux solvants contenant la MDEA influence sensiblement le flux d'absorption et permet d'augmenter le facteur d'accélération et par conséquent, améliorer l'efficacité d'absorption du CO<sub>2</sub> afin de réduire les dimensions des colonnes d'absorption.

Les études de Van Loo et al (2007) et de Dubois et Thomas (2001) sur l'absorption du CO<sub>2</sub> avec plusieurs types d'activateur dans les solutions aqueuses de la MDEA, ont montré que la Pipérazine (PZ) est l'activateur le plus performant suivi par la Monoéthanolamine (MEA), tandis qu'une faible performance a été observée pour la Diéthanolamine (DEA) et l'Amino-2-Méthyl-1- Propanol (AMP).

# **Chapitre III**

## **Paramètres physico- chimiques**

## III.1 Montage et Protocole expérimentaux

Les expériences de l'absorption du CO<sub>2</sub> dans le mélange d'amines ont été réalisées au laboratoire du CEP (Centre d'Energétique et Procédés de l'Ecole des Mines de Paris) par le doctorant Mehassouel Ammar (travail en cours) sous la direction du Pr Chakib BOUALLOU et Pr Ratiba DERRICHE. Le solvant est une solution aqueuse de MDEA activée par l'Hexylamine (HA) pour une concentration totale en amine de 40% en masse. Trois mélanges ont été utilisés dont les compositions sont [MDEA] / [HA] = 37/3, 35/5 et 33/7% en masse à 25,40 et 60°C et une quatrième solution de 40% en masse de MDEA à 25 °C. Nous allons décrire le matériel utilisé et exploiter les résultats en vue de déterminer l'influence de la présence de l'Hexylamine dans une solution aqueuse de MDEA sur le procédé d'absorption du CO<sub>2</sub>.

### III.1.1 Description de l'appareillage

L'appareil utilisé est un réacteur fermé de type cellule de Lewis de diamètre  $6.10^{-2}$  m. Il est composé de trois éléments (Figure 3-1) :

- **Une bride supérieure métallique** : comporte un capteur de pression qui permet de suivre l'évolution de la pression au cours du temps dans la phase gazeuse et une vanne par laquelle se fait l'injection du CO<sub>2</sub>.
- **Un tube en verre pyrex** : permet la circulation d'un fluide régulateur de température (l'eau ou une huile synthétique) et peut supporter une pression maximale de 10 bars et une température de 403 K.
- **Une bride inférieure métallique** : comporte une sonde de platine de 100 Ω permet de mesurer la température de la phase liquide à chaque instant et une vanne de chargement de la solution.

L'étanchéité de ces trois éléments est réalisée au moyen des joints en polymère. L'agitation de la phase gazeuse est accomplie par une hélice à quatre pales de  $4.10^{-2}$  m de diamètre, elle est entraînée par un barreau magnétique situé à l'intérieur de la cellule et mis en mouvement par un agitateur magnétique situé hors de la cellule. Tandis que l'agitation de la phase liquide est assurée par une turbine de Rushton à six pales de  $4,2.10^{-2}$  m de diamètre. Quatre baffles en téflon sont situés à l'intérieur de la cellule pour éviter la formation des vortex et pour maintenir en place un anneau central permettant de stabiliser et donc de fixer l'aire interfaciale qui vaut  $11,78 \pm 0,05.10^{-4}$  m<sup>2</sup>. Le volume effectif de la cellule  $V_{cel}$  est de  $303,4 \pm 0,2$  cm<sup>3</sup>.

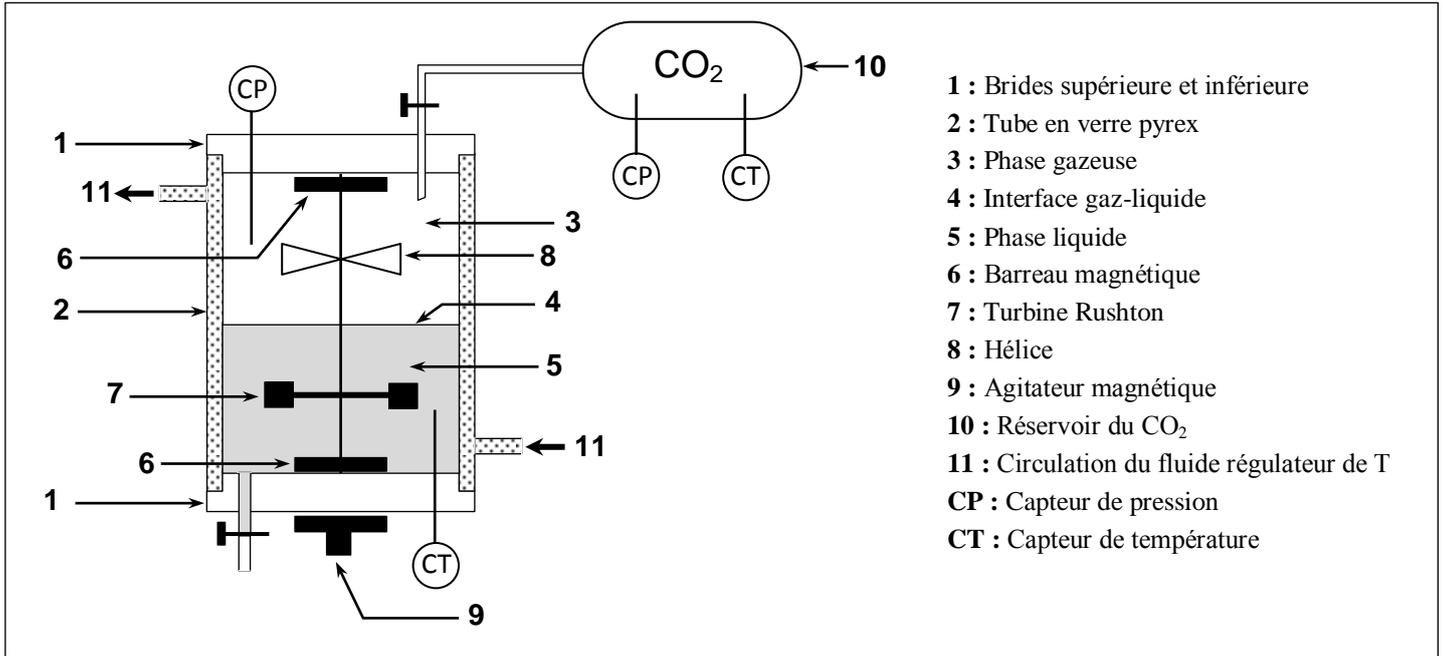


Figure 3-1: Schéma du montage expérimental (Amann, 2007)

### III.1.2 Procédure expérimentale

Après avoir rempli la cellule avec le solvant, la turbine de Rushton est mise en rotation pour que la solution se stabilise à la température désirée et pour mesurer sa pression de vapeur avant l'injection du CO<sub>2</sub> à  $t_0$ . Lorsque l'équilibre est atteint, la rotation est arrêtée pour un moment et le CO<sub>2</sub> pur contenu dans le réservoir est ensuite introduit dans la partie supérieure de la cellule pendant un temps très court. Le processus d'absorption est initialisé par remettre en rotation la turbine de Rushton à la vitesse d'agitation désirée (120 tr/min). L'opération se fait avec une forte agitation pour améliorer l'absorption du gaz et atteindre plus rapidement l'équilibre liquide-vapeur. La diminution de la pression partielle du CO<sub>2</sub> due à l'absorption est enregistrée en fonction du temps jusqu'à atteindre l'équilibre (Figure 3-2).

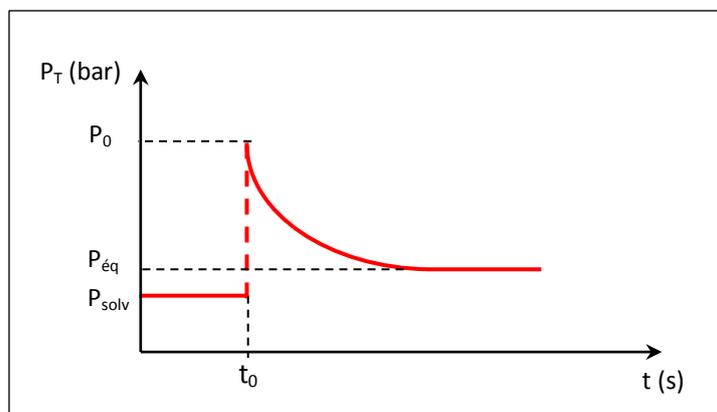


Figure 3-2: Evolution de la pression totale au cours du temps pendant l'absorption du CO<sub>2</sub>

La pression partielle du CO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse est déterminée à chaque instant par la relation suivante :

$$P_{CO_2} = P_T - P_{solv} \quad 3.1$$

Avec : P<sub>T</sub> : pression totale;  
P<sub>solv</sub>: pression de vapeur du solvant.

La quantité du CO<sub>2</sub> ainsi absorbée de la phase gazeuse à chaque instant est déterminée par le bilan de matière suivant:

$$n_{CO_2,abs} = n_{CO_2,0} - n_{CO_2,t} \quad 3.2$$

Avec : n<sub>CO<sub>2</sub>,abs</sub> : nombre de moles du CO<sub>2</sub> absorbé;  
n<sub>CO<sub>2</sub>,0</sub> : nombre de moles du CO<sub>2</sub> injecté dans le réacteur à t<sub>0</sub> = 0;  
n<sub>CO<sub>2</sub>,t</sub> : nombre de moles du CO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse à l'instant t.

L'équation (3.2) peut s'écrire sous la forme:

$$n_{CO_2,abs} = \frac{V_G P_{CO_2,0}}{Z_0 RT} - \frac{V_G P_{CO_2}}{Z RT} \quad 3.3$$

Où : V<sub>G</sub> : le volume de la phase gaz;  
Z<sub>0</sub> et Z : les facteurs de compressibilité à t<sub>0</sub> et t respectivement.

Le volume de la phase gazeuse est obtenu par la relation suivante :

$$V_G = V_{cel} - V_L = V_{cel} - \frac{m}{\rho} \quad 3.4$$

Avec : V<sub>L</sub> : volume de la phase liquide;  
m : masse du liquide introduite dans la cellule;  
ρ : masse volumique.

Les valeurs de  $Z_0$  et  $Z$  qui ont été calculées par le biais de l'équation d'état de Peng-Robinson donnée dans l'Annexe (A) pour les pressions partielles du  $CO_2$  enregistrées au sein de la phase sont données dans le tableau suivant :

T (°C)	$Z_0$ et $Z$	Solution			
		37 + 3 %	35 + 5 %	33 + 7 %	MDEA 40%
25	$Z_0$	0,962	0,959	0,957	0,957
	$Z$	0,962 à 0,999	0,959 à 1,000	0,957 à 1,000	0,957 à 0,985
40	$Z_0$	0,966	0,967	0,968	/
	$Z$	0,966 à 1,000	0,967 à 1,000	0,968 à 1,000	
60	$Z_0$	0,972	0,970	0,970	/
	$Z$	0,972 à 1,000	0,970 à 1,000	0,970 à 1,000	

Tableau 3-1: Valeurs calculées de  $Z_0$  et  $Z$

Les valeurs de  $Z_0$  et  $Z$  qui sont données dans le tableau (3-1) sont proches de 1 et leur influence sur le nombre de moles est négligeable, ce qui permet de considérer que le  $CO_2$  se comporte comme un gaz parfait.

L'équation (3.2) devient alors :

$$n_{CO_2,abs} = \frac{V_G}{RT} (P_{CO_2,0} - P_{CO_2}) \quad 3.5$$

Le flux d'absorption du  $CO_2$  est donné par :

$$\varphi = \frac{dn_{CO_2,abs}}{a \cdot dt} = - \frac{V_G}{RTa} \frac{dP_{CO_2}}{dt} \quad 3.6$$

Avec :  $a$  : l'aire interfaciale.

## III.2 Paramètres physico-chimiques des solutions aqueuses

La viscosité dynamique de chaque solution a été déterminée en multipliant la viscosité cinématique et la densité (Tableau 3-2).

Solution	T (°C)	$\nu$ ( $\times 10^6$ m <sup>2</sup> /s)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\mu$ ( $\times 10^3$ kg/m.s)
40%	25	4,66	1,0295	4,80
37 + 3 %	25	4,93	1,0225	5,04
	40	2,96	1,0137	3,00
	60	1,73	1,0000	1,73
35 + 5 %	25	4,77	1,0149	4,84
	40	2,90	1,0059	2,92
	60	1,73	0,9931	1,72
33 + 7 %	25	4,99	1,0116	5,05
	40	3,02	1,0028	3,03
	60	1,77	0,9895	1,75

Tableau 3-2: Viscosité cinématique, densité et viscosité dynamique des solutions aqueuses

Comme l'indique le tableau (3-2), la viscosité diminue avec l'augmentation de la température et augmente lorsque la concentration en HA augmente, sauf pour la solution (35/5%) où on observe une légère diminution par rapport à la solution (37/3%). Par contre, la densité diminue lorsque la température et la concentration en HA augmentent.

Les expressions permettant de déterminer la constante de la loi d'Henry  $(H_{CO_2})_{sol}$  et le coefficient de diffusion  $(D_{CO_2})_{sol}$  sont données dans l'Annexe (B).

La constante de la loi d'Henry du N<sub>2</sub>O dans la solution d'amine  $(H_{N_2O})_{sol}$  et le coefficient de diffusion  $(D_{N_2O})_{sol}$  peuvent être déterminés expérimentalement, mais comme leurs valeurs expérimentales ne sont pas disponibles, ces deux paramètres ont été déterminés à partir des corrélations publiées dans la littérature.

En ce qui concerne  $(H_{N_2O})_{sol}$  des mélanges, il n'existe pas de corrélations pour l'Hexylamine et comme sa concentration est faible devant celle de la MDEA, l'Hexylamine a été négligée pour le calcul de la constante de la loi d'Henry. De même pour la détermination du coefficient de diffusion de l'amine dans la solution  $(D_{am})_{sol}$ .

Mais pour atteindre les vraies valeurs cinétiques, il faut mesurer la solubilité et la diffusion du CO<sub>2</sub> dans chaque solution pour les trois températures.

Les valeurs du coefficient de diffusion et de la constante de la loi d'Henry déterminées via les corrélations sont données dans le tableau suivant :

Solution	C <sub>MDEA</sub> (mol/l)	C <sub>HA</sub> (mol/l)	T (°C)	He (bar.m <sup>3</sup> /kmol)	(D <sub>CO<sub>2</sub></sub> ) <sub>sol</sub> (×10 <sup>9</sup> m <sup>2</sup> /s)	(D <sub>MDEA</sub> ) <sub>sol</sub> (×10 <sup>9</sup> m <sup>2</sup> /s)
40%	3,46	0,00	25	36,989	0,500	0,320
37 + 3 %	3,13	0,30	25	36,283	0,481	0,323
			40	46,202	0,802	0,472
			60	61,011	1,430	0,742
35 + 5 %	2,95	0,50	25	35,827	0,497	0,321
			40	45,905	0,819	0,469
			60	61,114	1,440	0,738
33 + 7 %	2,78	0,69	25	35,383	0,480	0,320
			40	45,609	0,796	0,467
			60	61,197	1,420	0,734

Tableau 3-3: Paramètres physico-chimiques des solutions aqueuses

### III.3 L'hydrodynamique de la cellule

L'étude de l'hydrodynamique de la cellule est très importante dans le processus de l'absorption réactive afin de déterminer le coefficient de transfert côté liquide  $k_L$ . Ce coefficient est utilisé dans l'expression du nombre de Hatta qui sert à déterminer le régime de la réaction.

Pour caractériser cette hydrodynamique, Amann (2007) a mesuré le flux d'absorption physique du N<sub>2</sub>O dans des solutions aqueuses de MDEA. La mesure du flux d'absorption permet de remonter au coefficient  $k_L$  via l'équation (1.9). L'objectif de ces mesures est d'obtenir une corrélation (Equation 3.7) reliant le nombre de Reynolds (Re), le nombre de Schmidt (Sc) et le nombre de Sherwood (Sh) qui fait intervenir  $k_L$ .

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad 3.7$$

Avec :

$$Sh = \frac{k_L d_t}{D_A} \quad 3.8$$

$$Re = \frac{N_t \rho d_t^2}{\mu} \quad 3.9$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_A} \quad 3.10$$

Où :  $d_t$  et  $N_t$  : diamètre et vitesse de rotation de la turbine de Rushton respectivement;  
 $\mu$ : viscosité dynamique.

Pour couvrir un large domaine de  $Re$ ,  $Sc$  et  $Sh$ , plusieurs paramètres ont été variés:

- La concentration en MDEA (0, 25 et 50 % en masse);
- La température (de 297 à 362 K);
- La vitesse d'agitation de la phase liquide  $N_t$ .

Pour déterminer les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  de l'équation (3.7), le terme  $\frac{Sh}{Sc^c}$  a été tracé en fonction de  $Re$  (Figure 3-3). Les coefficients  $a$  et  $b$  sont déduits de la régression pour une valeur du coefficient  $c$  fixée. Ce dernier a été calé pour obtenir la meilleure régression sur les données expérimentales. La corrélation obtenue par Amann est la suivante :

$$Sh = 0,544 Re^{0,643} Sc^{0,346} \quad 3.11$$

Le domaine de validité de cette corrélation est :

$$215 < Re < 5666$$

$$46 < Sc < 21710$$

$$378 < Sh < 985$$

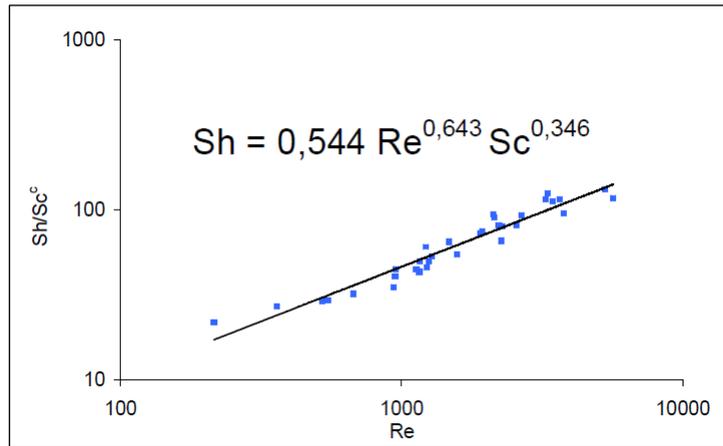


Figure 3-3: Corrélation de transfert de matière (Amann, 2007)

Le tableau (3-4) donne les coefficients de transfert de matière côté liquide  $k_L$  déterminés via l'équation (3.8) pour les quatre solutions et pour une vitesse d'agitation de 120 tr/min :

T (°C)	$k_L (\times 10^5 \text{ m/s})$			
	40%	37 + 3 %	35 + 5 %	33 + 7 %
25	1,09	1,04	1,07	1,04
40	/	1,69	1,73	1,67
60	/	2,91	2,91	2,87

Tableau 3-4: Coefficients de transfert de matière côté liquide pour  $N_i = 120 \text{ tr/min}$

## Conclusion

Ce chapitre a concerné d'une part, la description du montage et de la procédure expérimentale, et d'autre part, l'évaluation de tous les paramètres physico-chimiques nécessaires pour la détermination de la cinétique de la réaction entre le CO<sub>2</sub> et la MDEA + HA + H<sub>2</sub>O (Chapitre IV) tels que le coefficient de diffusion, la constante de la loi d'Henry, le coefficient de transfert de matière côté liquide et la viscosité a été effectuée.

Ces paramètres ont été déterminés pour trois solutions aqueuses de Méthyldiéthanolamine (MDEA) activées par l'Hexylamine (HA) dont la concentration totale en amine est de 40% à 25, 40 et 60°C, les compositions de ces solutions sont : [MDEA] / [HA] = 37/3, 35/5 et 33/7% en masse et pour une solution aqueuse de 40% en masse de MDEA. La détermination des paramètres physico-chimiques des solutions aqueuses a été basée sur des corrélations qui ont été développées pour les solutions aqueuses d'alcanolamines.

# **Chapitre IV**

**Etude de la cinétique  
du système  
CO<sub>2</sub>-MDEA-HA-H<sub>2</sub>O**

## IV.1 Expression de la constante de vitesse apparente ( $k_{app}$ )

La combinaison entre l'expression du flux de matière en présence de réaction chimique (Equation 1.10) et celle du flux d'absorption du CO<sub>2</sub> (Equation 3.6) nous donne :

$$\varphi = -\frac{V_G}{RTa} \frac{dP_{CO_2}}{dt} = \frac{E \cdot k_L}{He} (P_{CO_2i} - P_{CO_2}) \quad 4.1$$

Le paramètre qui fait intervenir la constante de vitesse est le nombre de Hatta. Pour faire apparaître cette constante dans l'équation (4.1), on va supposer que la réaction a lieu dans le régime rapide et de plus, elle est du pseudo 1<sup>er</sup> ordre. Dans ce cas, le facteur d'accélération sera égal au nombre de Hatta. L'équation (4.1) devient alors :

$$-\frac{V_G}{RTa} \frac{dP_{CO_2}}{dt} = \frac{Ha \cdot k_L}{He} P_{CO_2i} \quad 4.2$$

En remplaçant l'expression du nombre de Hatta donnée par l'équation (1.15) dans l'équation (4.2), on aura :

$$-\frac{dP_{CO_2}}{P_{CO_2i}} = \frac{RTa \sqrt{k_{tot} D_A}}{V_G He} dt \quad 4.3$$

Avec  $k_{tot}$  la constante de vitesse globale.

L'intégration de l'équation (4.3) conduit à l'expression suivante :

$$\ln \left( \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2,0}} \right) = -\frac{RTa \sqrt{k_{tot} D_A}}{V_G He} t \quad 4.4$$

Pour le cas d'une réaction de pseudo 1<sup>er</sup> ordre on peut écrire que :

$$\ln \left( \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2,0}} \right) = -k_{app} t \quad 4.5$$

Avec :

$$k_{app} = \frac{RTa \sqrt{k_{tot} D_A}}{V_G He} \quad 4.6$$

Pour vérifier cette hypothèse, nous allons comparer l'équation (4.5) que l'on va appeler *méthode (I)* avec l'équation (4.7) appelée *méthode (II)*, que Kucka et al (2003) ont trouvé qu'elle donnait les mêmes résultats que la méthode de référence qui tient compte de la variation de la concentration de l'amine dans le film et de la variation de la concentration en CO<sub>2</sub> au sein du liquide.

$$P_{CO_2} = P_{CO_2,0} \exp\left(-\frac{RTa \sqrt{k_{tot} D_A}}{V_G He} t\right) \quad 4.7$$

## IV.2 Exploitation des résultats expérimentaux

Les figures (4-1, 4-3, 4-5 et 4-7) représentent l'évolution de la pression partielle du CO<sub>2</sub> pendant l'absorption de celui-ci par la solution aqueuse de MDEA + HA à 25, 40 et 60°C. Le domaine d'étude qui apparaît sur les figures, a été choisi pour satisfaire la condition de la réaction du pseudo 1<sup>er</sup> ordre du CO<sub>2</sub> avec le solvant et assurer la meilleure régression pour la méthode (I) donnée par les figures (4-2, 4-4, 4-6 et 4-8).

### IV.2.1 Solution de MDEA (40%)

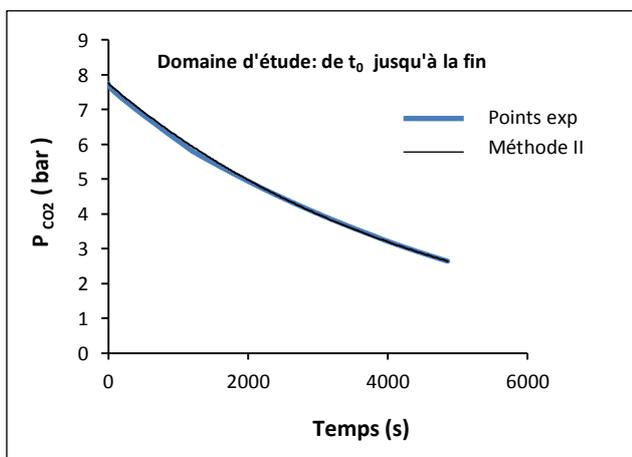


Figure 4-1: Evolution de la pression partielle du CO<sub>2</sub> en fonction du temps - Solution MDEA (40%) à 25°C

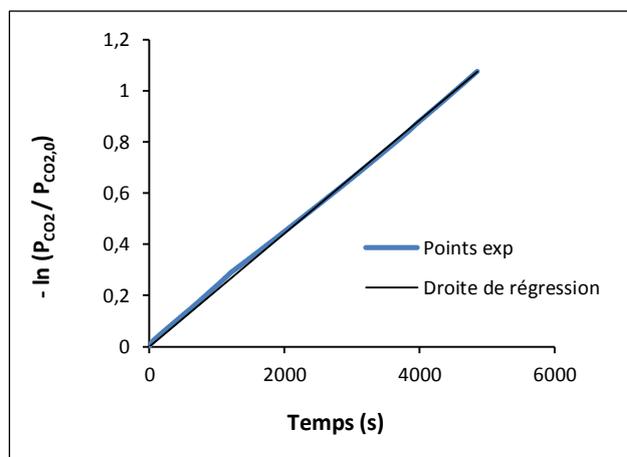


Figure 4-2: Variation de  $-\ln(P_{CO_2}/P_{CO_2,0})$  avec le temps - Solution MDEA (40%) à 25°C

### IV.2.2 Solution de MDEA (37%) + HA (3%)

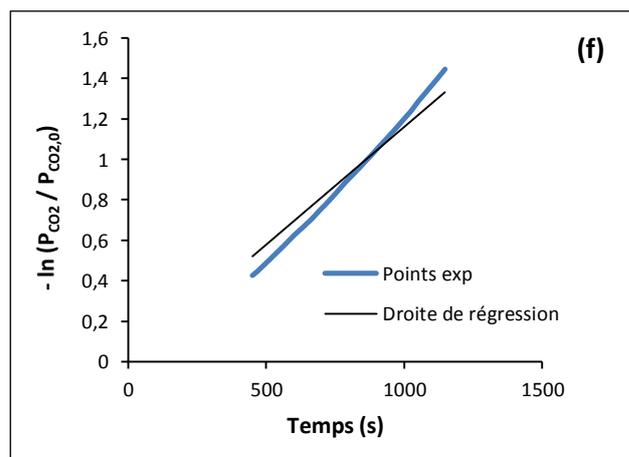
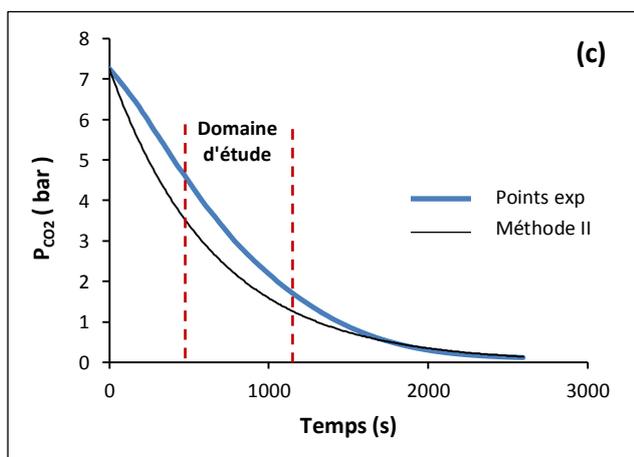
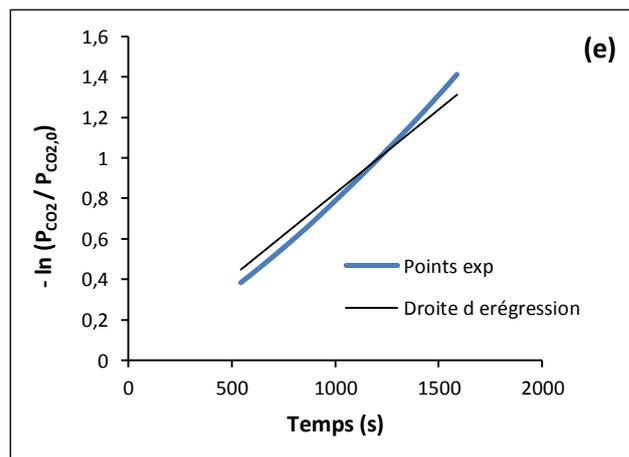
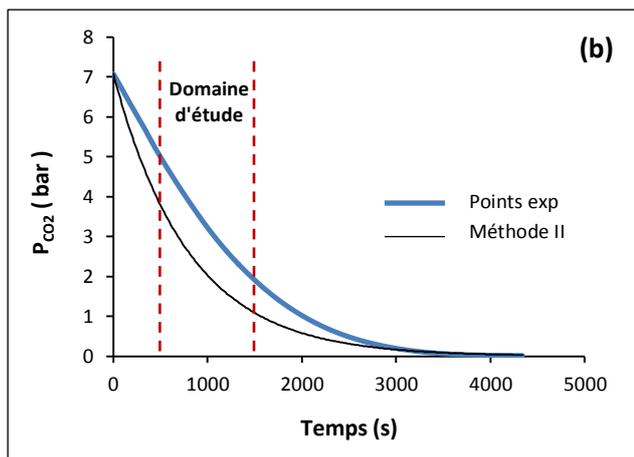
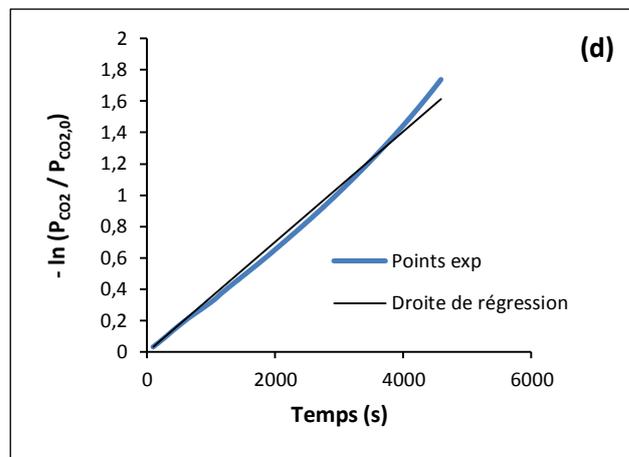
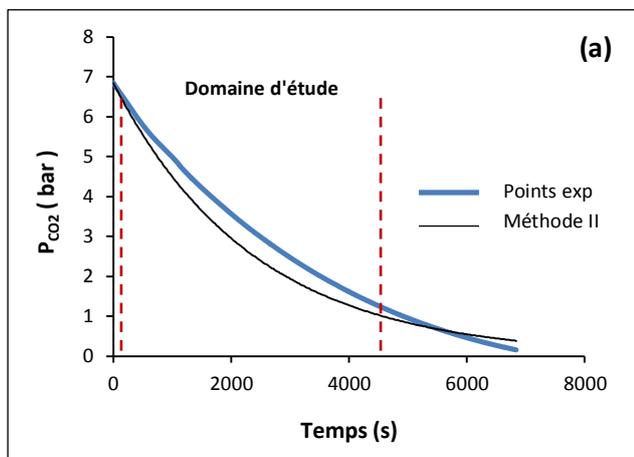


Figure 4-3: Evolution de la pression partielle du CO<sub>2</sub> en fonction du temps - Solution (37/3%)

(a) : 25°C ; (b) : 40°C ; (c) : 60°C

Figure 4-4: Variation de  $-\ln(P_{CO_2}/P_{CO_2,0})$  avec le temps - Solution (37/3%)

(d) : 25°C ; (e) : 40°C ; (f) : 60°C

### IV.2.3 Solution de MDEA (35%) + HA (5%)

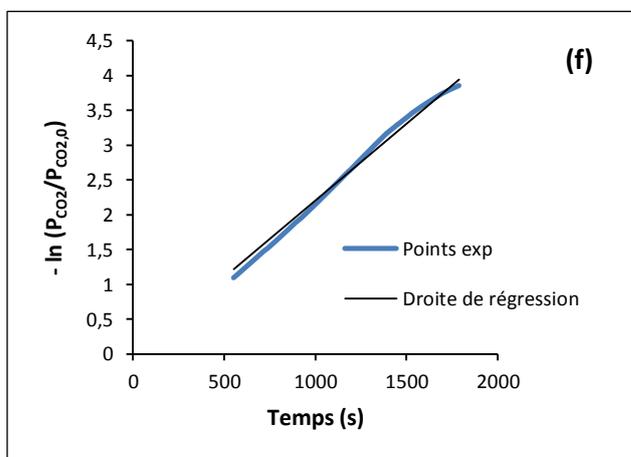
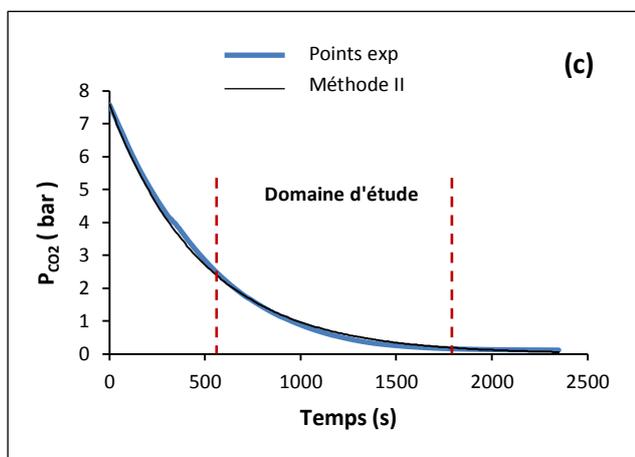
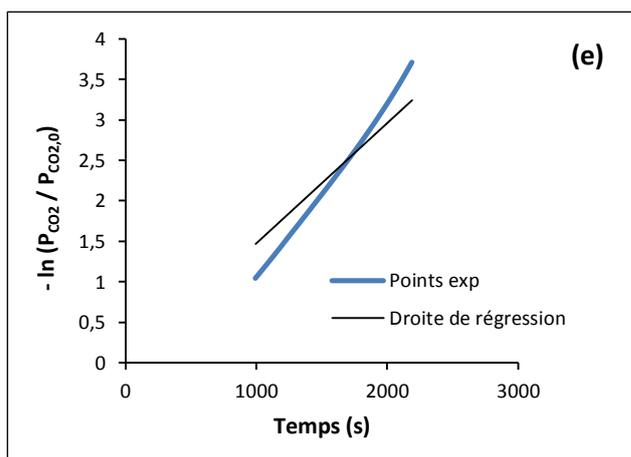
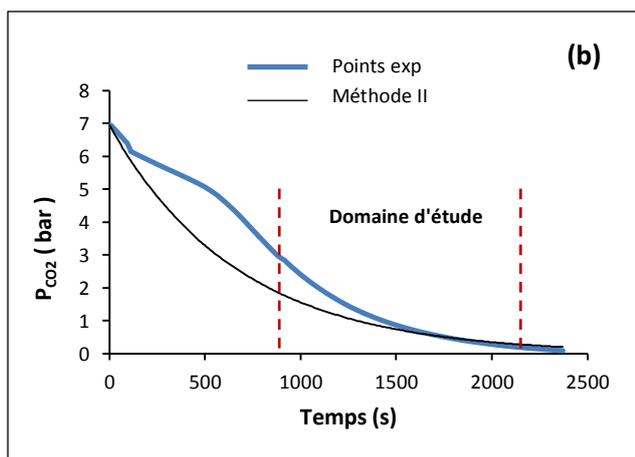
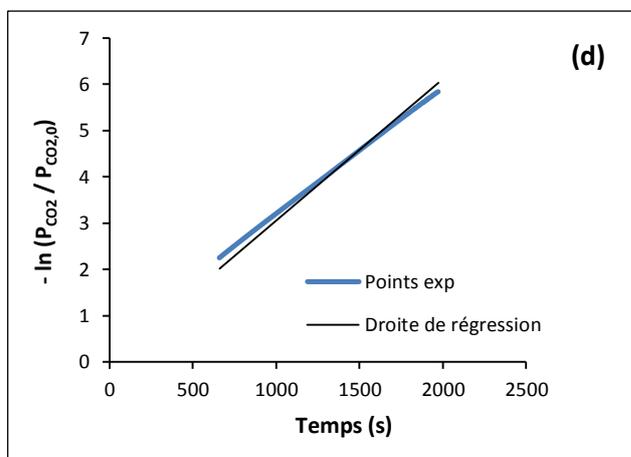
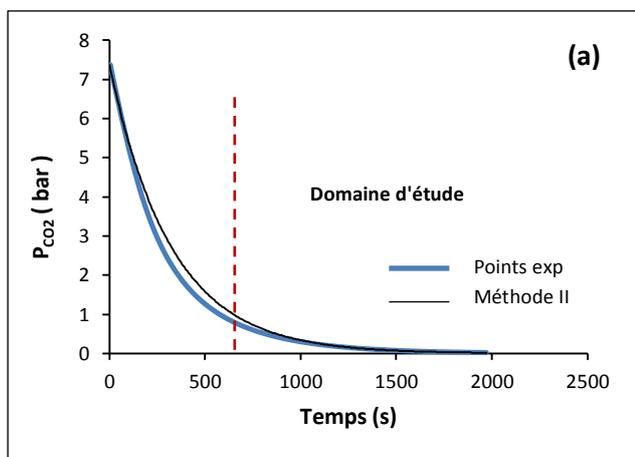


Figure 4-5: Evolution de la pression partielle du CO<sub>2</sub> en fonction du temps - Solution (35/5%)

(a) : 25°C ; (b) : 40°C ; (c) : 60°C

Figure 4-6: Variation de  $-\ln(P_{CO_2}/P_{CO_2,0})$  avec le temps - Solution (35/5%)

(d) : 25°C ; (e) : 40°C ; (f) : 60°C

### IV.2.4 Solution de MDEA (33%) + HA (7%)

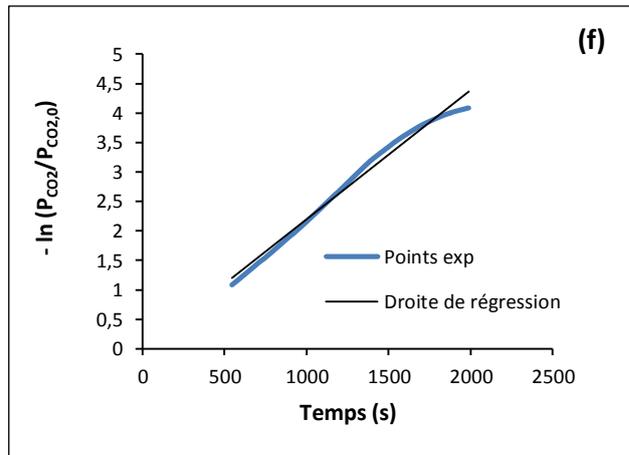
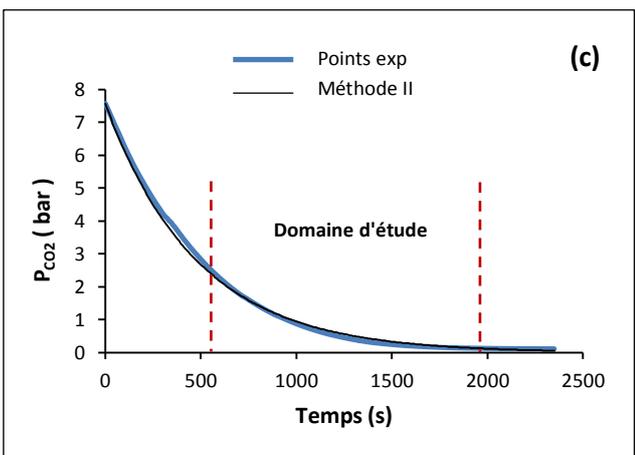
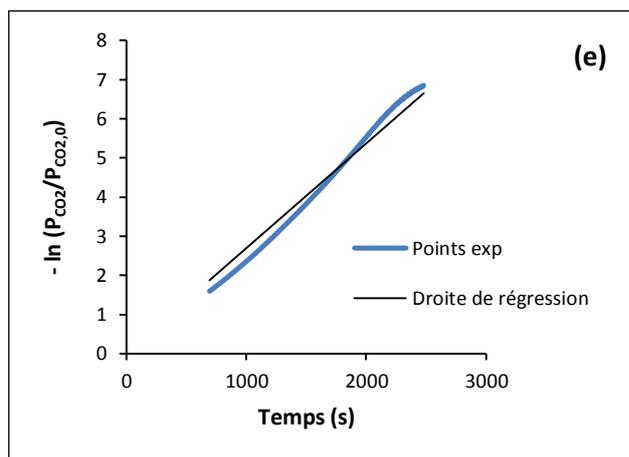
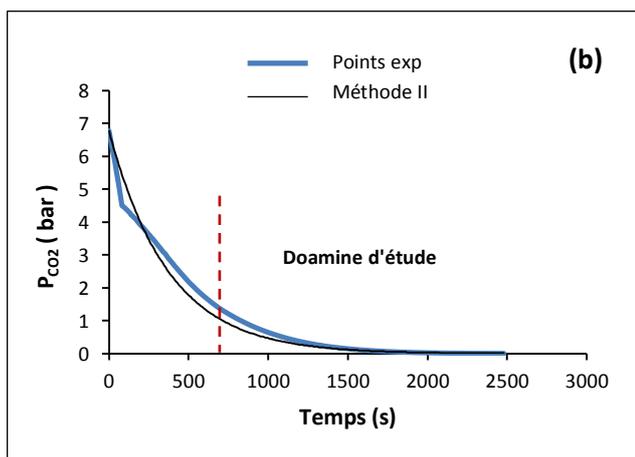
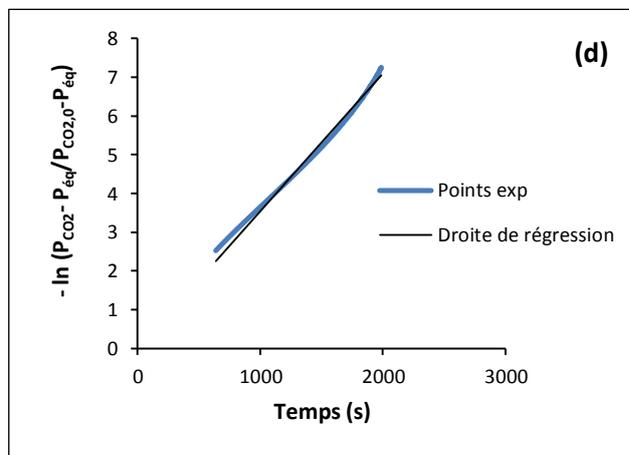
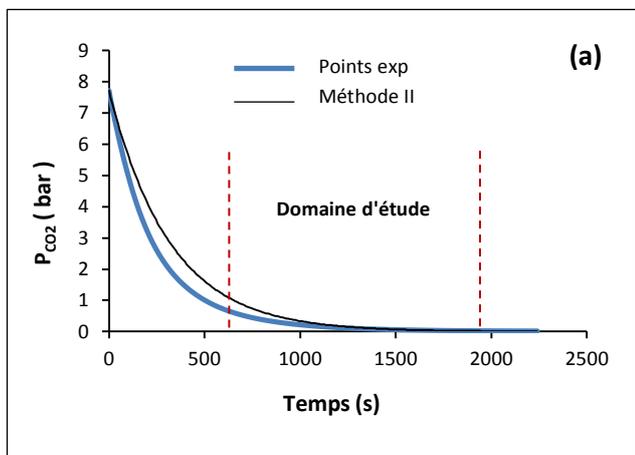


Figure 4-7: Evolution de la pression partielle du CO<sub>2</sub> en fonction du temps - Solution (33/7%)

(a) : 25°C ; (b) : 40°C ; (c) : 60°C

Figure 4-8: Variation de  $-\ln(P_{CO_2}/P_{CO_2,0})$  avec le temps - Solution (33/7%)

(d) : 25°C ; (e) : 40°C ; (f) : 60°C

De la figure (4-1), on observe que pour la solution de MDEA (40%), la réaction entre le CO<sub>2</sub> et la MDEA est du pseudo 1<sup>er</sup> ordre dans tout le domaine d'étude. Pour la solution (37/3%), le régime dans lequel la réaction est du pseudo 1<sup>er</sup> ordre commence à des pressions partielles élevées du CO<sub>2</sub>, tandis que pour les solutions (35/5%) et (33/7%) cette condition n'est valable qu'à faible pression partielle du CO<sub>2</sub>. En outre, la figure (4-8, d) indique que pour avoir une meilleure régression il faut tenir compte de la pression partielle à l'équilibre car cette dernière n'est pas négligeable devant P<sub>CO2</sub> dans le domaine d'étude.

Les valeurs des constantes apparentes qui ont été déterminées par la méthode (I) et la méthode (II) sont données dans le tableau suivant :

Solutions	T (°C)	P <sub>CO<sub>2</sub>,0</sub> (bar)	Méthode (I)		Méthode (II)		Domaine d'étude
			k <sub>app</sub> (×10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>app</sub> (×10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	
40%	25	7,75	2,21	0,9988	2,21	0,9988	P <sub>0</sub> ≤ P <sub>CO<sub>2</sub></sub> ≤ 2,64
37 + 3 %	25	6,85	3,52	0,9915	4,21	0,9381	6,64 ≤ P <sub>CO<sub>2</sub></sub> ≤ 1,2
	40	7,08	8,27	0,9680	12,50	0,9427	4,66 ≤ P <sub>CO<sub>2</sub></sub> ≤ 1,72
	60	7,25	11,56	0,9552	15,20	0,9692	4,92 ≤ P <sub>CO<sub>2</sub></sub> ≤ 1,71
35 + 5 %	25	7,37	30,62	0,9850	30,78	0,9925	0,74 ≤ P <sub>CO<sub>2</sub></sub> ≤ 0,021
	40	6,94	14,75	0,8885	14,93	0,9254	2,62 ≤ P <sub>CO<sub>2</sub></sub> ≤ 0,17
	60	7,58	22,08	0,9917	20,57	0,9740	2,50 ≤ P <sub>CO<sub>2</sub></sub> ≤ 0,16
33 + 7 %	25	7,72	35,43	0,9899	31,30	0,9518	0,63 ≤ P <sub>CO<sub>2</sub></sub> ≤ 0,023
	40	6,77	26,84	0,9755	26,76	0,9872	1,38 ≤ P <sub>CO<sub>2</sub></sub> ≤ P <sub>éq</sub> = 0,007
	60	7,57	21,97	0,9876	20,81	0,9759	2,35 ≤ P <sub>CO<sub>2</sub></sub> ≤ 0,13

Tableau 4-1: Constantes de vitesse apparentes du système CO<sub>2</sub>-MDEA-HA-H<sub>2</sub>O calculées par les méthodes (I) et (II)

Les figures (4-1, 4-3, 4-5 et 4-7) montrent que la méthode (II) reproduit les mêmes résultats pour les solutions : (MDEA 40%), (35/5%) et (33/7%) dans le domaine d'étude (Tableau 4-1). Pour la solution (37/3%), on observe un petit écart entre les deux méthodes dans le domaine d'étude.

Le tableau suivant indique les données cinétiques que nous donnent les constantes de vitesse apparentes calculées par la méthode (I) :

Solutions	T (°C)	$k_{tot}$ (s <sup>-1</sup> )	Ha
40%	25	3,29	3,73
37 + 3 %	25	10,24	6,74
	40	39,01	10,44
	60	77,26	11,46
35 + 5 %	25	697,96	54,80
	40	115,16	17,78
	60	285,62	22,02
33 + 7 %	25	935,54	64,65
	40	416,93	34,40
	60	327,11	23,77

**Tableau 4-2: Constantes de vitesse globales et valeurs de Ha du système CO<sub>2</sub>-MDEA-HA-H<sub>2</sub>O déterminées par la méthode (I)**

D'après le tableau (4-2), les valeurs calculées du  $Ha$  pour les quatre solutions étudiées sont supérieures à 3, ce qui vérifie l'hypothèse du régime rapide. Dans les autres cas, c.à.d en dehors du domaine d'étude, il faudrait prendre le régime réactionnel adéquat où  $E \neq Ha$ .

On remarque également que  $k_{tot}$  augmente avec la concentration de l'Hexylamine à une température donnée (Figure 4-9). D'autre part, l'augmentation de la température à la même concentration en amine dans la solution entraîne une augmentation de la constante globale  $k_{tot}$ , ce qui a été observé pour la solution aqueuse (37/3%) contrairement aux autres solutions. Il est clair donc que la présence de l'Hexylamine dans la solution aqueuse de la MDEA a une importante influence sur la vitesse de réaction et par conséquent, elle permet d'accélérer l'absorption du CO<sub>2</sub>. Par exemple à 25°C, la constante globale a augmenté de 211% lorsque 3% de la MDEA est remplacée par HA. Ensuite de 6716% supplémentaires par remplacement de 2% de MDEA et de 34% pour un autre remplacement de 2% de MDEA par HA.

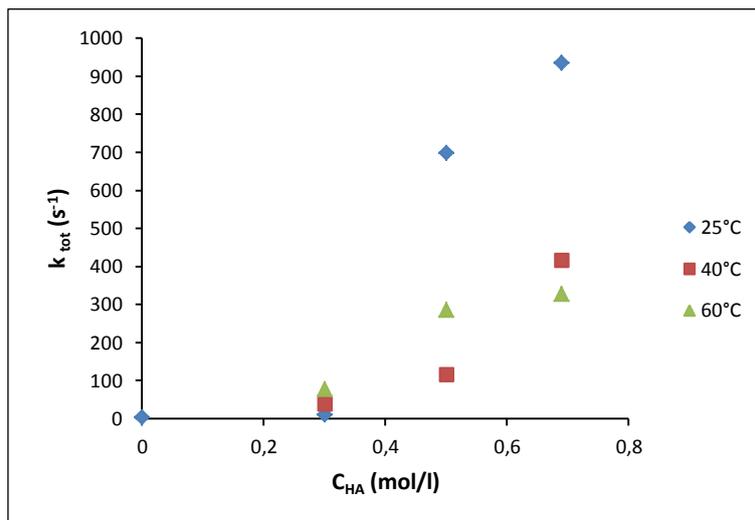
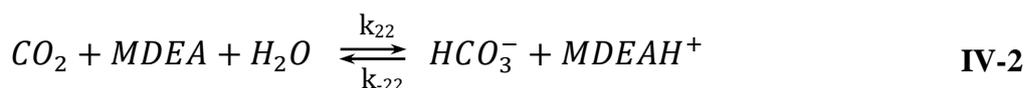
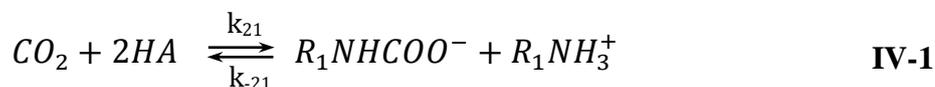


Figure 4-9: Constante de vitesse globale en fonction de la concentration de l'Hexylamine

### IV.3 Détermination de l'énergie d'activation de la solution MDEA (37%) + HA (3%)

Les réactions entre le CO<sub>2</sub> et la MDEA + HA qui peuvent avoir lieu sont:



Avec : R<sub>1</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

En tenant compte des travaux de Lin et al (2009) et Huang et al (2011) qui ont trouvé que la contribution de la réaction (IV-3) dans la réaction globale est négligeable, l'expression de la vitesse de réaction du CO<sub>2</sub> avec MDEA-HA-H<sub>2</sub>O dans le sens direct s'écrit :

$$r_{CO_2} = r_{CO_2,HA} + r_{CO_2,MDEA} = (k_{21} C_{HA} + k_{22} C_{MDEA}) C_{CO_2} \quad \text{4.8}$$

$$k_{tot} = k_{21} C_{HA} + k_{22} C_{MDEA} \quad \text{4.9}$$

La constante globale de la réaction  $k_{tot}$  peut-être corrélée selon l'équation d'Arrhenius suivante :

$$k_{tot} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad 4.10$$

Avec : A : la constante d'Arrhenius;

$E_a$  : l'énergie d'activation.

L'expression de  $k_{tot}$  en fonction de la température donnée par la figure (4-10) est la suivante :

$$k_{tot} = 2,1334 \times 10^9 \exp\left(\frac{-5666}{T}\right) \quad 4.11$$

Avec une énergie d'activation  $E_a = 47084,46$  kJ/kmol.

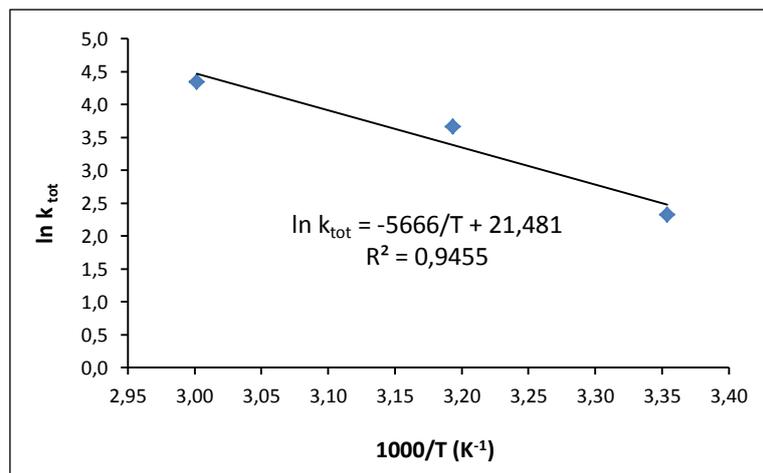


Figure 4-10: Expression d'Arrhenius - Solution (37/3%)

## Conclusion

Ce chapitre a permis l'étude de la cinétique de la réaction du CO<sub>2</sub> avec la solution aqueuse de MDEA (40%) et avec la solution MDEA – HA – H<sub>2</sub>O à 25, 40 et 60°C pour les trois concentrations (37/3%), (35/5%) et (33/7%). Comme attendu, les résultats montrent que l'Hexylamine permet d'accélérer la réaction du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses de MDEA + HA par rapport à la solution de MDEA seule. D'autre part, l'augmentation de la concentration en HA entraîne une augmentation de la constante de vitesse globale  $k_{tot}$  à une température donnée. De plus,  $k_{tot}$  augmente lorsque la température augmente, ceci n'a été observé que pour la réaction du CO<sub>2</sub> dans la solution (37/3%). La constante de vitesse de la réaction globale entre le CO<sub>2</sub> avec la solution (37/3%) a été corrélée en fonction de la température selon l'équation d'Arrhenius, l'énergie d'activation  $E_a$  trouvée est de l'ordre de  $47.10^3$  kJ/kmol.

## Conclusion générale

Le présent travail a permis l'étude de l'absorption réactive du dioxyde de carbone, par une solution aqueuse de Méthyldiéthanolamine (MDEA) activée par l'Hexylamine (HA), pour une concentration totale en amine de 40% en masse. Trois solutions dont les concentrations sont : MDEA (37%) + HA (3%), MDEA (35%) + HA (5%) et MDEA (33%) + HA (7%) ont été utilisées à 25, 40 et 60°C pour déterminer l'influence de l'Hexylamine sur le processus d'absorption du CO<sub>2</sub>, par rapport à une solution aqueuse de MDEA (40%), ainsi que la cinétique de la réaction du CO<sub>2</sub> avec la solution MDEA + HA + H<sub>2</sub>O.

En se basant sur la théorie du double film de Whitman, pour décrire le transfert de matière entre la phase gazeuse et la phase liquide à cause de sa simplicité et sur le régime de la réaction du pseudo premier ordre, on peut déterminer le facteur d'accélération concernant la réaction du dioxyde de carbone accompagnant le transfert dans le solvant.

Les résultats expérimentaux ont montré que l'addition des petites quantités de l'Hexylamine à la solution aqueuse de la MDEA, permet d'accélérer l'absorption du CO<sub>2</sub> et que la constante de vitesse de la réaction globale mise en jeu, augmente avec la concentration de l'Hexylamine, ce qui signifie que la solution (33/7%) est plus performante que la solution (35/5%) elle-même est plus performante que la solution (37/3%).

Pour mieux évaluer l'influence de l'Hexylamine sur la cinétique d'absorption du CO<sub>2</sub>, il serait judicieux :

- D'étudier la réaction en présence d'HA seule et de mesurer expérimentalement la solubilité et la diffusion de cette dernière dans le mélange MDEA-HA;
- De varier le coefficient de transfert côté liquide  $k_L$  en changeant la vitesse d'agitation de la phase liquide. Si les résultats ne changent pas, on y bien dans le régime rapide;
- D'étudier la réversibilité de la réaction ;
- D'étudier la contribution de  $r_{\text{CO}_2, \text{OH}}$  dans la réaction globale pour savoir si elle est négligeable ou pas.

Mais le choix d'un solvant ne peut pas simplement être basé sur des critères cinétiques, il faut tenir compte de la corrosion des équipements ainsi que les coûts de régénération du solvant. Un bilan global doit être réalisé pour déterminer la consommation énergétique totale du procédé sur

laquelle repose le dimensionnement des colonnes d'absorption et de désorption. Comme le  $\text{CO}_2$  n'est pas encore un produit valorisable et on veut seulement éliminer un contaminant, il n'y aura pas de revenus pour compenser les coûts de mise en œuvre de telle installation. Donc, le solvant le plus performant est celui qui assure la taille la plus petite possible des équipements et les moindres coûts énergétiques.

## Références

**Ahmadi A, 2011**, *Modélisation de l'absorption réactive multiconstituant : application au traitement des gaz acides par des solvants aux alcanolamines*, Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse.

**Amann J M, 2007**, *Etude de procédés de captage du CO<sub>2</sub> dans les centrales thermiques*, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris.

**Cadours R, 1998**, *Absorption- désorption de gaz-acides par des solutions aqueuses d'amines*, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris.

**Dubois L, Thomas D, 2011**, *Carbon dioxide absorption into aqueous amine based solvents: modeling and absorption tests*, Energy procedia, 4, 1353-1360.

**Edali M, Aboudheir A, Idem R, 2009**, *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*, Inter.Jour.GhG.Contr, 3, 550-560.

**GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat), 2005**, *Piègeage et stockage du dioxyde de carbone (Résumé à l'intention des décideurs + résumé technique)*, p 66.

**Huang Y M, Soriano A N, Caparanga A R, Li M H, 2011**, *Kinetics of absorption of carbon dioxide in 2-amino-2-methyl-1-propanol + N-methyldiethanolamine + water*, Journal of the Taiwan Institute of Chem.Eng, 42, 76-85.

**IEA (International Energy Agency), 2012**, *CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion -highlights*,p 138.

**Khol A et Neilsen R, 1997**, *Gas purification 5th ed*, Houston, Gulf publishing company.

**Kierzkowska-Pawlak H, 2012**, *Determination of kinetics in gas-liquid reaction systems - An overview*, Ecol.Chem.Eng.S, 19 (2), 175-196.

**Kucka L, Richter J, Kenig E Y, Górak A, 2003**, *Determination of gas-liquid reaction kinetics with a stirred cell reactor*, Separation and purification tech, 31, 163-175.

**Lide D R, , 2005**, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, Boca Raton, Florida.

**Lin C Y, Soriano A N et Li M H, 2009**, *Kinetics study of carbon dioxide absorption into aqueous solutions containing N-methyldiethanolamine + diethanolamine*, Journal of the Taiwan Institute of Chem.Eng, 40, 403-412.

**Little R J, Versteeg G F et van Swaaij W P M, 1990**, *Kinetics of carbon dioxide with tertiary amines in aqueous solution*, AIChE Journal, 36, 1633-1640.

- Little R J, Versteeg G F et van Swaaij W P M, 1992**, *Kinetics of CO<sub>2</sub> with primary and secondary amines in aqueous solutions*, Chem.Eng.Sc, 47, 2037-2045.
- Mehassouel A**, *Travail de doctorat en cour*, Département de Génie Chimique, ENP.
- Olajire A A, 2010**, *CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review*, Energy, 35, 2610-2628.
- Penders-van Elk N J M C, Derks P W J, Fradette S, Versteeg G F, 2012**, *Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous MDEA solutions with carbonic anhydrase at 298K*, Inter.Jour.GhG.Contr, 9, 385-392.
- Roizard C, Wild G, Charpentier J C, 1997**, *Absorption avec réaction chimique*, Techniques de l'ingénieur, Traité Génie de Procédé, J 1079.
- Samanta A, Bandyopadhyay S S, 2011**, *Absorption of carbon dioxide into piperazine activated aqueous N-methyldiethanolamine*, Chem.Eng. Journal, 171, 734-741.
- Snijder E D, te Riele M J M, Versteeg G F et van Swaaij W P M, 1993**, *Diffusion coefficients of several aqueous alkanolamine solutions*, J.Chem.Eng. data, 38, 475-480.
- Trambouze P, 1984**, *Les réacteurs chimiques (conception - calcul - mise en œuvre)*, Paris, Technip.
- Van Loo S, Penders-van Elk E et Versteeg G F, 2007**, *The removal of carbon dioxide with activated solutions of methyl-diethanol-amine*, Journal of Petroleum Sci & Eng, 55, 135-145.
- Wauquier J P, 1998**, *Procédés de séparation-Tome 2*, Technip, Paris.

# ANNEXES

## Annexe A : Equation d'état de Peng-Robinson

L'équation d'état de Peng-Robinson est donnée par l'expression suivante :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \alpha \frac{a_c}{V(V+b) + b(V-b)} \quad \text{A.1}$$

Avec :

$$a_c = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{A.2}$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{A.3}$$

$$\alpha = \left[ 1 + (0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2) \cdot (1 - T_r^{0,5}) \right]^2 \quad \text{A.4}$$

Le facteur de compressibilité donné par cette équation d'état s'écrit :

$$Z^3 - (1 - B) Z^2 + (A - 3B^2 - 2B) Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad \text{A.5}$$

$$A = 0,45724 \alpha \frac{P_r}{T_r^2} \quad \text{A.6}$$

$$B = 0,0778 \frac{P_r}{T_r} \quad \text{A.7}$$

Les propriétés critiques du CO<sub>2</sub> sont données dans le tableau ci-dessous :

T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bar)	V <sub>c</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	ρ <sub>c</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	Z <sub>c</sub>	ω
304,2	73,75	94,0	0,4682	0,274	0,225

Tableau A: Propriétés critiques du CO<sub>2</sub>

## Annexe B : Paramètres physico-chimiques des solutions aqueuses d'alcanolamines

### B.1 Constante de la loi d'Henry

La constante de la loi d'Henry du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de MDEA est déterminée par analogie avec celui du N<sub>2</sub>O.

$$(H_{CO_2})_{sol} = (H_{N_2O})_{sol} \times \left( \frac{H_{CO_2}}{H_{N_2O}} \right)_{eau} \quad \text{B.1}$$

La constante de la loi d'Henry du N<sub>2</sub>O dans une solution aqueuse de MDEA est déterminée par la relation (B.2). Cette constante est considérée indépendante du taux de charge en CO<sub>2</sub>.

$$\ln(H_{N_2O})_{sol} = HE_{eau-MDEA} + x_{eau} \cdot \ln(H_{N_2O})_{eau} + x_{MDEA} \cdot \ln(H_{N_2O})_{MDEA} \quad \text{B.2}$$

Avec :

$$HE_{eau-MDEA} = x_{eau} \cdot x_{MDEA} (23,378 - 0,0659 \cdot T - 2,427 \cdot x_{MDEA}) \quad \text{B.3}$$

$$(H_{N_2O})_{eau} = 87407 \exp\left(\frac{-2284}{T}\right) \quad [bar \cdot m^3 \cdot kmol^{-1}] \quad \text{B.4}$$

$$(H_{N_2O})_{MDEA} = 1524 \exp\left(\frac{-1312,7}{T}\right) \quad [bar \cdot m^3 \cdot kmol^{-1}] \quad \text{B.5}$$

$$(H_{CO_2})_{eau} = 28200 \exp\left(\frac{-2044}{T}\right) \quad [bar \cdot m^3 \cdot kmol^{-1}] \quad \text{B.6}$$

### B.2 Coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub>

Comme la constante de la loi d'Henry, le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse d'alcanolamine peut être aussi déterminé par analogie avec celui du N<sub>2</sub>O.

$$(D_{CO_2})_{sol} = (D_{N_2O})_{sol} \times \left( \frac{D_{CO_2}}{D_{N_2O}} \right)_{eau} \quad \text{B.7}$$

Avec:

$$(D_{N_2O})_{sol} = (D_{N_2O})_{eau} \cdot \left(\frac{\mu_{eau}}{\mu_{sol}}\right)^{0,8} \quad \mathbf{B.8}$$

$$(D_{N_2O})_{eau} = 5,07 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-2371}{T}\right) \quad \mathbf{B.9}$$

$$(D_{CO_2})_{eau} = 2,35 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-2119}{T}\right) \quad \mathbf{B.10}$$

Le coefficient de diffusion de la MDEA dans une solution aqueuse d'alcanolamine est déterminé par la relation établie par Snijder et al (1993) en fonction de la température et de la concentration :

$$\ln(D_{MDEA})_{sol} = -13,088 - \frac{2360,7}{T} - 24,727 \cdot 10^{-5} C_{MDEA} \quad \mathbf{B.11}$$

$$\text{Pour : } 8 \leq C_{MDEA} \leq 4010 \text{ mol/m}^3$$

$$298 \leq T \leq 348 \text{ K}$$