



ED n°432 : « Sciences des Métiers de l'Ingénieur »

N° attribué par la bibliothèque

THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris

Spécialité "Génie des Procédés"

présentée et soutenue publiquement par

Anas ARCHANE

le 17 Février 2009

ETUDE DE L'ABSORPTION DES GAZ ACIDES DANS DES SOLVANTS MIXTES

Développement d'une approche expérimentale originale et modélisation des données par une équation d'état d'électrolytes

Directeurs de thèse : Walter Fürst

Jury :

Pr. Agilio PADUA Rapporteur
Pr. Jean Noel JAUBERT Rapporteur
Dr. Elise PROVOST Examineur
Pr. Alain GAUNAUD Examineur
Dr. Mathieu DIGNES Examineur
Pr. Walter FÜRST Examineur

Sommaire

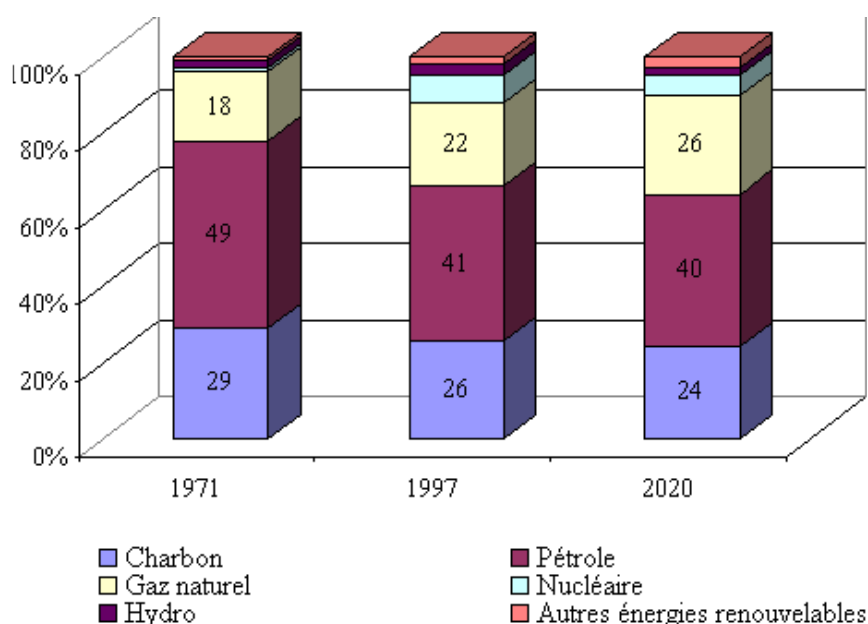
Introduction	4
Chapitre I	12
I. Analyse des données de la littérature concernant la solubilité des gaz acides dans les solutions Eau- Amines et dans les mélanges d'amines et de solvants physiques	12
I.1. Mesure des équilibres Liquide-Vapeur (ELV) des systèmes gaz acides / eau / alcanolamines	12
I.1.1. Méthodes Expérimentales utilisées pour la mesure de la solubilité des gaz dans des solutions avec amines	12
I.1.2. Analyse des valeurs de la littérature	15
I.2. ELV des systèmes en présence de mélanges d'amines et de solvants physiques	29
I.3. Mesures enthalpiques	36
I.3.1. Importance des effets thermiques dans les procédés de lavage des gaz acides	36
I.3.2. Mesures calorimétriques des enthalpies d'absorption de gaz acides	38
I.3. Mesures de spéciation	42
Chapitre II	49
II. Thermodynamique des solutions d'électrolytes	49
II.1. Eléments de thermodynamique des solutions d'électrolytes	49
II.1.1. Condition d'équilibre entre phases	49
II.1.2. Expression de l'état d'équilibre dans le cas de l'approche ϕ - ϕ	50
II.1.3. Expression de la condition d'équilibre par la méthode \square - ϕ	51
II.1.3.1 Grandeurs d'excès et coefficients d'activité	51
II.1.3.2 Utilisation des coefficients d'activité pour le calcul des équilibres de phases	52
II.1.4. Les solutions d'électrolytes	53
II.2. Modélisation thermodynamique de l'absorption des gaz acides	55
II.2.1. Utilisation de modèles quasi-chimique pour le calcul des propriétés des solutions Eau-Alcanolamine-Gaz acides	55
II.2.2. Calculs des propriétés d'équilibre des systèmes Eau-Alcanolamine-Gaz acides par des modèles de G^{ex}	57
II.2.2.1. Extensions simples du modèle de Debye et Hückel (1923)	57
II.2.2.2. Modèles de Pitzer (1973) et de Clegg-Pitzer (1992)	59
II.2.2.3. Modèles de composition locale	61
II.3. Modélisation des systèmes d'amines par des équations d'état (EOS)	66
II.3.1. Introduction aux équations d'états	66
II.3.2. Présentation du modèle utilisé (EOS électrolyte)	70
Chapitre III	75
III. Mesure couplée des ELV et de la spéciation lors de l'absorption de CO ₂ dans les solvants Eau-DEA -Solvant physique	75
III.1. Dispositifs expérimentaux utilisés	75
III.1.1. Equipements pour la mesure des ELV et de la spéciation	75
III.1.1.1. Cellule à circulation	75
III.1.1.2. Conception d'un nouveau dispositif expérimental	77
III.1.1.3. Protocole expérimental	83
III.1.2. Mesure de densité	85
III.2. Résultats	87
III.2.1. Détermination de la pression partielle et des taux de charge	88
III.2.2. Validation des montages expérimentaux	89
III.2.3. Mise en œuvre de la mesure de spéciation	92
III.2.3.4 Résultats expérimentaux pour le système Eau-DEA-CO ₂ -MeOH	99

III.3.2.4.3.Mesure de la spéciation	105
III.3.4.Système Eau-DEA-CO ₂ -PEG400	112
III.3.4.1.Mesure des solubilités	112
III.3.4.2.Mesure de la spéciation	114
Chapitre IV	122
IV. Modélisation.....	122
IV.1. Modélisation des systèmes Eau – DEA– Gaz acides	123
IV.1.1. Paramètres de Corps purs des espèces moléculaires.....	124
IV.1.2. Exploitation des données portant sur les systèmes binaires.....	126
IV.1.3. Système ternaire Eau – DEA – CO ₂	127
IV.2. Extension du modèle à la représentation des solubilités en présence de méthanol ..	129
IV.2.1. Choix de la loi de mélange traduisant la solvation préférentielle	129
IV.2.2. Paramètres moléculaires propres au méthanol.....	131
IV.2.3. Paramètres ioniques spécifiques aux systèmes avec méthanol	132
IV.2.4. Bilan du nombre de paramètres à ajuster sur les données avec méthanol	133
IV.3.Représentation des systèmes Eau–DEA–Méthanol–CO ₂ par notre équation d'état ..	136
IV.3.1.Représentation des données de solubilité de CO ₂ dans le système H ₂ O-DEA-	
MeOH.....	136
IV.3.3.Représentation de la phase liquide.....	137
Nomenclature	142
Références Bibliographiques	145
Table des Figures	154
Liste des Tableaux	157

Introduction

Le gaz naturel, par sa composition chimique, est considéré comme le combustible le plus propre. Avec des réserves plus importantes que celles du pétrole, le gaz naturel est pratiquement utilisable en l'état. Son extraction et son traitement nécessitent en effet peu d'énergie en comparaison de ce que nécessite le pétrole ou le charbon. Des techniques de liquéfaction (à -160°C) permettant d'avoir du gaz naturel liquéfié sous pression (GNL) transportable par bateau, ainsi que la production du GTL (Gaz To Liquid) par reformage catalytique, ont facilité la commercialisation et l'utilisation du gaz naturel.

Ces éléments expliquent que sa production a une croissance supérieure à celle du pétrole, cette tendance devant se poursuivre dans les prochaines années. La figure 1 ci-dessous représente l'approvisionnement en énergie totale par carburant. On note sur cette figure qu'il existe, depuis quelques années, une modification notable de la répartition des sources d'énergies, avec une tendance forte à l'augmentation de la part du gaz naturel.



Source: World Energy Outlook 2000, International Energy Agency

Figure 1: Approvisionnement en énergie totale par carburant

Le traitement du gaz naturel représente donc un enjeu technique et économique important. En fonction du gisement, le gaz naturel peut contenir des quantités très variables de gaz acides (CO_2 , H_2S) et autres contaminants (eau, mercaptans...) qu'il est indispensable d'éliminer. En effet, H_2S doit être totalement éliminé des effluents gazeux à cause de sa toxicité et de son pouvoir corrosif ; de plus il se comporte comme un poison pour les catalyseurs. Le CO_2 se comporte comme diluant, réduisant la valeur énergétique du gaz tout en augmentant le coût de transport.

Plusieurs techniques de séparation de ces gaz acides sont utilisées dans l'industrie. L'une des principales est la captation par absorption dans une phase liquide. Trois grandes familles de procédés peuvent être recensées : l'absorption chimique, l'absorption physique et la combinaison des deux procédés.

- Absorption chimique

Dans l'industrie du traitement des gaz acides, l'absorption chimique permet l'élimination des composés acides par réaction avec une entité basique présente dans le solvant. Différentes bases peuvent être utilisées :

- Soude caustique

Le lavage à la soude caustique (NaOH) est utilisé pour éliminer CO₂, CS₂, H₂S et les mercaptans dans le traitement du gaz naturel.

Le procédé se base sur un contact à contre courant entre le flux gazeux à traiter et une solution de soude caustique dans une colonne à plateaux ou à garnissage

En fonction du degré d'élimination des gaz acides, la colonne peut contenir un ou plusieurs étages. Généralement, le système multi-étagé utilise un gradient de concentration de la soude caustique afin d'augmenter l'efficacité d'absorption tout au long de la colonne. Ainsi, la concentration en soude est de 4 à 6% en masse pour le 1^{er} étage et de 8 à 10% en masse pour les étages suivants.

La régénération de la solution dépend principalement du gaz acide présent dans le flux gazeux à traiter. En effet, dans le cas des mercaptans, par exemple, la solution est régénérable assez facilement. Par contre, si c'est du CO₂, il y a formation de (Na₂CO₃) qui précipite et la solution ne peut être régénérée. Après chaque lavage, le gaz naturel est souvent lavé à l'eau pour éliminer toute trace de soude. La figure ci-dessous représente le schéma du procédé de traitement à la soude caustique non régénérable (figure 2).

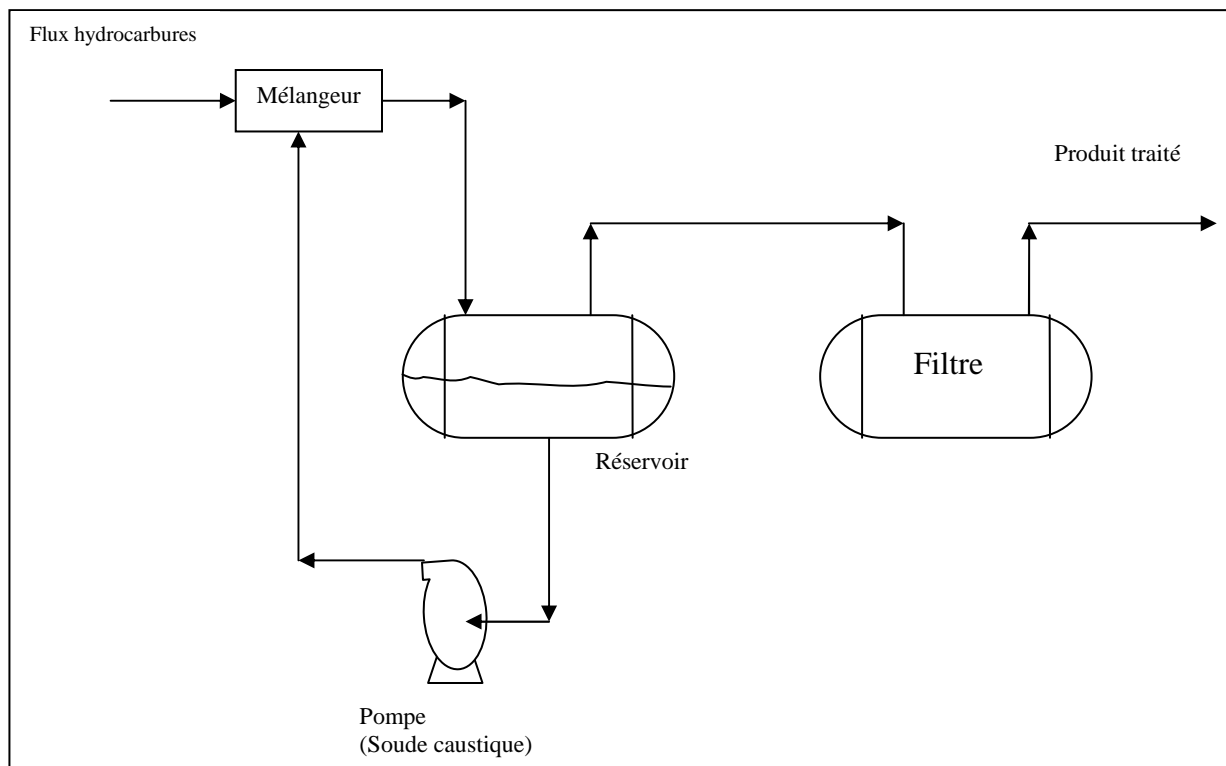


Figure 2: Schéma simplifié du traitement du gaz naturel par la soude caustique non régénérable

Ce procédé est réservé aux flux gazeux pauvres en CO₂. D'autres molécules sont utilisées lorsque la concentration en CO₂ est plus importante.

- Alcanolamines

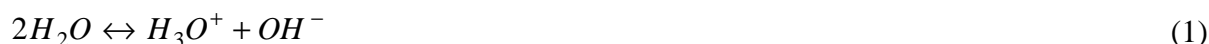
Bottoms a été le premier, dès 1931, à étudier les amines dans le traitement de gaz. En effet, il montre que les éthanolamines ont une grande capacité d'absorption des gaz acides (Bottoms, 1931). C'est lui qui dépose le 1^{er} brevet pour le procédé d'absorption des gaz acides par les éthanolamines.

Après les travaux de Bottoms, d'autres alcanolamines ont été étudiées et leurs solutions aqueuses sont devenues les solvants les plus utilisés dans les procédés de traitement des gaz. Les alcanolamines possèdent deux types de fonctions : une fonction amine qui assure la basicité de la molécule et une fonction alcool permettant d'assurer une forte solubilité de l'amine dans l'eau.

Les amines peuvent être classées en trois grandes familles : les amines primaires, secondaires et les tertiaires. On trouve notamment: la monoéthanolamine (MEA, alcanolamine primaire), la diglycolamine (DGA, alcanolamine primaire) la diéthanolamine (DEA, alcanolamine secondaire), la diisopropanolamine (DIPA, alcanolamine secondaire) et la methyldiethanolamine (MDEA, alcanolamine tertiaire).

A l'équilibre en solution aqueuse, les réactions entre les gaz acides (CO₂ et H₂S) et les alcanolamines (R₁R₂R₃N) peuvent être décrites par l'intermédiaire des équilibres chimiques suivants :

Dissociation de l'eau :



Protonation de l'alcanolamine :



Hydrolyse du dioxyde de carbone :



Dissociation de l'ion bicarbonate :



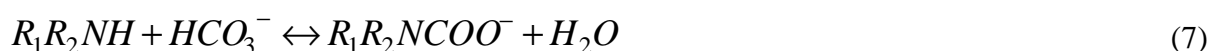
Dissociation du sulfure d'hydrogène :



Dissociation de l'ion HS⁻ :



Hydrolyse du carbamate (dans le cas d'alcanolamines primaires et secondaires):



La formation du carbamate est une étape cinétiquement rapide. La vitesse d'absorption de CO_2 par les amines primaires et secondaires est donc plus rapide que dans le cas de l'absorption par des amines tertiaires où il n'y a pas de formation du carbamate.

Le choix d'une amine lors du traitement du gaz dépend essentiellement du flux à traiter ainsi que des coûts de fonctionnement. En effet, l'étape de la régénération des amines nécessite un apport énergétique important au niveau de la colonne (stripper).

La mise en œuvre d'un mélange d'amines dans certaines applications peut s'avérer intéressante vis à vis de la réduction des coûts. Par exemple, une amine tertiaire (MDEA) est sélective de H_2S car l'hydrolyse de CO_2 est plus lente que celle de H_2S . De plus il n'y a pas formation de carbamate avec les amines tertiaires, d'où l'intérêt porté sur l'utilisation des mélanges d'amines (MDEA + DEA par exemple) dans les procédés d'absorption de mélange $\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2$.

Pour améliorer l'absorption de CO_2 , d'autres types d'amines sont développés. Il s'agit des amines à encombrement stérique.

- Amines à encombrement stérique (Sterically Hindred Amines)

Les amines à encombrement stérique sont souvent des amines primaires avec un groupement amine attaché à un atome carbonique tertiaire ou des amines secondaires avec l'azote fixé sur un carbone secondaire ou tertiaire. Les amines à encombrement stérique sont formées en plaçant un groupe de substituant volumineux près du site amino afin de diminuer la stabilité de l'ion carbamate. Ainsi, elles permettent d'atteindre des taux de charge proches de 1 (nombre de mole de CO_2 /nombre de mole d'amine) pour des pressions partielles de CO_2 relativement faibles, contrairement à ce que l'on observe avec les amines primaires ou secondaires où la stabilité du carbamate impose des pressions partielles de CO_2 élevée pour qu'il se décompose en HCO_3^- .

L'un des exemples d'utilisation de ces amines à encombrement stériques est le solvant « FLEXORB » commercialisé par « Exxon Research and Engineering Company ». Ce procédé a été utilisé notamment dans le traitement du gaz du lac de McGregor à Calgary au Canada (Royan et col, 1991). Le but est plutôt le traitement des gaz acides récupérés en sortie du procédé de traitement amine (MDEA). En effet, les gaz acides (99% CO_2 et 1% H_2S) sont directement injectés dans le contacteur FLEXORB. A la sortie du contacteur, le gaz contient moins de 16ppm de H_2S et les gaz acides récupérés par régénération du solvant contiennent 20% H_2S et 80% CO_2 ce qui permet d'alimenter directement le procédé Claus pour produire du soufre.

D'autres travaux ont été consacrés à l'étude de l'absorption des gaz acides par d'autres solvants appartenant à la catégorie des amines à encombrement stérique. L'AMP (2-amino-2-méthyl-1-propanol) appartient à cette catégorie d'amines et a été largement étudiée (Sartori et Savage, 1983 ; Teng et Mather, 1989). On peut citer également 2-Amino-2-Méthyle-1-Propanediol (AMPD), 2-Pipéridineéthanol (2-PE) et la 2- (Tert-Butylamine) éthanol (TBAE).

Mise en œuvre du lavage des gaz acides par des solutions aqueuses d'amines

La figure 3 ci-dessous représente le schéma simplifié d'une opération d'élimination des gaz acides par des solutions aqueuses d'Alcanolamines.

Sur cette figure, on reconnaît l'étape d'absorption, où le courant gazeux chargé en gaz acide à traiter est introduit en bas de la colonne et est mis en contact à contre courant avec la solution d'amine. La pression au sein de la colonne dépend principalement du flux de gaz à traiter, tandis que la température est de l'ordre de 313K. Une fois que la solution d'amine est chargée

en gaz acides, elle passe au travers d'un échangeur de chaleur afin d'augmenter sa température (de l'ordre de 393K) avant d'être introduite en haut de la colonne de régénération. Dans cette dernière, la solution est mise en contact à contre courant avec de la vapeur d'eau produite dans le bouilleur à une pression réduite. L'énergie apportée par la vapeur d'eau lors du contact avec la solution permet alors de déplacer les réactions dans le sens de la désorption des gaz acides. La solution d'alcanolamine récupérée est refroidie avant d'être réintroduite en tête de la colonne d'absorption.

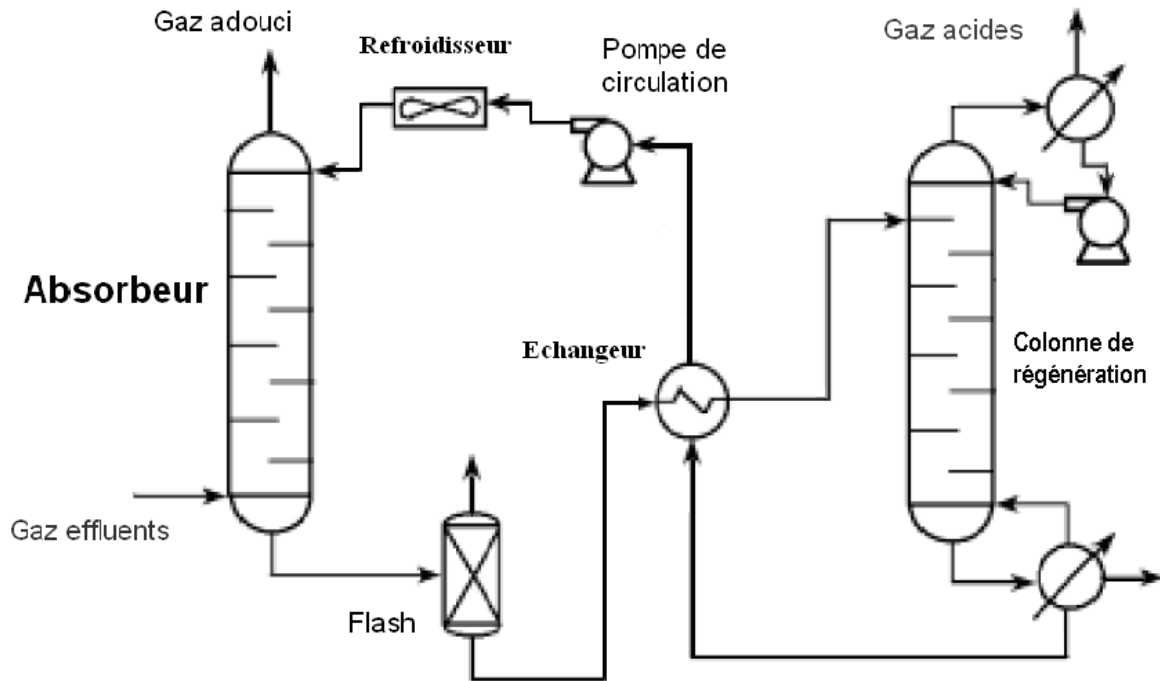


Figure 3: Schéma de principe simplifié d'un procédé d'absorption/désorption de gaz acide par des solutions d'Alcanolamines.

Parmi les phénomènes à prendre en compte pour le choix du procédé, il y a la corrosion causée par les amines : la vitesse de corrosion dépend à la fois du type d'alcanolamines, du gaz acide traité, du taux de charge et de la température. Ceci peut limiter les conditions opératoires du procédé ou conditionner le choix du solvant. Ainsi, une amine secondaire telle que la DEA est moins corrosive que les amines primaires (MEA, DGA).

Outre la mise en œuvre des solvants réactifs que sont les solutions d'alcanolamines, on trouve également des procédés basés sur une solubilisation physique ou des procédés faisant appel à une combinaison des deux types de solvants.

- Absorption physique

Cette technique de lavage est basée sur la capacité de solvants organiques à solubiliser préférentiellement les gaz acides par rapport aux autres entités présentes dans l'effluent gazeux.

Le procédé d'absorption physique peut être considéré comme une alternative intéressante de procédés utilisant des amines. Le schéma de principe est quasiment le même que pour les solvants chimiques. Ce type de procédé est utilisé généralement dans le cas où :

- La pression partielle des gaz acides dans le flux d'entrée est assez élevée (supérieure à 3,5 bars)

- La concentration des hydrocarbures lourds dans le gaz est faible
- L'élimination d'une grande quantité du gaz acide est nécessaire

Ce type de procédé est très attrayant à cause de la très faible quantité d'énergie nécessaire pour la régénération. En effet, le solvant peut être régénéré :

- Dans un flash multi étage à basse pression
- A basse température par un gaz inerte
- Par chauffage de la solution

Plusieurs procédés de ce type ont été développés. Nous pouvons citer le procédé Fluor (carbonate de propylène) breveté par Fluor Corporation, le procédé Selexol (solvant : diméthyléther de polyéthylène glycol) breveté par Union Carbide, le procédé Rectisol (Méthanol) développé par Lurgi et Linde AG, le procédé Purisol (N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) développé par Lurgi pour Ralph M. Parsons Company et Catasol de Eickmeyer and Associates.

- Procédés combinant les deux types de solvants

Ces procédés mettent en œuvre des mélanges eau/amine/solvant organique. Ils combinent à la fois l'absorption chimique due à la réactivité de l'amine et l'absorption physique de solvants non réactifs. Ce type de procédé a été développé dans le but d'améliorer le traitement des charges contenant des fractions de gaz acides importantes. Un de ces procédés est le procédé Sulfinol breveté par Shell, qui utilise un mélange contenant un solvant physique (Sulfolane), de l'eau et un solvant chimique. Si le solvant chimique utilisé est la DIPA, on parle de Sulfinol-D et si c'est la MDEA il s'agit du Sulfinol-M. Ce dernier est utilisé pour une élimination sélective d'H₂S en présence de CO₂, avec une élimination partielle de COS. Le Sulfinol-D est plutôt utilisé dans le but d'éliminer H₂S, CO₂, COS, CS₂ et les mercaptans du gaz naturel traité. On peut citer également le procédé Hi-Pure, se basant sur le contact du gaz à traiter avec du carbonate de potassium dans une première étape, celle-ci étant suivie d'un contact avec une solution d'amine.

Le méthanol est souvent utilisé dans ce type de procédé à cause de sa capacité à solubiliser H₂S et CO₂ et son faible coût. Ainsi, Bratzler et Doerges, 1974 ont développé le procédé Amisol qui permet d'éliminer H₂S des flux gazeux en présence de CO₂. Le procédé utilise le méthanol comme solvant physique et une alcanolamine (DEA ou MEA) comme solvant chimique.

Récemment, des études portant sur les systèmes MDEA-CO₂-H₂O-Méthanol et MEA-CO₂-H₂O-Méthanol (Henni et Mather, 1995) et (Banasiak, 1981), ont montré que la solubilité du CO₂ dans des solutions de MEA et MDEA augmente en présence du méthanol dans les conditions de forts taux de charge.

Le tableau 1 ci-dessous regroupe quelques molécules présentes dans les solvants utilisés dans le traitement du gaz naturel pour l'élimination des gaz acides.

Tableau 1: Propriétés physiques de quelques solvants utilisés pour le traitement du gaz

	Monoethanolamine	Diethanolamine	Triethanolamine	Diglycolamine	Diisopropanolamine
Formule	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$	$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$	$\text{H}(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}_2$	$(\text{HOC}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$
Masse Moléculaire	61.08	105.14	148.19	105.14	133.19
T d'ébullition (à P=1atm), °C	170.50	269.00	360.0	221.11	248.72
T congélation	10.50	28.00	22.39	-12.50	42.00
Viscosité (cp)	24.1 (20°C)	350 (20°C)	1013 (20°C)	40 (15.56°C)	870 (30°C)

	Methyldiethanolamine	Sulfolane	Selexol	Méthanol	Carbonate de Propylène
Formule	$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NCH}_3$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2$	Dérivé de polyéthylène glycol	CH_3OH	$\text{C}_3\text{H}_6\text{CO}_3$
Masse Moléculaire	119.16	120.17	280	32.04	102.09
T d'ébullition (à P=1atm)	247.22	285.00	270.00	64.50	241.67
T congélation	-22.94	27.61	-28.89	-97.67	-49.22
Viscosité (cp)	101 (20°)	10.3 (30°C)	5.8 (25°C)	0.6 (20°C)	1.67 (37.78°C)

Afin de dimensionner les unités de traitement des gaz acides et d'optimiser les conditions opératoires, il est indispensable d'avoir une bonne connaissance des différents systèmes mis en jeu. En effet, en plus de la cinétique de transfert de matière et des réactions chimiques qui contrôlent souvent le processus d'absorption, la thermodynamique a un rôle primordial. En effet, outre le fait que l'équilibre donne la limite du transfert, un mécanisme complet mélange, souvent, des réactions en régime cinétique et des réactions à l'équilibre.

La présence de solutions électrolytiques dans les procédés industriels utilisant des solutions d'amines est à l'origine de l'intérêt croissant pour la thermodynamique des solutions d'électrolytes. En effet la modélisation des propriétés de ces systèmes est d'autant plus indispensable à la maîtrise des procédés correspondants que, du fait de la présence de charges permanentes au sein de la solution, ces solutions s'écartent du comportement idéal même à forte dilution.

Du fait de son grand intérêt, la représentation thermodynamique de ces systèmes a fait l'objet de nombreuses études. Cependant la majorité des modèles utilisés pour la représentation des états d'équilibres des systèmes amines / gaz acides se base sur des expressions de l'enthalpie libre d'excès.

Une nouvelle approche a été développée au sein du laboratoire, fondée sur une expression de l'énergie libre de Helmholtz. Plusieurs études antérieures ont montré qu'en plus de sa capacité à représenter les propriétés d'excès et d'équilibre liquide-vapeur des systèmes d'électrolytes en solution aqueuse ainsi qu'en mélange de solvants, il a l'avantage d'être utilisable en prédiction. Vallée (1998) a utilisé ce modèle pour la représentation de l'absorption des gaz acides par une amine.

Néanmoins, toute modélisation thermodynamique nécessite une base de données expérimentales fiables.

La grande majorité des données disponibles dans la littérature sont des données d'équilibre liquide vapeur (ELV) (par exemple Lawson et al, 1976, Lee et al, 1972b); très peu sont relatives à la composition de la phase liquide (Poplsteinova et al, 2005). Or cette phase contient de nombreuses espèces, tant ioniques que moléculaires reliées par des équilibres chimiques (équations 1 à 8) et l'utilisation des seules données d'équilibres liquide – vapeur ne permet pas de développer un modèle fournissant une bonne représentation de l'ensemble du système, c'est à dire incluant la répartition des différentes espèces de la solution. Ceci signifie que si l'on ne tient pas compte de données de spéciation, on ne pourra pas obtenir de

modélisation réaliste, et donc extrapolable, de ces systèmes. Au laboratoire, nous avons développé une méthode permettant une mesure couplée des ELV et de la composition de la phase liquide par spectroscopie FT IR

Cette thèse se situe dans la continuation d'études précédentes et son objectif est de compléter les données de solubilité des gaz acides dans des solutions d'amines par une mesure de la spéciation, c'est-à-dire la détermination de la composition réelle des solutions.

Lors du travail de thèse de Réda Sidibouméline (2003), la spéciation avait porté sur les systèmes eau-CO₂- MDEA et eau-CO₂-DEA.

Cette thèse vise à étendre ce travail au cas des mélanges de solvant, le premier de ces systèmes étant le système Eau-Méthanol-DEA. Ainsi, l'objectif est :

1. Améliorer le dispositif expérimental existant et développer un nouveau dispositif précis, adapté aux nouveaux systèmes étudiés (Mélange de solvants) et aboutir à une base de données fiable pour les systèmes étudiés.
2. Caractériser les équilibres chimiques et les ELV pour les systèmes avec mélange de solvants et étudier l'effet du solvant physique sur l'absorption des gaz acides.
3. Identifier et quantifier les différents composés (carbamate, bicarbonate...) présents dans la phase liquide du système à partir de l'analyse infrarouge de cette phase.
4. Modéliser le système à partir des résultats obtenus par l'EOS développée au laboratoire

Dans la première partie de ce mémoire, nous allons faire le point sur l'état de l'art concernant les équipements expérimentaux utilisés pour l'étude des ELV, ceci nous permet d'introduire les différentes données de solubilités des systèmes Eau- Alcanolamines- Gaz acides dans la littérature. Ensuite une synthèse des différentes approches thermodynamiques utilisées pour la représentation de l'absorption des gaz acides sera présentée. Le modèle d'équation d'état électrolyte utilisé dans ce travail sera exposé en détail.

Nous présenterons, ensuite, l'appareillage expérimental permettant l'acquisition des données de solubilités et de composition de la phase liquide ainsi que les différentes méthodes utilisées pour le traitement de données obtenues. Nous évoquerons également les mesures de densité et d'analyse de la phase vapeur qui ont été mises en place.

Nous exposerons, dans le chapitre 3, les différents résultats.

Enfin la dernière partie sera consacrée à la modélisation des données de solubilité et de spéciation via l'équation d'état d'électrolyte développée au laboratoire.

Chapitre I

I. Analyse des données de la littérature concernant la solubilité des gaz acides dans les solutions Eau- Amines et dans les mélanges d'amines et de solvants physiques

L'optimisation des paramètres des modèles thermodynamiques utilise principalement, jusqu'à présent, des données expérimentales de solubilité des gaz acides dans des solvants chimiques, physiques ou dans les solvants mixtes (mélanges d'un solvant chimique et d'un solvant physique).

Les données de solubilités sont souvent présentées sous la forme de l'évolution des pressions partielles du gaz acide en fonction du taux de charge qui est défini comme le nombre de moles de gaz acide absorbé dans la phase liquide rapporté au nombre de moles d'amine.

Dans la littérature ouverte, la gamme des données expérimentales de solubilité des gaz acides dans les solvants aqueux d'amines (MEA, DEA, MDEA, DIPA, DGA...) est très large (Bottoms, 1931 ; Mason et Dodge, 1936 ; Lee et col, 1976 ; Jou et col, 1982 ; Maddox et col, 1987 ; Rochelle et col, 1988 ; Frazier, 1993 ; Sidi Boumedine, 2003...). En revanche, les données de solubilités dans les solvants mixtes sont moins nombreuses (Murrieta-Guevara et col, 1989 ; Isaacs et col, 1997 ; Henni et Mather, 1995 ; Habchi-Tounsi et col, 2005 ; Archane et col, 2008...).

Un gros problème dans l'exploitation de ces données expérimentales est leur manque de cohérence.

Nous allons présenter, dans ce chapitre, les techniques expérimentales utilisées par les différentes équipes ayant publié des données de solubilité des gaz acides (CO_2 et H_2S) dans différents solvants. A la suite de cette présentation nous discuterons de la cohérence des données en relation avec les systèmes que nous avons choisis d'étudier.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à une étude bibliographique des méthodes utilisées pour obtenir des mesures autres que les solubilités. Il s'agit principalement, d'une part, des mesures enthalpiques et, d'autre part, des données de composition de phase liquide, c'est à dire des données de spéciation. Ces données, plus rares, sont d'une grande importance pour la représentation des systèmes Gaz acides /Alcanolamines/Eau.

I.1. Mesure des équilibres Liquide-Vapeur (ELV) des systèmes gaz acides / eau / alcanolamines

I.1.1. Méthodes Expérimentales utilisées pour la mesure de la solubilité des gaz dans des solutions avec amines

Plusieurs méthodes ont été mises en œuvre pour étudier les équilibres liquides vapeur (ELV) des systèmes Eau- Amines- Gaz acides.

Suivant la classification de Frazier, 1993, ainsi que l'étude des données présentée par Sidi Boumedine, 2003, il existe trois types d'équipements expérimentaux pour la mesure des ELV. Nous allons, à présent, les décrire.

- Système fermé agité

Ce type de système se compose d'un autoclave (en verre ou en acier inoxydable), la solution y étant agitée par un agitateur mécanique ou magnétique. Suivant le type d'agitation utilisé, on peut distinguer deux sous-catégories :

- les systèmes fermés avec agitation interne.
- les systèmes avec agitation externe.

La figure I.1 représente le schéma d'un système fermé avec agitation interne. Sur ce schéma, on a une cellule d'équilibre plongée dans un bain thermostaté permettant une régulation thermique, ainsi qu'un jeu de vannes pour l'introduction des solvants, des gaz acides et pour l'échantillonnage. Outre l'agitateur magnétique ou mécanique, la cellule dispose de capteurs de température et de pression pour le contrôle des conditions opératoires des expériences.

Kennard et Meisen (1984), par exemple, ont utilisé ce système dans leurs travaux pour l'étude de la solubilité de CO_2 dans une solution aqueuse de DEA. Dans le montage expérimental, les auteurs ont travaillé avec une résistance électrique à la place du bain thermostaté pour la régulation de la température au sein de l'autoclave. C'est ce type de système qui a été utilisé par Sidi-Boumedine, 2003 et que nous avons repris dans la première partie de cette étude. C'est également sur ce principe que nous avons développé un nouveau système dans la deuxième partie expérimentale de cette étude.

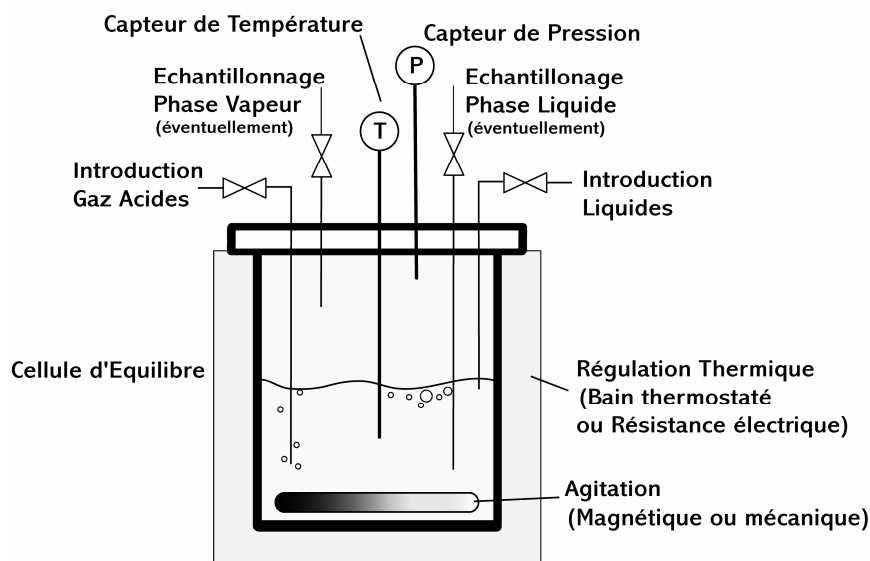


Figure I.1: Schéma d'un système fermé avec agitation interne

Un exemple de système avec agitation externe est schématisé sur la figure I.2. Dans ce cas le réacteur est lié à un système d'agitation à bascule à l'intérieure du bain thermostaté.

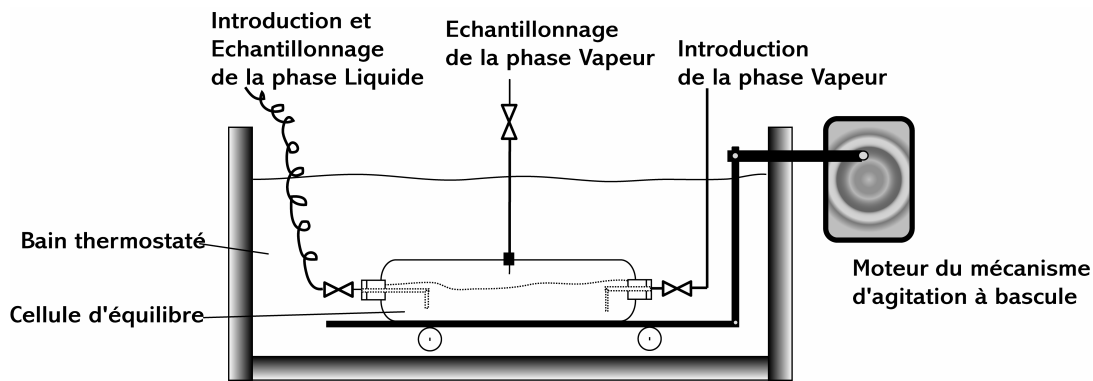


Figure I.2: Schéma d'un système fermé avec agitation externe

L'un des premiers équipements se basant sur ce schéma a été celui utilisé par Muhlbauer et Monaghan en 1957 pour l'étude du système H_2S-CO_2-MEA .

- Système fermé à circulation

Ce type d'équipement, parmi les plus utilisés, est caractérisé par l'utilisation d'une circulation d'une des deux phases afin d'assurer l'agitation du système. Souvent, on fait circuler la phase vapeur à travers la phase liquide.

Le dispositif est constitué d'un réacteur relié à un réservoir de gaz. Une pompe assure la circulation du gaz à travers la phase liquide. Quelques variantes existent pour ce type de système. Frazier, 1993 ainsi que Rogers et col, 1997, ont utilisé une agitation par circulation aussi bien de la phase vapeur que de la phase liquide. Quant à Jagushte et Mahajani, 1999, ils ont utilisé à la fois une circulation de la phase vapeur et un barreau magnétique pour l'agitation de la phase liquide.

- Système ouvert

Ce système, utilisé à plusieurs reprises, par exemple par Isaacs et col, 1980 ou Jou et col, 1982, consiste en plusieurs cellules placées en série qui, chacune, contient une phase liquide de même composition. La série de cellules utilisée est immergée dans un bain thermostaté. Le gaz acide est introduit dans la première cellule où il bulle dans le liquide. Le flux de gaz passe ensuite dans la cellule suivante et ainsi de suite jusqu'à la dernière cellule. L'analyse de la phase liquide et de la phase vapeur de la dernière cellule, permet d'avoir les mesures des ELV. En général, une série de trois cellules est utilisée.

Cependant, dans le travail de Oyevaar et col, 1989, une seule cellule a été utilisée afin d'étudier l'absorption de CO_2 dans une solution de DEA en présence d'Éthylène glycol (ETG) à $25^\circ C$. Dans ce cas, l'équilibre est déterminé à partir des mesures de la conductivité de la solution. Dès que la valeur de la conductivité est constante, les auteurs considèrent que l'équilibre est atteint.

La figure I.3 ci-dessous représente le schéma simplifié de l'appareillage utilisé.

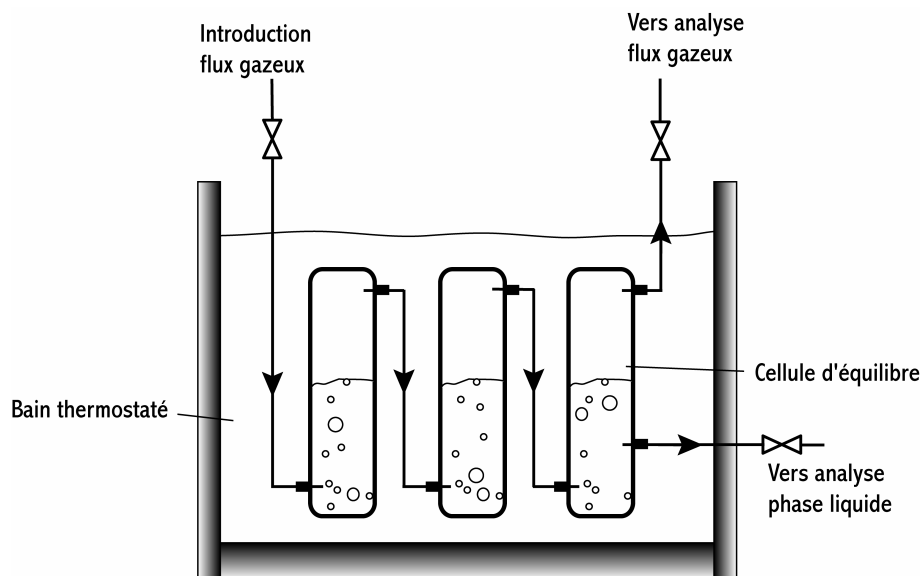


Figure I.3: Schéma d'un système ouvert

On distingue deux modes opératoires pour ce type de système : la méthode de saturation de la phase vapeur et la méthode de la saturation de la phase liquide.

Pour cette dernière, chaque cellule est initialement remplie d'une phase liquide sans gaz acide. Un flux de vapeur continue d'une composition en gaz acide connue est introduit dans la première cellule. Tant que l'équilibre n'est pas atteint, il y a absorption de gaz acide. Par contre, lorsque le système est à l'équilibre, la composition du gaz en entrée et en sortie est la même ce qui permet de diagnostiquer la saturation dans les différentes cellules

Dans le cas de la méthode de saturation de la phase vapeur, une solution d'amine avec une teneur en gaz acide bien déterminée est introduite dans chaque cellule. Un flux gazeux continu et saturé est introduit dans les premières cellules et permet la désorption du gaz acide de la phase liquide. Ainsi, la vapeur se charge progressivement en gaz acide et le flux sortant de la dernière cellule est alors en équilibre avec la phase liquide qui s'y trouve. Ce liquide peut ensuite être analysé pour confirmer qu'il n'y a pas eu de variation de sa concentration en gaz acide par rapport à la solution initiale.

Cette technique est particulièrement adaptée au cas des systèmes où les concentrations en gaz acides sont faibles et où les échantillons nécessaires pour l'analyse sont d'un grand volume.

I.1.2. Analyse des valeurs de la littérature

Dans la littérature ouverte, un grand nombre de travaux a été consacré à l'acquisition de données expérimentales de solubilité des gaz acides dans les solutions aqueuses d'alcanolamines. Plusieurs études critiques de ces données ont également été réalisées (Bahairi, 1980 ; Frazier, 1993 ; Sidi-Boumedine, 2003 ; Habchi Tounsi, 2003 ; Blanchon Le Bouhelec-Tribouillois, 2006 ; Anufrikov et col, 2007).

Bahairi (1980) a analysé différentes données de solubilités de CO_2 et H_2S dans la MEA, DEA, DGA, MDEA.

Sidi-Boumedine, 2003 a largement étudié les travaux publiés (plus de 4300 points expérimentaux) concernant la solubilité de CO_2 dans trois amines : DEA, MDEA et MEA. Il a également étudié le comportement en solution idéale (calcul des fractions molaires des espèces en phase liquide considérée comme idéale et déduction de la pression partielle du gaz acide par application de la loi de Henry). Sur la base de ce calcul, le tracé du rapport entre pression partielle en gaz acide calculée et expérimentale en fonction du taux de charge α permet une analyse de cohérence entre différents résultats.

La figure I.4 issue d'un rapport interne du laboratoire, illustre le résultat de la démarche suivie. Cette courbe représente la quasi-totalité des résultats obtenus pour le système CO₂-DEA-H₂O dans la littérature ouverte (Voire Tableau I.1 ci-dessous).

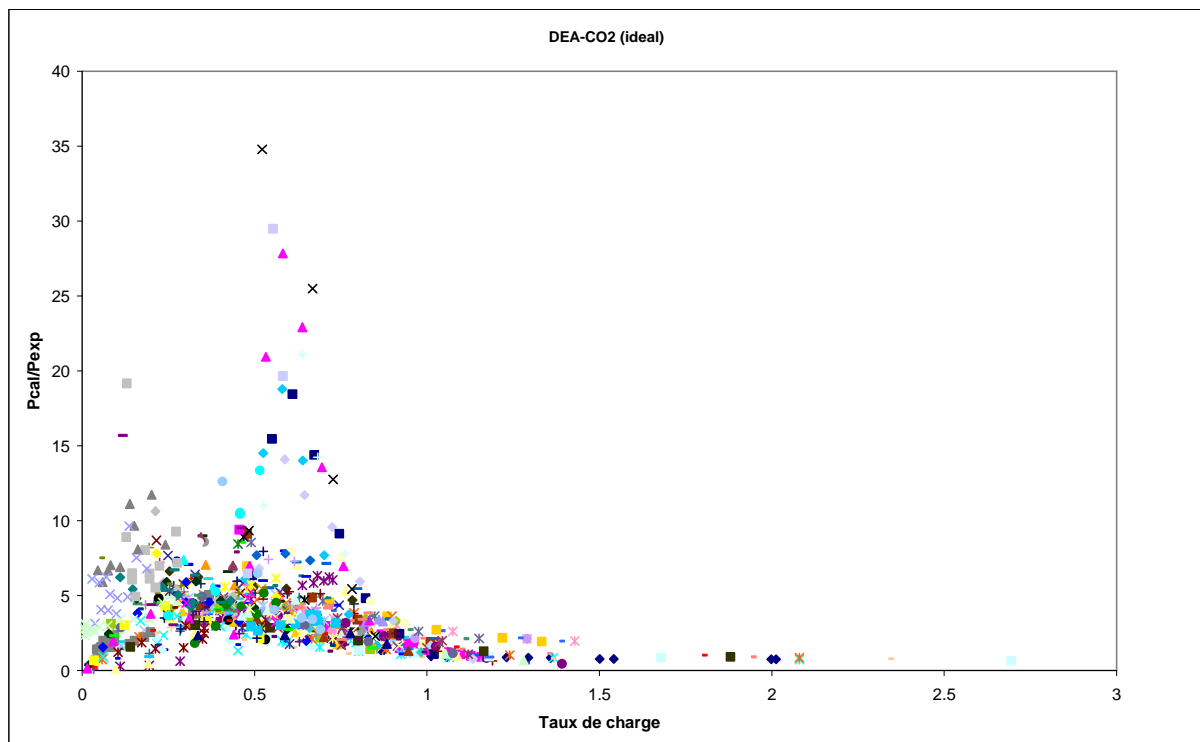


Figure I.4: Représentation, en fonction du taux de charge, du rapport de la pression partielle calculée avec l'hypothèse d'une solution idéale et de celle obtenue expérimentalement dans le cas du système Eau-DEA-CO₂
(Rapport interne)

A partir de cette courbe, il est clair qu'il existe un problème de cohérence entre les données de solubilité.

L'analyse de la courbe ci dessus peut être effectuée en considérant trois zones :

- Zone de faible taux de charge ($\alpha < 0,1$) :

Dans cette zone, les ions se rapprochent d'un comportement de type Debye Hückel et, de plus, les équilibres sont déplacés dans le sens de la dissociation totale des ions. Il s'agit donc d'une zone où il est possible de prédire, avec une bonne approximation, la valeur du rapport des pressions P_{cal}/P_{exp} , à condition de pouvoir évaluer la valeur de la constante de Henry, sachant que l'in n'est pas dans le cas d'une solution dans l'eau mais dans un mélange eau - amine.

- Zone de taux de charge ($0,1 < \alpha < 1,0$) :

Dans cette zone, on a un important effet de l'absorption chimique sur le comportement du système, avec des réactions chimiques (Constantes d'équilibres) et formation des ions (activité). Les coefficients d'activités des espèces sont fortement différents de l'unité et sont mal représentés par le modèle idéal. Néanmoins, le fait de représenter ces données avec un modèle idéal permet de représenter l'ensemble des points sur la même figure comme une simple fonction du taux de charge. On remarque sur la figure que, dans cette zone, il existe une

bande de corrélation. Il est raisonnable de penser que les points s'écartant de façon significative de cette bande de corrélation correspondent sont sans doute de mauvaise qualité.

- Zone de taux de charge ($\alpha > 1$)

Au-delà d'un taux de charge égal à l'unité, toute l'amine est consommée et l'absorption est uniquement physique. On s'attend donc à ce que le comportement se rapproche de celui d'un système idéal, à ceci près que la présence d'ions entraîne un effet de salting out, c'est-à-dire une diminution de la solubilité des gaz. Cet effet n'est pas pris en compte par le modèle de la solution idéale, le rapport P_{cal}/P_{exp} est donc inférieur à l'unité.

Ainsi, en se basant sur cette démarche, il est possible d'analyser différentes données de la littérature et d'en juger la fiabilité.

Habchi Tounsi, 2003 s'est concentrée uniquement sur les systèmes Eau-DEA-CO₂ avec une analyse de quelques ensembles de données de la littérature (Lee et col, 1972 ; Maddox et col, 1989 ; Lal et col, 1985).

Concernant les données de solubilités des mélanges de gaz H₂S+CO₂, peu d'auteurs ont entrepris des études de cohérence.

Blanchon Le Bouhelec-Tribouillois, 2006 a recensé quelques données portant sur des mélanges CO₂+H₂S dans les solutions aqueuses de diethanolamine. L'auteur a analysé également les données de solubilité des systèmes Eau-DEA-CO₂ et Eau-DEA-H₂S en se basant sur les travaux antérieurs (Sidi-Boumedine, 2003 et Habchi Tounsi, 2003).

Anufrikov et col, 2007, ont présenté une analyse des études expérimentales de la solubilité des gaz acides dans les solutions aqueuses d'alkanolamines. Ainsi, ils ont analysé les données de solubilité des gaz acides dans les solutions aqueuses d'alkanolamine (MEA; DEA ; MDEA) ainsi que dans des mélanges d'amines.

Les conclusions des analyses de nombreuses données de solubilités de la littérature réalisées par ces différents auteurs montrent que les données de solubilité pour les systèmes Eau-DEA-Gaz acides présentent des incohérences. La comparaison des données entre auteurs est assez difficile à cause de la variété des méthodes expérimentales.

Les tableaux I-1, I-2 et I-3 ci-dessous résument les différentes données de solubilité de CO₂ et H₂S dans des solutions aqueuses de DEA issues de la littérature ainsi que les conditions expérimentales.

Ces données expérimentales de solubilité de CO₂ ou/et H₂S dans les solutions aqueuses de DEA couvrent le domaine de température 273,15 - 478,15K pour des pressions partielles de CO₂ allant de 0,0001 à 4650 kPa, le taux de charge variant de 0,002 à 3.

Il faut souligner que quelques données des tableaux I-1 à I-3 ne sont disponibles que sous forme graphique (Bottoms, 1931 ; Reed et Wood, 1941 ; Rebolledo-Libreros et Trejo, 2004 ; Austgen et Rochelle, 1987) et ne sont donc connues que de façon peu précise.

Tableau I-1: Présentation de l'ensemble des données expérimentales d'ELV relatives au système Eau-DEA-CO₂

Auteurs	T (K)	%massique de DEA	Pression Partielle de CO₂ (kPa)	Taux de charge
Bottoms, 1931	298,15-328,15	50	0-101	0,1-1
Mason et Dodge, 1936	273,15-348,15	5,2/20,6/49,7/77,6	1,35-100,67	0,215-0,987
Reed et Wood, 1941	373,15-413,15	25,7 (à traduire en wt%)	138-2069	
Danckwerts et McNeil, 1967	291,15	20,6	0,31-49,33	0,4-0,8
Lee et col, 1972a	273,15-413,15	5,2/20,6/35,4/49,7/63,7/77,6	0,7-6895	0,015-2,080
Lawson et Garst, 1976	311,15-422,15	25	1,2-3613	0,321-1,167
Bhairi, 1984	298,15	5,2/20,6	6,84-2012,51	0,598-2,012
Kennard et Meisen, 1984	373,15-478,15	10/20/30	70-4000	0,190-1,430
Lal et col, 1985	313,15-373,15	20,6	0,0026-3,34	0,0047-0,367
Maddox et Elizondo, 1987	298,15	5,2/20,6	6,82-2011,65	0,598-2,012
Maddox et Elizondo, 1989	299,85-388,75	20/35/50	0,022-72,29	0,028-0,562
Oyevaar et col, 1989	298,15	10,3-25,2	1,84-14,8	0,463-0,736
Frazier, 1993	323,15	20	0,002-0,686	0,0084-0,1809
Dawadu et Meissen, 1994	373,15	42,1	93-3742	0,299-0,725
Seo et Hong, 1996	313-353	30	4-358	
Weiland et col, 1993	298,15/313,15	20/40	98,2-99,3	0-0,417
Rogers et col, 1997	323,15	20,2	0,00034-0,5515	0,00663-0,2331
Haji-Sulaiman et col, 1998	303,15-313,15-323,15	20,6-40,55	0,090-104,027	0,010-0,880
Sidi-Boumédine, 2003	298,15-313,15-323,15-348,15	20,7/41,7	0,1-200,5	0,033-0,711
Sidi-Boumédine, 2003	298,13-348,07	41,78	0,4-4651,8	0,020-1,083
Haji-Sulaiman et Aroua, 1996	301,15-303,15-313,15-333,15-343,15-353,15	20,6	0,5-100,3	0,26-0,71
Rebolledo-Libreros et Trejo, 2004	313,15	30	100-2100	0,55-1,05

Tableau I-2: Données expérimentales d'ELV relatives au système Eau-DEA-H₂S

Auteurs	T (K)	%massique de DEA	Pression Partielle de H ₂ S (kPa)	Taux de charge H ₂ S
Bottoms, 1931	298,15-328,15	50	0-101	0,1-1
Leibush et Shneerson, 1950	288,15-298,15-323,15	10,1/20,6	0,006-41,597	0,006-0,838
Atwood et col, 1957	299,82-310,93-333,15	10/25/50	0,001-94,926	0,005-0,997
Lee et col, 1973a	298,15-393,15	20,55-35,33	0,738-2105	0,064-1,547
Lee et col, 1973b	298,15-413,15	5,4/20,55/35,33/49,63	0,07-2068	0,005-3,040
Lawson et Garst, 1976	310,93-422,04	25	0,001-3706	0,0038-1,582
Lal et col, 1985	313,15-373,15	20,6	0,0075-3,18	0,0071-0,219
Maddox et Elizondo, 1989	299,85-388,75	20/35/50	0,022-72,29	0,028-0,562
Frazier, 1993	323,15	20	0,058-4,175	0,00172-0,32348
Jagushte et Mahajani, 1999	313,15-323,15	20,6	0,03-0,5	0,02-0,169
Sidi-Boumédié, 2003	313,17-37,01	41,78	1,2-926,5	0,021-1,154
Austgen et Rochelle, 1987	298,15	20,6	0,0001-10	0,001-1

Tableau I-3: Données expérimentales d'ELV relatives au système Eau-DEA-CO₂-H₂S

Auteurs	T(K)	%massique de DEA	Pression Partielle	Pression Partielle	Taux de charge CO ₂	Taux de charge H ₂ S
			CO ₂ (kPa)	H ₂ S (kPa)		
Leibush et Shneerson, 1950	298,15	20,6	0-10,6	0,017-0,556	0,016-0,406	0,017-0,556
Lee et col, 1974	323,15	20,55	0,219-5765	0,88-1506	0,076-1,221	0,117-1,006
Lawson et Grast, 1976	310,93-394,26	25	1,466-2293	0,013-2013,16	0,062-0,93	0,004-1,050
Lal et col, 1985	313,15-373,15	20,6	0,0057-6,469	0,015-5,7320	0,0057-0,226	0,0064-0,247
Frazier, 1993	323,15	20	0,0344-1,4507	0,319-3,665	0,0254-0,340	0,0378-0,259
Rogers et col, 1997	313-323	20,2/20,3	0,00029-0,8905	0,0028-9,467	0,0023-0,115	0,00472-0,408
Jagushte et Mahajani, 2000	313,15	20,6	0,064-0,78	0,058-0,17	0,101-0,182	0,02-0,075
Jane et Li, 1997	313-353	30	0,36-100,7	4,12-123,3	0,096-0,531	0,181-0,509

- Analyse des données d'équilibres relatives à CO₂

Les données de solubilité de CO₂ dans des solutions de DEA représente un intérêt pour ce travail de thèse car elles peuvent être constituées un sous-système des systèmes étudiés.

Comme le montre le tableau I-1, les données de solubilité de CO₂ dans une solution de DEA sont plus nombreuses dans une zone de taux de charge comprise entre 0,1 et 0,6 pour l'ensemble des teneurs en DEA (5 à 40% massique). Par contre les données pour des faibles taux de charges ($\alpha < 0.1$) ainsi que pour des forts taux de charge ($\alpha > 1$) sont relativement peu nombreuses.

Influence de la température et de la concentration sur la solubilité

Dans un premier temps nous allons considérer l'influence de la température et surtout de la concentration en DEA sur la solubilité de CO₂. Ceci nous permettra de comparer ultérieurement l'influence de la concentration en amine avec celle observée dans le cas de nos propres mesures, en présence d'un solvant physique (méthanol ou PEG).

Pour mettre en évidence l'influence de ces paramètres, nous avons choisi les ensembles de données fournis par Lee et col, 1972 et Mason et Dodge, 1936 qui, comme on peut le constater dans le tableau I-1, correspondent à des ensembles couvrant un large domaine de concentration en amine.

Les données de solubilité obtenues par Lee et col, 1972 ont été acquises grâce à une cellule de type « système fermé à circulation ». Dans ce cas, la phase vapeur est analysée par Chromatographie en phase vapeur et la phase liquide par détermination du volume de gaz désorbé, après acidification de la solution. Les valeurs publiées par les auteurs proviennent d'un lissage des mesures expérimentales. En effectuant des extrapolations à partir de ce lissage Lee et col ont fourni des valeurs de solubilité à bas taux de charge et à pressions élevées (> 60 bars).

De leur côté, Mason et Dodge, 1936 ont travaillé avec des systèmes ouverts. La phase liquide a été analysée par acidification de l'échantillon puis adsorption du gaz désorbé sur de l'ascarite, adsorbant sélectif de CO₂ dont la pesée avant et après adsorption permet de connaître la quantité de CO₂ adsorbé. La phase vapeur est analysée par une méthode chimique.

La figure I.5 ci-dessous présente les données obtenues par Lee et col, 1972 concernant l'évolution de la solubilité de CO₂ en fonction de la température dans une solution aqueuse de DEA (35% masse). On remarque que pour un taux de charge et une concentration en amine fixés, la pression partielle de CO₂ est une fonction croissante de la température.

Les données obtenues par Mason et Dodge, 1936, reproduites sur la figure I.6 sont conformes à ce résultat.

De même que la température, la pression partielle de CO₂ est fonction de la teneur en DEA. Les figures I.5 et I.6, montrent également l'évolution de la pression partielle de CO₂ en fonction du taux de charge pour différents teneurs en DEA. Pour les deux séries de données (Lee et col, 1972 et Mason et Dodge, 1936), on observe une évolution similaire. Ainsi, à taux de charge fixé, il y a augmentation de la pression partielle de CO₂ avec l'augmentation de la concentration de la DEA dans la solution.

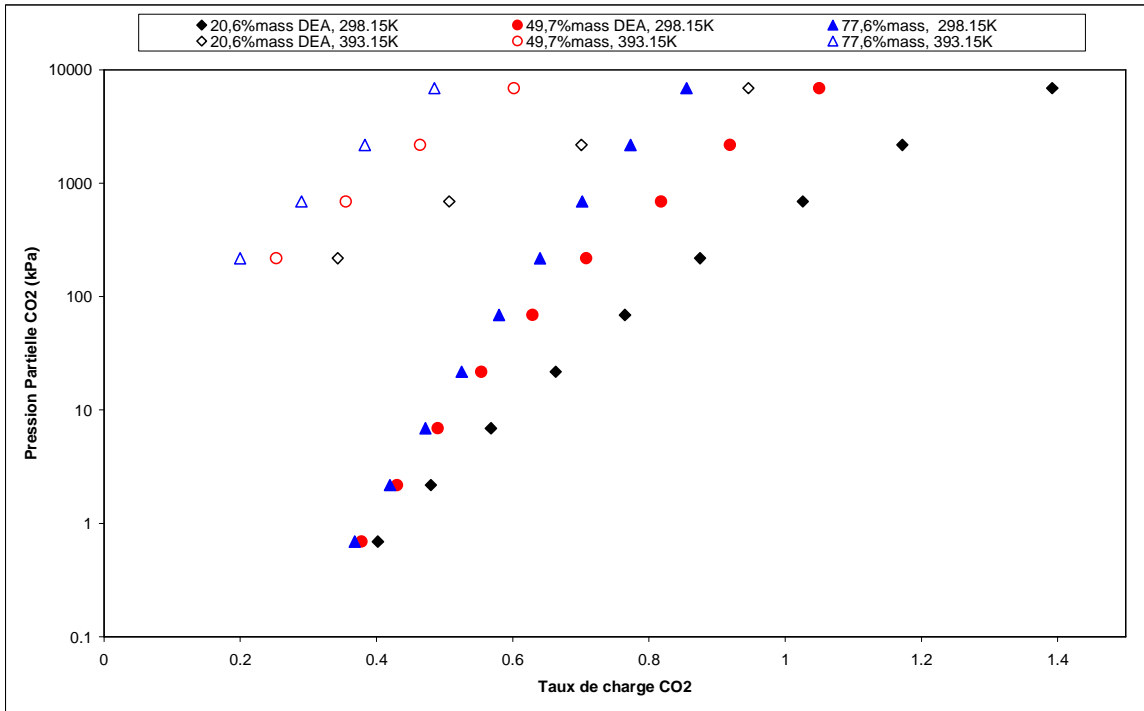


Figure I.5: Données expérimentales de solubilité de CO₂ dans la solution aqueuse de DEA (Lee et col, 1972)

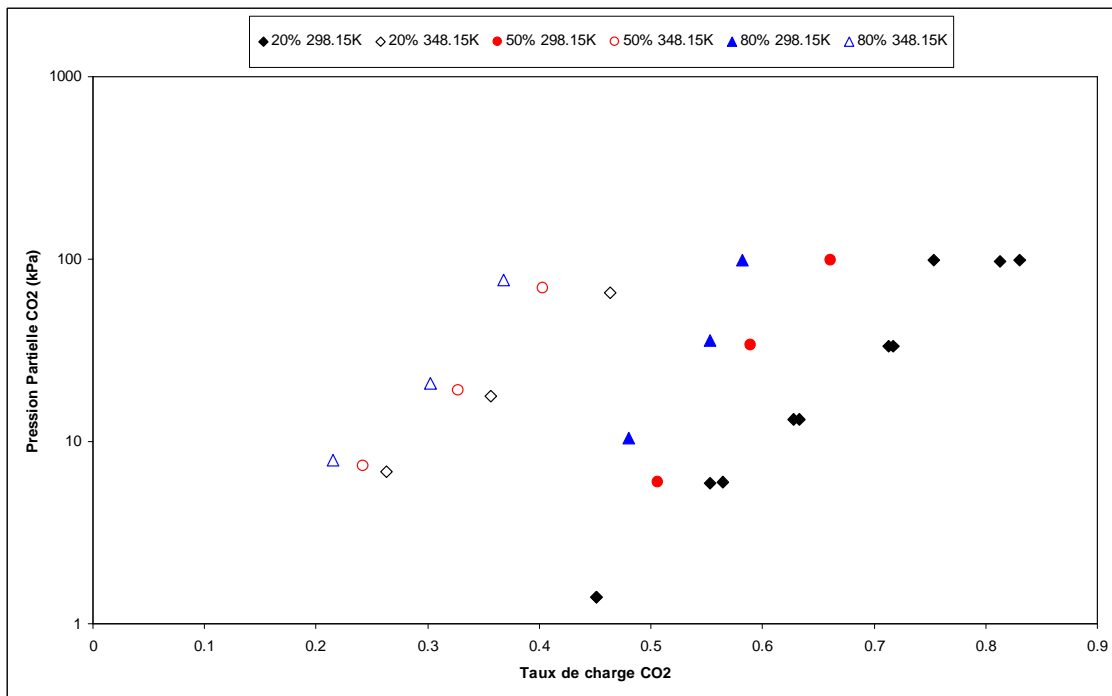


Figure I.6: Solubilité de CO₂ dans une solution aqueuse de DEA (Mason et Dodge, 1936)

Il faut toutefois noter que les données de Mason et Dodge, 1936 concernant les points à 20% en masse de DEA et à 298,15K présentent un comportement étonnant aux forts taux de charge: la pression partielle de CO₂ n'évolue pratiquement pas alors que le taux de charge augmente. Ce comportement n'est pas logique et correspond sans doute à des données de mauvaises qualités.

Comparaison des données publiées par différents auteurs

Le but de ce paragraphe est de comparer des données de la littérature afin de définir une base de données fiable pour notre étude. Dans cette analyse, on va donc s'intéresser uniquement au système H₂O-DEA-CO₂.

Comme indiqué précédemment, nous avons recensé tous les travaux réalisés depuis 1931. Deux démarches peuvent être suivies afin de juger de la cohérence des données:

- Vérification de la fiabilité des données expérimentales par comparaison avec des valeurs calculées par un modèle thermodynamique
- Confrontation des différentes données en fonctions des conditions opératoires (méthode graphique).

La première méthode suppose de disposer d'un modèle fiable dont, par conséquent, les paramètres sont ajustés à partir de données précises. Malheureusement, dans le cas des systèmes étudiés, il est extrêmement difficile de sélectionner des données parfaitement fiables. Ainsi une étude interne a montré que les différentes modélisations étaient basées sur un traitement de données utilisant une base différente d'un auteur à l'autre.

C'est pourquoi l'utilisation de cette méthode ou de critères du type de celui illustré sur la figure I.4 permet essentiellement d'éliminer les données les plus mauvaises.

Les limitations des méthodes graphiques tiennent au fait que beaucoup de données sont difficilement comparables entre elles car mesurées pour des températures ou des concentrations en amines différentes. Néanmoins nous présentons ci-dessous les résultats de comparaisons entre ensemble de données lorsque les conditions opératoires permettent l'utilisation de la méthode graphique.

- DEA 20% masse à 313,15K et 373,15K

La confrontation entre les données de Lee et col, 1972, celles de Lal et col, 1985, celles de Kennard et Meison, 1984 et Haji-Sulaiman et col, 1996 est présentée sur la figure I.7 ci-dessous.

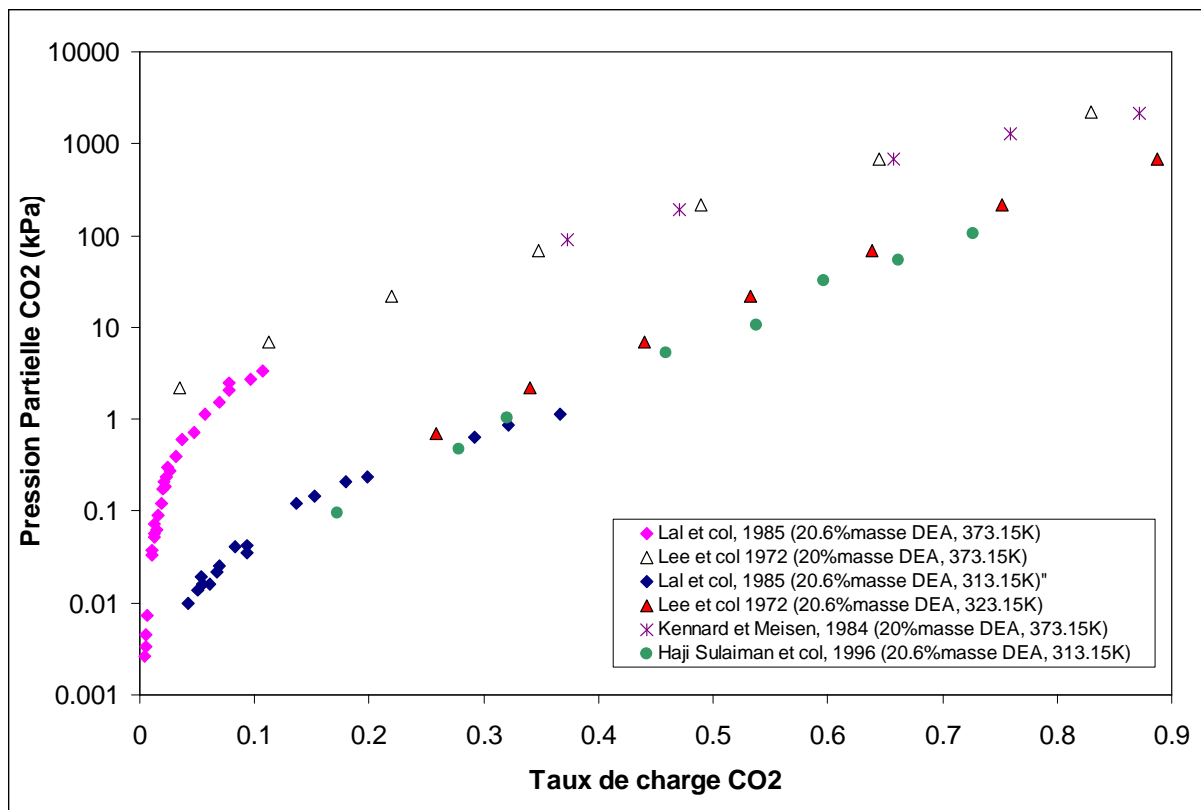


Figure I.7: Données expérimentales de solubilité de CO₂ dans des solutions aqueuses de DEA (20.6% masse)

A 373,15K, les données de Lee et col, 1972 et Kennard et Meison, 1984 présentent une bonne cohérence entre elles, ce qui n'est pas le cas des données de Lal et col, 1985. Ces dernières données sont en effet des mesures à faibles taux de charge, pour les quelles les incertitudes expérimentales sont plus fortes. Ces dernières données ne seront pas retenues pour la modélisation. En revanche, on observe une meilleure cohérence entre les données de Lal et celle de Haji-Sulaiman et col, 1996 à 313,15K.

- DEA 20% masse à 323,15K

Les données de différents auteurs sont représentées sur la figure I.8.

Comme on peut le constater sur la figure, alors que les données de Rogers et col, 1997 et Lee et col, 1972 présentent une bonne cohérence entre elles, les ensembles de mesures de Mason et Dodge, 1936 ou de Sidi-Boumedine, 2003 diffèrent notablement des deux ensembles de valeurs précédents. Les données de Mason et de Sidi-Boumedine ne seront donc pas retenues pour la modélisation. Il faut d'ailleurs noter que Sidi-Boumedine, 2003 avait lui-même mis en question cette série de données.

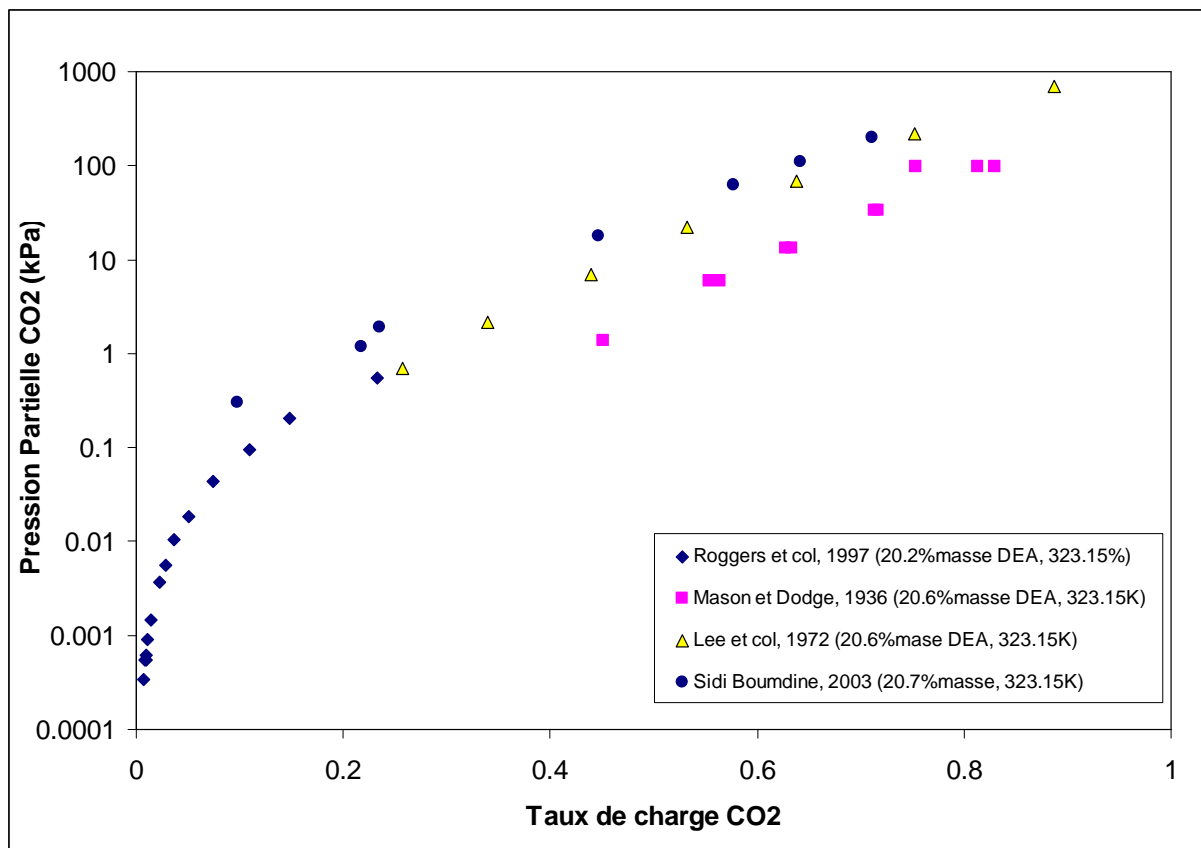


Figure I.8: Données expérimentales de solubilité de CO₂ dans des solutions aqueuses de DEA 20%massique à 323,15K pour différents auteurs

- Données à 20% en masse de DEA (T= 333,15K - 348,15K)

Sur la figure I.9 sont présentées des données correspondant à 20% en masse de DEA et à trois températures proches de 340K.

L'influence de l'augmentation de la température doit se traduire par une augmentation de la pression partielle de CO₂. C'est ce qu'on observe pour les données de Lee et col, 1972 et Maddox et col, 1987. En revanche, les données de Haji-Sulaiman et col, 1998 ne suivent pas cette évolution. Elles ne seront donc pas retenues.

Des données à T=338,15K pour des systèmes contenant 20% et 25% en masse de DEA sont également présentées sur la figure I.9. La série à 25% en masse DEA de Lawson et Garst, 1985 devrait se situer au-dessus de celle de Maddox et col, 1987, ce qui n'est pas franchement observé. Néanmoins, vu la faible différence de composition en DEA, on considère que ces deux séries de données sont cohérentes.

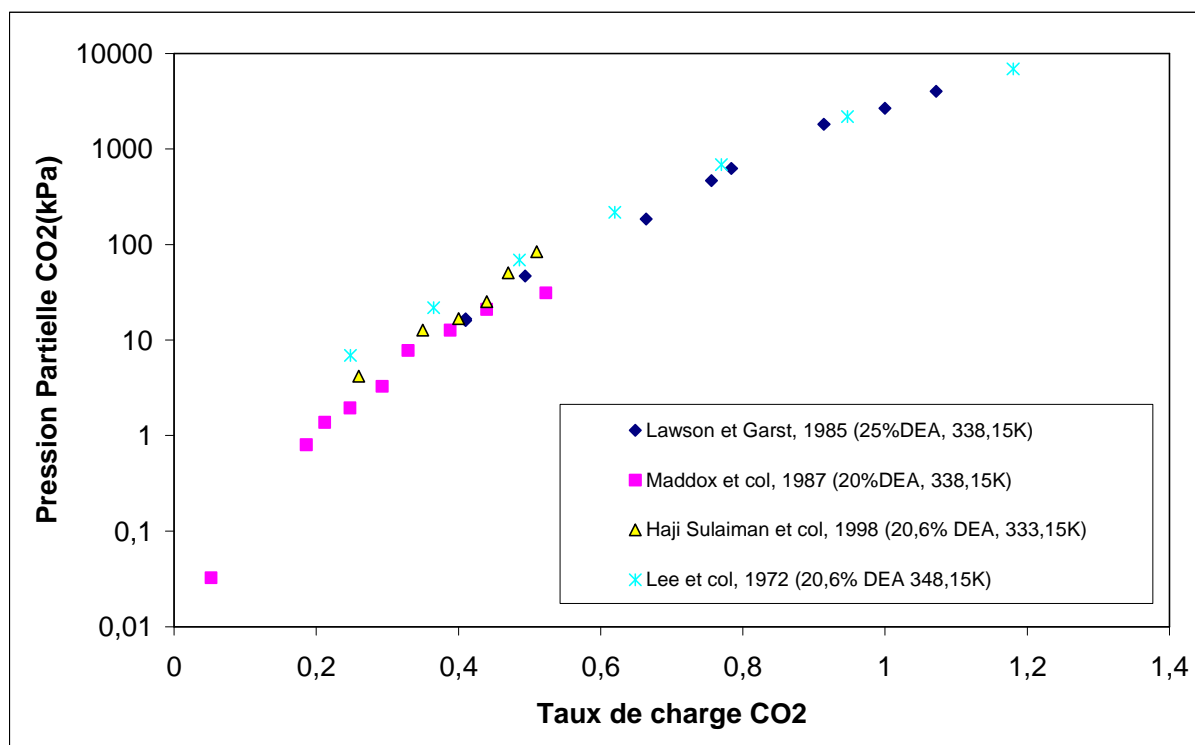


Figure I.9: Données expérimentales de solubilité de CO₂ dans des solutions aqueuses de DEA à 333,15K pour différents auteurs

Nous avons vu sur les quelques exemples précédents qu'il était possible, en se basant sur des analyses graphiques, de juger de la cohérence d'un certain nombre de données. En combinant ces résultats avec ceux issus de l'analyse décrite précédemment (figure I.4), nous avons pu sélectionner un ensemble de valeurs jugées comme fiables.

Les séries de données retenues seront utilisées, dans un premier temps, pour valider les résultats de nos mesures (voir chapitre III) et, dans un deuxième temps, pour ajuster les paramètres du modèle.

Même si dans le cadre de ce travail de thèse, seule la solubilité de CO₂ a été étudiée, les données relatives à l'absorption de H₂S par des solutions aqueuses de DEA sont utiles pour la compréhension du phénomène d'absorption des gaz acides (différence par rapport à celle de CO₂) ainsi que pour l'ajustement des paramètres dans la partie modélisation. Nous nous sommes donc également intéressés à ces données.

- Analyse des données d'équilibre en présence de H₂S

Les données de solubilités de H₂S dans le système Eau-DEA couvrent un domaine de température allant de 298,15 à 422,15K pour des pressions partielles de H₂S variant de 0,001 à 3706 kPa. Le tableau I-2 regroupe l'ensemble des données expérimentales d'ELV relatives au système Eau-DEA-H₂S de la littérature.

La figure I-10 ci-dessous, représente les données expérimentales de solubilité de H₂S dans des solutions aqueuses de DEA (20% et 50% massique) à différentes températures obtenues par Maddox et Elizondo, 1989.

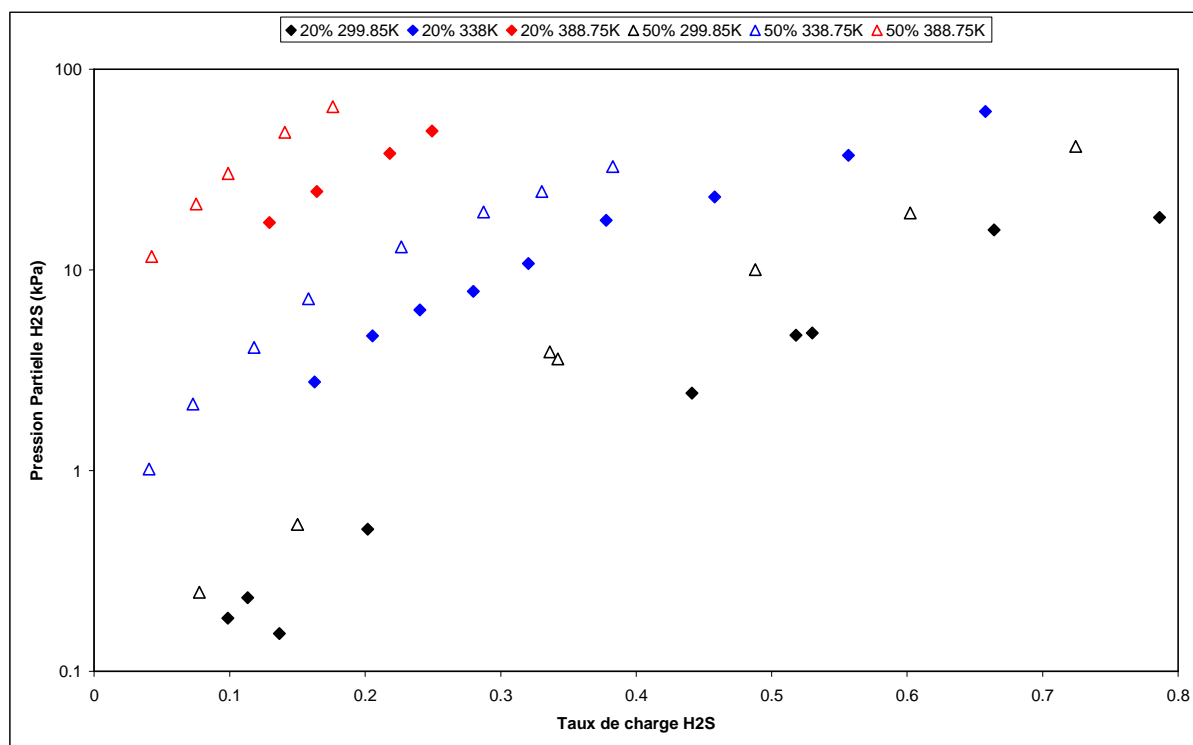


Figure I.10: Données expérimentales de solubilité de H₂S dans des solutions aqueuses de DEA (20% et 50% massique) à différentes températures (Maddox et Elizondo, 1989)

On observe qu'à un taux de charge fixe et une concentration de DEA donnée, la solubilité de H₂S dans la solution diminue avec l'augmentation de la température.

Sur la même figure, on a également l'influence de la concentration de la DEA sur l'absorption de H₂S : à taux de charge fixé, la pression partielle de H₂S augmente avec l'augmentation de la concentration de la DEA dans la solution. Ces résultats traduisent un comportement analogue à celui obtenu dans le cas de l'absorption de CO₂, bien que le mécanisme réactionnel soit, du fait de la présence de carbamates, différent de celui mis en œuvre lors de l'absorption de H₂S.

La figure I.11 donne une comparaison, à 366K, entre la solubilité de CO₂ et celle de H₂S dans une solution aqueuse de DEA à 25% en masse, les valeurs étant celles de Lawson et Garst, 1976.

A partir de cette figure on peut observer que la solubilité de H₂S est plus grande que celle de CO₂ pour des taux de charge supérieurs à 0,5, taux de charge à partir duquel on ne forme plus de carbamate. Cela est cohérent avec la plus grande solubilité de H₂S dans l'eau. Cependant pour des taux de charge inférieurs à 0,5 on a des pressions partielles de H₂S plus grandes que celle de CO₂ à cause de la formation de carbamates.

La figure I.12, qui donne une comparaison entre les deux solubilités (DEA à 20,6% en masse, température de 313,15K, valeurs données par Lal et col, 1985) dans le cas de faibles taux de charge montre cette inversion des courbes.

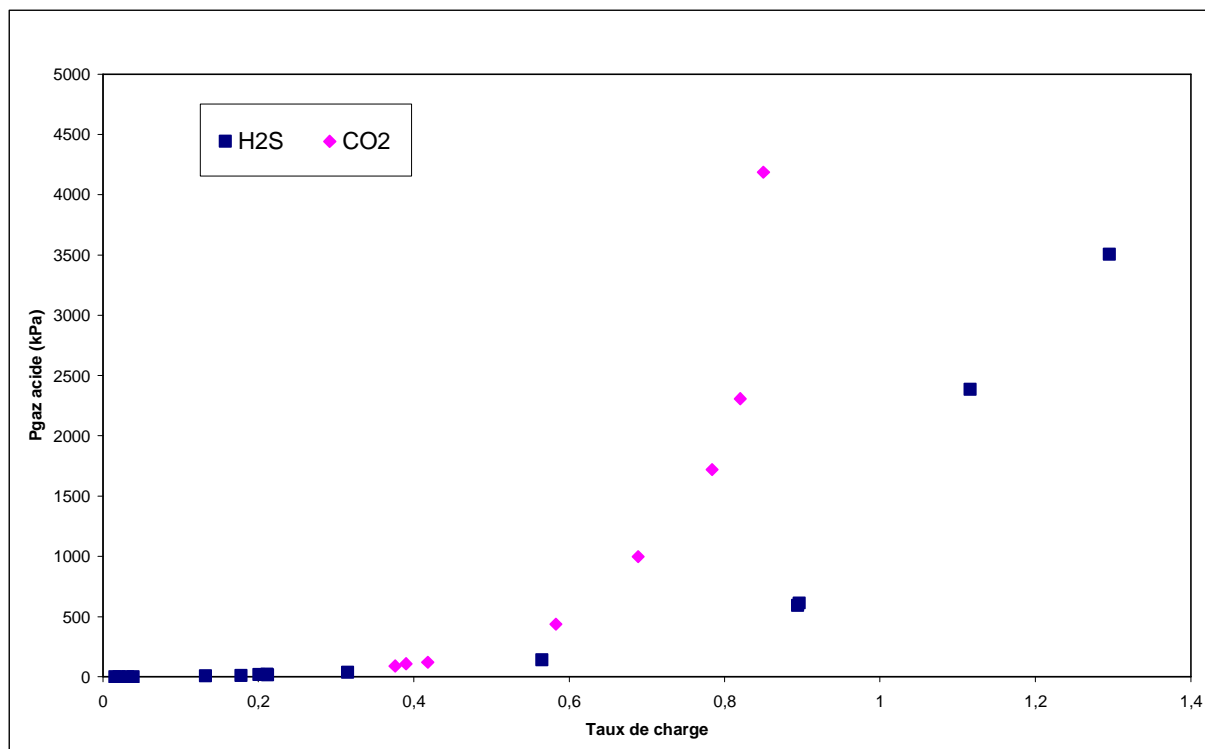


Figure I.11: Comparaison de la solubilité de H₂S et de CO₂ dans une solution 25%masse DEA à 366K (Lawson et Garst, 1976)

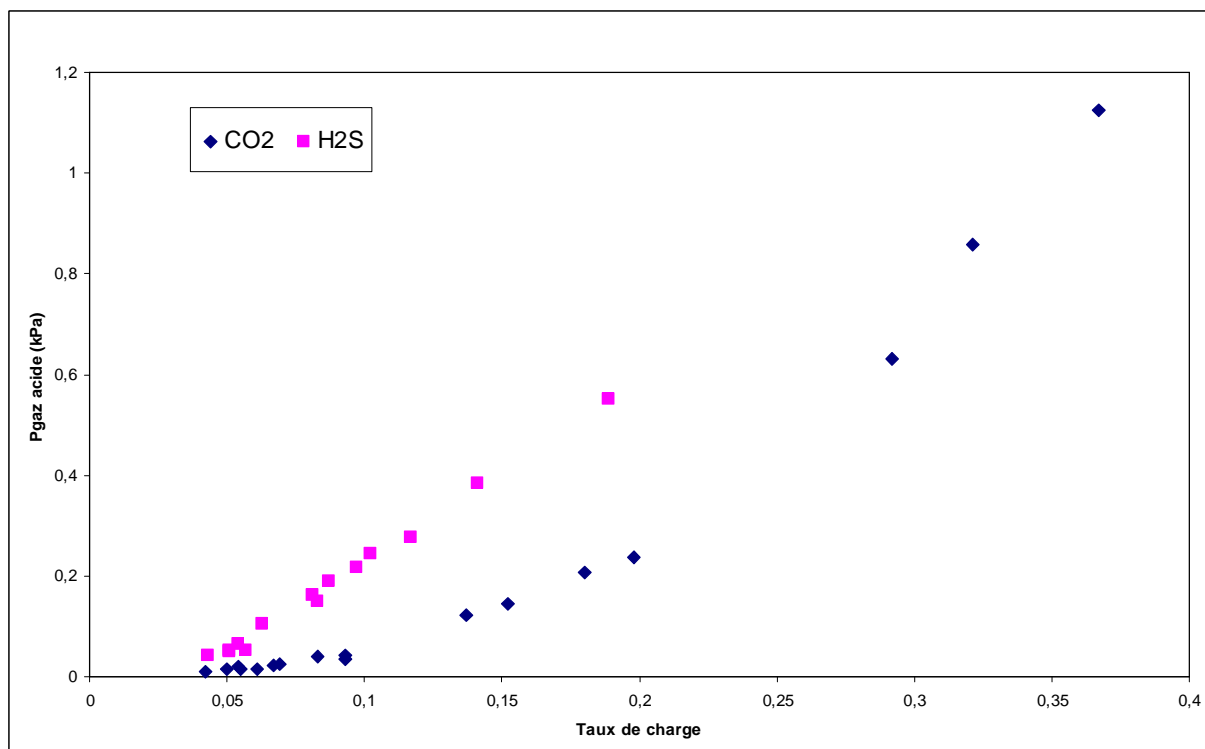


Figure I.12: Comparaison de la solubilité de H₂S et de CO₂ dans une solution 20,6%masse DEA à 313,15K (Lal et col, 1985)

- Analyse des données d'équilibre dans le cas de mélanges H₂S-CO₂

Le tableau I-3 regroupe l'ensemble des sources de données expérimentales concernant l'absorption du mélange des gaz acides (CO₂+H₂S) dans des solutions aqueuses de DEA. Les données couvrent un domaine de température allant de 298,15 à 394,15K pour des pressions partielles de gaz acides variant de $2,9 \cdot 10^{-4}$ à 5765 kPa.

La figure I-13 représente l'évolution de la pression partielle de H₂S en fonction du taux de charge H₂S pour des taux de charge CO₂ fixés. Ces données, obtenues par Rogers et col, 1997, montrent que, pour un même taux de charge en H₂S, la pression partielle de H₂S augmente avec l'augmentation du taux de charge de CO₂, ce qui est naturel puisqu'il y a moins de DEA moléculaire disponible dans le système.

Les points expérimentaux de Lal et col, 1985 à 375,15K sont rassemblés sur la figure I-14. La courbe représente l'évolution de la pression partielle de CO₂ en fonction du taux de charge de CO₂ à différents taux de charges de H₂S. De même que dans le cas précédent, plus on a de H₂S dans le système moins on absorbe de CO₂.

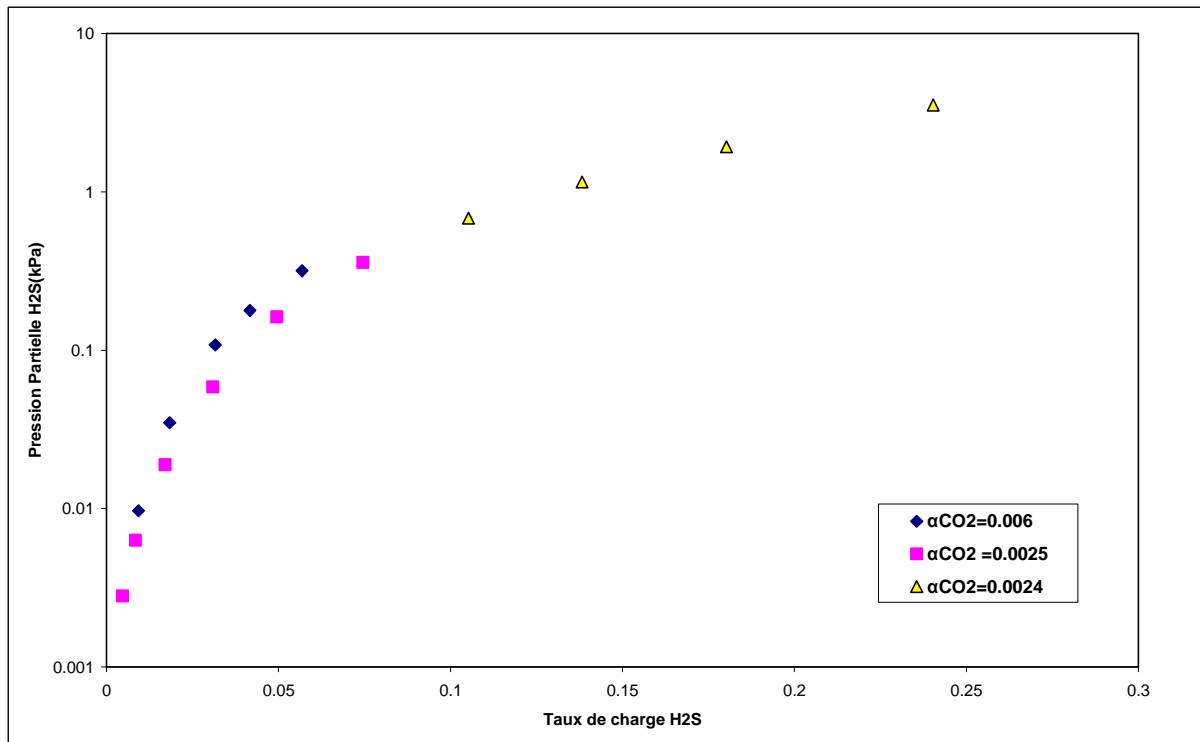


Figure I.13: Données expérimentales de solubilité de H₂S dans des solutions aqueuses de DEA à différents taux de charge de CO₂ et à T=323,15K (Rogers et col, 1997)

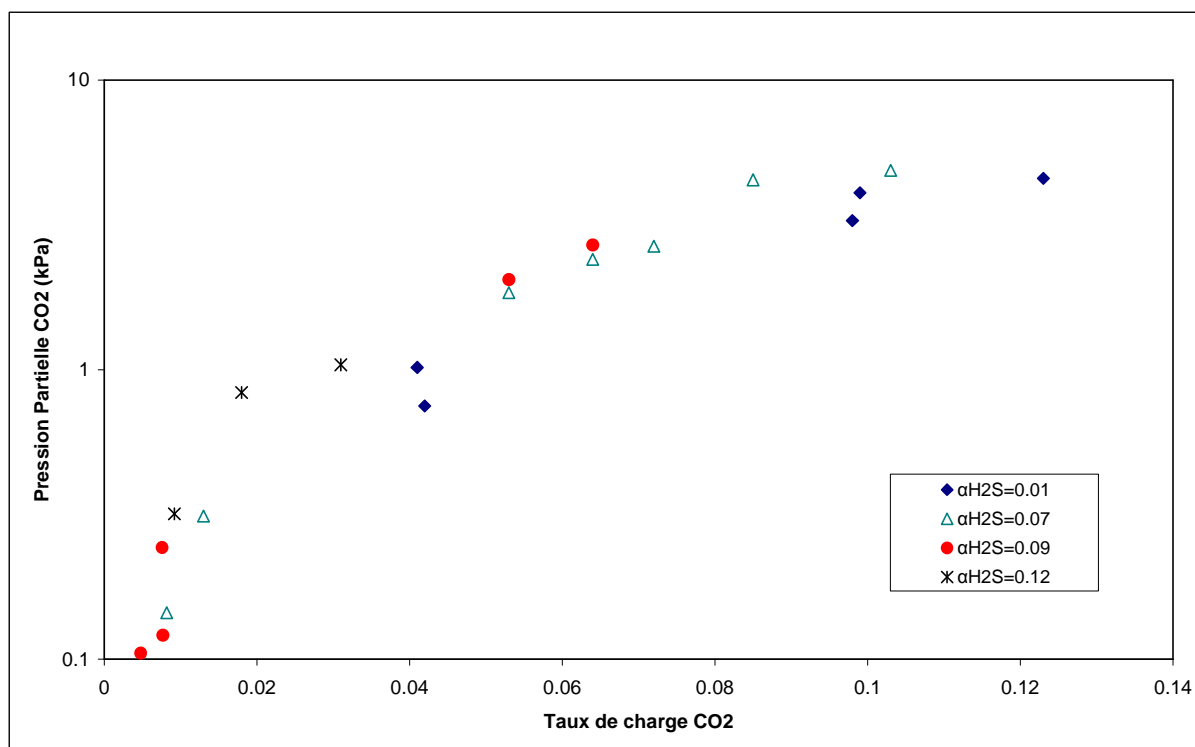


Figure I.14: Données expérimentales de solubilité de CO₂ dans des solutions aqueuses de DEA à différents taux de charge de H₂S et à T=373,15K (Lal et col, 1985)

Dans ce qui suit, on va s'intéresser aux données de solubilité des gaz acides dans les systèmes avec mélange de solvants (solvant chimique + solvant physique). Ces systèmes correspondent aux systèmes étudiés lors du présent travail : H₂O-DEA-Méthanol (MeOH)-CO₂ et H₂O-DEA-Polyéthylène Glycol 400(PEG400)-CO₂.

I.2. ELV des systèmes en présence de mélanges d'amines et de solvants physiques

Le développement des procédés faisant appel aux solvants mixtes s'est fait parallèlement à l'acquisition de mesures d'équilibres. On peut ainsi citer le procédé Sulfinol qui a fait l'objet de quelques mesures publiées (Isaacs et al, 1977). D'autres systèmes ont été étudiés à la suite des travaux d'Isaacs. Cependant, les données relatives à la mesure de la solubilité des gaz acides dans ces solvants mixtes sont assez rares dans la littérature : travaux de Rivas et Prausnitz (1979), Kosyakov et al (1980), Murrieta-Guevara et al (1989). Le mélange Eau-Amine-Méthanol étant l'un des deux systèmes étudiés dans notre travail, on s'intéressera particulièrement aux études de Henni et Mather (1995), Habchi Tounsi et al (2005) et Blanchon Le Bouhelec-Tribouillois (2006) qui ont porté sur ce système.

Isaacs et al (1977)

Isaac et al, 1977 ont publié des données de solubilité de CO₂ ainsi que de H₂S dans une solution de sulfinol. Les mesures ont été effectuées à deux températures : 40 et 100°C. La pression partielle de H₂S varie de 5 à 3900kPa alors que celle de CO₂ est comprise entre 2,4 et 5700kPa. La solution étudiée a la composition suivante : 40%masse DIPA, 40%masse Sulfolane (Tetraméthylène Sulfone (TMS)), 20%masse Eau. La figure I.15 ci-dessous, représente les données publiées par les auteurs

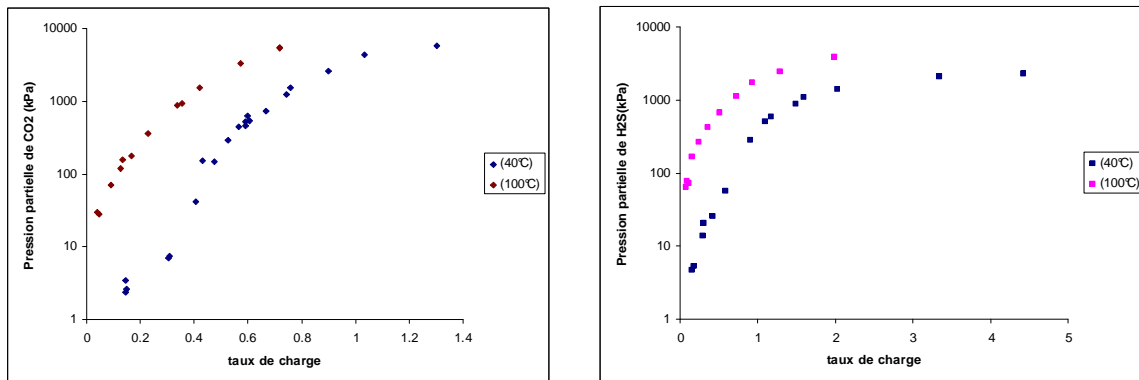


Figure I.15: Effet de la température sur la solubilité de CO₂ (a droite) et H₂S (a gauche) dans une solution à 40% en masse de DIPA, à 40% en masse de Sulfolane et à 20% en masse d'eau (à 40 et 100°C)

La comparaison des ces résultats avec les données de solubilité des deux gaz dans une solution de DIPA 2.5kmol.m^{-3} permet de conclure qu'à forte pression partielle en gaz acide, l'effet du solvant physique (Sulfolane) devient important, entraînant une hausse importante de la solubilité des gaz acides dans le liquide. Cependant, pour des faibles taux de charge (inférieurs à 1), la pression partielle du gaz acide dans le cas du mélange de solvants (solution Sulfinol) est, pour un taux de charge fixé, plus importante que dans le cas où l'absorption est effectuée uniquement par le solvant chimique (DIPA). Cela peut être expliquer par le fait que l'ajout d'un solvant physique dans la solution défavorise la formation des ions. Une fois l'amine saturée, on a uniquement une absorption physique.

Murrieta-Guevara et col (1989)

Murrieta-Guevara et col, 1989 ont effectué des mesures de solubilité de CO₂ et de H₂S dans des mélanges de Sulfolane et d'alkanolamine.

Les deux systèmes Eau-MEA-Sulfolane et Eau-DEA-Sulfolane ont été étudiés à une température de 303,15K et pour des pressions se situant entre 14 et 2040 kPa.

Les résultats obtenus concernant l'absorption de CO₂ ou de H₂S dans le mélange Sulfolane-15wt%amine sont présentés ci-dessous (figure I.16). Sur les mêmes figures nous avons également représenté les données de solubilité de CO₂ et de H₂S dans du Sulfolane (Murrieta-Guevara et col, 1988)

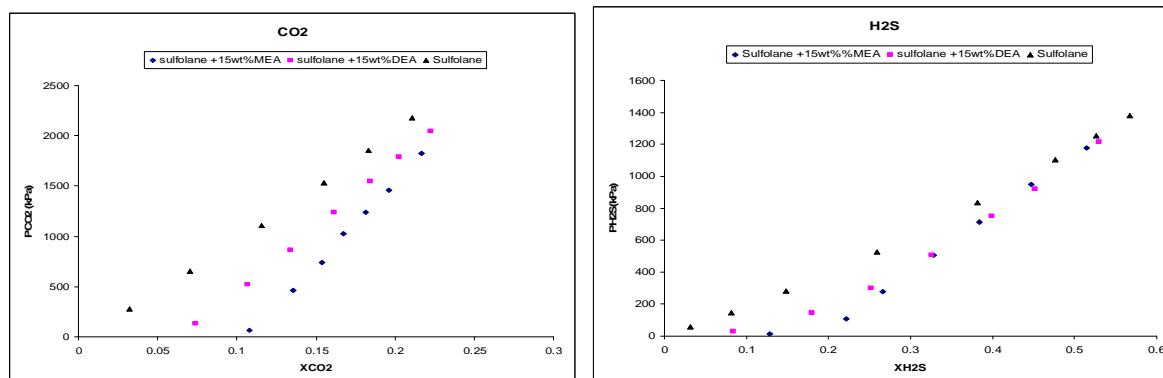


Figure I.16: Solubilité de CO₂ et H₂S dans le Sulfolane pur (Murrieta-Guevara et col , 1988) et dans les mélanges Sulfolane- 15%masse MEA et Sulfolane- 15%masse DEA à 303,15K.

A partir des deux courbes ci-dessus, on remarque que H₂S est plus soluble que le CO₂ dans les différents systèmes. En effet, pour une même fraction de gaz acide, la pression partielle en H₂S est plus faible que dans le cas de CO₂.

Les figures montrent également, que dans le cas du CO₂ (figure de gauche), le mélange Sulfolane + 15% masse MEA présente une capacité d'absorption plus importante que dans le cas du Sulfolane ou dans les cas du mélange Sulfolane +15% masse DEA sur tout le domaine de pression.

Cependant dans le cas de H₂S (figure de droite), le mélange Sulfolane + 15% masse MEA ne permet d'avoir une solubilité plus importante que pour la région des faibles pressions. En effet au-delà de 750kPa, la solubilité de H₂S devient plus grande dans le mélange Sulfolane + 15% masse DEA.

L'étude a permis aux auteurs de conclure que la solubilité de H₂S était plus grande que celle du CO₂ sur tout le domaine de pression étudié et ce aussi bien dans le cas des mélanges avec la MEA et qu'avec la DEA.

Ce type d'étude permet de voir que le choix des solvants utilisés lors de l'absorption des gaz acides suppose une connaissance d'un ensemble de paramètres du procédé. Ainsi ce choix (en dehors des critères de coût) peut s'effectuer en fonction :

- des caractéristiques du produit traité (absorption sélective de H₂S, par exemple).
- des gaz acides dans le flux traité (composition du mélange)
- des conditions opératoires (domaines de pression et/ou du taux de charge)

Systèmes Eau-Amine-Méthanol (MeOH)

Travaux de Kosyakov et col (1976, 1980)

Les auteurs ont proposé un mélange Méthanol-Monoethanolamine (MEA)-Eau comme absorbant pour la purification du gaz du coke. Ce dernier est un mélange de plusieurs composés : des impuretés indésirables (H₂S, CO₂, acétylène...) et des composés récupérables sous forme de produits purs (Hydrogène, éthylène, propylène...).

Dans un premier travail Kosyakov et al, 1976, ont étudié uniquement la solubilité de CO₂ dans une solution aqueuse de MEA. Ensuite ils ont obtenu des données de solubilité de H₂S, d'acétylène, d'éthylène et de propylène dans un mélange méthanol-MEA-eau, le domaine de température allant de -40°C à 20°C et les pressions étant supérieures à 600mm Hg (Kosyakov et al, 1980).

La composition est, en %massique, de 20% MEA, 20% H₂O et 60% CH₃OH.

La figure I.17 représente les isothermes de solubilité de H₂S, de l'éthylène et du propylène obtenus. Ces courbes montrent que la solubilité de H₂S (ainsi que de CO₂) est beaucoup plus grande (plus de 20 fois) que la solubilité de l'éthylène et du propylène.

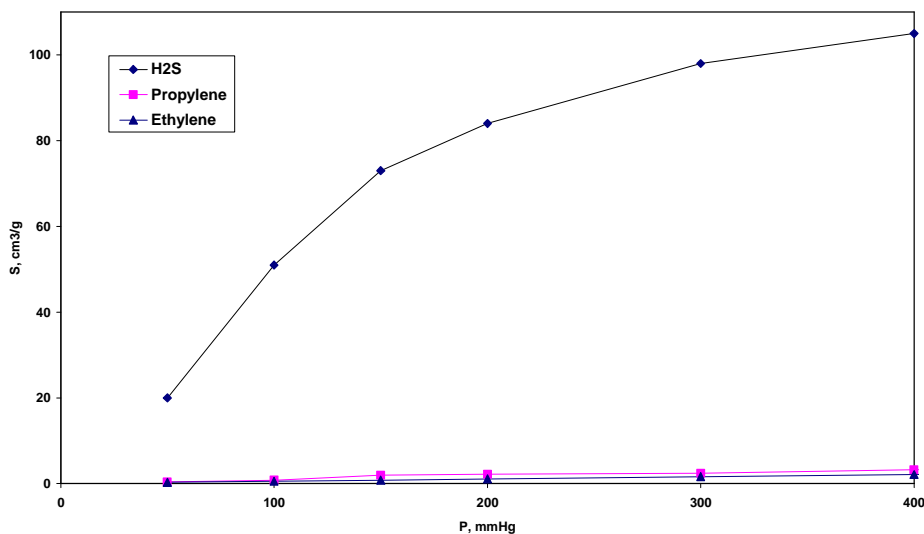


Figure I.17: Isothermes de solubilité des gaz dans le mélange MEA- Méthanol dans l'eau à -40°C

Ainsi, il est possible d'avoir une élimination sélective de CO_2 et H_2S du gaz du coke sans perdre des quantités significatives d'éthylène ou de propylène. Ces derniers composés peuvent être séparés comme produits purs dans les étapes suivantes du procédé. Pour les auteurs, l'utilisation d'un mélange Eau-MEA- CH_3OH pour la purification du gaz du coke est une technique plus économique que celle consistant à utiliser du méthanol pour l'absorption de toutes les impuretés puis, dans une deuxième étape, de récupérer l'éthylène et le propylène. En plus, cette technique permet d'augmenter la capacité de la solution à absorber les gaz acides. En effet, la purification du gaz de coke est faite grâce à l'absorption chimique jusqu'à saturation de l'amine mais, ensuite, absorption est encore possible du fait de la présence du méthanol.

Travaux de Henni et Mather (1995)

Henni et Mather ont étudié, à 40°C , la solubilité de CO_2 dans une solution non aqueuse constituée d'un mélange à 50% en masse de MDEA et à 50% en masse de MeOH. Son étude comprend également des mesures d'absorption dans le mélange Eau-MDEA-MeOH. Dans ce cas l'étude de la solubilité de CO_2 est effectuée à deux températures différentes (40 et 100°C), la composition massique du mélange étant de 40% en Méthanol, 40% en MDEA et 20% en H_2O . La pression partielle de CO_2 varie de 3 à 7392kPa.

La comparaison entre la solubilité du CO_2 dans la solution non aqueuse (MDEA+MeOH) et celle dans le méthanol pur montre qu'à basse pression partielle de CO_2 , la solubilité de CO_2 est plus importante dans le cas de la solution (MDEA+MeOH), tandis que pour les fortes pressions, elle est plus forte dans le méthanol pur.

La solubilité de CO_2 dans la solution (Eau- MDEA- MeOH) à 40 et 100°C a également été comparée aux résultats obtenus dans le cas d'une solution non aqueuse de MDEA+MeOH ou dans celui d'un mélange MDEA+ H_2O (Jou et col, 1994/1982 : 30% et 40%masse).

Les auteurs ont pu observer que le CO_2 est plus soluble dans la solution aqueuse de MDEA à faible pression partielle que dans le mélange de solvant. Cela peut être expliqué par le fait que la formation des ions dans la solution est favorisée dans le cas de solvants avec une constante diélectrique importante ($\epsilon=73,1$ pour l'eau et $\epsilon=29,8$ pour le méthanol, à $T=40^\circ\text{C}$). Cependant, pour des fortes pressions partielles de CO_2 , la solubilité devient plus importante dans le cas du

mélange non aqueux. Cela correspond à la grande solubilité de CO₂ dans le MeOH par rapport à l'eau.

Un exemple des résultats obtenus par les auteurs est donné sur la figure I.18. Elle représente l'effet de la température sur la solubilité de CO₂ dans une solution 40%masse MDEA-40%masse CH₃OH-20%masse H₂O. L'évolution de cette solubilité en fonction de la température est conforme à ce qui est observé dans le cas de l'absorption dans les solutions aqueuses d'amines.

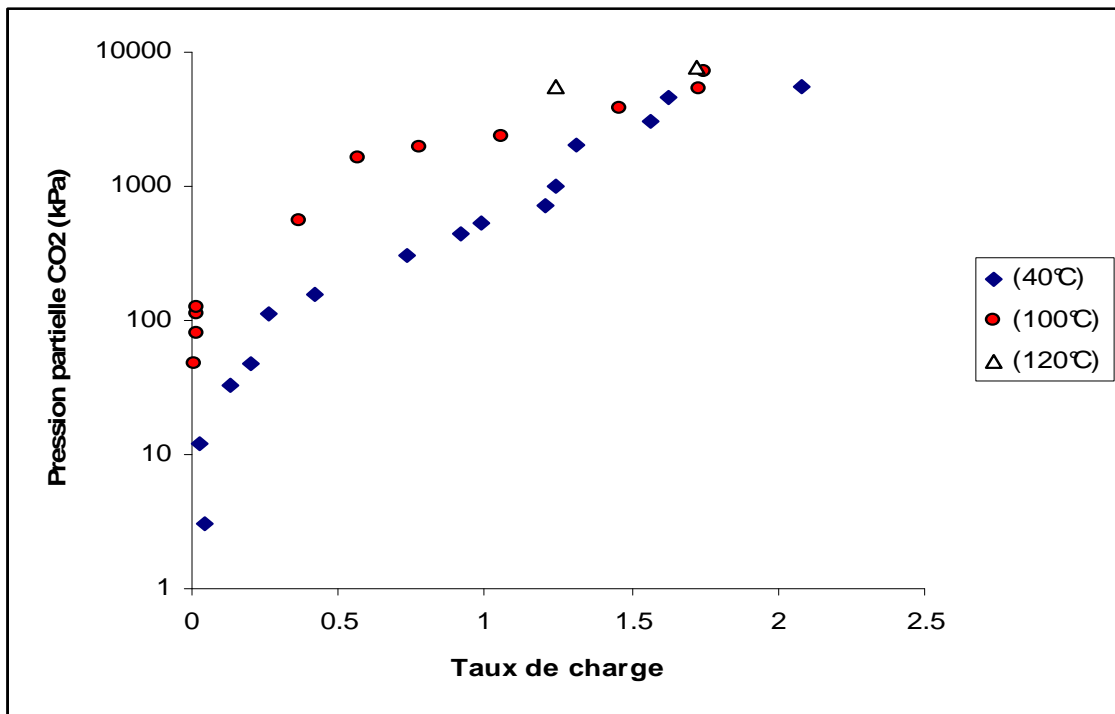


Figure I.18: Effet de la température sur la solubilité de CO₂ dans le mélange 40%masse MDEA-40%masse CH₃OH-20%masse H₂O

Travaux de Habchi Tounsi et col (2005) et de Blanchon Le Bouhelec-Tribouillois (2006)

Le travail réalisé par Habchi Tounsi concerne l'acquisition de données de solubilité de CO₂ dans un solvant mixte constitué d'une solution aqueuse de diethanolamine et de méthanol. Dans un premier temps, le dispositif expérimental ainsi que la méthodologie ont été validés sur des systèmes Eau-Diethanolamine-CO₂ (solubilités de CO₂ dans une solution aqueuse de DEA 2mol.L⁻¹ à 323,15 K) pour lesquels il existe un nombre important de données dans la littérature (Mason et Dodge, 1936 ; Lee et col, 1972 ; Rigers et col, 1997 ; Haji Sulaiman et col, 1998)

Les mesures de la solubilité de CO₂ ont, ensuite, été effectuées pour le système Eau-DEA - MeOH. Deux compositions de solvant ont été étudiées dans un domaine de température allant de 323,15 à 393,15K :

- 40%masse Eau-40%masse DEA-20%masse %Méthanol
- 40%masse Eau-20%masse DEA-40%masse Méthanol.

La pression partielle de CO₂ varie dans un intervalle de 0,003 à 3,6MPa.

Les résultats obtenus ont permis aux auteurs d'observer l'influence de la température et de l'ajout du méthanol sur la solubilité de CO₂ dans le cas du système Eau-DEA-MeOH :

- La pression partielle du gaz acide augmente avec la température.
- A bas taux de charge, la solution aqueuse de DEA est beaucoup plus efficace que la solution en présence de solvant mixte.
- à partir des taux de charges >1, l'ajout de méthanol permet d'absorber plus de CO₂ que dans le cas de l'absorption par solution aqueuse d'alcaneolamine

Dans la continuité de ce travail, Blanchon Le Bouhelec-Tribouillois (2006) a mesuré la solubilité de mélange de gaz acides CO₂+H₂S dans le même solvant mixte Eau-DEA-MeOH. L'auteur a apporté des modifications à l'appareillage expérimental (figure I.19) utilisé par Habchi Tounsi afin de pouvoir mesurer la solubilité du mélange des deux gaz acides. Ainsi, Blanchon Le Bouhelec-Tribouillois a validé le dispositif sur le système Eau-DEA-CO₂ et sur le système eau-DEA-H₂S (comparaison avec les résultats de Lawson et Garst, 1976).

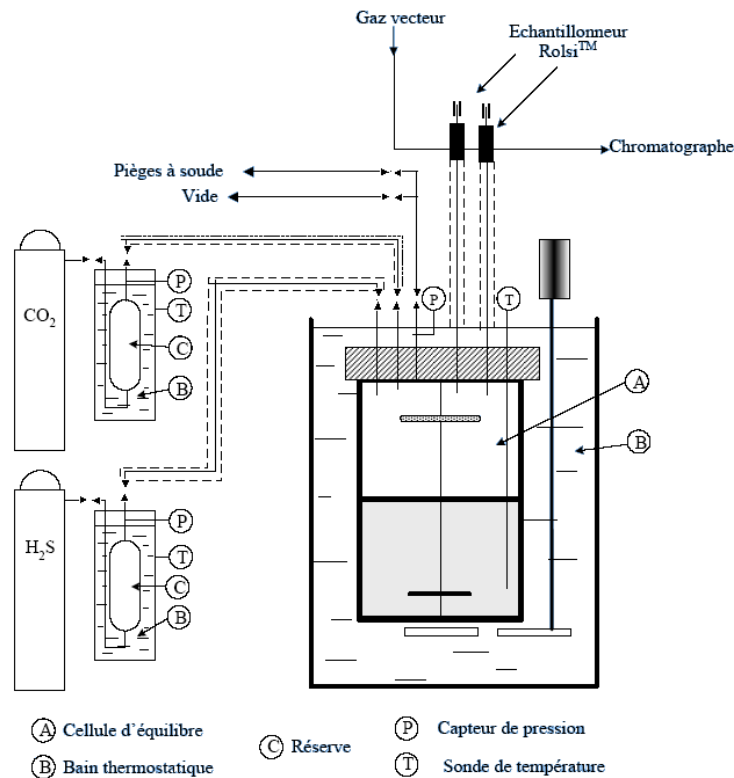


Figure I.19: Schéma du dispositif expérimental utilisé

Le dispositif expérimental utilisé (figure I.20) lors de ce travail est constitué d'une cellule d'équilibre conçue en Hastelloy permettant de travailler à des pressions allant jusqu'à 10⁴kPa pour des températures atteignant 473,15K.

On observe également, sur le schéma, que le montage est couplé à un chromatographe. En effet, pour l'étude de mélange de gaz acide (CO₂+H₂S), il est indispensable de connaître la composition de la phase vapeur afin de déterminer la solubilité des gaz dans la phase liquide. L'extension au système Eau-DEA-MeOH-H₂S a été effectuée dans un premier temps pour une composition massique de : 50%masse Eau-30%masse DEA- 20%masse MeOH. Une comparaison des solubilités obtenues avec celle obtenue par d'autres auteurs (données non publiées de Fischer et Richon, 1996 et d'Amararène, 2003) a permis la validation de la procédure expérimentale malgré l'existence d'une déviation systématique entre les valeurs

obtenues par Blanchon Le Bouhelec-Tribouillois, 2006 et celles obtenues par les deux autres équipes. Blanchon Le Bouhelec-Tribouillois explique cet écart par la différence des techniques expérimentales et les hypothèses de calculs utilisées par les auteurs.

Ensuite, c'est la mesure de la solubilité de H₂S dans le système 40%masse Eau-20%masse DEA- 40%masse MeOH qui a été réalisée à trois températures (312,57K ; 342,78K ; 372,65K). Compte tenu des valeurs publiées, une comparaison n'a pu porter que sur les systèmes :

- 50%H₂O-30 %DEA-20%MeOH (Fischer et Richon, 1996)
- 10%H₂O-30 %DEA-60%MeOH (Fischer et Richon, 1996)
- 40%H₂O-40 %DEA-20%MeOH (Horstmann et col, 2001)
- 20%H₂O-40 %DEA-40%MeOH (Horstmann et col, 2001)

L'auteur a tiré les conclusions suivantes :

- Pour des taux de charge ($\alpha < 0,2$) : à concentration de MeOH constante, plus le rapport Eau/DEA est grand, plus le solvant absorbe de gaz acide. Cela s'explique par le fait que plus le rapport Eau/DEA est élevé, plus les effets de solvation de la DEA sont optimaux et plus les réactions acido-basiques sont complètes.

- Pour des taux de charge ($\alpha > 1$) : plus on a de méthanol dans la solution, plus on absorbe le H₂S.

Même si cette analyse permet d'avoir une idée sur l'évolution de la solubilité du gaz acide en fonction de la composition du solvant utilisé, elle reste assez simple vu le nombre et la complexité de paramètres à considérer dans les comparaisons.

La détermination de la solubilité du mélange CO₂+H₂S été l'objectif final de l'étude. Dans ce cas, le rapport de composition des 2 gaz acides en phase vapeur est déterminé par analyse chromatographique.

Trois mélanges ont été étudiés à 343.5K :

- 50wt% eau- 30wt% DEA- 20wt% méthanol
- 40wt% eau- 20wt% DEA- 40wt% méthanol
- 40wt% eau- 30wt% DEA- 30wt% méthanol

Ci-dessous (figure I.20), nous avons représenté, sur le même graphe, l'ensemble des points de solubilité de CO₂+H₂S donnés par l'auteur pour le système 40%masse Eau- 30% masse DEA- 30%masse MeOH.

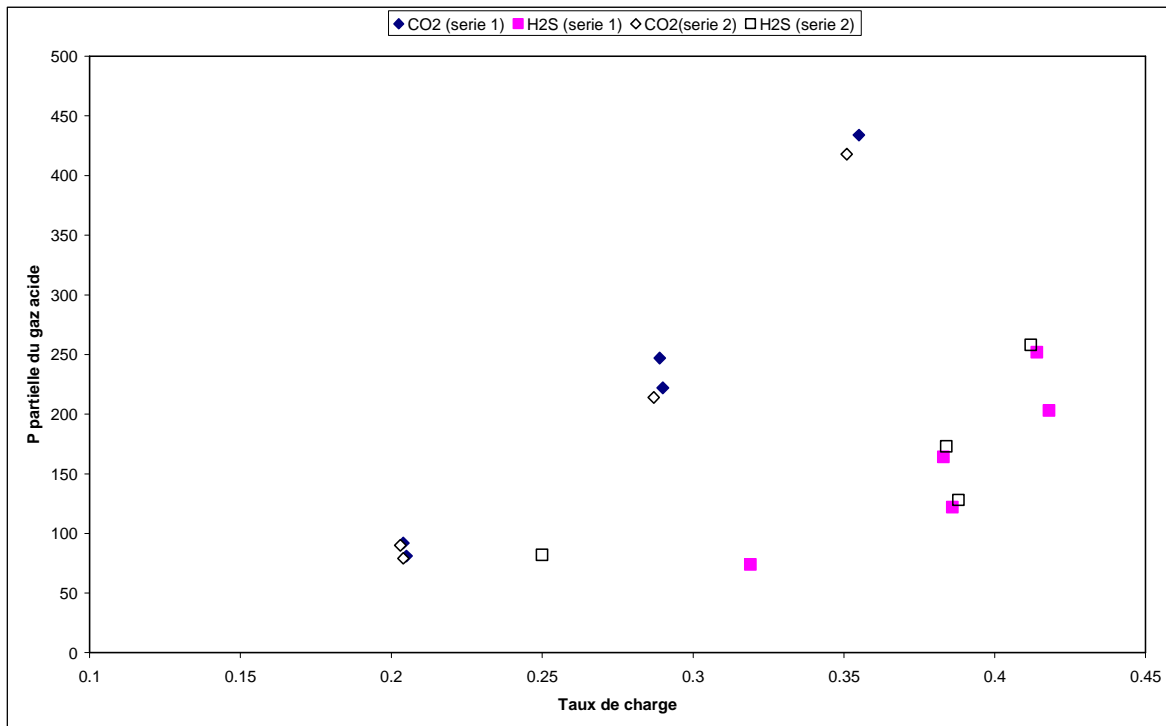


Figure I.20: Solubilité des mélanges $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ dans le mélange 40%masse Eau-30%masse DEA- 30%masse Méthanol à 343.5K (Blanchon Le Bouhelec-Tribouillois, 2006)

La solubilité de H_2S est supérieure à celle de CO_2 , ce résultat étant en accord avec les études précédentes.

Au vu des différents résultats concernant l'absorption d'un gaz acide dans les solvants mixtes, il est clair que la présence du solvant physique augmente la solubilité pour des taux de charge $\alpha > 1$ et diminue la solubilité pour des taux de charge plus faibles.

I.3. Mesures enthalpiques

I.3.1. Importance des effets thermiques dans les procédés de lavage des gaz acides

Même si nous n'avons pas eu l'occasion de réaliser des mesures enthalpiques lors de ce travail, il nous semble important de présenter ce type de mesure car l'enthalpie d'absorption des gaz acides dans des solutions d'amines est une propriété physique aussi importante que celle de la solubilité pour le dimensionnement des procédés d'élimination des gaz acides.

En effet l'enthalpie d'absorption est directement liée à l'énergie nécessaire à la régénération du solvant utilisé. A titre d'illustration, le tableau I.4 ci-dessous donne les valeurs de la chaleur de réactions de H_2S et du CO_2 dans les alcanolamines : MEA, DEA, DGA et MDEA. Ainsi, par exemple, il est moins coûteux, énergétiquement, de régénérer un solvant à base de MDEA qu'à base de DEA.

Tableau I-4: Chaleur de réaction de H₂S et de CO₂ dans les alcanolamines (Kohl et Riesenfeld, 1985) ; (Austgen, 1989)

Gaz acide	Amine	ΔH_{RN} (kcal/gmol gaz)
H ₂ S	MEA	15.5
H ₂ S	DEA	9.66
H ₂ S	DGA	12.7
CO ₂	MEA	20.2*
CO ₂	DEA	16.0
CO ₂	DGA	20.8
CO ₂	MDEA	11.6

*Calculée pour 0.4mol de CO₂/mol MEA

Plusieurs travaux ont porté sur la détermination de la chaleur d'absorption des gaz acides dans des solutions d'amines.

Ainsi, Sakwattanapong et col, 2005 ont déterminé des valeurs expérimentales du flux de chaleur du rebouilleur pour la régénération des solutions d'alcanolamines utilisées dans les procédés d'absorption du CO₂. L'étude a été effectuée pour un nombre important de solutions : MEA, DEA, MDEA et AMP (2 amino-2 methyl-1 propanol), ainsi que pour des mélanges de solvants : MEA-MDEA, DEA-MDEA et MEA-AMP.

Les résultats ont montré que le flux de chaleur du rebouilleur dépend principalement de 3 facteurs:

- le taux de charge de la solution chargée en CO₂ ainsi que celui de la solution pauvre (régénérée)
- le type et la concentration de l'amine
- la composition du mélange

Les auteurs ont réalisé leur étude dans une colonne de régénération de 1m de hauteur et de 0,024 m de diamètre. Le nombre d'étages théoriques est assez important (20 à 50 à la place des 5 à 9 étages utilisés habituellement) afin de s'assurer que les performances de la colonne n'affectent pas les valeurs du flux de chaleur du rebouilleur.

Plusieurs capteurs de température et débitmètres ont été placés à différents endroits afin de mesurer le débit et la température des différents flux liquides entrant et sortant, permettant de calculer les différents flux de chaleur.

La colonne de régénération fonctionne sous pression atmosphérique. Deux taux de charge sont étudiés : 0,3 et 0,5.

Les résultats obtenus ont permis de conclure que le flux de chaleur est fortement dépendant des paramètres de fonctionnement. Exprimé en kJ/kg de CO₂, Il est inversement proportionnel au taux de charge de la solution riche, au taux de charge de la solution pauvre, ainsi qu'à la concentration de l'alcanolamine. La MEA nécessite le flux de chaleur le plus important, suivi par la DEA et la MDEA. Cette différence peut être attribuée principalement à la chaleur de réaction avec le CO₂. Ce résultat est cohérent avec les données du tableau I.4.

Les flux de chaleur exigés lors de l'utilisation de mélanges (MEA-MDEA, DEA-MDEA et MEA-AMP) sont directement proportionnels à la composition des mélanges utilisés.

La figure I-21 ci dessous, représente l'évolution du taux de charge de la solution pauvre en fonction du flux de chaleur du rebouilleur pour une solution de DEA (4kmol/m³).

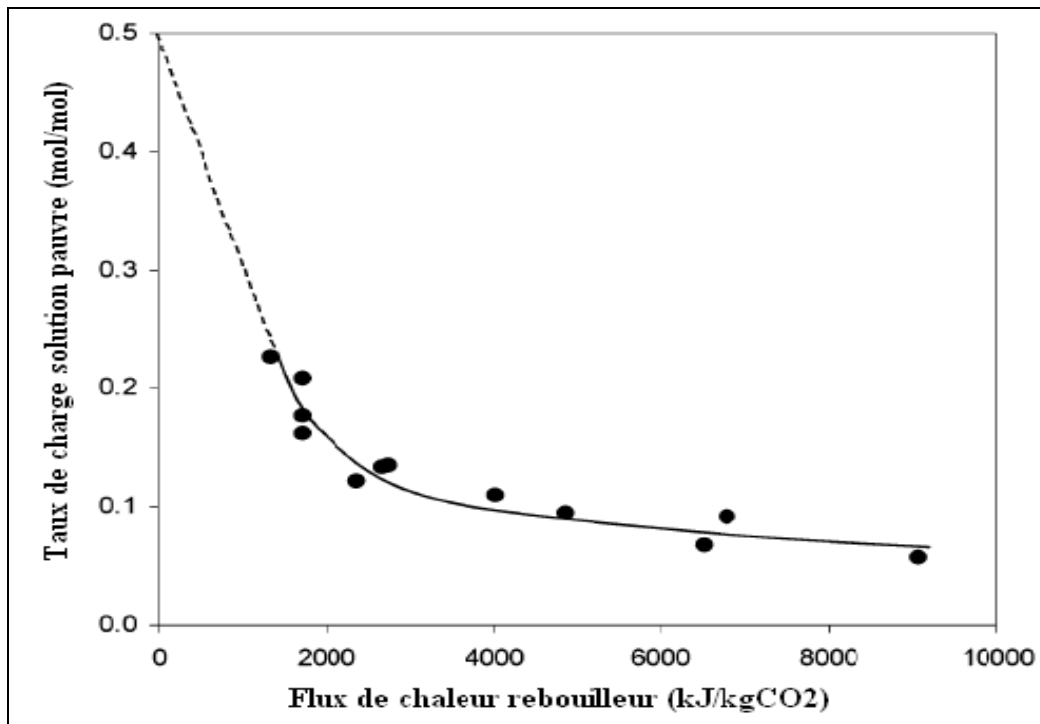


Figure I-21: Taux de charge de la solution pauvre (concentration amine : 4kmol/m³, taux de charge : 0.3mol/mol solution riche) en fonction du flux de chaleur du rebouilleur pour une solution DEA (Sakwattanapong et col, 2005)

Sur cette figure, deux zones peuvent être distinguées. La première, pour des taux de charge $\alpha_{CO_2} < 0,11$: le flux de chaleur du rebouilleur est alors fortement sensible à la variation du taux de charge CO_2 . Ainsi, pour une petite réduction du taux de charge, le système nécessite une importante chaleur supplémentaire.

La deuxième région, pour $\alpha_{CO_2} > 0,11$: le flux de chaleur du rebouilleur y devient de moins en moins sensible à la variation du taux de charge. Seule une petite quantité d'énergie est nécessaire pour une réduction substantielle du taux de charge CO_2 . C'est la région favorable pour la régénération du solvant.

Malgré la qualité et l'importance de cette étude pour les mesures d'enthalpies associées à la régénération du solvant, les auteurs n'ont donné aucune précision sur le calcul des taux de charge, la préparation et l'analyse des solutions et sur les bilans énergétiques réalisés.

I.3.2. Mesures calorimétriques des enthalpies d'absorption de gaz acides

Il existe plusieurs méthodes pour la mesure des chaleurs d'absorption de gaz acide dans des solutions d'alcanolamine. Les deux méthodes principalement utilisées sont la calorimétrie statique et la calorimétrie à écoulements.

- La calorimétrie statique

La calorimétrie statique consiste à mesurer la quantité de chaleur dégagée lors de l'introduction d'une quantité de gaz acide dans un solvant. La quantité du gaz est déterminée à partir des valeurs de pression, volume et température tandis que la masse du solvant est déterminée au préalable par pesée.

Carson et col, 2000 ont mesuré l'enthalpie d'absorption du CO₂ dans les solutions Eau-MEA, Eau-DEA, Eau-MDEA et Eau-MEA-MDEA à 298,15K. De leur côté, Schäfer et col, 2002 ont étudié les systèmes Sulfolane-Eau et MDEA-Sulfolane-Eau.

Le calorimètre utilisé par les deux équipes est un calorimètre isotherme à déplacement (Isothermal displacement calorimeter). Il a été développé par Stokes et al, 1969 pour la mesure des enthalpies de mélange liquide (benzène+cyclohexane et benzène+Carbontetrachloride). La modification apportée par Battino et Marsh à l'appareil utilisé par Stokes a permis l'utilisation du calorimètre pour l'étude des systèmes gaz-liquide.

Carson et col, 2000, ont travaillé à une température T= 298,15K et ont calculé l'enthalpie molaire partielle d'absorption $\Delta_{sol}H_m(CO_2)$ à partir de l'enthalpie totale ΔH mesurée lors du processus d'absorption du CO₂ par différentes solutions aqueuses d'alcanolamine. Pour cela ils ont utilisé l'équation I.1 suivante :

$$\Delta_{sol}H_m(CO_2) = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} \quad (I.1)$$

n_1 : nombre de moles de CO₂

n_2 : nombre de moles de l'alcanolamine

T : température

P : pression

Les auteurs ont également déterminé $\Delta_{sol}H_m(CO_2)$ pour différents mélanges à dilution infinie. Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a pas de dépendance importante de la valeur des enthalpies en fonction des fractions massiques du CO₂ (ou en fonction du taux de charge). Les auteurs ont observé également, que, pendant chaque expérience, il y a formation d'un volume de vapeur dans le calorimètre. Ainsi, les cinq premiers points de chaque expérience ont été rejetés.

Dans leurs travaux, Schäfer et col, 2002 ont déterminé les enthalpies d'absorption de CO₂ dans différentes solutions : Sulfolane-Eau ; MDEA-Sulfolane-Eau et MDEA-Piperazine (PZ)-Eau à 298,15K et à 313,15K. La figure I.22 ci-dessous représente le calorimètre utilisé par Schäfer et col, 2002 ainsi que par Carson et col, 2000.

Le solvant est injecté par le biais d'une seringue par la sortie j. Une fois la bonne quantité de la solution introduite, la connexion entre la pipette à mercure et le calorimètre est effectuée. Par gravité, le mercure passe de la pipette au calorimètre. Une fois rempli, le calorimètre est plongé dans un bain thermostaté et est connecté au système d'injection du gaz. Les auteurs estiment que l'équilibre thermique est atteint au bout d'une nuit. Un thermostat permet de garder la température du calorimètre constante (à $\pm 0,002K$).

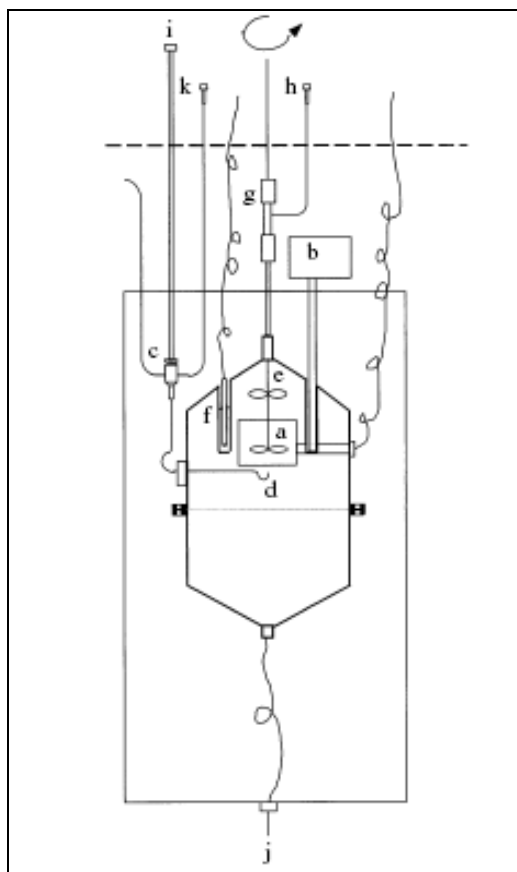


Figure I.22: Calorimètre isotherme utilisé

a: Résistance chauffante, b : élément Peltier, c : vanne d'alimentation, d : sortie de gaz, e : agitateur, f : thermistor, g : « agitateur », h : sortie solution, j : sortie pipette, k : sortie (by pass), l : control vanne d'alimentation

Le gaz est ensuite injecté par petite quantité afin d'éviter une importante augmentation de la température (réaction exothermique). Ainsi, afin d'effectuer différents calculs, la pression de la bouteille de gaz P, la tension V, le courant i, la résistance R de l'appareil de chauffage ainsi que la hauteur de mercure déplacé dans la pipette sont enregistrés.

La figure I.23 ci-dessous représente, à titre d'exemple, l'enthalpie d'absorption du CO₂ obtenue par les auteurs dans le cas d'une solution 30%masse MDEA, 30%masse TMS à 313,15K. Chaque point de la courbe correspond à une injection de gaz. Sur cette courbe, on observe que les valeurs de l'enthalpie mesurée pour les premières injections du gaz sont plus grandes que celles correspondant aux points suivants alors que cette valeur doit rester constante. Cela confirme l'hypothèse de Carson et col, 2000 sur la formation d'une bulle de vapeur dans le calorimètre et justifie son rejet des premiers points.

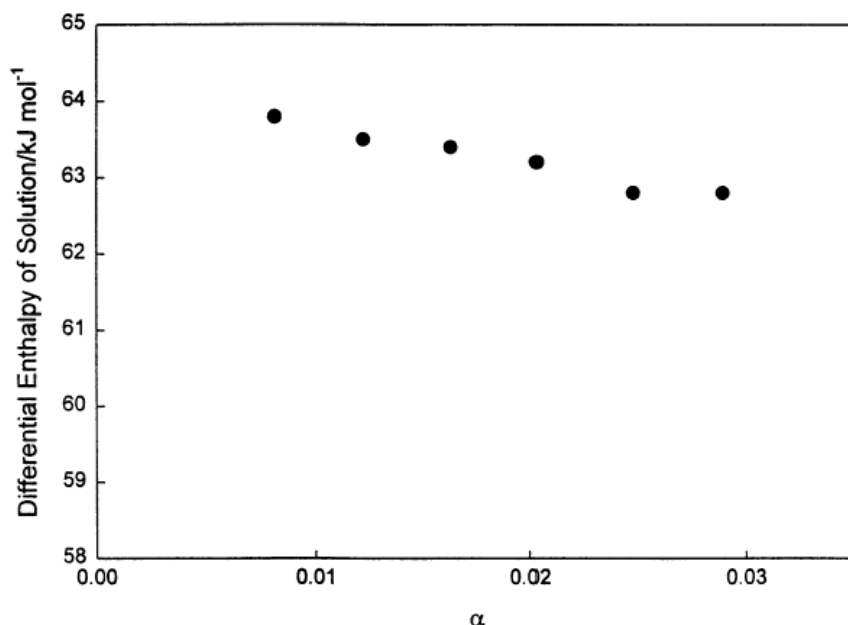


Figure I.23: Evolution de l'enthalpie partielle d'absorption du CO₂ en fonction du taux de charge pour une solution 30%masse MDEA-30%masse TMS à 313,5K

Les résultats obtenus par les auteurs montrent l'intérêt de l'utilisation du calorimètre isotherme à déplacement pour la mesure de l'enthalpie d'absorption des gaz acides dans des solvants.

Cependant, la méthode reste limitée dans la gamme de température et des pressions des expériences et représente des limitations qui peuvent influencer la détermination de l'enthalpie :

- Phénomène d'évaporation du solvant et présence des quantités de CO₂ non dissous.
- Influence de l'injection de CO₂ sur l'équilibre thermique du système : des ajouts successifs de très petites quantités du CO₂ permettent d'éviter l'augmentation de la température. Ainsi, par exemple, Carson et al, 2000 ont utilisé plusieurs ajouts similaires de CO₂ de façon à garder la température stable jusqu'à atteindre une fraction molaire finale de $4 \cdot 10^{-3}$.

- La calorimétrie à écoulement

La calorimétrie à écoulement est une méthode dynamique de mesure de la chaleur d'absorption. Le solvant ainsi que le gaz sont injectés séparément et simultanément dans le calorimètre, la mesure étant isobare.

Ce type de calorimètre a été utilisé par Arcis et col, 2007 pour mesurer les enthalpies d'absorption de CO₂ dans une solution de 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP) à 15%masse et 30%masse et à une température de 322,5K. Le domaine des pressions étudié est de 0,2 à 5 MPa. Des données de solubilité ont été déterminées simultanément.

Les enthalpies d'absorption de CO₂ dans la solution aqueuse de AMP ont été déterminées expérimentalement pour des taux de charges allant jusqu'à la saturation de l'amine ($\alpha > 1$).

Les résultats sont ensuite comparés avec ceux dérivés des données de solubilités de Park et al, 2002 pour une solution aqueuse de AMP (30%masse).

En effet, les données expérimentales d'enthalpie de l'absorption du CO₂ dans des solutions aqueuses d'amines sont relativement rares. Les enthalpies de solution H_S dans la littérature sont souvent tirées des données de solubilité. L'enthalpie différentielle de solution H_{diff} peut

être calculée à partir de la pression partielle P_{CO_2} en appliquant l'équation (I.2) obtenu à partir de l'expression de Clausius Clapeyron. H_{diff} est ensuite intégrée par l'équation (I.3) pour obtenir l'enthalpie H_S de CO_2 dans la solution aqueuse d'amine.

$$\left(d \ln(p_{CO_2} / P_0) / d(1/T) \right)_\alpha = H_{diff} / R \quad (I.2)$$

$$H_S = 1/\alpha \int_0^\alpha H_{diff} d\alpha \quad (I.3)$$

Ainsi la comparaison permet d'avoir la figure I.24 ci-dessous :

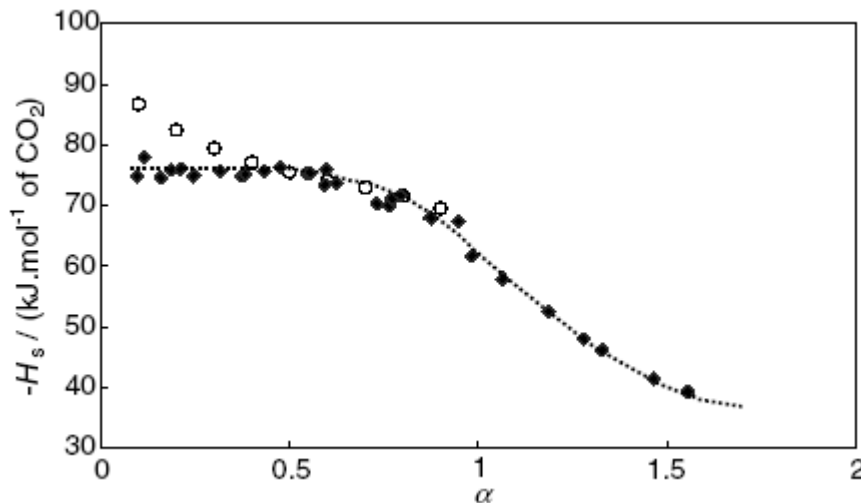


Figure I.24: Enthalpie d'absorption de CO_2 dans une solution AMP 30%wt
O : valeurs calculées ◆ : valeurs expérimentales à 0.25MPa

L'allure de la courbe des enthalpies évaluées à partir des données de solubilités de Parc et al, 2002 en fonction de α est en accord avec les valeurs des enthalpies expérimentales uniquement pour des taux de charge supérieurs à 0,4.

La comparaison des deux données pour les faibles taux de charge de CO_2 , nous pousse à nous poser des questions sur la validité de l'application de l'équation I.2 dans ce cas. *En effet, pour des taux de charge supérieurs à 0,5, les valeurs calculées sont en cohérence avec les points expérimentaux. Cependant, pour les faibles taux de charge, les valeurs calculées représentent une droite décroissante alors que la valeur mesurée reste constante, comme l'ont observée les auteurs précédents.*

Pour les taux de charge supérieurs à l'unité (saturation de l'amine), l'enthalpie d'absorption diminue généralement.

I.3. Mesures de spéciation

Même si la teneur globale en gaz acide dans la phase liquide a été mesurée par de nombreux auteurs : titrage potentiométrique (Lawson et Garst, 1976 ; Rochelle et col, 1988,...), titrage colorimétrique (Mason et Dodge, 1936 ; Muhlbauer et Monaghan, 1957 ; Jou et col, 1982, ...), aucun de ceux-ci n'obtient d'information sur la répartition du gaz absorbé en ses différentes espèces. Or nous avons vu dans l'introduction de cette thèse que ce type d'information était primordial pour la définition d'un modèle de représentation de l'état d'équilibre réaliste.

En dehors des travaux du laboratoire, les quelques études ayant tenté d'acquérir des données de spéciation ont utilisé deux types de techniques :

- l'analyse infrarouge (IR) et
- l'analyse RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) :

Analyse de la phase liquide par une technique RMN

Dans le cadre de ses travaux concernant l'étude du mécanisme des réactions du CO₂ avec des solutions aqueuses d'Amino-alcools, Barth (1984) a été l'une des premières à s'intéresser à l'analyse de la phase liquide des systèmes NaHCO₃/Alcanolamine/Eau. L'objectif était de prouver d'une manière spectroscopique l'existence et la stabilité des carbamates d'Amino-alcools. L'auteur a utilisé la RMN du carbone 13 (¹³C) pour l'étude de 4 amines : la DIPA, la DEA, la MEA et la DGA.

En effet, dans certaines conditions de températures, de pH, de concentrations en amine et en carbonate de sodium, l'auteur a observé par RMN du 13C la présence du carbamate et de pics carbonate + bicarbonate dans la zone de déplacement chimique voisine de 160ppm (groupes CO₃²⁻). A partir des résonances obtenues et après intégration des pics (surfaces), l'auteur a obtenu le rapport R :

$$R = \frac{C_{HCO_3^-} + C_{CO_3^{2-}}}{C_{Carbamate}} \quad (I.4)$$

Ce rapport R a été déterminé pour chaque amine dans un intervalle de température allant de 30 à 80°C.

Grâce à ce rapport R, Barth a pu déterminer la constante d'équilibre de formation du carbamate $K_{carbamate}$ de l'amine considérée.

Les données acquises par Barth sont les premières données relatives à la phase liquide publiées, cependant elles sont peu nombreuses (4 données pour la DEA et la DIPA, 5 pour la MEA et 8 pour la DGA) et ne donnent pas directement les concentrations des espèces en phase liquide.

De même, en 1996, Suda et al, proposent une méthode différente de celle proposée par Barth. Basée sur la RMN, cette technique a été utilisée dans le but de déterminer la concentration des espèces présentes en phase liquide pour le système CO₂-Amine-Eau.

Les auteurs ont identifié les pics caractéristiques des amines, des amines protonées et du carbamate. A partir du rapport des aires carbamate/amine+amine protonée) obtenus (spectre RMN ¹H et ¹³C) et d'un bilan matière, Suda et al, ont déterminé la concentration des espèces présentes en phase liquide.

A part la représentation graphique de quelques points de la distribution chimique des espèces : amine, amine protonée, carbamate, HCO₃⁻ et CO₃²⁻ dans la MEA, aucun résultat numérique n'est fourni et aucune précision sur les conditions expérimentales n'a été signalée lors de cette étude.

Il faut signaler que ni Barth et col (1984) ni Suda et col (1996) n'ont présenté dans leurs travaux respectifs des résultats relatifs à la concentration en CO₂ moléculaire.

Travaux de Poplsteinova Jakobsen et al (2005)

Poplsteinova et col (2005) ont travaillé sur l'analyse RMN du système CO₂-H₂O-Alcanolamine. Trois amines ont été étudiées : BEA (butyl-ethanolamine), MDEA et la MEA. A partir des spectres RMN il est impossible de distinguer entre HCO₃⁻ et CO₃²⁻ et entre l'amine et l'amine protonée du fait de la grande vitesse d'échange de proton entre les espèces.

Ainsi, à partir des mesures de calibration, des relations fonctionnelles sont obtenues pour le calcul des concentrations de ces espèces échangeant des protons.

Ces calibrations sont examinées en fonction des proportions des espèces, du pH et de la température.

Les auteurs ont, par la suite, analysé le système CO₂/H₂O à 20°C. Cette étape de l'étude a permis de localiser le pic de CO₂ moléculaire à 125,3ppm et le pic des hydrates H₂CO₃, HCO₃⁻ et /ou CO₃²⁻ à 159,5ppm.

Une fois les différents pics localisés, les systèmes avec amines ont été étudiés à différentes températures (20, 40, 70 et 90°C) et à des taux de charge en CO₂ compris entre 0,1 et 1 :

- 2 solutions MEA (15%masse et 30%masse)
- 2 solutions BEA (9 et 30%masse)
- 1 solution à 23%masse MDEA

La figure I.25 ci-dessous représente, à 20°C, le spectre obtenu pour une solution chargée en CO₂ à 15%masse de MEA avec l'identification des différentes espèces présentes.

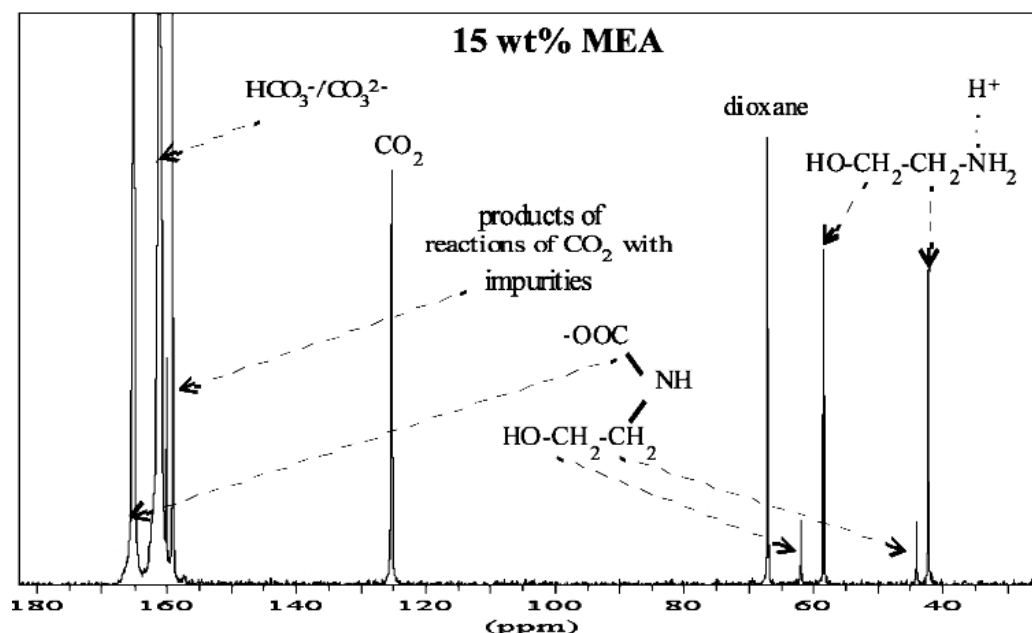


Figure I.25: Spectre d'une solution 15%masse MEA chargée en CO₂ à 20°C.

La variation des spectres en fonction du taux de charge permet, dans un premier temps, une analyse qualitative. En effet, la variation des spectres dans le cas d'une solution 30wt% MEA, par exemple, montre que l'intensité du pic carbamate augmente avec le taux de charge pour atteindre son maximum vers un taux de 0.6 et commence à baisser juste après. Pour le pic HCO₃⁻/CO₃²⁻, l'intensité augmente avec le taux de charge. Il faut signaler que, d'après les auteurs les pics s'élargissent à hautes températures (70, 90°C) du fait des échanges chimiques rapides ce qui implique que seuls les spectres obtenus à 20 et 40°C peuvent être intégrés. L'erreur sur l'intégration des pics a été estimée à 1%. Cependant, les erreurs affichées sur les bilans d'électroneutralité et de concentration totale de l'amine restent assez élevées. Les valeurs moyennes des erreurs dans les conditions d'électroneutralité sont de 10,1 % et 11,7 % et les erreurs maximales sont de 29,2 % et 34,4 % pour des données à 20 et 40 °C, respectivement. L'erreur sur la concentration totale d'amine est de 12,3% à 20°C et 24,2% à 40°C.

Avec cette étude, les auteurs ont présenté plus d'informations concernant la spéciation de la phase liquide des systèmes Eau-CO₂-amines que dans le cadre des travaux de Barth et col (1984) et Suda et col (1996). Il faut, cependant, signaler le manque de détails sur les conditions expérimentales : Préparation des solutions (pesée, dégazage...), calcul des taux de charge, intégration des pics...ce qui rend l'analyse et l'interprétation des résultats assez délicates.

Travaux de Böttinger et col (2008)

Dans ce travail, les auteurs ont étudié la distribution des espèces dans des solutions aqueuses de MEA et DEA chargées en CO₂. L'étude est réalisée dans un domaine de températures allant de 293 à 353K et dans un intervalle de pression allant de 5 à 25bars. Le taux de charge en CO₂ maximal est de 1,1. Les solutions sont de 20% et 30% en fraction massique d'amine. Le dispositif expérimental utilisé est composé d'une cellule thermostatée avec une capacité de 350ml. La connexion au spectromètre RMN (Varian) est effectuée à l'aide d'un capillaire haute pression (100bar) le liquide circulant à l'aide d'une pompe HPLC.

A partir des aires des différents pics obtenus et en combinant l'analyse de spectres RMN du ¹H et du ¹³C les auteurs ont, sans étalonnage préalable, calculé la fraction molaire de chaque espèce observée dans les deux systèmes : Eau-MEA-CO₂ et Eau-DEA-CO₂ à différentes températures. Ils ont ainsi calculé la fraction molaire du carbamate, du bicarbonate, du dioxyde de carbone ainsi que la fraction molaire du 2-oxazolidone. Ce dernier étant une espèce en très faible quantité dans la solution est produite à partir de l'équilibre suivant :



Cependant, pour l'amine et l'amine protonée, les auteurs ont calculé uniquement la somme des concentrations des deux espèces à cause de la grande vitesse de transfert du proton entre l'amine et l'amine protonée.

Travaux d'analyse de la phase liquide basés sur l'IR

Frazier (1993) a essayé l'analyse infrarouge pour obtenir la composition de gaz acides dans la phase liquide. Au cours de ces travaux, l'auteur a utilisé une cellule infrarouge permettant l'analyse de la phase liquide sans perturber le système. La figure I.26 ci dessous représente le dispositif expérimental mis en place.

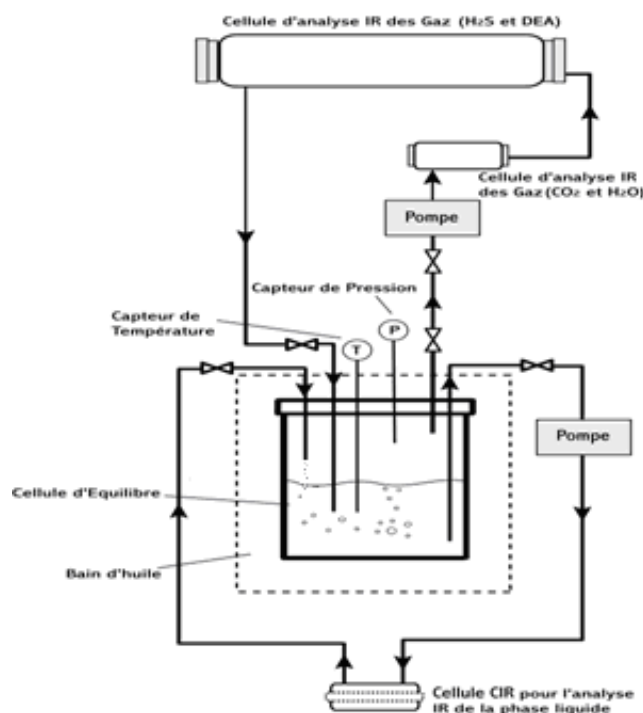


Figure I.26: Schéma représentatif du dispositif expérimental (système fermé) utilisé par Frazier, 1993

Il s'agit donc d'un système fermé à circulation. En effet, les phases liquide et vapeur sont en circulation continue, permettant à la fois l'agitation à l'intérieur de la cellule et l'analyse de chaque phase. La cellule d'équilibre, d'une capacité de 1litre, est placée dans un bain d'huile thermostaté. L'analyse est réalisée à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Nicolet 60SXR) d'une part et, d'autre part, d'un Chromatographe gaz (Varian 3300). Frazier a analysé l'absorption du CO_2 , H_2S ainsi que du mélange des deux gaz dans une solution de DEA (20%massique) à une température de 50°C (Tableaux I-1, I-2 et I-3).

Malgré l'originalité de son dispositif, Frazier n'a pas pu avoir des résultats concluants. En effet, les spectres obtenus ne présentent pas d'évolution notable en fonction du taux de charge. Il recommande ainsi d'augmenter à la fois, la pression partielle de gaz acide afin d'avoir plus de gaz moléculaire en solution et la concentration des autres espèces pour faciliter l'analyse.

Les travaux effectués après Frazier (Rogers et al, 1998), ont seulement permis d'obtenir la composition globale en gaz acides.

Travaux de Sidi-Boumedine (2003)

Au cours de ses travaux, Sidi-Boumedine (2003) a étudié des systèmes contenant de la MDEA, de la DEA ainsi que le mélange de ces deux amines. Il a employé un dispositif expérimental IRTF pour la détermination de la composition de la phase liquide des systèmes $\text{CO}_2/\text{Alcanolamines}/\text{H}_2\text{O}$.

Dans un premier temps, l'auteur a identifié le pic caractéristique du CO_2 moléculaire avant d'essayer l'identification des pics des autres espèces.

La figure I.27 ci-dessous, présente le spectre infrarouge d'une solution aqueuse de MDEA chargée en CO_2 obtenu par le dispositif expérimental utilise lors de cette étude.

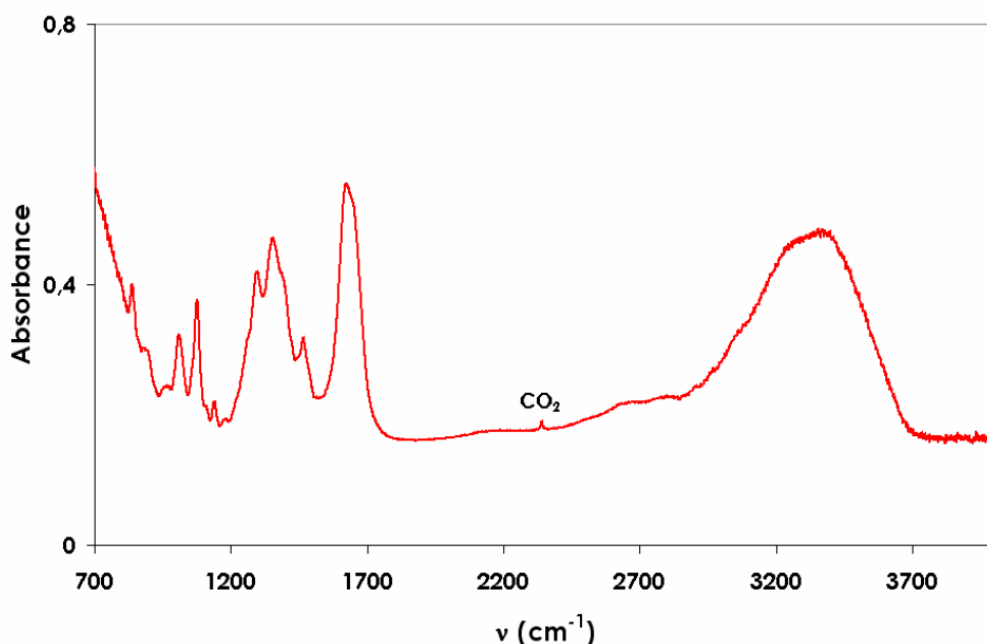


Figure I.27: Spectre infrarouge d'une solution aqueuse de MDEA chargée en CO₂

D'après les bandes infrarouges correspondant aux vibrations du CO₂, l'auteur a localisé le pic de CO₂ moléculaire autour du nombre d'onde 2340cm⁻¹. L'acquisition des spectres correspondant à une solution de DEA chargée en CO₂, à de l'eau chargée en CO₂ et du CO₂ gazeux (figure I.28), ont permis de confirmer la position du pic caractéristique du CO₂ moléculaire autour de 2340cm⁻¹.

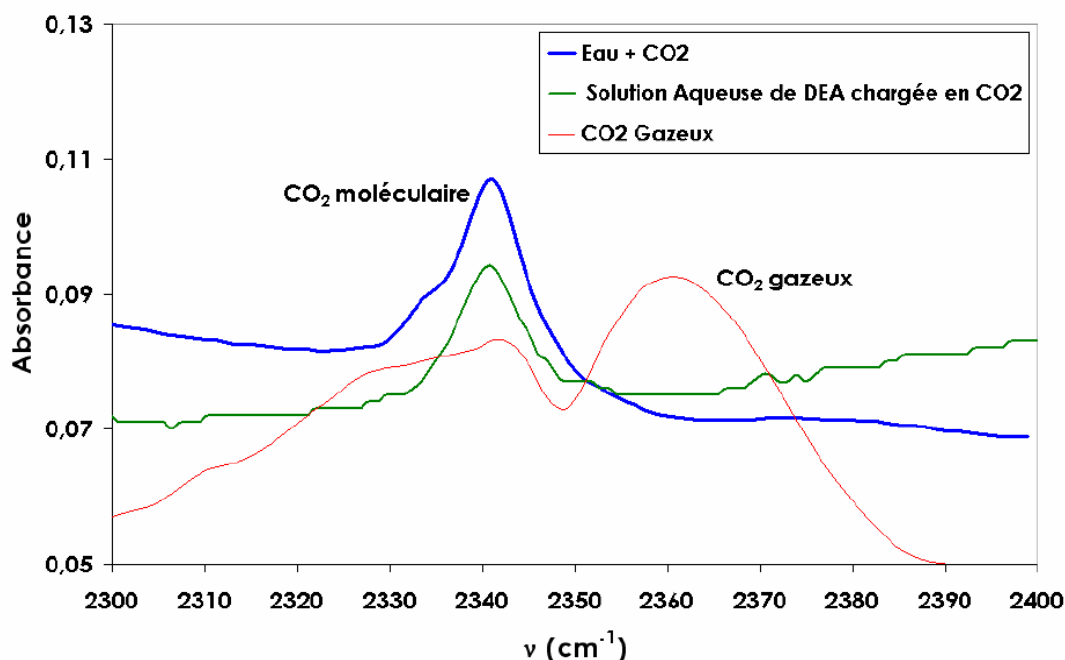


Figure I.28: Pics caractéristiques du CO₂ moléculaire en phase vapeur et dissous en phase liquide

Concernant l'identification de pics caractéristiques du carbamate, Sidi Boumediene a comparé le spectre d'une solution de DEA chargée en CO₂ avec celui d'une solution de MDEA

chargée en CO₂ qui, comme il s'agit d'une amine tertiaire, ne forme pas de carbamate. La comparaison a également été étendue au spectre d'une solution de carbamate d'ammonium. Ainsi, le pic Carbamate a été localisé vers 1530cm⁻¹. Pour les autres espèces (bicarbonate et carbonate), l'auteur n'a pas pu identifier avec certitude les pics caractéristiques de ces espèces.

L'analyse infrarouge ainsi que l'analyse RMN permettent de déterminer la distribution des espèces dans la phase liquide lors du processus d'absorption des gaz acides pas des solutions aqueuses d'amines. Néanmoins, les études réalisées sont peu nombreuses et ne permettent pas la caractérisation complète de la phase liquide de ces systèmes. Aucune de ces quelques études n'a concerné les systèmes solvants mixtes.

Chapitre II

II. Thermodynamique des solutions d'électrolytes

Dans ce chapitre nous allons présenter un bref rappel de quelques éléments de thermodynamique. Ils seront utiles pour l'exposé de nos travaux de modélisation qui sera fait dans le chapitre IV. Nous terminerons ce chapitre par une présentation des modèles utilisés, dans la littérature, pour la représentation des données de solubilité des gaz acides dans les solutions d'amine.

II.1. Eléments de thermodynamique des solutions d'électrolytes

II.1.1. Condition d'équilibre entre phases

À température et pression fixées, la condition d'équilibre entre phases se traduit par la minimisation de l'enthalpie libre du système. Une conséquence de cette condition est:

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (\text{II.1})$$

Cette variation d'enthalpie libre de chaque phase (Liquide (L) et Vapeur (V)) peut s'écrire en faisant intervenir le potentiel chimique μ_i , une grandeur molaire partielle définie par :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} \quad (\text{II.2})$$

Ainsi, en considérant un système multiconstituant en équilibre Liquide-Vapeur, l'équation II.1 devient :

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i^L dn_i^L + \sum_i \mu_i^V dn_i^V = 0 \quad \Rightarrow \quad dG_{T,P} = \sum_i (\mu_i^L - \mu_i^V) dn_i^L = 0 \quad (\text{II.3})$$

La deuxième égalité de l'équation II.3 étant une conséquence de l'équation de bilan de matière sur chacun des composés :

$$dn_i^L = - dn_i^V \quad (\text{II.4})$$

L'équation II.3 étant vérifiée quelque soit la valeur de dn_i , nous avons donc, à l'équilibre, une égalité des potentiels chimiques liquide et vapeur pour toutes les espèces :

$$\mu_i^L(T, P, x_i) = \mu_i^V(T, P, y_i) \quad (\text{II.5})$$

où y_i et x_i représentent respectivement la fraction molaire du composé i dans la phase vapeur et la fraction molaire du composé i dans la phase liquide.

Il faut noter que, d'après II.2, les équations définissant le potentiel chimique peuvent être obtenues à partir d'une expression de l'enthalpie libre G, ce qui correspond à l'approche dite $\gamma\text{-}\phi$ ou bien à partir d'une expression de A ce qui correspond à l'approche par équation d'état.

II.1.2. Expression de l'état d'équilibre dans le cas de l'approche $\phi\text{-}\phi$

Cette approche est celle utilisée dans le cas d'une modélisation par équations d'état. Elle est basée sur l'utilisation des coefficients de fugacité.

La fonction d'état enthalpie libre G est une fonction de la température, de la pression et de la composition. Dans le cas de l'effet de pression, nous avons :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,N} = \bar{v}_i \quad (\text{II.6})$$

où V est le volume total de la solution et \bar{v}_i est le volume molaire partiel de i. Une conséquence est que, dans le cas du gaz parfait obéissant à l'équation d'état $P V = R T$, nous avons :

$$g^{sp}(T, P, N) = g^{sp}(T, P_0, N) + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (\text{II.7})$$

En transposant ceci au cas des systèmes réels, il faut introduire la notion de fugacité liquide f_i^L :

$$\mu_i^L = g_i^0 + RT \ln \frac{f_i^L}{P^0} \quad (\text{II.8})$$

où g_i^0 est l'enthalpie libre standard, définie comme l'enthalpie molaire du composé pur suivant le comportement du gaz parfait à la température de l'équilibre et à la pression standard. P^0 (1bar).

Il faut souligner que l'équation II.8 est également valable dans le cas d'une phase vapeur, l'expression du potentiel chimique faisant alors intervenir la fugacité vapeur f_i^V .

De ce fait la combinaison des équations II.5 et II.8 aboutit à une simple condition sur les fugacités, ce qui se traduit par une condition sur les coefficients de fugacité ϕ_i^V et ϕ_i^L , définis par :

$$f_i^V = P \cdot y_i \cdot \phi_i^V \text{ et } f_i^L = P \cdot x_i \cdot \phi_i^L \quad (\text{II.9})$$

$$\mu_i^L(T, P, x_i) = \mu_i^V(T, P, y_i) \Rightarrow f_i^L = f_i^V \Rightarrow \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (\text{II.10})$$

Calculer un état d'équilibre par cette méthode revient donc à résoudre, dans un premier temps, l'équation d'état afin de calculer les volumes molaires liquide et vapeur puis à vérifier la

condition II.10 en utilisant la relation entre les coefficients de fugacité et l'expression de la pression donnée par l'équation d'état :

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left(\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_T - \frac{RT}{V} \right) dP - RT \ln Z \quad (\text{II.11})$$

Où n_i est le nombre de mole du constituant i et Z le facteur de compressibilité.

II.1.3. Expression de la condition d'équilibre par la méthode \square - φ

II.1.3.1 Grandeurs d'excès et coefficients d'activité

La notion de fugacité permet d'introduire le concept de mélange idéal. Lewis (1923) définit ce concept par la condition de proportionnalité entre la fugacité du composé i en mélange et sa fraction molaire à T et P données.

Cette définition est, en général, couplée avec l'utilisation d'une composition de référence, souvent le fluide pur aux mêmes température et pression que le système :

$$\frac{f_i^L}{x_i} = \frac{f_i^{ref}}{x_i^{ref}} \quad (\text{II.12})$$

Dans le cas des solutions représentant un comportement éloigné du celui du mélange idéal, il est nécessaire d'introduire un coefficient "correctif" afin de tenir compte de la non-idéalité du système. Ce coefficient, appelé coefficient d'activité γ_i , est défini par :

$$\frac{f_i^L}{x_i} = \gamma_i \frac{f_i^{ref}}{x_i^{ref}} \quad (\text{II.13})$$

Il est évident, d'après (II.13), que γ_i tend vers 1 quand on se rapproche de l'état de référence. A partir des expressions (II.8) et (II.11) on peut exprimer les potentiels chimiques par :

$$\mu_i = \mu_i^{ref} + RT \ln \gamma_i x_i \quad (\text{II.14})$$

Le produit $\gamma_i x_i$ représente l'activité a_i du constituant i , ce qui permet d'écrire :

$$\mu_i = \mu_i^{ref} + RT \ln a_i \quad (\text{II.15})$$

L'écart au comportement idéal définit toute une série de grandeurs appelées grandeurs d'excès. L'une des plus utilisée est l'enthalpie libre d'excès :

$$G^{ex} = G - G^{id} = \sum_i n_i \left(\mu_i - \mu_i^{id} \right) = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad (\text{II.16})$$

D'après l'équation précédente, on remarque qu'il est possible de déduire les coefficients d'activités d'un modèle donnant une expression de l'enthalpie libre d'excès :

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i^{ex} = \left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (\text{II.17})$$

Nous avons vu plus haut que l'état de référence classique correspondait au composé pur dans les mêmes conditions de température et de pression que celles du mélange. Cependant, dans le cas des solutions d'électrolytes, la notion d'état de référence corps pur n'a pas de signification physique pour les ions. C'est pourquoi, on utilise souvent, dans ce cas, un système de référence dissymétrique, le solvant étant défini par rapport au corps pur alors que les ions, voire des solutés moléculaires, sont définis par rapport à un état de référence correspondant à la dilution infinie dans le solvant, ce qui se traduit par :

$$\mu_i = \mu_i^{\text{réf.,x}} + RT \ln \gamma_{x,i} x_i \quad (\text{II.18})$$

Avec :

$$\gamma_{x,i} \rightarrow 1 \quad \text{Quand} \quad x_s \rightarrow 1$$

On remarque que le coefficient d'activité contient un indice x. Ceci a pour but de le différencier des coefficients d'activité dans d'autres échelles qui seront présentés dans le paragraphe suivant dédié au cas des solutions d'électrolytes.

II.1.3.2 Utilisation des coefficients d'activité pour le calcul des équilibres de phases

Dans le cas d'une approche où l'on utilise une équation d'état pour la phase vapeur et un modèle d'enthalpie libre d'excès pour la phase liquide, la condition d'équilibre sur les potentiels chimiques (équation II.5) se traduit par :

$$g_i^0 + RT \ln \frac{\phi_i^V P y_i}{P^0} = \mu_i^{\text{réf}} + RT \ln \gamma_i x_i \quad (\text{II.19})$$

Cette expression est valable quelle que soit la composition de la solution et, donc, y compris dans le cas des corps purs, état de référence usuel des espèces moléculaires.

La comparaison entre l'application de l'expression II.19 dans le cas de la solution et celle de cette même équation au cas du corps pur aboutit à la relation classique :

$$P y_i \approx \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} \quad (\text{II.20})$$

Cette égalité suppose que l'on néglige à la fois les coefficients de fugacité vapeur ($\phi_i^V = \phi_i^{sat} = 1$) et le facteur de Poynting qui traduit l'effet de la pression (entre P^{sat} et P) sur le potentiel chimique de référence.

Notons que lorsque le composé en équilibre liquide vapeur est supercritique la pression de saturation de l'équation II.20 n'existe pas. On a alors recours à la constante de Henry qui a la dimension d'une pression et qui dépend à la fois du composé i et du solvant:

$$P y_i \approx H_{i,solv} \gamma_i x_i \quad (\text{II.21})$$

Cette expression est très utile lorsqu'il s'agit d'exprimer la solubilité d'un gaz. On utilise alors, généralement, comme état de référence, la dilution infinie dans le solvant. Si de plus ce gaz est peu soluble, la composition de la phase liquide est proche de la référence ce qui correspond à un coefficient d'activité peu différent de 1.

Alors II.21 s'écrit :

$$P y_i \approx H_{i,solv} x_i \quad (\text{II.22})$$

Cette expression peut, typiquement, être employée afin d'exprimer la solubilité de CO_2 dans l'eau. Par contre si la solution contient également des ions et une amine, l'approximation II.22 n'est plus exacte.

II.1.4. Les solutions d'électrolytes

Une solution électrolytique est de façon générale constituée de trois catégories d'espèces :

- Les ions issus de la dissolution de sels ou de la dissociation d'électrolytes moléculaires.
- Le solvant dont la présence est indispensable afin de stabiliser les ions.
- Eventuellement on trouve également des solutés moléculaires, que ce soit la forme moléculaire d'électrolytes partiellement dissociés ou bien d'autres molécules solubilisées dans la solution ionique.

Le degré de dissociation des électrolytes dépend fortement de la nature du solvant mis en œuvre. En effet le pouvoir dissociant de celui-ci est, en particulier, fonction de sa constante diélectrique D .

La dissociation de l'électrolyte $A_{\nu-}C_{\nu+}$ correspond à :



ν_+ et ν_- étant les coefficients stœchiométriques de l'anion A_{z-} et du cation C_{z+} et z^- et z^+ les valeurs du nombre de charges porté par chaque ion.

L'électrolyte est dit fort dans le cas d'une dissociation totale (déplacement entièrement vers la droite de l'équilibre II.23). Si la dissociation est partielle, on a présence de la forme moléculaire, qui coexiste avec des espèces ioniques produites par la dissociation et l'électrolyte est dit faible.

Ci-dessous, sont définies quelques notions utilisées dans le cas des électrolytes :

- Force ionique

Comme on le verra par la suite (Modèles Debye-Hückel), la force ionique est une grandeur liée à la contribution des interactions électrostatiques :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{ions} x_i z_i^2 \quad (II.24)$$

Il est possible également de définir cette force ionique en fonction de la molalité (nombre de mole par Kg de solvant) ou de la concentration.

- Coefficient d'activité moyen

Malgré des discussions récentes concernant l'activité d'un ion isolé (Wilczek-Vera et col, 2006), la mesure de l'activité individuelle d'un ion reste impossible à cause de la présence automatique d'un contre ion. Ainsi, les valeurs mesurées de l'activité sont souvent des valeurs moyennes. C'est ainsi que l'on utilise fréquemment le coefficient d'activité moyen :

$$\text{Ln } \gamma_{\pm} = \frac{\nu_+ \ln \gamma_+ + \nu_- \ln \gamma_-}{(\nu_+ + \nu_-)} \quad (II.25)$$

- Coefficient osmotique

Une autre grandeur spécifique est le coefficient osmotique. Il s'agit d'une grandeur d'excès :

$$\phi = -\text{Ln}(a_s) \frac{x_s}{\sum_{ion} x_{ion}} \quad (II.26)$$

Les différentes interactions au sein d'une solution électrolytique

Interactions longue distance

Ce sont des interactions de type coulombienne entre les charges portées par les ions. Ces interactions sont caractérisées par un potentiel u_{ij} entre les espèces i et j décrit selon le modèle primitif par :

$$u_{ij} = \begin{cases} \infty & \text{si } r_{ij} < \sigma_i + \sigma_j \\ \frac{e^2 z_i z_j}{4\pi\epsilon_0 D_s r_{ij}} & \text{si } r_{ij} > \sigma_i + \sigma_j \end{cases} \quad (II.27)$$

r_{ij} est la distance entre les ions, z_i et σ_i représentent respectivement la charge et le diamètre de l'ion i , ϵ_0 est la permittivité du vide et D_s est la constante diélectrique du solvant. D_s est une grandeur importante qui dépend surtout de la polarité du solvant ; plus sa valeur est grande, plus elle permet de maintenir la dissociation car elle atténue les interactions électrostatiques attractives entre anion et cation. La valeur de la constante diélectrique de la solution dépend de la température et de la concentration en ions.

La variation du potentiel est inversement proportionnelle à la distance entre les ions. De ce fait son rayon d'action est supérieur à la plupart des autres interactions qui sont plutôt en r^{-n} , avec $n > 4$. Ceci explique l'usage du terme "interaction longue distance".

Tous les modèles d'électrolytes doivent comporter un terme pour la représentation de ces interactions. Dans la pratique on trouve deux approches principales :

- Utilisation d'un terme dérivé du modèle de Debye et Hückel
- Utilisation du terme MSA

Debye et Hückel (1923) ont développé une loi prédictive pour exprimer les coefficients d'activités de solutions très diluées d'électrolytes. Cette théorie considère le solvant comme un simple continuum diélectrique et déduit l'expression du coefficient d'activité d'un travail de charge d'un ion de référence, considéré comme une charge ponctuelle, en présence des charges résultant de la présence des autres ions, le tout dans une symétrie sphérique.

Le modèle MSA est issu d'un raisonnement de thermodynamique statistique. Là encore le solvant est considéré comme un continuum diélectrique. Son principal avantage est de tenir compte de façon correcte de la taille des ions. Les équations d'état développées au laboratoire utilisent ce type de terme. Il sera donc explicité plus loin.

Interactions courte distance

Contrairement aux interactions à longue distance qui sont dues à un seul processus énergétique, les interactions courte distance regroupent un ensemble d'interactions plus ou moins complexes. Généralement représentées dans les modèles par une contribution de type attractif, ces interactions sont de faible intensité entre deux molécules peu distantes l'une de l'autre dans une solution non électrolytique. Dans le cas des systèmes ioniques, ces interactions sont intenses et proviennent principalement de la présence simultanée des charges ioniques et des charges partielles portées par les dipôles des molécules de solvant. Dans ce cas la solvation recouvre une série d'interactions :

- Interactions dipôle-dipôle
- Interactions ion-dipôle
- Interactions ion-quadripôle

Une bonne partie des comportements de ces solutions sont la conséquence des caractéristiques de la solvation.

II.2. Modélisation thermodynamique de l'absorption des gaz acides.

Vu l'importance économique de l'absorption des gaz acides dans l'industrie, un nombre important de modèles représentant la solubilité des gaz acides dans des solutions aqueuses d'alcanolamines a été publié dans la littérature.

II.2.1. Utilisation de modèles quasi-chimique pour le calcul des propriétés des solutions Eau-Alcanolamine-Gaz acides.

Les modèles quasi-chimiques (modèles basés sur les constantes d'équilibres apparentes) ont été parmi les premières méthodes utilisées pour la représentation des équilibres Liquide-Vapeur.

Ce type de modèle se base sur des approches corrélatives qui relient les constantes d'équilibre et les constantes de Henry à la température et aux taux de charge du gaz acide.

Les concentrations des espèces produites par les réactions chimiques lors du processus d'absorption sont déterminées à partir des constantes d'équilibres apparentes qui incorporent directement les coefficients d'activités.

Van Krevelen et col (1949) ont représenté de cette façon les pressions partielles de NH_3 , CO_2 et H_2S dans des solutions aqueuses d'ammoniac. Les auteurs ont travaillé à trois températures différentes : 20, 40 et 60°C. Ils ont déterminé les constantes d'équilibre apparentes à dilution infinie en résolvant le système d'équations correspondant à l'équilibre chimique et à l'électroneutralité du système.

Les auteurs ont considéré que ces constantes sont uniquement fonction de la force ionique. Dankwert et col, 1967 ont utilisé le modèle de Van Krevelen pour la représentation de système Eau- CO_2 -Amine. Il s'est avéré que cette approche est limitée aux solutions à très faibles taux de charge. Ceci vient du fait que les hypothèses de Van Krevelen, qui reviennent à admettre que les coefficients d'activité ne dépendent que de la force ionique du milieu, ne sont applicables que pour des solutions très diluées.

Kent et Eisenberg, 1976 ont modifié cette approche. Ainsi, le modèle se basant sur la définition des constantes d'équilibres apparentes et de la constante d'Henry d'équilibre a été utilisé pour la représentation de l'absorption de H_2S et CO_2 dans les systèmes Eau-DEA et Eau-MEA.

Dans leur démarche, les auteurs considèrent que :

- la phase liquide et la phase vapeur se comportent de manière idéale.
- les espèces présentes dans le système en très faibles quantités sont négligées.

Les valeurs des constantes d'équilibre correspondant à la dissociation des gaz acides sont issues de la littérature. Par contre, celles relatives à la déprotonation de l'amine et à la formation du carbamate sont considérées en tant que paramètres ajustables.

Malgré leur faible capacité d'extrapolation en dehors du domaine d'étude et leur faible précision, ces modèles restent des modèles pratiques et facilement utilisables lors d'études préliminaires (Park et col, 2002 ; Xu et col, 2002 ; Habchi Tounsi et col, 2005). Plusieurs auteurs ont modifié le modèle de Kent et Eisenberg. Ainsi Hu et Chakma, 1990a et 1990b ont exprimé les constantes apparentes d'équilibre par des corrélations faisant intervenir la concentration en amine, la température et la pression partielle en gaz acide. Les auteurs ont pu représenter d'une manière satisfaisante les données de solubilité des gaz acides (CO_2 et H_2S) dans les solutions aqueuses d'AMP (2-Amino-2-Méthyle-1-Propanol) et de DGA.

Une autre approche un peu différente a été développée par Atwood, 1957. Il a introduit un coefficient d'activité ionique pour tenir compte de la non idéalité de la solution étudiée. L'auteur détermine les constantes d'équilibre réelles à partir d'un seul coefficient d'activité ionique qui est, là aussi, considéré comme une fonction de la seule force ionique. En effet, cette approche se base sur l'hypothèse que la valeur du coefficient d'activité de toutes les espèces est la même. Si la valeur de ce coefficient est égale à l'unité, le modèle est identique (algébriquement) au modèle de Kent et Eisenberg.

II.2.2. Calculs des propriétés d'équilibre des systèmes Eau-Alkanolamine-Gaz acides par des modèles de G^{ex}

II.2.2.1. Extensions simples du modèle de Debye et Hückel (1923)

Le modèle développé par Debye et Hückel en 1923 est un modèle qui se base sur les équations fondamentales de l'électrostatique. Dans les expressions de type Debye et Hückel le coefficient d'activité d'une espèce i s'exprime en fonction de la force ionique (I) du milieu, de la constante diélectrique du solvant (D_s) et de la température (T).

Cependant, le modèle de Debye et Hückel est un modèle ne présentant un intérêt que dans le cas des fortes dilutions. Par contre, il a été démontré que tout modèle devait tendre, à dilution infinie, vers le comportement du modèle de Debye – Hückel. C'est ainsi que la quasi-totalité des modèles développés contient un terme de Debye-Hückel complété par des expressions diverses pour tenir compte des autres interactions.

Guggenheim, en 1955, est l'un des premiers auteurs à proposer une extension du modèle de Debye et Hückel en ajoutant un terme d'expansion du viriel du second ordre, relatif à des interactions à courtes distances entre les ions de signes opposés.

Modèle d'Edwards et col (1975)

Edwards, 1975 a utilisé l'extension de Debye et Hückel développée par Guggenheim pour représenter les équilibres Liquide –Vapeur et déterminer la composition de la phase liquide de solutions aqueuses diluées. Les systèmes étudiés contiennent les espèces CO_2 , H_2S , SO_2 , NH_3 et HCl .

Le terme introduit par Guggenheim est étendu afin de tenir compte de l'ensemble des interactions entre les différentes espèces de la solution :

- molécule- molécule
- molécule- ion
- anion- cation

Ainsi, l'enthalpie libre d'excès est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{G^E}{m_s RT} = \left(\frac{G^E}{m_s RT} \right)_{DH} + \sum_{ca} \beta_{ca} n_c n_a \quad (II.28)$$

Le premier terme de droite de cette expression est la contribution de Debye et Hückel.

β_{ca} est un paramètre binaire ajusté soit à partir des données expérimentales, soit à partir des caractéristiques propres des ions en exploitant les travaux de Bromley, 1972.

Le coefficient d'activité de l'espèce i est obtenu par dérivation partielle de l'enthalpie libre molaire d'excès comme suit :

$$\ln \gamma_i = \frac{-AZ_i^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 2 \sum_{j \neq w} \beta_{ij} m_j \quad (\text{II.29})$$

où :

β_{ij} est un paramètre d'interaction entre les espèces i et j .

w représente l'eau et I la force ionique de la solution définie par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 \quad (\text{II.30})$$

m_i étant la molalité de l'espèce i .

L'état de référence considéré par Edwards et col est la dilution infinie: ($\gamma_i \rightarrow 1$ lorsque $\sum m_i \rightarrow 0$).

L'estimation des paramètres d'interaction cation-anion β_{c-a} et molécule-ion β_{m-i} , est effectuée en utilisant la procédure de décomposition en contributions ioniques définie par Bromley (1972) :

$$\begin{aligned} \beta_{c-a} &= \beta_{cation} + \beta_{anion} \\ \beta_{m-i} &= \beta_{molécule} + \beta_{ion} \end{aligned}$$

En ce qui concerne les paramètres d'interaction de type molécule-molécule, ils sont déterminés par régression des données expérimentales.

Pour les espèces moléculaires (m), Edwards calcule les coefficients de fugacité de la phase vapeur par l'équation du Viriel :

$$f_m = \exp\left(\frac{B_a P}{RT}\right) \quad (\text{II.31})$$

où B_a est le second coefficient du viriel de l'électrolyte faible à la température considérée. Cependant l'auteur ne tient pas compte de la correction de Poynting.

Malgré une représentation satisfaisante des données expérimentales et un nombre de paramètres ajustables réduit, cette approche ne tient pas compte des interactions ternaires et ne reste valable que dans le cas des solutions à faibles concentrations (1 à 2m).

Modèle de Deshmukh et Mather (1981)

Deshmukh et Mater se sont basés sur l'approche proposée par Edwards afin de représenter la solubilité de CO_2 et de H_2S dans des solutions de MEA (Methylethanolamine) relativement concentrées (5mol/kg) et dans un domaine de température allant de 25 à 120°C.

A la différence des travaux précédents, les auteurs ont utilisé l'équation d'état de Peng-Robinson pour l'estimation des coefficients de fugacité pour la phase vapeur. Ils ont également déterminé les paramètres d'interactions binaires par régression des données d'équilibre des systèmes ternaires (Eau-MEA-Gaz acide).

Les constantes des équilibres correspondant à la formation de carbamate et à la déprotonation de l'amine sont également ajustées sur des données expérimentales. Plusieurs hypothèses ont été considérées :

- les interactions concernant les espèces présentes en faibles concentrations (CO_2 , H_2S , CO_3^{2-} , HS^- , H^+ , OH^-) dans la solution sont négligées.
- le coefficient d'activité de l'eau est pris égal à l'unité.

Cependant, le fait de négliger les interactions des espèces en faible concentration peut conduire à une remise en cause de la validité du modèle, particulièrement aux faibles taux de charge.

Chakravarty (1985) a généralisé ce modèle pour l'ensemble des données de solubilité des gaz acides dans des solutions aqueuses de MEA, MDEA, DEA et de DIPA ainsi que pour des mélanges de ces amines. Weiland et col, 1993 ont également utilisé ce modèle pour représenter les données de solubilité de CO_2 et H_2S dans des solutions aqueuses d'amines (MDEA, MEA, DEA et DGA). Cependant, il faut signaler que les auteurs ont, dans ce cas, tenu compte de la contribution de l'espèce CO_3^{2-} ainsi que des interactions entre l'amine protonée et les gaz acides.

II.2.2.2. Modèles de Pitzer (1973) et de Clegg-Pitzer (1992)

Le modèle de Pitzer, peut être considéré comme une extension du modèle de Guggenheim. En effet, l'auteur considère que les interactions binaires entre espèces ioniques sont fonction de la force ionique de la solution. En plus, afin de tenir compte des interactions entre trois solutés, il introduit un terme du viriel au troisième ordre.

L'expression de l'enthalpie libre d'excès est exprimée comme suit :

$$\frac{G^E}{n_w RT} = f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk}(I) m_i m_j m_k \quad (\text{II.32})$$

La fonction $f(I)$ représente les interactions longue distance (terme de Debye-Hückel) :

$$f(I) = -\frac{4A_\phi I}{1,2} \ln(1 + 1,2\sqrt{I}) \quad (\text{II.33})$$

Dans les sommations, i, j et k sont les espèces ioniques, n_w est le nombre de Kg d'eau, m_i est la molalité de l'espèce i . λ_{ij} et μ_{ijk} , respectivement, les interactions à courte distance entre deux et trois espèces. A_ϕ , constante de Debye-Hückel, est une fonction de la température et des caractéristiques du solvant.

Plusieurs auteurs ont utilisé ce modèle pour la représentation des données Liquide-Vapeur impliquant des gaz acides (Beutier et Renon, 1975 ; Edwards et col, 1978 ; Chen et col, 1979 ; Kuranov et col, 1996). Ainsi, Edwards, 1978 a adopté le modèle développé par Pitzer pour étendre sa représentation des systèmes étudiés précédemment (Edwards, 1975) à un domaine de concentration plus large.

Modèle de Kuranov et col (1996)

Kuranov et col (1996) ont appliqué le modèle de Pitzer, 1973 à la représentation de la solubilité des gaz acides dans le mélange Eau-MDEA. Deux systèmes sont étudiés. CO₂-MDEA-H₂O et H₂S-MDEA-H₂O en considérant deux molalités en MDEA : 2 et 4 mol/kg. Le domaine de températures est de 313 - 413 K, les pressions totales en gaz acide atteignant 5MPa.

Kuranov et col ont utilisé l'équation de Pitzer pour le calcul des coefficients d'activités de l'ensemble des espèces moléculaires et ioniques présentes dans le système. En dehors des paramètres propres aux ions définis dans le tableau II.1, les paramètres d'interactions molécule - molécule λ_{ij} et μ_{ijk} ont été négligés (pour l'intervalle des concentrations étudié) à l'exception du paramètre $\lambda_{H_2S-H_2S}$. Ce dernier est déterminé à partir des résultats expérimentaux de la solubilité de H₂S dans l'eau. Sa dépendance en température est donnée par:

$$\lambda_{H_2S-H_2S} = A + \frac{B}{T} \quad (\text{II.34})$$

Les auteurs ont considéré également que les concentrations des espèces OH⁻ et H₃O⁺ étaient négligeables et que tous les paramètres binaires ou ternaires concernant les espèces moléculaires CO₂ et H₂S ainsi que les ions de même signe étaient nuls. Ainsi, le modèle de Kuranov et col nécessite l'ajustement de 4 paramètres pour H₂S et de 5 dans le cas de CO₂.

Modèle de Li & Mather (1994)

L'équation originale de Pitzer (1973) ne tient pas compte des interactions faisant intervenir des espèces moléculaires. C'est pourquoi Li et Mather ont utilisé l'équation de Pitzer modifiée (1991) pour la représentation de la solubilité de CO₂ dans le système CO₂-MDEA-MEA-H₂O. C'est un système composé de quatre espèces moléculaires (H₂O ; MDEA ; MEA et CO₂) et quatre espèces ioniques (MDEAH⁺ ; MEAH⁺ ; HCO₃⁻ et RNHCOO⁻).

Leur expression de l'enthalpie libre molaire est:

$$g^E = g^{DH} + g^S \quad (\text{II.35})$$

Pour le terme g^S , représentant les interactions courte distance, une équation simplifiée est utilisée (Pitzer et Simonson, 1986) :

$$\begin{aligned} \frac{g^S}{RT} &= \sum_i \sum_j a_{ij} x_i x_j + \sum_i \sum_j \sum_k a_{ijk} x_i x_j x_k \\ &= x_I \sum_c x_n \sum_a \sum_a F_c F_a W_{nca} + \sum_n \sum_{n'} x_n x_{n'} (A_{n'n} x_n + A_{nn'} x_{n'}) \end{aligned} \quad (\text{II.36})$$

c,a, n et n' représentant, respectivement, les cation, anion et espèces neutres.

Les fractions F_a et F_c sont définies comme suit :

$$F_C = \frac{2x_c}{x_I} \quad \text{et} \quad F_a = \frac{2x_a}{x_I} \quad (\text{II.37})$$

x_i étant la fraction molaire totale en anion et cation

Les paramètres d'interaction molécule-molécule $A_{nn'}$ et $A_{n'n}$ sont définis comme suit :

$$A_{nn'} = 2a_{nn'} + 3a_{nn'n'} \quad A_{n'n} = 2a_{nn'} + 3a_{n'nn'} \quad (\text{II.38})$$

Le paramètre d'interaction ion-solvant W_{nca} est déterminé à partir de :

$$W_{nca} = (2w_{nc} + 2w_{na} - w_{ca} + 2u_{nc} + 2u_{na}) / 4 \quad (\text{II.39})$$

avec :

$$w_{ij} = 2a_{ij} + \frac{3}{2}(a_{ijj} + a_{ijj}) \quad \text{et} \quad u_{ij} = \frac{3}{2}(a_{ijj} - a_{ijj})$$

Dans leur modèle, Li et Mather considèrent que l'état de référence pour l'eau et l'amine est le corps pur dans les conditions de température et de pression du système et la dilution infinie dans la solution comme état de référence des espèces ioniques.

Les auteurs négligent la présence du gaz acide sous sa forme moléculaire dans la phase liquide. Cette hypothèse limite la représentation des données de solubilité de gaz acide à des taux de charge inférieurs à l'unité. De plus, comme les pressions considérées sont faibles, la phase vapeur est considérée comme ayant un comportement de gaz parfait.

Les paramètres d'interaction molécule-molécule sont ajustés sur des données des systèmes binaires. Quant aux autres paramètres, ils sont déterminés par régression des données expérimentales des systèmes ternaires.

II.2.2.3. Modèles de composition locale

Le concept de composition locale a été introduit par Wilson (1964). Dans la littérature on trouve principalement deux extensions de modèles de ce type au cas des solutions ioniques.

Ce deux types de modèles, présentés dans ce paragraphe ont été appliqués au cas des systèmes gaz acides – solution d'amines. Il s'agit du modèle NRTL-électrolyte et du modèle UNIQUAC-électrolyte.

Modèle de Austgen et al (1988) (NRTL-électrolyte)

Austgen et col (1988) ont appliqué le modèle NRTL-électrolyte modifié par Scaufflaire et col (1989) à la présentation des équilibres d'absorption de H_2S et CO_2 dans des systèmes Eau-Alcanolamines (H_2O - DEA et H_2O - MEA). Dans cette étude, Austgen a considéré aussi bien l'eau que les amines comme solvants. Il a donc traité le système comme un mélange de solvants. Le domaine de température étudié est de 25-120°C et les concentrations en amines varient de 0,5 à 5 kmol.m⁻³.

Dans ce modèle, Austgen couple le modèle NRTL-électrolyte à une équation d'état de type Redlich-Kwong-Soave pour le calcul des coefficients de fugacité en phase vapeur. Pour la partie NRTL-électrolyte, il a utilisé la même expression que le modèle original:

$$g^{ex*} = g^{ex*,LR} + g^{ex*,Local} \quad (\text{II.40})$$

Dans cette expression et dans ce qui suit, * correspond à un état de référence défini comme la dilution infinie dans le solvant.

L'auteur a introduit également un terme de Born, exprimé par :

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{BORN} = \frac{e^2}{2kT} \left(\frac{1}{D_S} - \frac{1}{D_W} \right) \sum_i \frac{z_i^2 x_i}{r_i} \quad (\text{II.41})$$

Avec :

D_S : constante diélectrique du mélange de solvants

D_W : constante diélectrique de l'eau pure

Ce terme correspond à l'enthalpie libre nécessaire pour transférer un ion à dilution infinie dans l'eau pure vers un état de dilution infinie dans le mélange de solvants. Il permet de passer d'un état de référence à l'autre, l'état de référence de dilution infinie dans l'eau pure présentant l'avantage de ne pas dépendre de la composition en solvants.

Ainsi, l'équation utilisée par Austgen pour la représentation des systèmes étudiés est la suivante :

$$g^{ex*} = g_{PDH}^{ex*} + g_{NRTL}^{ex*} + g_{BORN}^{ex} \quad (\text{II.42})$$

Le terme utilisé pour les interactions à longue distance (g_{PDH}^{ex*}) est celui du modèle de Pitzer, en dehors du fait que l'on utilise une force ionique en fraction molaire :

$$I_x = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_i Z_i^2 x_i$$

au lieu d'une force ionique en molalité.

L'expression est :

$$\frac{g^{ex,pdh}}{RT} = - \left(\sum_k x_k \right) (1,000 / M_s)^{\frac{1}{2}} (4A_\phi I_x / \rho) \ln \left(1 + \rho I_x^{\frac{1}{2}} \right) \quad (\text{II.43})$$

ρ étant fixé à 14.9 (Pitzer, 1980).

et A_ϕ , le paramètre de Debye-Hückel s'écrivant :

$$A_\phi = \left(\frac{1}{3}\right) (2\pi N_0 d / 1,000)^{\frac{1}{2}} (e^2 / DkT)^{\frac{3}{2}}$$

Pour la contribution NRTL, l'expression est:

$$\begin{aligned} \frac{g^{ex}}{RT} = & \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_c X_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{\sum_j X_j G_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \\ & + \sum_a X_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{\sum_j X_j G_{ja,c'a} \tau_{jc,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \end{aligned} \quad (II.44)$$

avec :

$$X_j = x_j C_j \quad (C_j = Z_j \text{ Pour les ions et } C_j = 1 \text{ pour les molécules})$$

$$\begin{aligned} G_{jc,a'c} &= \exp(-\alpha_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}) & G_{ja,c'a} &= \exp(-\alpha_{ja,c'a} \tau_{jc,c'a}) \\ G_{ca,m} &= \exp(-\alpha_{ca,m} \tau_{ca,m}) & G_{im} &= \exp(-\alpha_{im} \tau_{im}) \end{aligned}$$

où :

$$\tau_{ma,ca} = \tau_{ma} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \quad \text{et} \quad \tau_{mc,ac} = \tau_{cm} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca}$$

Ainsi, seuls les paramètres courte distance mentionnés ci-dessus sont des paramètres ajustables pour le modèle. Pour ces paramètres, l'auteur a adopté une dépendance en température de la même forme que celle de l'équation (II.34).

Kaewsichan et col (2001) (Uniquac Electrolyte)

Kaewsichan et col (2001) ont utilisé l'équation UNIQUAC-électrolyte pour la représentation du système CO₂-H₂S-MEA-MDEA-H₂O.

Le modèle UNIQUAC-électrolytes développé par Sander et col (1986) est une extension du modèle de non électrolyte UNIQUAC. Dans l'expression de l'enthalpie libre d'excès, le terme correspondant à l'équation UNIQUAC modifiée est complété par un terme de type Debye-Hückel:

$$G^{E*} = G_{DH}^{E*} + G_{UNI}^{E*} \quad (II.45)$$

G_{DH}^{E*} Terme de type Debye-Hückel

G_{UNI}^{E*} Equation UNIQUAC modifiée.

Dans ce travail, le terme de type Debye-Hückel tient compte de la possibilité d'avoir un mélange de solvants:

$$\frac{G_{DH}^{E*}}{RT} = -\sum_m x_m M_m \frac{4}{3} AI^{\frac{3}{2}} \tau(\xi) \quad , \quad \xi = bI^{\frac{1}{2}} \quad (II.46)$$

Avec :

$$\tau(\xi) = \frac{3}{\xi^3} \left(\ln(1 + \xi) - \xi + \frac{\xi^2}{2} \right)$$

Où $\tau(\xi) \rightarrow 1$ quand $\xi \rightarrow 0$. b est un paramètre ajustable, I est la force ionique en molalité et z_i est le nombre de charges de l'ion i .

Dans ces expressions, l'indice m représentant une sommation sur les espèces moléculaires et i sur les ions.

Le paramètre de Debye-Hückel A est proportionnel à $d^{\frac{1}{2}} / (DT)^{\frac{3}{2}}$ où d est la densité et D est la constante diélectrique du mélange de solvants.

La contribution UNIQUAC (G_{UNI}^{E*}) est, de façon classique, constituée d'une contribution combinatoire et d'une contribution résiduelle selon :

$$G_{UNI}^{E*} = G_C^{E*} + G_R^{E*} \quad (\text{II.47})$$

Le terme combinatoire tenant compte des différences de taille entre particules est exprimé par :

$$\frac{G_C^E}{RT} = \sum_l x_l \ln \frac{\phi_l}{x_l} + \frac{Z}{2} \ln \frac{\theta_l}{\phi_l} \quad (\text{II.48})$$

avec :

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad \text{et} \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j x_j r_j}$$

Le terme résiduel tient compte des interactions entre les divers composés et est donné par l'expression de composition locale suivante :

$$\frac{G_R^E}{RT} = - \sum_i x_i q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (\text{II.49})$$

Pour les systèmes de mélanges de solvant/sel, une expression des paramètres a_{im} et a_{mi} (paramètres d'interaction entre l'ion i et la molécule du solvant m) a été proposée :

$$a_{im} = a_{im}^* + \theta_i \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \theta_j \quad (\text{II.50})$$

$$a_{mi} = a_{mi}^* + \theta_i \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \theta_j \quad (\text{II.51})$$

a_{im}^* et a_{mi}^* sont des paramètres d'interaction de référence

$\delta_{ij,m}$ est un paramètre du modèle.

La fonction de l'enthalpie libre d'excès en considérant la référence dissymétrique G_{UNI}^{E*} est reliée à la fonction de l'enthalpie symétrique G_{UNI}^E par :

$$\frac{G_{UNI}^{E*}}{RT} = \frac{G_{UNI}^E}{RT} - \sum_i x_i \ln \gamma_{i,UNI}^{\infty} \quad (\text{II.52})$$

où $\gamma_{i,UNI}^{\infty}$ est la contribution UNIQUAC au coefficient d'activité de l'ion i à dilution infinie.

Dans son formalisme, Sander a évalué les paramètres de taille des ions à partir de leur diamètre. Cependant le volume et l'aire de la surface des cations sont considérés comme paramètres ajustables.

Contrairement à Sander et col (1986), Kaewsichan et col (2001) ont pris en compte des électrolytes et non des ions seuls. Ainsi pour le calcul du coefficient d'activité, ils ont pris en compte les ensembles anion-cation suivants : $\text{RNH}_3^+\text{RNHCOO}^-$, $\text{RNH}_3^+\text{HCO}_3^-$, $\text{RNH}_3^+\text{HS}^-$, $\text{RR}'\text{R}''\text{HCO}_3^-$, $\text{RR}'\text{R}''\text{H}^+\text{HS}^-$ et $\text{RR}'\text{R}''\text{H}^+\text{RNHCOO}^-$. Cependant, les ensembles anion-cation constitués d'au moins un ion en faible concentration, soit notamment, H_3O^+ , OH^- , CO_3^{2-} et S^{2-} ont été négligés. Ces hypothèses se traduisent par l'estimation de paramètres de surface d'électrolytes selon :

$$\theta_{z_a c, z_c a} = \theta_a \frac{z_c x_c}{\sum_{c'} z_{c'} x_{c'}} + \theta_c \frac{z_a x_a}{\sum_{a'} z_{a'} x_{a'}} \quad (\text{II.53})$$

Où $\sum_{c'}$ et $\sum_{a'}$ est la sommation sur tous les cations et anions, respectivement.

Le paramètre de surface d'une paire d'ions, $q_{z_a c, z_c a}$, est calculé suivant la relation :

$$q_{z_a c, z_c a} = z_a q_c + z_c q_a \quad (\text{II.54})$$

Ainsi les coefficients d'activité résiduels des ions sont reliés aux coefficients d'activité résiduels correspondant aux paires d'ions par la relation :

$$\ln \gamma_{z_a c, z_c a}^{*,R} = \frac{z_a}{z_a + z_c} \ln \gamma_c^{*,R} + \frac{z_c}{z_a + z_c} \ln \gamma_a^{*,R} \quad (\text{II.55})$$

Pour résoudre l'équation, les auteurs ont supposé que, pour chaque paire d'ion, $\gamma_c^{*,R}$ est égal à $\gamma_a^{*,R}$. Ainsi :

$$\ln \gamma_{z_a c, z_c a}^{*,R} = \ln \gamma_c^{*,R} = \ln \gamma_a^{*,R} \quad (\text{II.56})$$

L'équation ci-dessus représente donc la relation entre le coefficient d'activité d'une paire d'ion, et celui de un ion seul. Ainsi, on a :

$$\ln \gamma_c^{*,R} = \sum_a \left[\frac{\theta_{z a^c, z c^a}}{\sum_{a'} \theta_{z a'^c, z c^a'}} \right] \ln(\gamma_c^{*,R})_a \quad (\text{II.57})$$

$$\ln \gamma_a^{*,R} = \sum_c \left[\frac{\theta_{z a^c, z c^a}}{\sum_{c'} \theta_{z a'^c, z c^a'}} \right] \ln(\gamma_a^{*,R})_c \quad (\text{II.58})$$

où les parenthèses indiquent des moyennes.

Les paramètres d'interaction du modèle sont déterminés par la régression des données expérimentales.

Les paramètres molécule-molécule sont ajustés en premier à partir des données expérimentales de la littérature et portant sur les systèmes binaires. Les paramètres d'interaction molécule-électrolyte sont ajustés sur les données relatives aux systèmes ternaires. De même les interactions électrolyte - électrolyte sont déterminées par régression des données des systèmes quaternaires. Tous les paramètres d'interaction du modèle suivent l'une des deux dépendances de température suivantes :

$$\tau = a + \frac{b}{T} \quad \text{Ou} \quad \tau = a + cT \quad (\text{II.59})$$

T, température en Kelvin.

Kaewsichan et al parviennent à représenter correctement la solubilité des gaz acides (seuls ou mélangés) dans des solutions aqueuses de MDEA, de MEA et dans le mélange à des températures entre 25 et 120°C pour des taux de charge supérieures à 0,2.

Le tableau ci-dessous regroupe les différents modèles présentés ainsi que les paramètres ajustés par chaque auteur.

II.3. Modélisation des systèmes d'amines par des équations d'état (EOS)

II.3.1. Introduction aux équations d'états

A partir des années 80, les modèles se basant sur un formalisme d'équation d'états ont été développés pour la représentation des solutions d'électrolytes (Raatschen et col, 1987 ; Copeman et Stein, 1987 ; Chapman et col, 1988 ; Jin et Donohue, 1988a, 1988b, 1991 ; Fürst et Renon, 1993). Ces modèles, avec une description théorique plus précise des interactions entre particules (interactions à courte distance et interactions électrostatiques), se basent sur une expression de l'énergie libre.

Ils permettent de représenter, avec le même modèle, à la fois la phase liquide et la phase vapeur. Un autre avantage de ces modèles, par rapport aux autres modèles présentés précédemment (modèles G^{ex}), est leur capacité à représenter les systèmes à hautes pressions l'effet de P étant directement pris en compte dans les équations.

Un petit nombre d'auteurs a utilisé des équations d'état pour la représentation des données de solubilité des gaz acides dans des amines. C'est notamment le cas du modèle de Cavité (Kuranov et col (1997)), du Modèle MSA (Planche et Fürst, 1997) et de l'EOS électrolyte (Fürst et Renon, 1993).

- Modèle de Cavité (HM)

Kuranov et col (1997), ont utilisé le modèle de cavité " Hole Model " développé par Smirnova et Victorov (1987) pour représenter les ELV des systèmes CO₂-MDEA-Eau et H₂S-MDEA-Eau dans un domaine de température allant de 313,15 à 413,15K et pour des pressions allant jusqu'à 5MPa.

Le modèle de cavité tient compte de la taille et de la forme des molécules du système, il considère l'ensemble des sites de contacts entre les différentes molécules pour déterminer l'effet d'association et d'orientation. Les auteurs supposent que les molécules d'un mélange n'occupent pas la totalité des sites de la grille. Ils introduisent la notion de volume des sites vides. Chaque molécule de l'espèce *i* occupe *r_i* sites de la grille. Ainsi, le volume d'un mélange contenant *N₁,..., N_n* molécules des espèces 1,..., *n* et *N₀* des sites (cavités) vides est définis par :

$$V = v' \left(N_0 + \sum_{i=1}^n R_i N_i \right) \quad (\text{II.60})$$

v' Le volume constant par site de la grille.
R_i est le nombre de sites de la grille

Dans ce modèle, le coefficient d'activité est la somme de deux contributions. Une contribution non électrolytique et une contribution électrostatique :

$$\ln \tilde{\gamma}_i = \ln \tilde{\gamma}_{ath,i} + \ln \tilde{\gamma}_{res,i} + \ln \tilde{\gamma}_{el,i} \quad (\text{II.61})$$

Le signe ~ signifie que les sites vides interviennent dans le calcul des coefficients d'activité comme un composé du système.

Les deux premiers termes de droite correspondent à la contribution non électrolytique : une contribution athermale $\ln \tilde{\gamma}_{ath,i}$ et une contribution résiduelle $\ln \tilde{\gamma}_{res,i}$. Le troisième terme, $\ln \tilde{\gamma}_{el,i}$, représente la contribution électrostatique permettant d'étendre le modèle aux systèmes d'électrolytes.

Ainsi, pour les contributions non électrolytiques, on a :

$$\ln \tilde{\gamma}_{ath,i} = -\frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \quad (\text{II.62})$$

Où :

$$\phi_i = \frac{\tilde{x}_i R_i}{\sum_{i=0}^n \tilde{x}_i r_i} \quad \theta_i = \frac{\tilde{x}_i q_i}{\sum_{i=0}^n \tilde{x}_i q_i}$$

q_i est la surface de la particule i .

$$\ln \gamma_{res.i} = z \sum_{s=0}^n q_{si} \ln \left(\frac{X_s}{X_{s(i)}} \right) \quad i = 0,1,2,\dots,n \quad (\text{II.63})$$

où :

X_s et $X_{s(i)}$ sont les solutions données par :

$$X_s \sum_{t=0}^n \alpha_t X_t \eta_{st} = 1$$

Avec :

$$\eta_{st} = \exp(-\Delta \mathcal{E}_{st} / kT)$$

$$\Delta \mathcal{E}_{st} / kT = w_{st} + h_{st} (T_0 - T) / T + c_{st} [\ln T_0 / T - (T_0 - T) / T]$$

T_0 : température de référence (arbitraire)

w_{st} , h_{st} et c_{st} sont respectivement, l'énergie libre d'échange réduite, l'enthalpie et la capacité calorifique.

Pour la contribution électrostatique, les auteurs ont utilisé le terme Debye-Hückel du modèle de Pitzer:

$$\ln \gamma_i^{DH} = -A_\phi z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I}) \right) \quad (\text{II.64})$$

avec :

b est une constante empirique valant 1,2 pour tous les électrolytes

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad \text{et} \quad A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A \rho_w}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 D k T} \right)^{3/2} \quad (\text{II.65})$$

L'application de ce modèle pour la représentation des deux systèmes étudiés a nécessité l'ajustement des trois paramètres énergétiques de contact entre molécules : w_{st} , h_{st} et c_{st}

Les résultats obtenus, moins satisfaisants que ceux obtenus par l'application du modèle de Pitzer (Kuranov et col, 1996), ont permis aux auteurs de conclure qu'il est possible

d'améliorer le modèle en réajustant les paramètres sur des systèmes ternaires au lieu d'un ajustement par régression des systèmes binaires.

- Modèle MSA (non primitif)

Planche et Fürst, 1997 ont représenté la solubilité de CO₂ et de H₂S dans les solutions aqueuses d'Alcanolamines : MEA, DEA et MDEA dans un domaine de températures allant de 298,15 à 473,15K et pour des taux de charge en gaz acides allant de 0,0037 à 3,229.

Les auteurs ont appliqué le modèle MSA non primitif développé par Planche et Renon, 1981 et modifié par Ball et col, 1985.

L'équation d'état de la phase liquide utilisée se base sur expression de l'énergie libre molaire suivante :

$$\begin{aligned} \frac{a - a^0}{RT} = & \sum_i x_i \ln \frac{x_i RT}{P_0 v \Delta} + 3 \sum_i x_i \frac{\sigma_i^2}{\Delta} \left(\zeta_1 + \frac{\zeta_2^2}{2\Delta} \right) \\ & - \sum_i \sum_j \frac{x_i x_j}{v \Delta} W_{ij} \left(1 + \frac{3\zeta_2}{\Delta} \sigma_j \right) - \frac{\alpha^2}{4\pi} \sum_j \frac{x_j Z_j^2}{1 + \Gamma \sigma_j} + \frac{\Gamma^3 v}{3\pi N} \end{aligned} \quad (\text{II.66})$$

Avec :

$$\zeta_k = \frac{N\pi}{6} \sum_i \frac{x_i \sigma_i^k}{v}$$

$$\Delta = 1 - \zeta_3$$

$$\alpha^2 = \frac{N_e^2}{\epsilon_0 DRT}$$

$$4\Gamma^2 = \alpha^2 N \sum_k \frac{x_k}{v} \left(\frac{Z_k}{1 + \Gamma \sigma_k} \right)^2$$

où D est la constante diélectrique de la solution calculée comme suit :

$$D = 1 + \left(\sum_i (x_i \cdot D_i) - 1 \right) \cdot \left(\frac{1 - \zeta_3''}{(1 + \zeta_3''/2)} - \sum_i \left(E_i \cdot x_i \cdot \frac{(1 - \zeta_3'')^2}{(T \cdot v \cdot \sigma_i^p)} \right) \right) \quad (\text{II.67})$$

σ_i^p est le diamètre de Pauling des ions

Le scalaire E_i vaut $6,14 \cdot 10^4 \text{ K} \cdot \text{A}^4$ pour les cations et 0 pour les molécules et les anions.

ζ'' a la même définition que ζ_3 , mais la sommation ne porte que sur les ions

Ce modèle peut être considéré comme une équation d'état de phase liquide. De ce fait, les ELV ont été calculés en faisant intervenir les constantes d'Henry issues de la littérature.

Pour les coefficients de fugacité en phase gaz, les auteurs ont utilisé l'expression de Houghton, 1957.

Les paramètres ajustables sont les paramètres de taille (diamètres) σ_i des différentes espèces, et les paramètres d'interaction W_{ij} . Les valeurs des diamètres σ_i ont été fixées à partir de considérations moléculaires et les W_{ij} sont estimés à partir de données portant sur des systèmes binaires.

Ainsi, la régression des données de solubilités de CO₂ et H₂S nécessite l'ajustement de 5 paramètres au plus (cas de la formation des carbamates).

II.3.2. Présentation du modèle utilisé (EOS électrolyte)

Le modèle développé au sein du laboratoire (Fürst et Renon, 1993) est une équation d'état fondée sur une expression de l'énergie libre. Adaptée à la représentation des solutions ioniques, cette expression est sous la forme d'une somme de deux termes. Le premier est spécifique de la contribution non électrolytique, et le deuxième est relatif à la contribution ionique (ou électrolytique).

L'expression de l'énergie libre (la différence entre l'énergie libre molaire de la solution et celle de l'état standard) est :

$$\left(\frac{\Delta a}{RT}\right) = \left(\frac{\Delta a}{RT}\right)_{Att} + \left(\frac{\Delta a}{RT}\right)_{Rep} + \left(\frac{\Delta a}{RT}\right)_{Solv} + \left(\frac{\Delta a}{RT}\right)_{LD} \quad (II.68)$$

Contribution non électrolytique

Représentée par les deux premiers termes de l'expression ci-dessus, cette contribution est issue d'une équation d'état cubique. Dans l'exemple de l'équation de SRK, cette contribution est la somme d'un terme attractif et d'un terme répulsif :

$$\left(\frac{\Delta a}{RT}\right)_{Att} = \frac{a^{att}}{RTb} \ln \left[\frac{v}{v+b} \right] \quad (II.69)$$

$$\left(\frac{\Delta a}{RT}\right)_{Rep} = \sum_k x_k \ln \left[\frac{x_k RT}{P_0(v-b)} \right] \quad (II.70)$$

v : Volume molaire de la solution

b : Covolume de la solution

a^{att} : Paramètre de mélange.

Le covolume b de la solution est la somme d'une contribution moléculaire b_m et d'une contribution ionique b_i :

$$b = \sum_m x_m b_m + \sum_i x_i b_i \quad (II.71)$$

Les valeurs des paramètres a_{att} et b_m sont déterminées en fonction des paramètres d'énergie des molécules a_s et en fonction des covolumes b_s relatifs aux espèces moléculaires.

$$a_s = \frac{1}{9 \cdot \left(2^{1/3} - 1\right)} \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (II.72)$$

$$b = \frac{2^{1/3} - 1}{3} \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II.73})$$

L'expression de la dépendance en température $\alpha(T_r)$ utilisée est celle de Schwartzentruber et al (1989) pour la représentation des composés polaires. Elle s'exprime à partir de la température réduite ($T_r = T/T_c$), du facteur acentrique ω et des paramètres polaires p_1, p_2, p_3 comme suit :

$$\alpha(T_r)^{1/2} = 1 + m(\omega) \left(1 - T_r^{1/2} - p_1 \cdot (1 - T_r) \left(1 + p_2 T_r + p_3 T_r^2 \right) \right) \quad (\text{II.74})$$

où

$$m(\omega) = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2$$

Les paramètres polaires p_1, p_2, p_3 sont déterminés à partir des données de pressions de vapeur des corps purs.

Contribution électrolytique

De même que la partie non électrolytique, la contribution électrolytique spécifique aux ions, est constituée par un terme (LD) représentant les interactions longues distance, et un terme relatif aux interactions à courte distance (SOLV). Ce dernier décrit essentiellement les interactions de solvation et fait intervenir le paramètre binaire W_{ij} selon :

$$\left(\frac{\Delta a}{RT} \right)_{\text{Solv}} = - \sum_i \sum_j \frac{x_i x_j W_{ij}}{v(1 - \zeta_3)} \quad (\text{II.75})$$

Où au moins i ou j est un ion

Le paramètre W_{ij} est symétrique : $W_{ij} = W_{ji}$

La variable ζ_3 est une fonction des diamètres σ_i des différentes espèces :

$$\zeta_3 = \frac{N\pi}{6} \sum_i \frac{x_i \sigma_i^3}{v} \quad (\text{II.76})$$

La sommation est effectuée sur l'ensemble des espèces.

La contribution "longue distance" est exprimée à partir de l'approximation MSA :

$$\left(\frac{\Delta a}{RT} \right)_{LD} = - \frac{e^2 N}{4\pi\epsilon_0 DRT} \sum_i \frac{x_i z_i^2 \Gamma}{1 + \Gamma \sigma_i} + \frac{\Gamma^3 v}{3\pi N} \quad (\text{II.77})$$

D est la constante diélectrique de la solution exprimée par :

$$D = 1 + (D_s - 1) \frac{1 - \zeta_3''}{1 + \frac{\zeta_3''}{2}} \quad (\text{II.78})$$

D_s est la constante diélectrique du solvant exprimée en fonction des constantes diélectriques propres à chaque composé moléculaire :

$$D_s = \frac{\sum_m x_m D_m}{\sum_m x_m} \quad (\text{II.79})$$

Γ : Paramètre d'écran, obtenu par résolution itérative de l'équation :

$$4\Gamma^2 = \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 DRT} \sum_i \frac{x_i}{v} \left(\frac{z_i}{1 + \Gamma \sigma_i} \right)^2 \quad (\text{II.80})$$

Le terme électrostatique peut être considéré comme une version simplifiée du terme correspondant dans le modèle MSA utilisé par Planché et Fürst (cf. ci-dessus).

L'originalité du modèle présenté ci-dessus tient à sa capacité à représenter de manière prédictive les propriétés thermodynamiques d'excès, une caractéristique originale dans le cas des solutions d'électrolytes. Cette propriété est obtenue via la corrélation des paramètres des ions à des grandeurs expérimentales liées à la solvation (diamètres de Stockes, entropie de solvation,...).

Ce modèle a été utilisé au cours de différents travaux de recherche au sein du laboratoire. Ainsi, Vallée, 1998 l'a utilisé pour la représentation du système $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$; Sidi-Boumedine, 1999 l'a utilisé pour la représentation de la solubilité des gaz acides dans des solutions de DEA et de MDEA ; Vu, 2001 pour les conditions de stabilité des hydrates de méthane en présence de mélanges méthanol et de sels, Millot, 2003 pour l'étude des phénomènes de solvation dans les solution d'électrolytes, ...

Dénombrement des paramètres du modèle

Trois types de paramètres interviennent dans les différentes équations du modèle présenté ci-dessus. Les paramètres relatifs aux corps purs, les paramètres inclus dans la partie non électrolyte (paramètres de la loi de mélange de l'équation d'état) et les paramètres ioniques.

Les deux premiers types de paramètres sont les paramètres d'une équation d'état (cubique). Ainsi, les paramètres moléculaires de corps pur sont déterminés par une approche classique. Par exemple, les paramètres de polarité p_i sont ajustés à partir de données de pression de vapeur saturante du corps pur. Concernant la contribution ionique, deux types de paramètres apparaissent : les interactions binaires W_{ij} et le diamètre des ions σ_i . Il faut également tenir compte de la contribution ionique au covolume mis en œuvre dans la partie non électrolyte.

Dans le cas d'une solution contenant un seul électrolyte fort (le solvant est donc la seule espèce moléculaire) 7 paramètres sont nécessaire:

- Covolume ioniques b_c et b_a (2 paramètres)
- Diamètres ioniques σ_c et σ_a (2 paramètres)

- Paramètres d'interaction ion-solvant $W_{c,eau}$ et $W_{a,eau}$ (2 paramètres)
- Paramètre d'interaction entre cation et anion $W_{c,a}$ (1 paramètre)

Cette liste suppose que, comme souvent dans le cas des solutions d'électrolytes, les interactions entre ions de même charge sont ignorées, du fait des phénomènes de répulsions électrostatiques. De plus, dans la plupart des études, les paramètres d'interaction anion-eau sont négligés sur la base d'une moindre solvation des anions par rapport aux cations, ce qui ramène le nombre de paramètres à 6.

Ces paramètres sont nombreux mais tous peuvent être déterminés à partir des corrélations suivantes :

$$b_c = \lambda_1 (\sigma_c^{solv})^3 + \lambda_2 \quad (\text{II.81})$$

$$b_a = \lambda_1 (\sigma_a^{solv})^3 + \lambda_2 \quad (\text{II.82})$$

$$W_{cw} = \lambda_3 \sigma_c^{solv} + \lambda_4 \quad (\text{II.83})$$

$$W_{ac} = \lambda_5 (\sigma_a^{solv} + \sigma_c^{solv})^4 + \lambda_6 \quad (\text{II.84})$$

σ_c^{solv} et σ_a^{solv} sont, respectivement, les diamètres de Stokes des cations et les diamètres de Pauling des anions.

L'utilisation de ces corrélations pour le calcul des différents paramètres représente un avantage important. En effet, elle permet une réduction de nombre de paramètres ainsi que le lien de ces derniers avec des grandeurs physiques.

Modèle	Systèmes	Paramètres ajustés
Kent et Eisenberg (1976)	H ₂ S et CO ₂ dans MEA/Eau, DEA/Eau	K protonation amine K formation carbamate
Hu et Chakma (1990)	CO ₂ et H ₂ S dans AMP/Eau	K (formation amine protonée+ carbamate) : 3 paramètres K (formation amine protonée + HS ⁻) : 2 paramètres
Atwood (1957)	H ₂ S dans MEA/Eau, DEA/Eau ou TEA/Eau	K protonation amine
Deshmuk et Mather (1981)	H ₂ S et CO ₂ dans MEA/Eau	β_{ca} et β_{ma} avec c : MEAH ⁺ , m :MEA et a : HCO ₃ ⁻ ,carbamate et HS ⁻ . 6 paramètres au total
Kuranov (1996)	H ₂ S ou CO ₂ dans MDEA/Eau	$\beta_{H_2S-H_2S^*}$, $\beta_{CO_2-HCO_3^*}$, $\beta_{H_2S-HS^-}$, $\beta_{m-MDEAH^+}^o$ avec m: CO ₂ , H ₂ S, $\beta_{a-MDEAH^+}^o$, $\beta_{a-MDEAH^+}^1$, $\tau_{a-MDEAH^+}$ avec a : HCO ₃ ⁻ , HS ⁻ . 11 paramètres au total.
Li et Mather (1994)	CO ₂ dans MDEA/Eau ou MEA/Eau	A_{eau-m}^* , A_{m-eau}^* avec m :MDEA, MEA ; $B_{c-HCO_3^-}$, $W_{eau^-c-HCO_3^-}$ avec c : MDEAH ⁺ , MEAH ⁺ ; $W_{MDEA-MDEAH^+-HCO_3^-}$, $W_{H_2O-MEAH^+-carba}$; $W_{MEA-MEAH^+-a}$ avec a : HCO ₃ ⁻ carba. 11 paramètres au total.
Austgen (1988)	H ₂ S ou CO ₂ dans DEA/Eau ou MEA/Eau Prédiction H ₂ S et CO ₂ dans DEA/Eau ou MEA/Eau	τ_{eau-m}^* et τ_{m-eau}^* avec m : MEA, DEA, CO ₂ , H ₂ S ; $\tau_{eau-c,a}$ et $\tau_{c,a-eau}$ avec : MEAH ⁺ , MDEAH ⁺ et a : HCO ₃ ⁻ , HS ⁻ , carba. K décomposition carbamate de DEA et carbamate de MEA. 22 paramètres au total.
Kaewsichan (2001)	CO ₂ et H ₂ S dans MEA/DEA/Eau	Les paramètres τ_{ij} sont décrits. Les paramètres $\tau_{j,i}$ ont également été ajustés. τ_{eau-m}^* avec m : MDEA, DEA, CO ₂ , H ₂ S ; τ_{MDEA-m}^* avec m : CO ₂ , H ₂ S ; $\tau_{MEA-MDEA}^*$; $\tau_{m-MEAH^+,a}^{**}$ avec m :eau, MEA et a HCO ₃ ⁻ , HS ⁻ , carba ; $\tau_{m-MDEAH^+,a}^{**}$ avec m :eau, MDEA et a : HCO ₃ ⁻ , HS ⁻ ; $\tau_{m-MDEAH^+,HCO_3^-}^{**}$ avec m :CO ₂ ,H ₂ S ; $\tau_{MEA-MDEAH^+,HCO_3^-}$; $\tau_{H_2S-c,HCO_3^-}^{***}$ avec c : MDEAH ⁺ , MEAH ⁺ ; $\tau_{MEA^+,HCO_3^-}^{***}$; $\tau_{MEA^+,HCO_3^-}^{***}$; $\tau_{MEA^+,carba-MEAH^+,HS^-}^{***}$; $\tau_{MDEAH^+,HCO_3^-}^{***}$; $\tau_{MDEAH^+,HCO_3^-}^{***}$; $\tau_{MDEAH^+,HCO_3^-}^{***}$; $\tau_{MEA^+,HCO_3^-}^{***}$; 54 paramètres au total

* : ajustement sur les systèmes binaires correspondants ; ** ajustement sur les systèmes ternaires correspondants ; *** ajustement sur les systèmes quaternaires correspondants.

Chapitre III

III. Mesure couplée des ELV et de la spéciation lors de l'absorption de CO₂ dans les solvants Eau-DEA -Solvant physique

Le développement d'un modèle thermodynamique réaliste nécessite de disposer d'une base de données de solubilité des gaz acides fiable ainsi que de données sensibles à la composition des phases liquides, voire, si possible, de valeurs des concentrations à l'équilibre dans cette phase. Pour obtenir ces mesures, nous avons utilisé deux types de montages expérimentaux. Le premier dispositif expérimental est identique à celui déjà mis en œuvre par Sidi Boumedine (2003). L'objectif de notre travail a consisté à étendre les mesures d'équilibres de phase et de spéciation aux systèmes Eau-DEA-MeOH-CO₂ et à acquérir, en plus des données de concentrations en CO₂ moléculaire, des données liées à l'évolution des espèces carbamates et bicarbonates. Pour cela, des modifications au niveau du dispositif expérimental et au niveau du protocole associé ont été réalisées. Des résultats expérimentaux originaux, à T=298,15K, ont été obtenus qui concernent trois compositions de solvants dans un domaine de pression allant de 0 à 200 kPa.

Dans un deuxième temps, un nouveau montage expérimental a été conçu pour écarter la limitation de pression du précédent dispositif. Il nous a permis d'obtenir des résultats de solubilité et de spéciation pour les systèmes Eau - Polyéthylène Glycol 400(PEG 400)- DEA-CO₂. En ce qui concerne ce système, nous avons étudié trois compositions de solvant dans un domaine de pression allant de 0 à 600 kPa, la température étant fixée à 298,15K.

III.1. Dispositifs expérimentaux utilisés

Les équipements développés pour cette étude sont essentiellement faits pour la mesure simultanée de solubilités et de compositions de phases liquides. Cependant l'un des montages utilisés a été adapté de façon à pouvoir permettre l'acquisition de mesures de densités des phases liquide issues de l'absorption de CO₂. En effet les valeurs des densités sont nécessaires lorsqu'il s'agit de transformer les concentrations déterminées par les mesures IR en fractions molaires. Cette installation sera présentée à la fin de ce paragraphe.

III.1.1. Equipements pour la mesure des ELV et de la spéciation

III.1.1.1. Cellule à circulation

Le montage développé par Sidi Boumedine (2003), que nous avons utilisé dans un premier temps, comporte deux parties :

- une cellule de mise à l'équilibre.
- une boucle d'analyse externe pour la détermination de la composition de la phase liquide.

Cet appareillage est schématisé sur la figure III.1. Il permet la mesure des équilibres Liquide-Vapeur aussi bien que de la composition de phases liquides dans un intervalle de pression allant de 0 à 200 kPa et ce, pour des températures comprises entre 280 et 350 K. Les étalonnages des différents capteurs avaient déjà été effectués par Sidi Boumedine et ont été vérifiés au cours de ce travail.

- **Cellule d'équilibre**

C'est un réacteur en verre d'une capacité de 460ml, doté d'une double enveloppe. Le matériau de ce réacteur est à l'origine de la limitation en pression (inférieure à 200 kPa). La pression à l'intérieur de la cellule est mesurée avec une précision de $\pm 0,1$ kPa par un capteur de pression absolue (Druck, intervalle de pression 0- 200 kPa, intervalle de température 273,15 – 353,15 K, indicateur électronique DPI 280). Le réacteur est fermé par le biais d'un couvercle en inox 316 au travers duquel passent les différents transmetteurs et tubes en inox reliant le réacteur au circuit d'analyse. La température à l'intérieur du réacteur est mesurée avec une précision de $\pm 0,1$ K à l'aide d'une sonde platine 100 Ω (Pt 100). La température du réacteur est contrôlée à l'aide d'une circulation, dans la double enveloppe, d'huile silicone provenant d'un bain thermostaté (Bioblock Scientific 18210). Afin d'éviter toute condensation sur le couvercle, le système est placé dans une enceinte à air thermostaté dont la température est légèrement supérieure à la température de l'étude. Dans le montage initial, cette enceinte était chauffée par un pistolet à air chaud. Afin d'améliorer la régulation de température, nous avons remplacé l'enceinte par une étuve qui permet de réguler la température à $\pm 0,2$ K.

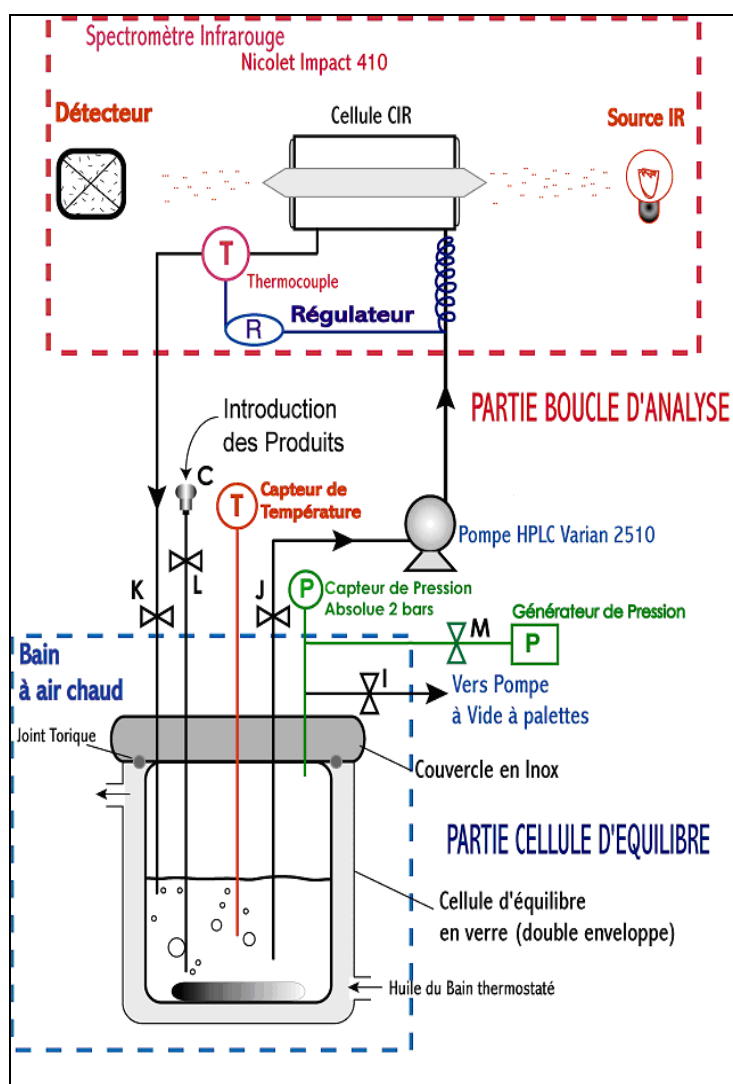


Figure III.1: Schéma du dispositif expérimental « cellule à circulation »

• Partie boucle d'analyse

La boucle d'analyse est une boucle extérieure en inox 1/16'' (De=1.6mm ; Di= 1 mm), d'un volume global d'environ 3mL. La circulation de la phase liquide est assurée par une pompe HPLC (Modèle 3010, Varian). L'analyse s'effectue au niveau de la cellule infrarouge à circulation CIR de type ATR (Réflexion Totale Atténuée; Modèle ATR 0005-302, Spectratech, cristal en ZnSe multi réflexions). Le spectromètre IRTF (Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier) utilisé est un Impact 410 de Nicolet. La température du liquide à l'intérieur de la boucle de mesure IR est régulée à une température identique à celle du le réacteur (Modèle REX D100, TCSA) avec une précision de $\pm 0,8K$.

III.1.1.2. Conception d'un nouveau dispositif expérimental

III.1.1.2.1. Cellule de mise à l'équilibre

La limitation en pression de l'appareillage décrit ci-dessus nous a conduit à concevoir un nouveau dispositif expérimental permettant de travailler à des pressions supérieures à 200 kPa et de réaliser une analyse infrarouge directe de la phase liquide ne nécessitant pas de boucle externe de circulation du liquide. Ceci permet d'éliminer les problèmes de fuites que nous avons ponctuellement rencontrés avec le premier montage. L'agitation est améliorée grâce à l'agitation simultanée de la phase liquide et de la phase vapeur. Pour les deux phases, l'agitateur est une hélice à 4 pales inclinées. Comme précédemment, le couvercle du réacteur est légèrement surchauffé afin d'éviter tout phénomène de condensation.

Le schéma du dispositif est présenté sur la figure III.2 ci-dessous :

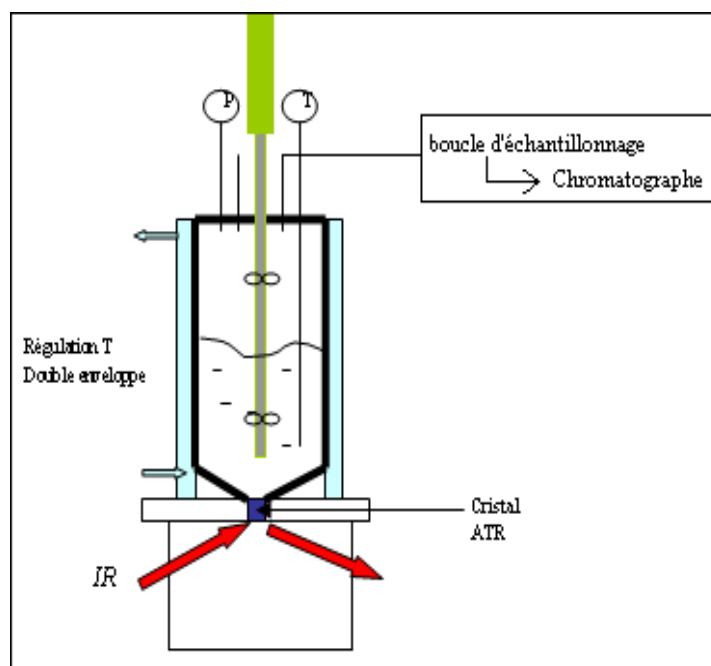


Figure III.2: Schéma simplifié du dispositif expérimental

Le dispositif permet également l'analyse de la phase vapeur grâce à l'établissement d'une connexion avec un chromatographe en phase gazeuse. Cette analyse permet de déterminer expérimentalement la pression partielle du gaz acide étudié.

- Dispositif 1

Dans un premier temps, nous avons utilisé un réacteur commercial Anton Paar, que nous avons fait percer en fond de cuve. Cet appareillage est constitué d'un autoclave à double enveloppe en acier inoxydable d'un volume de 600mL, sur le fond duquel se fixe une plaque contenant le cristal ATR. L'étanchéité est réalisée à l'aide d'un joint torique en viton. Le dispositif ATR « Golden Gate », utilise un cristal diamant simple réflexion. Le diamant est brasé à l'or dans une pièce en carbure de tungstène. Le système comprend une unité optique avec un système de miroirs et de lentilles permettant d'avoir un faisceau focalisé avec un maximum d'énergie en sortie. Le spectromètre utilisé est un AVATAR 370 FT-IR de Thermo Nicolet.

Le couvercle de l'autoclave est équipé d'un capteur de pression absolue (Druck, intervalle de pression 0-1000 kPa, intervalle de température 273,15 – 353,15 K, indicateur électronique DPI 280, précision 1kPa), d'une sonde de température Pt100, d'un système d'agitation par entraînement magnétique comportant deux hélices.

Le dispositif, représenté sur la figure III.3 permet de travailler dans un intervalle de pression allant de 0 à 6000 kPa et un intervalle de température de 263,15K - 476,15K.



Figure III.3: Photo du dispositif expérimental

Les premiers essais ont montré que ce dispositif donnait des résultats d'ELV tout à fait cohérents avec les valeurs obtenues grâce au montage avec circulation externe de la phase liquide, comme on peut le constater sur la figure III.4 où nous avons représenté, en fonction du taux de charge, les pressions partielles de CO₂ en équilibre avec un mélange DEA (40% masse)-H₂O-CO₂. Les deux séries concernent, d'une part, celles obtenues avec la cellule à circulation (appareillage 1) et, d'autre part, avec la nouvelle cellule inox (appareillage 2). Les différences observées restent dans le domaine des incertitudes expérimentales.

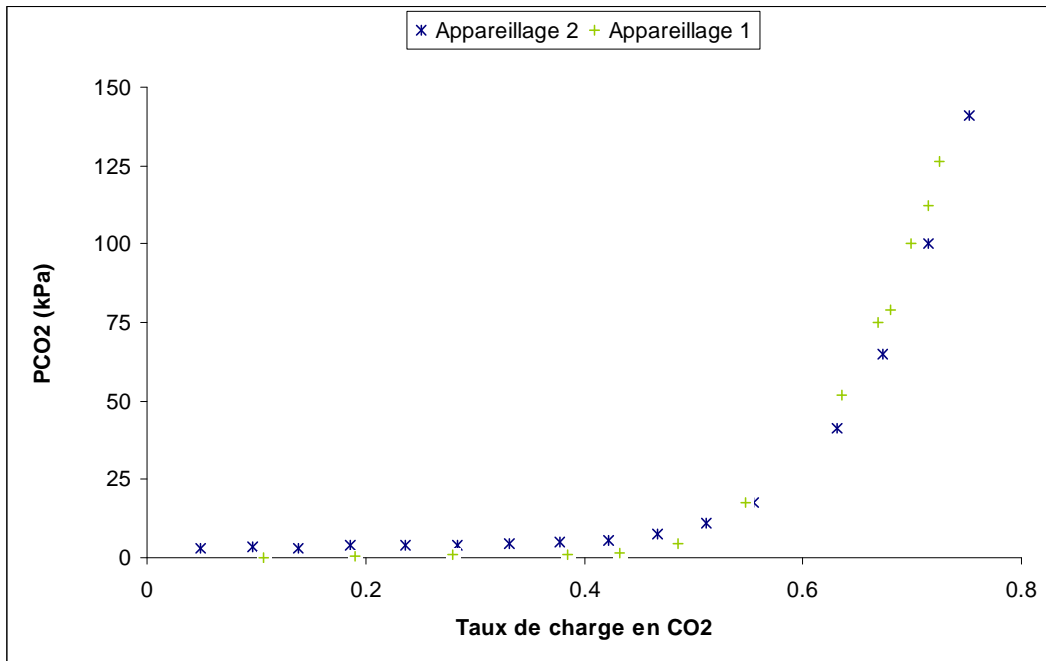


Figure III.4: Mesures, à T=298,15K, de la solubilité du CO₂ dans une solution Eau – DEA : comparaison entre les valeurs obtenues grâce au nouveau montage et celles issues de l'utilisation de la cellule à circulation

En revanche, l'analyse de la phase liquide par IR a montré des résultats incohérents avec ceux obtenus avec le premier dispositif et non reproductibles entre eux. Ces problèmes ont pour principale origine la présence de zones stagnantes au voisinage du cristal ATR.

- Dispositif 2

Ces difficultés nous ont conduit à concevoir un nouveau réacteur. La figure III.5 représente une photo du réacteur construit en collaboration avec la société Top Industrie, ainsi que de l'ensemble de dispositif expérimental.

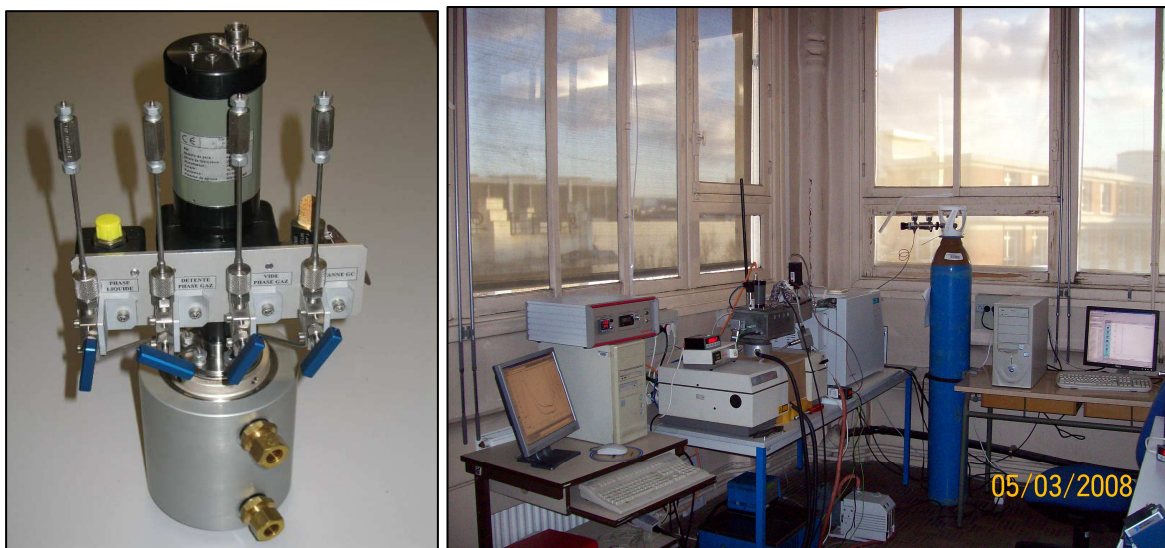


Figure III.5: Photo du nouveau dispositif expérimental
A gauche : la cellule d'équilibre ; à droite : le dispositif expérimental complet

Cet appareillage comporte un autoclave en hastelloy (base Nickel, 2.4816) d'un volume de 296,3 mL. Il permet de travailler dans un intervalle de pressions allant de 0 à 5000 kPa et un intervalle de températures allant de 283,15K à 473,15K.

Le réacteur dispose d'une double enveloppe permettant la régulation de la température de la solution étudiée et d'un agitateur magnétique d'une puissance de 50W, équipé de deux hélices pour agiter la phase liquide et la phase vapeur. La vitesse d'agitation varie de 0 à 1500 tours/minute. La température de la solution est mesurée à l'aide d'une sonde Pt100 et la pression est mesurée à l'aide d'un capteur de pression (Druck PTX 611 3000 kPa abs). Le couvercle est équipé d'une résistance chauffante permettant d'éviter la condensation sur les parois. Le fond a été aminci au maximum afin de limiter les zones stagnantes. Comme dans le cas du dispositif précédent, le fond du réacteur est percé en son centre afin que le liquide soit en contact avec le cristal de l'accessoire ATR. L'accessoire ATR utilisé ici est un accessoire ATR diamant DuraSampI/R simple réflexion. Il est fixé par quatre vis sur le fond du réacteur, et l'étanchéité est assurée par un joint torique en nitrile. Dans ce cas, le diamant est serti dans une plaque d'inox (DuraDisk).

Le spectromètre IRTF (Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier) utilisé est le modèle Impact 410 (Nicolet), purgé par de l'air sec exempt de CO₂.

La principale limitation de la nouvelle installation est due à la tenue en température et en pression de la cellule ATR destinée à l'analyse infrarouge du liquide. Dans la suite cet équipement sera désigné par « cellule INOX » par opposition à la cellule avec boucle de circulation externe.

III.1.1.2.2. Etalonnage des différents capteurs

- Capteurs de pression et de température

Avant d'effectuer les mesures expérimentales, nous avons réalisé l'étalonnage de l'ensemble de la métrologie du dispositif utilisé (capteurs de température, volumes, capteurs de pression...)

Les deux capteurs de pression (capteur 1 : 0-200 kPa, précision constructeur $\pm 0,2$ kPa pour le montage avec la cellule en verre, et capteur 2 : 0-3000 kPa, précision constructeur ± 3 kPa pour le montage cellule en inox) ont été étalonnés à température constante par un générateur de pression « *Gas Pressure Controller* » GPC 3 DH Budenberg offrant une précision de mesure de $\pm 0,005\%$, sur une gamme de 0 à 600 kPa.

La figure III.6 présente l'écart entre la pression indiquée par le capteur de travail et celle donnée par le capteur de référence sur la gamme de mesure expérimentale pour le capteur 1. Nous avons déterminé une précision de ce capteur de $\pm 0,06$ kPa. La précision est de $\pm 0,7$ kPa pour le capteur 2.

L'étalonnage des sondes Pt100 utilisées pour la mesure de température de la solution étudiée dans le réacteur a été effectué par comparaison avec une sonde étalon Pt100 de précision $\pm 0,01$ K (Fiche LEMO L=2M ; PHP 601, AOIP). La sonde de mesure et la sonde étalon sont plongées dans le même bain d'huile HPB « High Precision Bath » (Hart Scientific, stabilité $\pm 0,001$ K à 25°C, uniformité $\pm 0,002$ K). La température de la sonde étalonnée est lue directement sur le lecteur PHP601.

La précision est de 0,1 K pour les deux sondes utilisées, comme on peut le lire sur la Figure III.7.

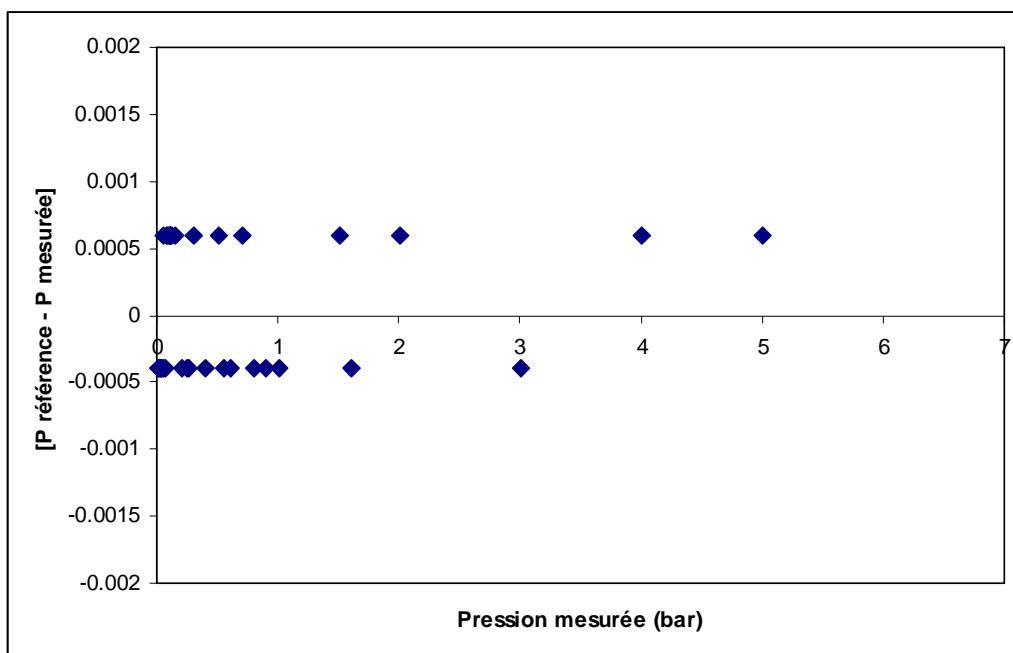


Figure III.6: Détermination de la précision du capteur de pression 1

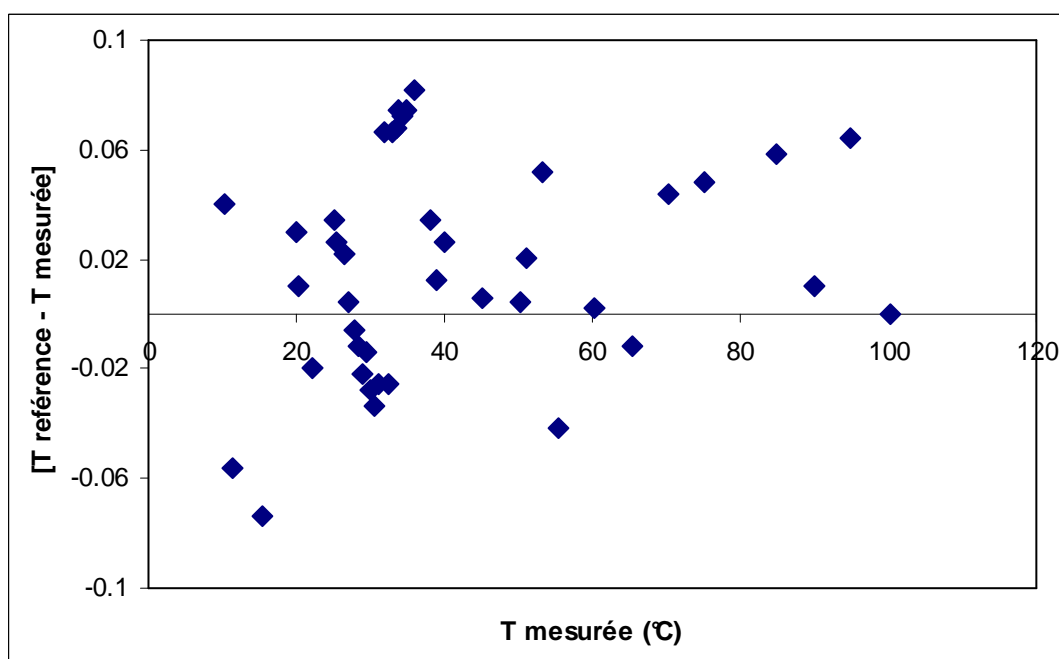


Figure III.7: Détermination de la précision du capteur de température

- Volume du réacteur

Comme nous le verrons plus loin, l'exploitation des mesures suppose que le volume de la cellule d'équilibre soit être déterminé.

Pour cet étalonnage on utilise un ballon muni de raccords et vannes dont le volume ($569,2 \pm 0,1$ ml) est connu de façon précise par double pesée de l'ensemble vide et rempli d'eau. La cellule à étalonner étant munie d'un capteur de pression ($\pm 0,06$ kPa), l'étalonnage est réalisé comme suit :

- La cellule à étalonner est reliée au ballon étalon
- Le vide est effectué dans le système (ballon + cellule)
- Les deux systèmes sont ensuite isolés (fermeture des vannes) et une quantité de gaz (azote) est introduite dans la cellule. La pression initiale est notée.
- On ouvre les vannes reliant le ballon et la cellule, et on note la pression d'équilibre.
- L'application de l'équation des gaz parfait permet de déterminer le volume de la cellule à étalonner.

Des mesures de répétabilité et la prise en compte des incertitudes sur la mesure de la pression et du volume du ballon étalon ont permis de déterminer l'incertitude sur le volume.

La même méthode a été utilisée pour l'étalonnage des deux cellules d'équilibres (cellule à circulation et cellule inox). On a obtenu ainsi :

Tableau III.1: Volume des cellules d'équilibres utilisées

Cellule d'équilibre	Volume (ml)
Cellule à circulation	460,1 ± 0,4
Cellule à mesure IR directe	296,3 ± 0,3

III.1.1.2.3. Analyse de la phase vapeur

Dans la plupart des mesures effectuées, la pression partielle du dioxyde de carbone qui intervient dans l'expression de la solubilité est déterminée à partir de l'expression de Raoult (cf équation III.2 ci-dessous).

Cependant, afin de vérifier la validité de cette expression dans notre cas, nous avons effectué, pour les derniers essais, une analyse de la phase vapeur, le but étant d'obtenir directement la pression partielle de CO₂.

Pour cela, on a utilisé un chromatographe PR2100 de PERICHROM. La colonne est une colonne remplie 2M (garnissage PEG 20M sur chromosorb 10% WHP 80/100) et le détecteur un TCD.

La connexion avec la cellule d'équilibre est effectuée au niveau du couvercle par une électrovanne 6 voies, le pilotage de cette vanne étant automatisé grâce à une fonction du logiciel de commande du chromatographe.

Dans un premier temps, un étalonnage est nécessaire pour déterminer le coefficient de réponse du CO₂ gazeux. La figure III.8 ci-dessous représente la variation de la pression partielle de CO₂ en fonction de l'aire sous le pic caractéristique du CO₂ donné par l'analyseur. Les valeurs numériques de l'étalonnage sont présentées dans l'annexe III.1. La précision estimée est de 0,5%.

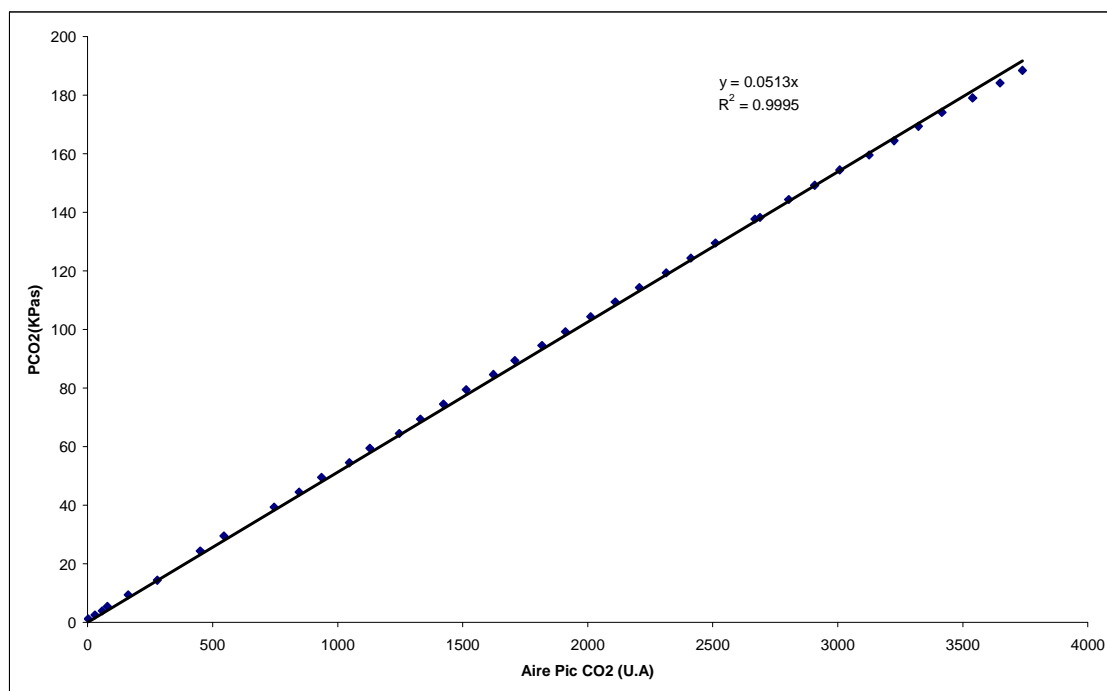


Figure III.8: Droite d'étalonnage pour la détermination du CO₂ en phase vapeur par chromatographie en phase gaz.

III.1.1.3. Protocole expérimental

- Préparation des solutions

Pour toutes les expériences, on a utilisé de l'eau distillée et des solvants d'une pureté supérieure à 99%. Le tableau III-2 ci-dessous regroupe les caractéristiques des différents produits utilisés, leur origine ainsi que leur pureté.

Tableau III-2: Pureté des différents composés utilisés

Composé	Fournisseur	Pureté (% masse)
CO ₂	Air Liquide	99,998
H ₂ O	Eau distillée	99,9
DEA	Aldrich	99
CH ₃ OH	Fluka	99,8
PEG 400	Fluka	99

Avant chaque mesure des équilibres Liquide-Vapeur, il est primordial de procéder au dégazage de tous les solvants. Tous les liquides sont dégazés séparément sous vide. Le protocole de dégazage est illustré par la figure III.9.

Une masse, déterminée par pesée, de chaque solvant pur est introduite dans un ballon étanche, afin d'obtenir après mélange la composition souhaitée de la solution.

Les solvants les plus volatiles (Méthanol, eau) sont dégazés par méthode cryogénique : le ballon est plongé dans un bain d'azote liquide. Une fois que le solvant est cristallisé, le ballon est mis sous vide à l'aide d'une pompe à vide à palettes. Pour les solvants moins volatiles (DEA et PEG400), un dégazage à chaud sous vide est largement suffisant.

La durée de l'opération se situe entre une demi-heure et une heure pour l'eau et le méthanol et est de quelques heures pour la DEA et le PEG400.

Les solvants sont préparés par pesée avec une précision de 0,001g à l'aide d'une balance électronique étalonnée. Une fois les solvants dégazés, leur mélange est réalisé en tenant compte de leur pression de vapeur saturante : ainsi, le méthanol, le plus volatil, est aspiré par différence de pression dans l'eau, et cette solution est ensuite facilement introduite dans l'amine (figure III.10). Pour le mélange contenant le PEG400, l'eau est introduite dans le PEG 400 ; puis cette solution est introduite dans la DEA. La composition de la solution est estimée à 0,1%.

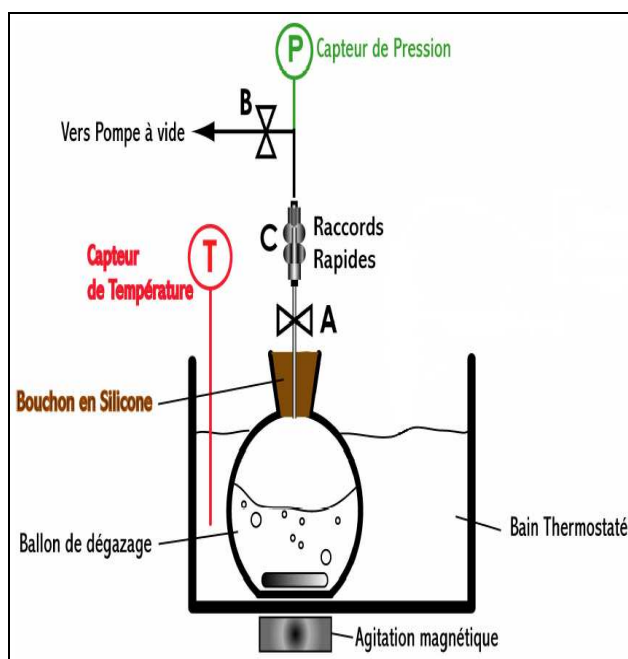


Figure III.9: Schéma du montage utilisé pour le dégazage des solvants

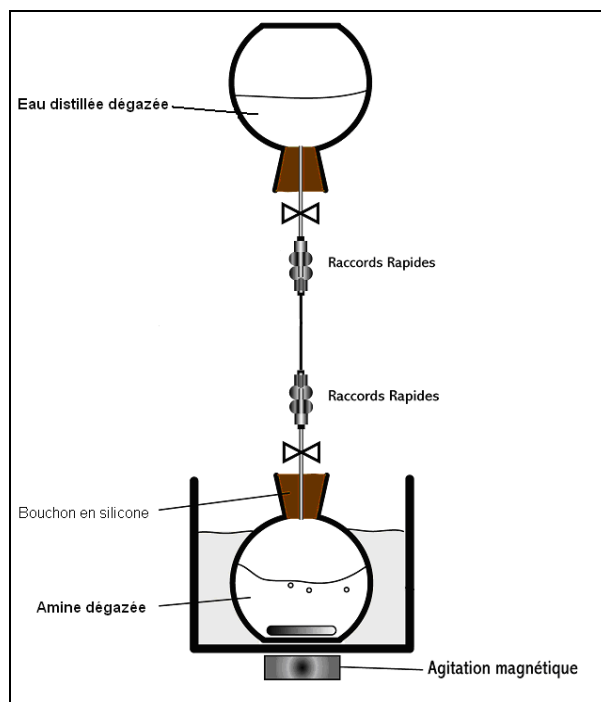


Figure III.10: Schéma du système de préparation des solutions

Après préparation du mélange Eau –DEA–Méthanol ou Eau–DEA–PEG400, une masse m de la solution est introduite dans le réacteur et on règle les températures à l'intérieur de la cellule (circulation de l'huile dans la double enveloppe). Une fois l'équilibre atteint, on procède au chargement en CO_2 .

- Chargement de CO_2

Le chargement du CO_2 dans le réacteur est réalisé en utilisant une bonbonne de gaz en inox 316. Elle est parfaitement étanche et résiste à des pressions supérieures à 6000 kPa. Cette bonbonne est remplie directement à partir d'une bouteille CO_2 .

Le schéma III.11 ci-dessous représente le dispositif pour le remplissage de la bonbonne.

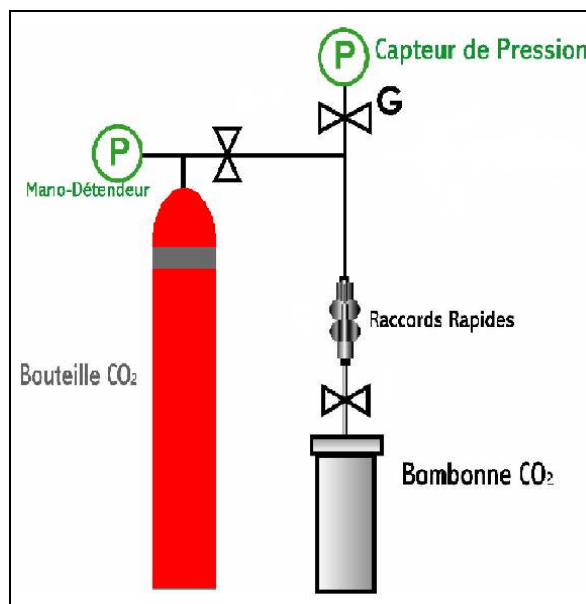


Figure III.11:Chargement de CO_2

La quantité de CO_2 introduit dans le réacteur est connue par différence de masse de la bonbonne de CO_2 avant et après introduction. Typiquement la bonbonne contient initialement une masse de l'ordre de 3 g de CO_2 . Compte tenu de la précision de la pesée (0,001g), la masse de CO_2 introduite par chaque essai est connue avec une précision de $\pm 0,002\text{g}$.

Amorçage de la pompe

Lorsque la cellule à circulation est utilisée, une pression minimale (de l'ordre de 30 kPa) est nécessaire pour amorcer la pompe et permettre la circulation du liquide. Cette pression minimale est réalisée de 2 façons :

-en ajoutant de l'azote avant le chargement en CO_2 . Ceci permet de réaliser une analyse de la phase liquide pour les premiers taux de charge.

-en chargeant la solution en CO_2 avant de mettre en route la circulation du liquide. Dans ce cas, l'analyse de la phase liquide ne débute que pour des taux de charge de CO_2 correspondant à une pression supérieure à 30 kPa.

III.1.2.Mesure de densité

L'exploitation des spectres Infra Rouge donnant la concentration des espèces mesurées, il est nécessaire, pour en déduire les compositions en fractions molaires, de pouvoir disposer de la

valeur de la densité des solutions. C'est pourquoi nous avons conçu un montage permettant d'acquérir des valeurs expérimentales de la densité des solutions contenant un mélange Eau – DEA – Méthanol – CO₂, aucune valeur n'ayant été publiée pour ce système quaternaire. L'équipement pour la mesure des densités est une adaptation de la boucle d'analyse utilisée pour l'analyse de la phase liquide par IR. Dans ce cas, l'accessoire ATR est simplement remplacé par le densimètre. Ce dernier, ainsi que la boucle de circulation de la solution étudiée, sont alors maintenus à la même température que celle du réacteur grâce à l'étuve. La mesure de la densité est effectuée par un densimètre à tube vibrant (Anton Paar DMA HPM) pouvant travailler dans un intervalle de température allant de -10 à +200°C et dans un domaine de pressions allant de 0 à 140 MPa. Le tube possède une double paroi permettant la circulation d'un fluide thermostaté pour réguler la température au sein du tube (Figure III.12).

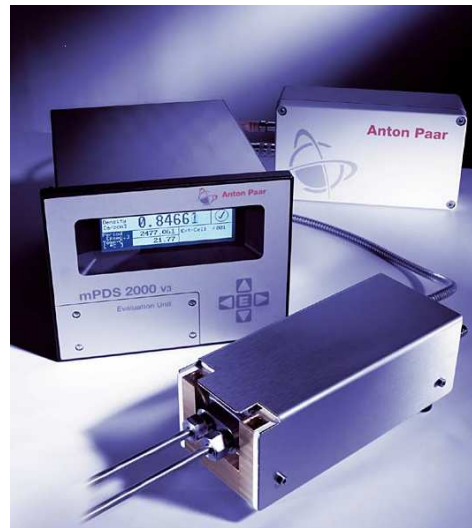
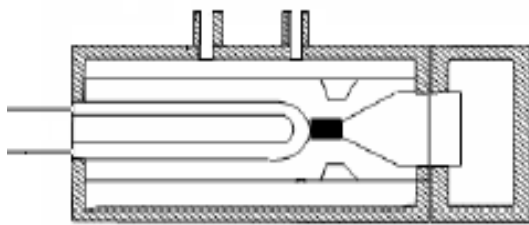


Figure III.12: Schéma du densimètre à tube vibrant

La densité de la solution étudiée s'exprime, en fonction de K la période d'oscillation de l'échantillon, par :

$$\rho = A * K^2 - B \quad (III.1)$$

On mesure la densité avec une précision de 2 %.

Dans cette équation les paramètres A et B (constantes du densimètre) sont déterminés par étalonnage, à partir des mesures de densité sur l'eau pure et sur le dichlorométhane pur, qui ont été choisis de façon à couvrir le domaine de densité des solutions chargées en CO₂.

Afin de vérifier le dispositif de mesure de densité sur des solutions chargées, nous avons comparé les valeurs obtenues par Weiland et al (1998) pour le système Eau-DEA chargé en CO₂ et celles déduites de nos mesures.

La figure III.13 présente l'évolution de la densité en fonction du taux de charge CO₂ dans le système Eau-DEA (30% masse) à une température T=298,15K.

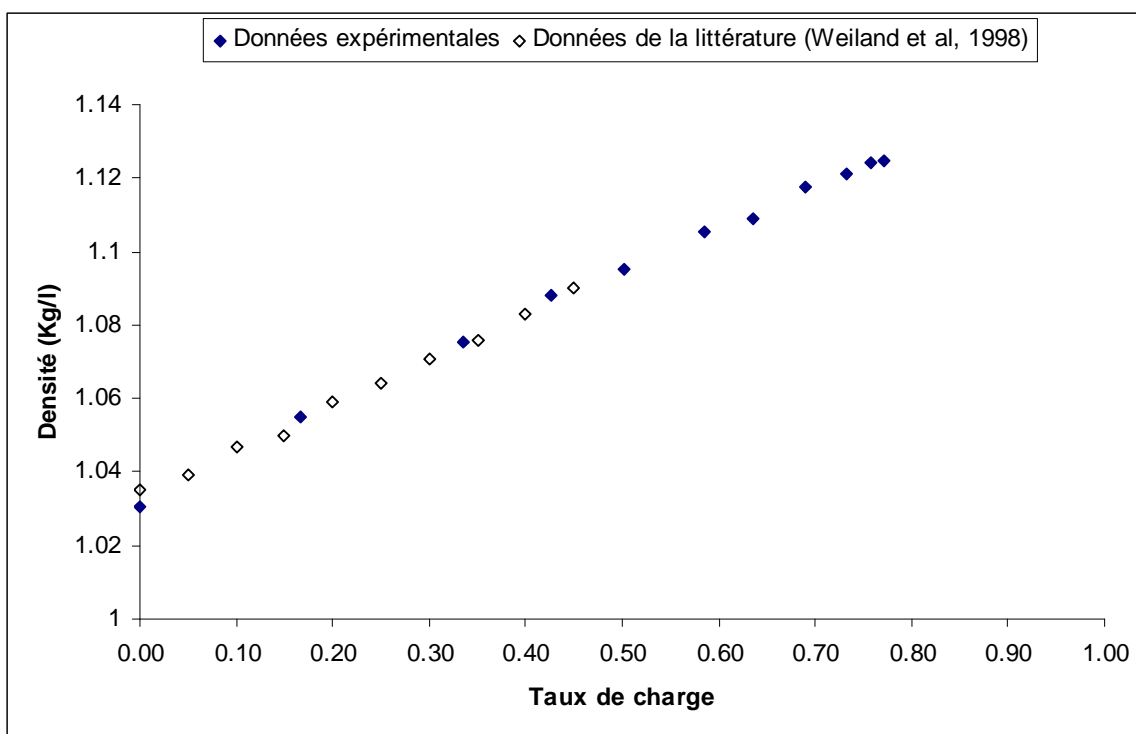


Figure III.13: Evolution de la densité en fonction du taux de charge CO₂ dans le système Eau-DEA (30masse%) à T=298,15K

On remarque que la densité augmente avec le taux de charge et que nos valeurs expérimentales sont en parfait accord avec les résultats de la littérature (Weiland et al, 1998).

III.2. Résultats

La première partie des mesures a été réalisée avec la cellule à circulation, et concerne l'absorption de CO₂ dans les mélanges Eau - DEA - Méthanol. L'objectif de cette étude est d'étudier l'influence de la composition en méthanol sur les caractéristiques des équilibres des systèmes Eau-DEA-MeOH-CO₂. Nous avons donc considéré des mélanges à 30%masse en DEA à une température constante T= 298,15K, le pourcentage massique de méthanol variant de 0 à 30%:

- Méthanol : 0 % Eau : 69,4 % DEA : 30,6 %
- Méthanol : 10,38 % Eau : 59,63 % DEA : 29,99 %
- Méthanol : 20,3 % Eau : 49,9 % DEA : 29,8 %
- Méthanol : 29,5 % Eau : 40,4 % DEA : 30,1 %

La deuxième partie vise à comparer les résultats obtenus dans le cas de systèmes avec méthanol à ceux relatifs aux systèmes contenant un autre solvant. Ainsi, l'autre système étudié contient un solvant constitué d'une solution aqueuse de DEA et de Polyéthylène glycol 400 (PEG 400). Au cours de cette nouvelle étude, nous avons utilisé la cellule d'équilibre sans circulation (cellule INOX).

De même qu'avec le premier solvant, on fixe le pourcentage massique de l'amine et on fait évoluer la proportion du PEG 400 dans le mélange :

- PEG400 : 10,32 % Eau : 59,56 % DEA : 30,13 %
- PEG400 : 20,23 % Eau : 49,63 % DEA : 30,14 %
- PEG400 : 29,30 % Eau : 40,24 % DEA : 30,46 %

Ces expériences sont également effectuées à une température de $T = 298,15\text{K}$.

III.2.1. Détermination de la pression partielle et des taux de charge

La solubilité du CO_2 dans la solution peut être caractérisée par l'évolution de la pression partielle du dioxyde de carbone dans le réacteur en fonction du taux de charge en CO_2 (α_{CO_2}). Comme, dans la plupart des essais conduits au cours de ce travail, seule la pression totale P_{tot} d'équilibre a été déterminée, il faut pouvoir en déduire la valeur de la pression partielle du gaz acide. Celle-ci est calculée en considérant que l'expression de Raoult est applicable, cette validité étant vérifiée à posteriori par comparaison avec les résultats issus de l'analyse de la phase gaz. Ainsi, on a, en considérant les grandeurs apparentes, la relation suivante :

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{tot}} - P_{\text{sol}} (1 - x^{\text{app}}_{\text{CO}_2}) \quad (\text{III.2})$$

Où $x^{\text{app}}_{\text{CO}_2}$ est la fraction molaire apparente de CO_2 dans la phase liquide et P_{sol} est la pression du solvant avant chargement.

Le taux de charge de CO_2 étant défini comme le rapport du nombre de moles de CO_2 en phase liquide au nombre de moles d'alcanolamine dans le liquide, on a :

$$\alpha_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2, \text{liq}}}{n_{\text{Am}, \text{liq}}} \quad (\text{III.3})$$

L'amine étant peu volatile, on considère que le nombre de moles d'amine en phase liquide correspond au nombre de moles introduit dans le réacteur. En revanche, le CO_2 est présent à la fois en phase vapeur et en phase liquide, ce qui oblige à tenir compte d'une correction de phase vapeur dans le calcul de $n_{\text{CO}_2, \text{liq}}$. On a donc :

$$n_{\text{Am}, \text{liq}} = \frac{m_{\text{Am}, \text{in}}}{M_{\text{Am}}} ; n_{\text{CO}_2, \text{liq}} = \frac{m_{\text{CO}_2, \text{in}}}{M_{\text{CO}_2}} - n_{\text{CO}_2, \text{vap}} \quad (\text{III.4})$$

où $m_{i, \text{in}}$ représente les masses introduite et M_i les masses molaires correspondantes.

$n_{\text{CO}_2, \text{vap}}$ est calculé à partir du volume de la phase gaz V_G en appliquant l'expression du gaz parfait :

$$n_{\text{CO}_2, \text{vap}} = \frac{P_{\text{CO}_2} V_G}{RT} \quad (\text{III.5})$$

Nous avons vérifié que cette expression était applicable dans nos conditions de travail, en calculant via une équation d'état, la fugacité de la phase vapeur.

Comme le volume total de la cellule V_{tot} est connu par étalonnage préalable, le volume de la phase gaz s'en déduit directement si l'on connaît le volume V_L occupé par la phase liquide. V_L peut être déduit de la masse de solution introduite et de la masse volumique de la solution avant chargement ρ_{sol} :

$$V_G = V_{tot} - \frac{m_{sol,in}}{\rho_{sol}(T)} \quad (III.6)$$

La variation de la masse volumique de la solution en fonction du taux de charge en CO₂ est déterminée à partir de nos résultats expérimentaux.

Ainsi, le taux de charge en CO₂ est déterminé en utilisant la relation suivante :

$$\alpha_{CO_2} = \frac{\sum_k m_{CO_2in}^k \left[\frac{P_{CO_2} (V_{Réacteur} - \frac{m_{sol,in}}{\rho_{sol}})}{RT} \right]}{M_{CO_2} \frac{m_{Am,liq}}{M_{Am}}} \quad (III.7)$$

$m_{CO_2in}^k$: Masse du CO₂ introduit au k^{ième} chargement.

Comme la densité de la solution dépend du taux de charge, ce calcul est itératif.

III.2.2. Validation des montages expérimentaux

Avant de présenter les résultats obtenus sur les systèmes complets nous allons commencer par présenter les résultats des mesures portant sur des systèmes déjà étudiés pour lesquels des valeurs existent dans la littérature, l'objectif étant de vérifier l'adaptation de nos montages et de nos protocoles à la mesure des équilibres LVE et de la spéciation.

Les premiers essais ont donc porté sur différents systèmes pour lesquels les résultats sont disponibles dans la littérature (H₂O-CO₂ ; DEA-H₂O-CO₂...)

La figure III.14 présente différents résultats obtenus lors de la mesure de la solubilité de CO₂ dans l'eau à 25°C. Sur la même figure, on a présenté l'évolution de la pression partielle de CO₂ en fonction de la concentration CO₂ dans le cas des mesures obtenues avec la cellule à circulation (a) et avec la cellule INOX (b). Ces valeurs sont comparées entre elles et avec celles de la littérature (Carroll et col, 1991 et données du Handbook Chim Phys).

L'accord entre toutes ces déterminations est excellent.

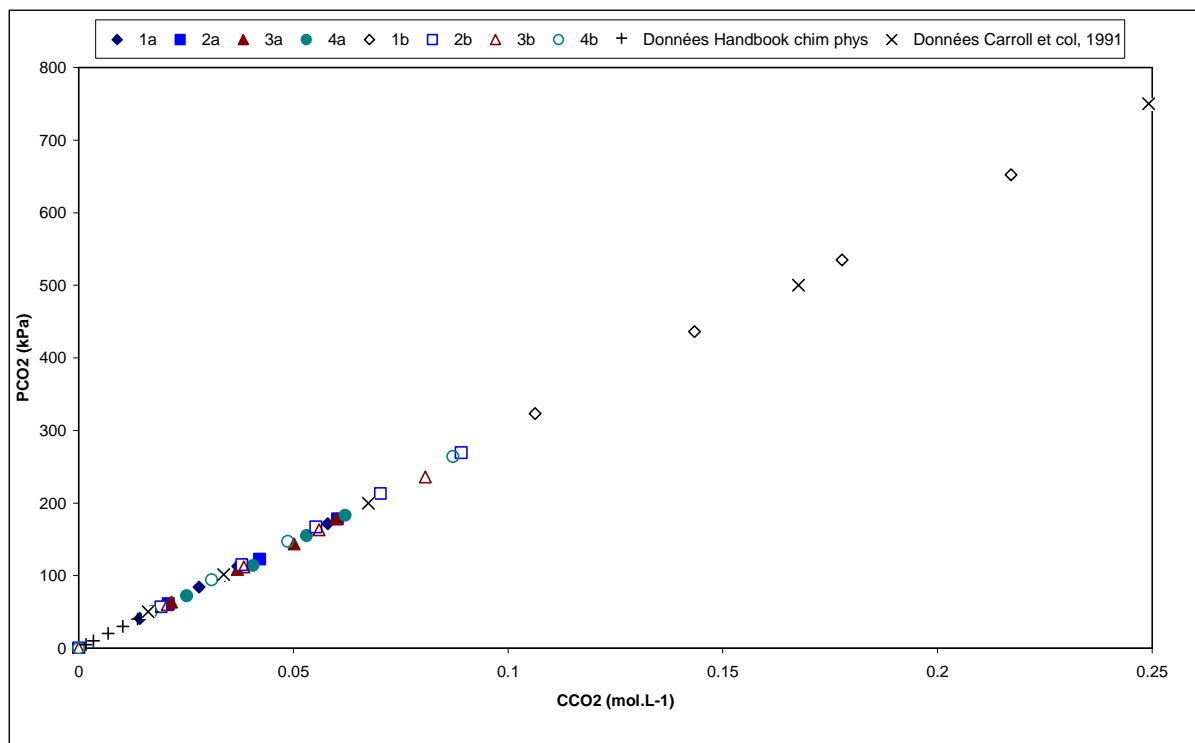


Figure III.14: Evolution de la pression partielle de CO₂ en fonction de la concentration CO₂

a : cellule à circulation ; b : cellule à mesure IR directe.

La figure III.15 ci-dessous présente une comparaison entre les résultats obtenus, lors de notre travail, avec la cellule INOX et les résultats de la littérature pour le système DEA (40%masse)-H₂O-CO₂. La comparaison est effectuée avec les données obtenues par Sidi Boumedine, 2003 pour une solution 41,8%masse DEA, par Haji-Sulaiman, 1998 pour une solution 40,55% à 303,15K et enfin par Lee et col, 1972. Malgré les légers écarts entre nos données et celles obtenues par ces différents auteurs, l'allure de l'évolution de la pression partielle du CO₂ en fonction du taux de charge montre que les données obtenues sont cohérentes. Les légères différences de conditions expérimentales (température et concentration de DEA) expliquent les petits écarts observés.

Ce résultat permet la validation de notre dispositif d'acquisition des données de solubilités.

L'annexe III.2 donne l'ensemble des données de solubilité de CO₂ obtenues dans le système 41,8%masse DEA-H₂O à T=298,15K.

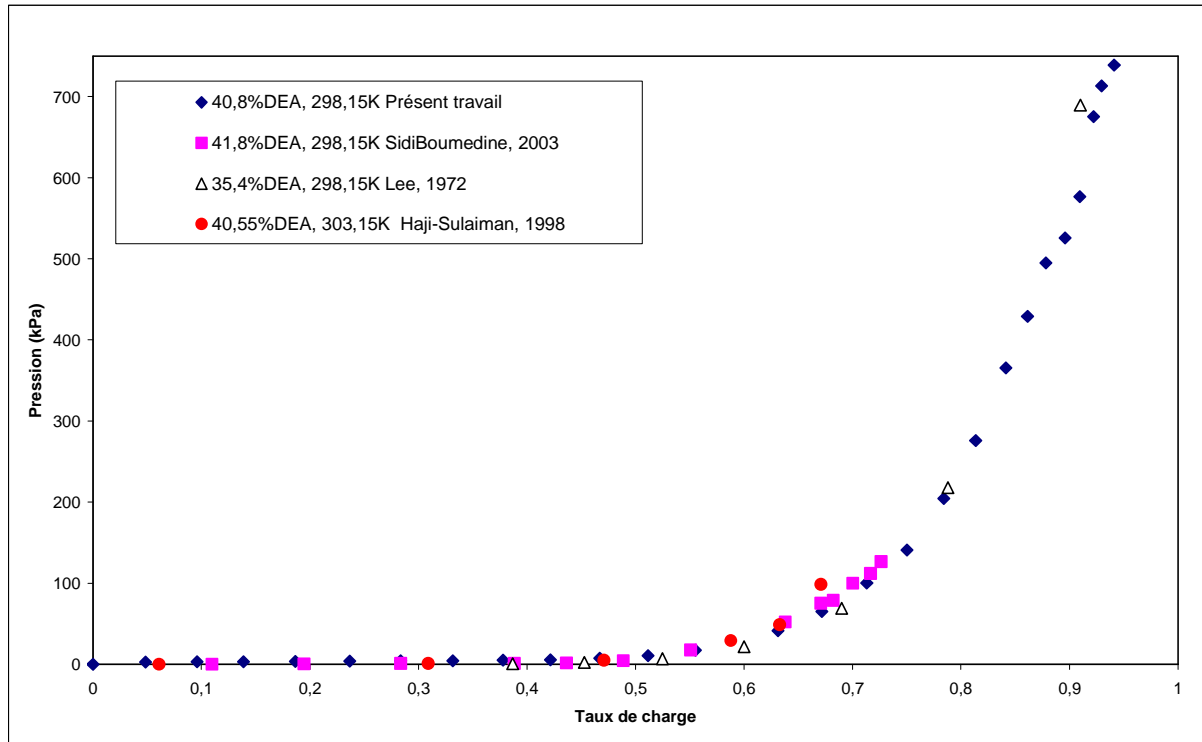


Figure III.15: Evolution de la pression totale en fonction du taux de charge pour le système 40%masse DEA-H₂O-CO₂ à T≈298,15K : comparaison entre les valeurs publiées.

Afin de vérifier que le changement de cellule n'apportait pas d'erreur systématique sur la mesure de la solubilité de CO₂, nous avons comparé, dans le cas du système Eau-DEA-MeOH-CO₂ les valeurs des pressions d'équilibre obtenues avec la cellule inox avec ceux obtenus par la cellule à circulation.

La figure III.16 représente les données de solubilité de CO₂ pour le système H₂O-30%masse DEA -10%masse MeOH à T=298,15K. Les résultats obtenus sont en parfaite cohérence.

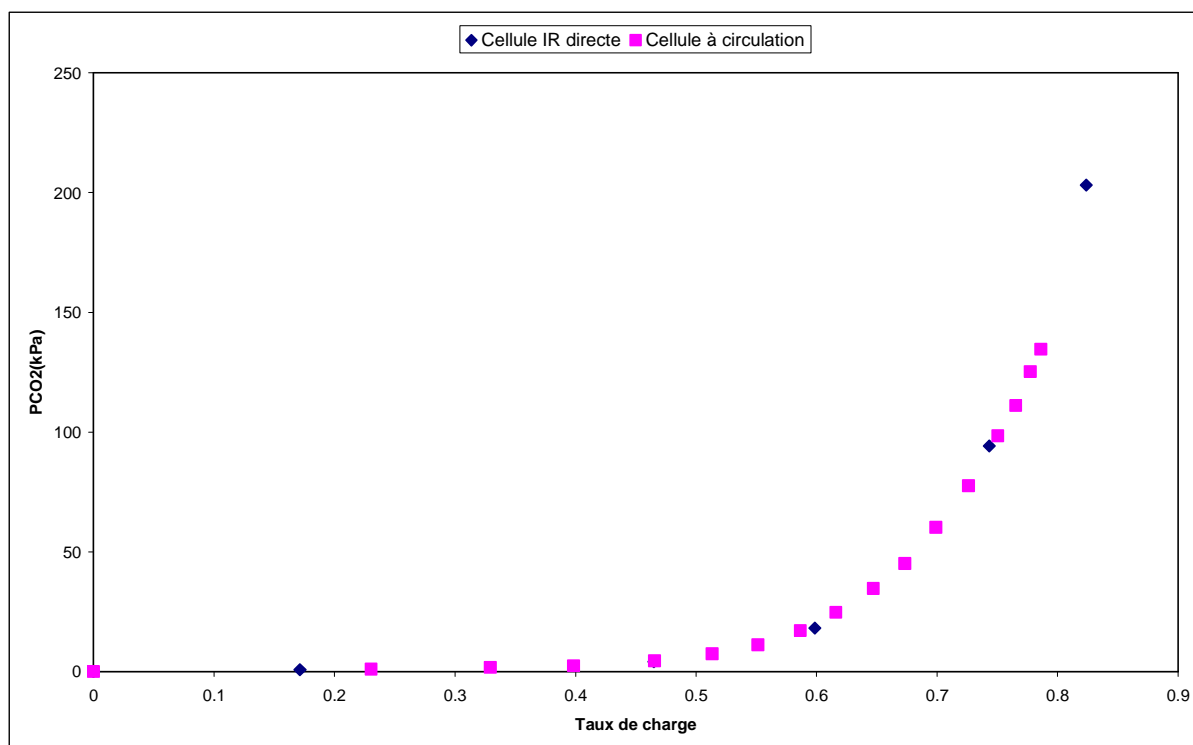


Figure III.16: Evolution de la pression partielle de CO₂ en fonction du taux de charge pour le système H₂O-30%masse DEA- 10%masse MeOH à T=298,15K

Le détail des résultats est donné dans l'annexe III.3.

III.2.3. Mise en œuvre de la mesure de spéciation

- Analyse des spectres et identification des espèces

La figure III.17 présente le spectre infrarouge d'une solution aqueuse de DEA chargée en CO₂.

Dans ce spectre on trouve une large bande autour de 3300cm⁻¹ qui correspond à une bande OH de l'eau. Les vibrations des liaisons OH sont également responsables du pic situé vers 1600cm⁻¹. Entre ces deux pics, il existe un pic faiblement intense autour de 2340cm⁻¹. Les études déjà réalisées au sein du laboratoire ont montré que ce pic est le pic caractéristique du CO₂ moléculaire et qu'il peut aisément être utilisé afin de déterminer la quantité de cette espèce. Ce résultat est également rapporté par Falk et Miller, 1995.

Sur la figure III.17 on remarque un ensemble de plusieurs pics dans la zone comprise entre 1200 et 1600cm⁻¹.

Deux types de comportement de pics existent :

- les pics dont l'aire et la hauteur augmentent avec le taux de charge. Ce sont les pics à 1300, 1360 et 1460cm⁻¹. Ils sont observables dans les solutions de MDEA et DEA. Nous les attribuerons à HCO₃⁻. Les pics à 1300 et 1360cm⁻¹ ont été rapportés par Wen et Brooker, 1995 dans une étude Raman portant sur des solutions de carbonate d'ammonium, de bicarbonate d'ammonium et de carbamate d'ammonium. Néanmoins, Falk et Miller, 1992, dans une étude IR de CO₂ en solution aqueuse, ne tiennent compte que du pic à 1360cm⁻¹ pour l'analyse de HCO₃⁻. Dans les tentatives de dosage de HCO₃⁻, c'est ce pic que nous utiliserons.

- Les pics dont l'aire et la hauteur passent par un maximum lorsqu'on augmente le taux de charge. Ils n'apparaissent pas dans les solutions de MDEA. Nous les avons donc attribués aux carbamates, car cette espèce n'excite pas dans les solutions d'amines tertiaires. Ce sont les pics à 1260, 1410 et 1530 cm^{-1} . Les pics à 1410 et 1530 cm^{-1} ont également été associés à la formation de carbamate par Wen et Brooker, 1995, le premier correspond à l'élongation symétrique de CO_2 dans CH_2NCOO^- et le second à l'élongation antisymétrique de CO_2 dans H_2NCO^- .

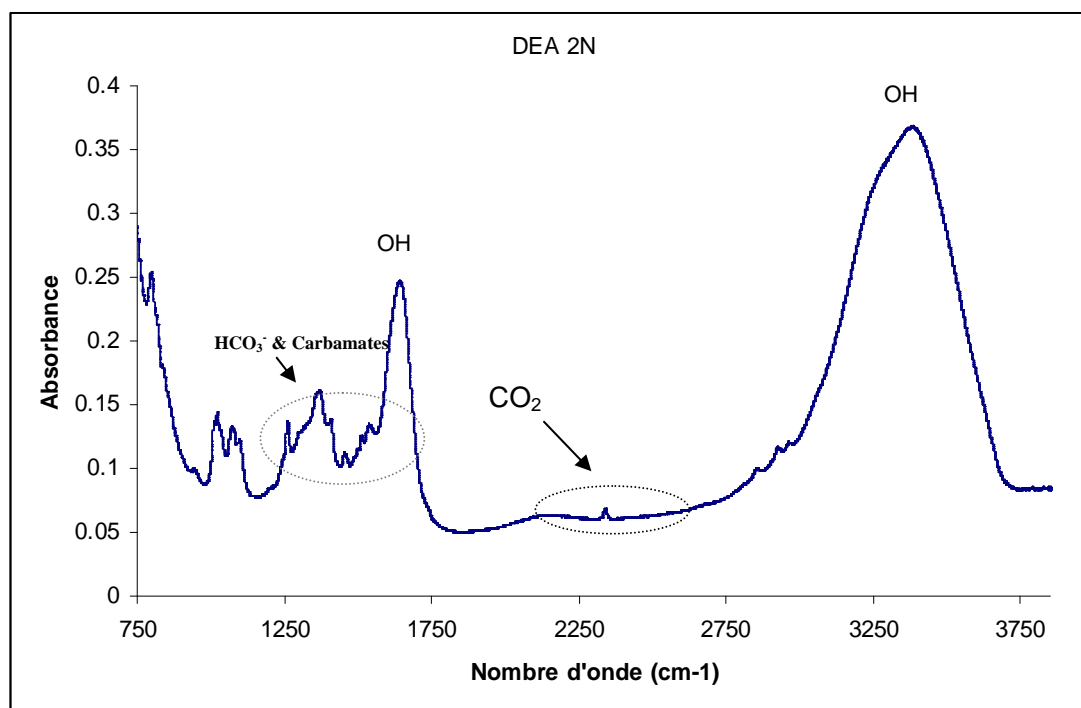


Figure III.17: Spectre infrarouge d'une solution de DEA chargée en CO_2

- Détermination de la concentration en CO_2 moléculaire

Elle est réalisée en mesurant l'aire sous le pic à 2340 cm^{-1} , correspondant à CO_2 .

Les deux dispositifs expérimentaux mis en œuvre utilisent des accessoires ATR différents. En effet, on a travaillé dans un premier temps (cellule à circulation) avec un accessoire ATR muni d'un cristal (ZnSe) multi réflexions, tandis que pour le deuxième dispositif (la cellule à mesure IR directe) le cristal est un diamant simple réflexion. L'objectif étant de faire des mesures quantitatives, il faut connaître pour chaque système le coefficient qui lie l'aire du pic CO_2 à sa concentration, selon l'expression :

$$C_{\text{CO}_2, \text{molec}} = k_{\text{CO}_2} \cdot \text{Aire}_{\text{CO}_2} \quad (\text{III.8})$$

Le coefficient k_{CO_2} est obtenu par étalonnage à partir d'une étude du système Eau/ CO_2 . En effet, le système eau- CO_2 est parfaitement connu dans une large gamme de températures et de pressions (Carroll, 1991). Dans ce cas, CO_2 est « quasiment » totalement sous forme moléculaire. Ainsi, soit à partir des valeurs de la littérature, soit par un bilan matière, il est possible de connaître, pour ces systèmes, la correspondance entre l'aire du pic caractéristique du CO_2 moléculaire et la concentration de cette espèce en solution. Cette étape permet

également de vérifier que, comme indiqué dans l'équation III.8, il y a bien proportionnalité, dans l'intervalle de concentrations considéré, entre l'aire du pic de CO₂ et sa concentration.

Au cours de cette étude, le logiciel Origin® (Microcal®) a été utilisé pour déterminer les aires en dessous du pic caractéristique de CO₂. La figure III.18 représente un exemple de la déconvolution du pic permettant de déterminer l'aire sous le pic CO₂.

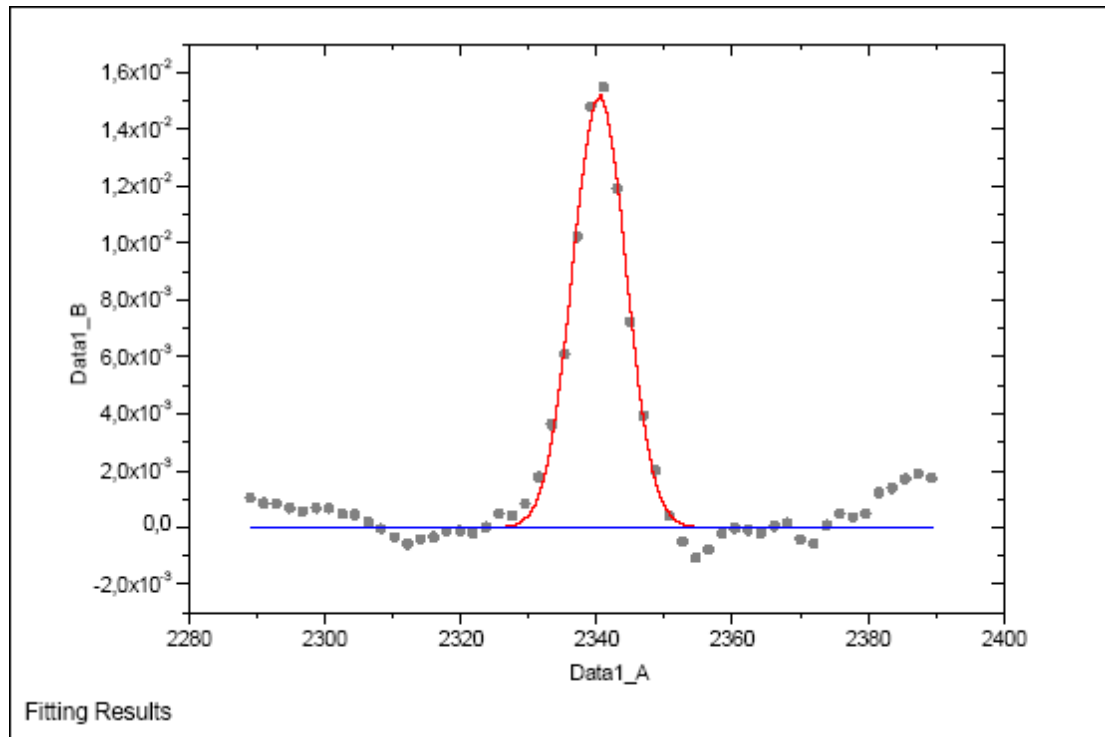


Figure III.18: déconvolution du pic CO₂ à l'aide d'Origin.

La ligne de base est définie par interpolation entre des points fixés. Ces points sont choisis manuellement par l'utilisateur.

La fonction utilisée pour le calcul de l'aire est une Lorentzienne avec l'expression suivante :

$$y = y_0 + \frac{A}{w \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp\left(-\frac{2(x-x_0)^2}{w^2}\right)^2 \quad (\text{III.9})$$

Avec :

y_0 : ligne de base

A : aire totale sous le pic caractéristique

x_0 : déplacement du pic

w : largeur du pic à mi-hauteur

Afin de déterminer l'incertitude expérimentale, la détermination de l'aire du même pic a été effectuée 10 fois de suite. Nous en avons déduit une incertitude de 15%.

Les figures III.19 et III.20 présentent l'évolution de la concentration en CO₂ moléculaire en fonction de l'aire du pic, pour chacun des deux dispositifs expérimentaux.

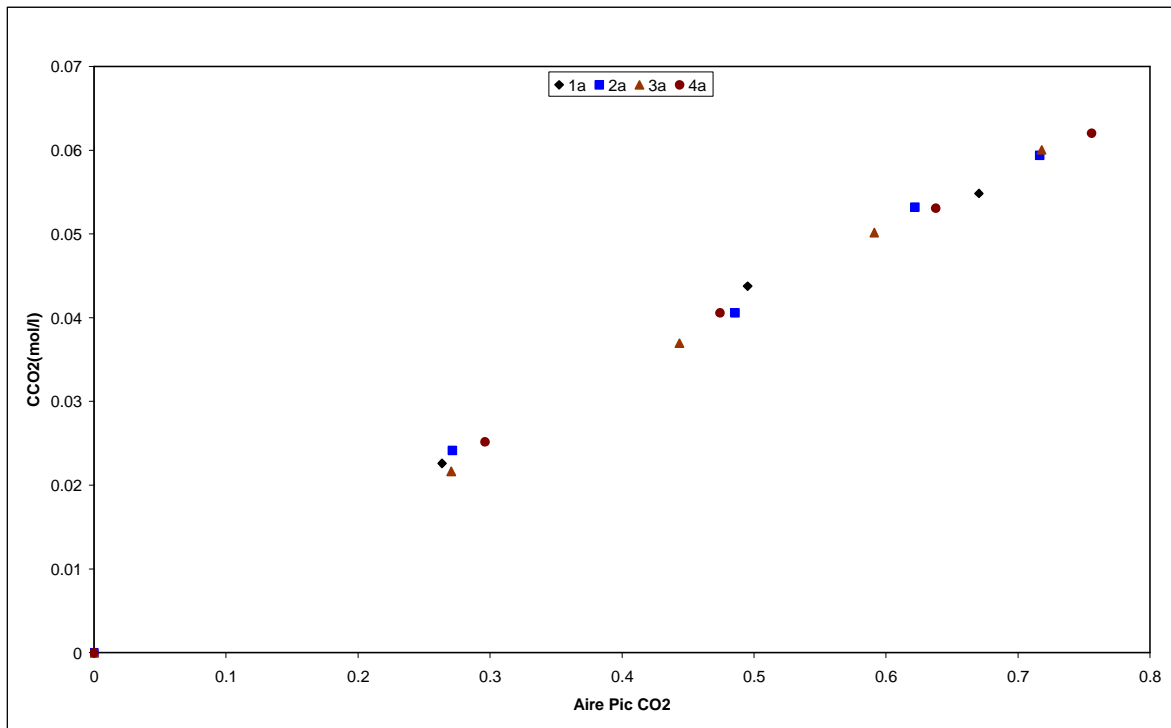


Figure III.19: Evolution de la concentration en CO₂ moléculaire en fonction de l'aire du pic (cellule à circulation)

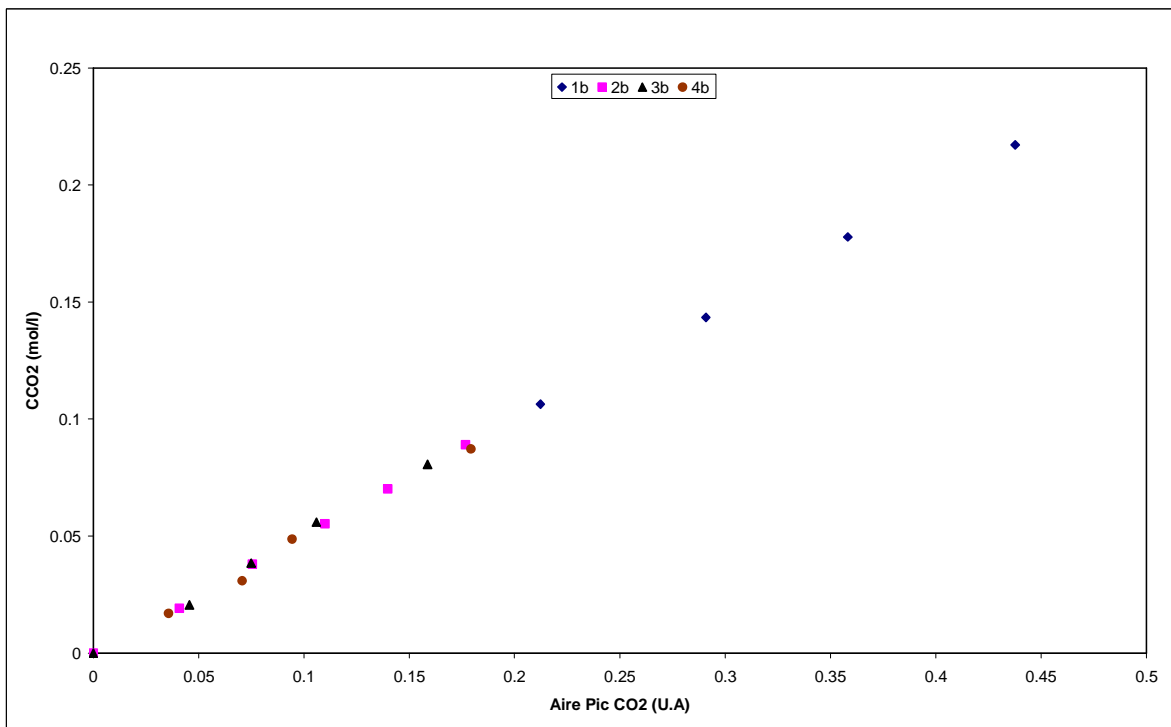


Figure III.20: Evolution de la concentration en CO₂ moléculaire en fonction de l'aire du pic (cellule à mesure IR directe)

Dans les deux figures ci-dessus, on obtient comme attendu une relation linéaire entre la concentration en CO₂ moléculaire et l'aire du pic. Cependant, à concentration donnée, l'aire mesurée est plus grande lors de l'utilisation du cristal ZnSe que lors de l'utilisation du cristal diamant. En effet le diamant absorbe dans la zone qui nous intéresse pour le CO₂ (2200-2400

cm^{-1}) et laisse donc passer moins d'énergie que le cristal en ZnSe. De plus, l'accessoire ATR est à simple réflexion alors que, dans le dispositif à circulation, c'est un accessoire multiréflexions. Toutes choses égales par ailleurs, les aires des pics des molécules qui absorbent dans cette zone seront donc plus faibles dans le cas du système à cristal diamant que dans le cas de ZnSe. Afin d'obtenir des résultats comparables d'un essai à l'autre, en tenant compte de la nature du cristal mais également d'un éventuel vieillissement de celui-ci, un étalonnage par mesure sur le système eau/ CO_2 a été fait avant et après chaque essai, ce qui permet d'avoir une valeur fiable du coefficient de réponse permettant de traduire l'aire du pic à 2340 cm^{-1} en concentration en CO_2 moléculaire.

Nous avons également étudié l'influence du solvant sur le coefficient de réponse de CO_2 . La figure III.21 présente l'évolution de l'aire du pic de CO_2 en fonction de la concentration en CO_2 moléculaire, dans 3 solvants : l'eau, le méthanol, et un mélange Eau-30%masse PEG 400. Les résultats obtenus pour ce dernier système sont présentés dans l'annexe III.4.

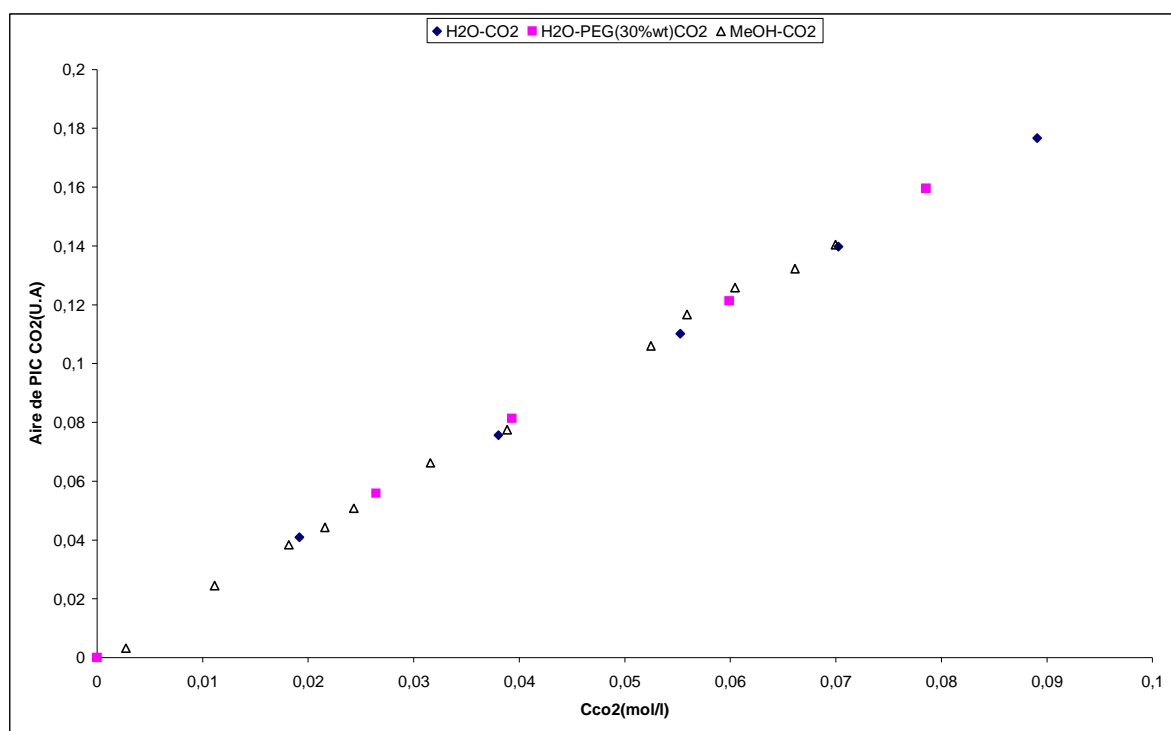


Figure III.21: Comparaison des étalonnages de CO_2 moléculaire dans 3 solvants (Eau, Méthanol et Eau -PEG 400 (30%masse))

Ces étalonnages ont été réalisés avec le dispositif à analyse infra rouge directe. On n'observe pas de variation significative du coefficient de réponse dans les trois solvants. Le dosage de CO_2 moléculaire sera donc réalisé dans les solutions Eau-DEA-MeOH et Eau-DEA-PEG 400 en utilisant la méthode décrite ci dessus.

- Dosage des HCO_3^- et des carbamates.

Comme pour l'étude de CO_2 moléculaire, nous avons cherché à déterminer le coefficient de réponse de chaque espèce.

Il n'est pas possible d'obtenir en solution aqueuse une solution contenant uniquement HCO_3^- , et donc de déterminer simplement le coefficient de réponse de HCO_3^- . Nous avons tenté de le déterminer en étudiant le système MDEA- H_2O - CO_2 .

En effet, la concentration en HCO_3^- est, dans le cas de cette amine tertiaire, la différence entre la concentration en CO_2 introduit et la concentration en CO_2 moléculaire. Ceci suppose juste qu'il n'y ait pas de quantité appréciable de carbonate, ce qui semble être une hypothèse raisonnable si le taux de charge est suffisant. L'aire du pic à 1360 cm^{-1} devrait donc être proportionnelle à la concentration en HCO_3^- . Malheureusement, comme on peut le voir sur la figure III.22, il est très difficile de déconvoluer les pics dans le massif considéré. En effet, comme on peut le voir sur la figure III.23 présentant les spectres d'une solution de DEA aqueuse et d'une solution de DEA en présence de HCl, des pics caractéristiques de l'amine protonée apparaissent dans cette zone. Il ne nous a donc pas été possible de déterminer des aires de pics fiables pour HCO_3^- . La mesure de sa concentration n'a donc pas été possible.

Comme pour HCO_3^- , nous n'avons pas pu préparer des solutions contenant uniquement des carbamates de DEA et n'avons donc pas pu réaliser un étalonnage direct. Un étalonnage indirect a été envisagé. En effet l'utilisation des coefficients de réponse de HCO_3^- et de CO_2 moléculaire déduits des analyses des spectres des solutions Eau- CO_2 et Eau- CO_2 -MDEA doivent permettre d'estimer, par bilan de matière, la concentration de carbamate dans les solutions DEA- H_2O - CO_2 . Il suffit ensuite de vérifier que l'aire du (ou des) pic attribué au carbamate est bien proportionnelle à la concentration estimée. Cependant, la détermination du coefficient de réponse de HCO_3^- s'étant révélée impossible, cette méthode n'a pu être mise en place.

Nous avons donc simplement mesuré l'évolution d'un pic caractéristique du carbamate.

Compte tenu du chevauchement des différents pics observés sur la figure III.22, le pic carbamate dont la déconvolution est la plus simple est le pic à 1530cm^{-1} . De plus, il n'y a pas d'influence de l'amine protonée dans cette zone. C'est donc celui que nous utiliserons pour analyser l'évolution de l'espèce carbamate. Toujours pour minimiser l'incertitude expérimentale, nous utiliserons la hauteur du pic plutôt que son aire. La normalisation entre les différents essais sera alors réalisée en divisant la hauteur du pic par la hauteur de référence (correspond à une concentration de 1mol.L^{-1} de CO_2 moléculaire dans l'eau).

La hauteur pourra être incluse dans les données pour la modélisation. Afin de déterminer l'incertitude expérimentale, la détermination de l'aire du même pic a été effectuée 10 fois de suite par deux opérateurs différents. Nous en avons déduit une incertitude de 20%.

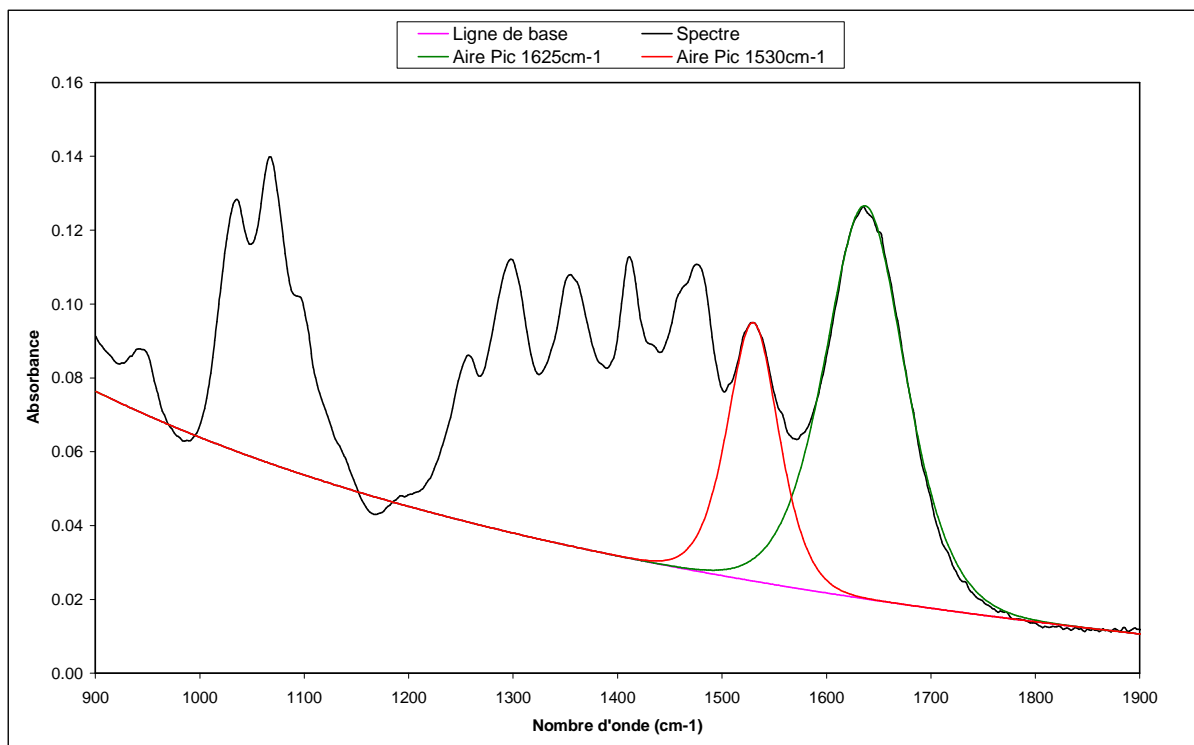


Figure III.22: Déconvolution du pic carbamate 1530cm⁻¹ et du pic à 1625cm⁻¹

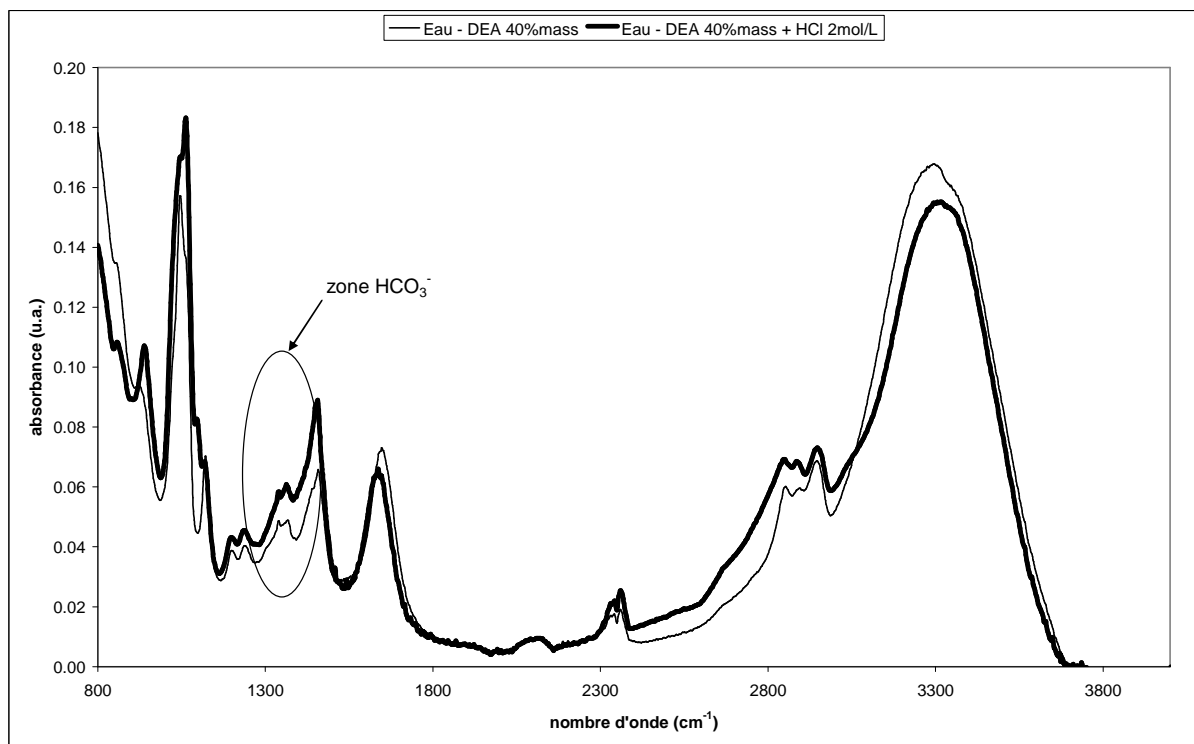


Figure III.23: Spectres d'une solution aqueuse de DEA et d'une solution aqueuse de DEA en présence de HCl

III.3.2.4 Résultats expérimentaux pour le système Eau-DEA-CO₂-MeOH

III.3.2.4.1. Mesure des solubilités

- Valeurs obtenues par application de l'expression de Raoult

Le dispositif expérimental IRTF à circulation nous a permis d'obtenir des données de solubilité de CO₂ dans le mélange Eau-DEA-CO₂-MeOH.

La tension de vapeur relative à chaque mélange est déterminée par mesure directe avant tout chargement en CO₂. Cette valeur est nécessaire au calcul des pressions partielles en gaz acide. Elle peut également servir pour le calage de paramètres de modélisation.

Le tableau III-3 présente les tensions de vapeur obtenues pour les différents systèmes dont l'analyse de la phase liquide a été également réalisée.

Tableau III-3: Tension de vapeur des mélanges étudiés

Composition massique (%) Eau-DEA-MeOH	59,6-30,0-10,4	49,9-29,8-20,3	40,4-30,1-29,4
Tension de vapeur (kPa)	4,8	6,6	8,1

Des mesures de solubilités pour différents taux de charge ont ensuite été réalisées. Les résultats en sont reportés dans les tableaux III-4 à III-6. Ils présentent, en plus des solubilités des trois systèmes du tableau III-3, les solubilités pour des systèmes de compositions proches, ce qui correspond à des études de reproductibilité.

Tableau III-4: Données de solubilité du CO₂ dans des solutions de composition voisine de 60% masse Eau-30% masse DEA- 10% masse MeOH à T= 298,15K

PCO ₂ (kPa) ^a	α	PCO ₂ (kPa) ^b	α	PCO ₂ (kPa) ^c	α	PCO ₂ (kPa) ^d	α
0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000
1,0	0,230	0,8	0,090	0,6	0,177	0,3	0,114
1,7	0,329	1,3	0,194	0,9	0,289	1,1	0,255
2,4	0,398	1,8	0,284	1,8	0,354	2,2	0,358
4,5	0,466	2,8	0,388	3,7	0,465	4,5	0,458
7,4	0,513	5,8	0,485	8,3	0,534	7,8	0,515
11,2	0,551	16,6	0,584	18,4	0,600	14,5	0,569
17,1	0,587	26,3	0,625	33,8	0,654	29,3	0,631
24,7	0,616	38,7	0,660	60,1	0,707	40,3	0,660
34,6	0,647	68,3	0,716	86,7	0,744	59,8	0,698
45,1	0,673	89,0	0,741	106,8	0,768	82,4	0,730
60,2	0,699	108,2	0,762	136,3	0,796	123,0	0,770
77,6	0,726	140,3	0,790	155,2	0,812		
98,4	0,751	162,9	0,807	170,6	0,822		
111,1	0,765	172,4	0,812				
125,3	0,777	179,2	0,815				
134,6	0,786	184,0	0,818				
141,4	0,797	189,1	0,821				

a : 10,4% MeOH-30,0% DEA-59,6% H₂O (les % sont massiques)

b : 9,2% MeOH-30,1% DEA-60,7% H₂O

c : 10,7% MeOH-30,2% DEA-59,1% H₂O

d : 10,3% MeOH-30,0% DEA-59,7% H₂O

Tableau III-5: Données de solubilité du CO₂ dans les solutions de composition voisine de 50%masse Eau-30%masse DEA- 20%masse MeOH à T= 298,15K

PCO ₂ (kPa) ^a	α	PCO ₂ (kPa) ^b	α	PCO ₂ (kPa) ^c	α	PCO ₂ (kPa) ^d	α
0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000
0,9	0,148	0,8	0,121	1,0	0,242	0,7	0,102
1,5	0,273	3,2	0,272	2,0	0,411	1,0	0,151
4,2	0,430	5,0	0,401	9,0	0,533	2,5	0,324
9,1	0,510	11,8	0,515	14,4	0,569	4,3	0,424
21,6	0,588	21,6	0,576	23,1	0,608	7,5	0,484
30,3	0,621	38,7	0,633	51,5	0,676	12,7	0,539
65,7	0,693	63,8	0,683	72,1	0,700	21,7	0,594
81,3	0,716	91,5	0,719	109,7	0,745	39,8	0,650
110,3	0,744	118,7	0,746	134,2	0,768	53,2	0,680
122,6	0,759	146,0	0,769			81,9	0,723
148,2	0,768	165,3	0,781				
158,7	0,784	174,0	0,788				
174,4	0,795						

a :18,9% MeOH-30,3% DEA-50,8% H₂O (les % sont massiques)

b : 20,3% MeOH-29,8% DEA-49,9% H₂O

c : 20,6% MeOH-29,5% DEA-49,9% H₂O

d : 19,6% MeOH-29,6% DEA-50,8% H₂O

Tableau III-6: Données de solubilité du CO₂ dans les solutions de composition voisine de 40%masse Eau-30%masse DEA- 30%masse MeOH à T=298,15K

PCO ₂ (kPa) ^a	α	PCO ₂ (kPa) ^b	α	PCO ₂ (kPa) ^c	α
0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000
0,5	0,107	0,5	0,124	2,2	0,305
1,1	0,202	1,4	0,262	12,1	0,507
2,0	0,301	5,2	0,439	38,4	0,618
4,1	0,400	14,9	0,537	82,7	0,696
12,1	0,512	27,7	0,590	130,9	0,756
37,9	0,613	46,3	0,637		
50,5	0,644	70,5	0,678		
66,9	0,671	97,9	0,710		
84,3	0,694	121,3	0,733		
100,7	0,715	143,9	0,752		
117,3	0,731	161,9	0,765		
132,6	0,744	169,7	0,772		
147,1	0,756	176,9	0,778		
157,1	0,765				
174,0	0,776				
185,1	0,784				

a :29,2% MeOH-30,2% DEA-40,6% H₂O (les % sont massiques)

b : 29,5% MeOH-30,1% DEA-40,4% H₂O

c : 31,1% MeOH-29,4% DEA-39,5% H₂O

Afin de pouvoir comparer les résultats de solubilité obtenus, nous avons représenté sur la même figure (Figure III.24) l'évolution de la pression partielle en CO₂ en fonction du taux de charge en CO₂ pour les différentes compositions.

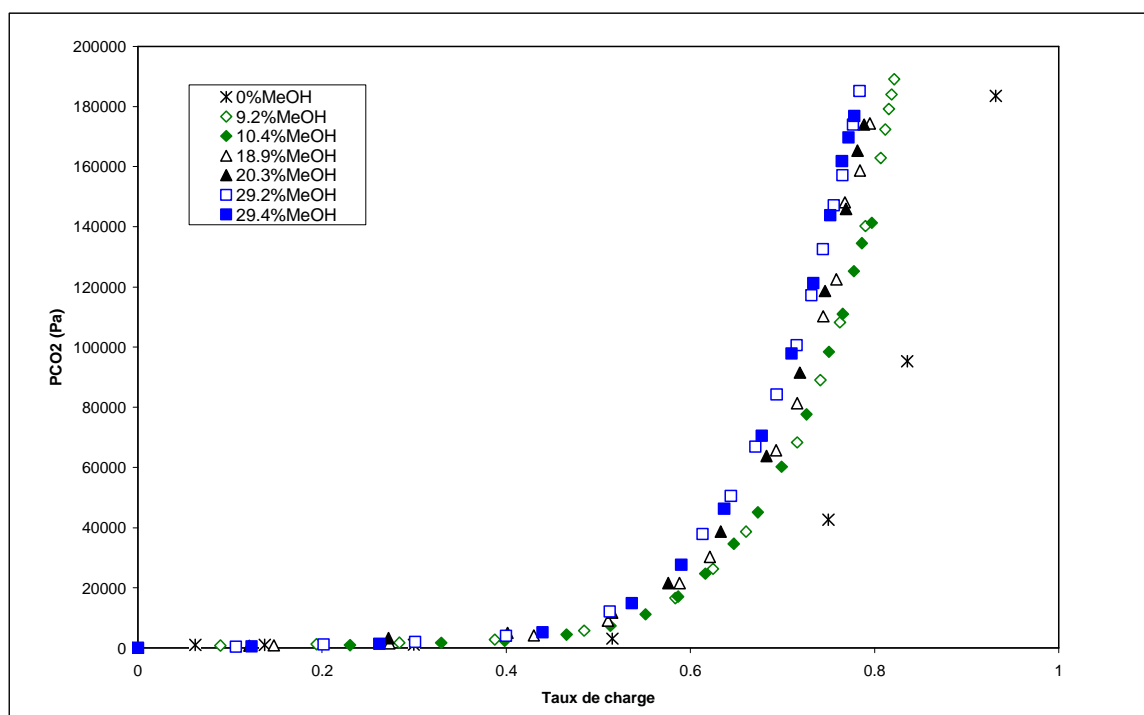


Figure III.24: Solubilité du CO₂ dans une solution MeOH -Eau – DEA 30%masse

Dans tous les cas, la variation de la pression en CO₂ est très faible jusqu'à un taux de 0.5. Au-delà, la solubilité de CO₂ diminue avec l'augmentation du taux de charge, bien que l'on reste nettement en dessous de la valeur stœchiométrique de la saturation de l'amine ($\alpha_{CO_2}=1$). Ceci s'explique par le fait que la stœchiométrie des réactions de formation du carbamate met en jeu deux molécules d'amine pour une molécule de CO₂ absorbée. Ainsi la « saturation correspondante » serait de $\alpha_{CO_2}=0,5$. Cependant lorsque l'on augmente α_{CO_2} au-delà de ce point, le carbamate se transforme progressivement en HCO₃⁻.

Pour un taux de charge fixé, on remarque que la solubilité de CO₂ diminue avec l'augmentation de la concentration en méthanol. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par Henni et Mather, 1995 dans le cas du mélange de solvants (MDEA + Méthanol + Eau) aussi bien que par Isaacs et col., 1977 dans le cas du mélange (DIPA + Sulfolane + Eau).

Il faut souligner qu'il est impossible de comparer directement nos résultats avec d'autres données de la littérature. Seul un nombre très restreint d'études ont été consacré à ce système. Les travaux de Habchi Tounsi et col, 2005 ont porté sur le même système Eau-DEA-MeOH-CO₂ et leurs conclusions concernant l'effet du méthanol confirment nos résultats. Par contre il est impossible de faire une comparaison quantitative car les conditions opératoires et la composition des solutions étudiées par Habchi et col (un domaine de température allant de 323,15 à 393,15K et deux compositions : 40%masse Eau - 40%masse DEA - 20%masse MeOH et 40%masse Eau- 20%masse DEA- 40%masse MeOH) sont différentes des conditions et des compositions utilisées dans notre travail.

- Pressions partielles de CO₂ obtenues par analyse de la phase vapeur

L'analyse de la phase vapeur a été réalisée pour le système 30%masse DEA-20%masse MeOH-50%masse H₂O, le but étant de voir si les résultats étaient conformes à ceux issus de l'utilisation de l'équation III.2.

Nous avons présenté sur la figure III.25 l'évolution de la pression partielle de CO₂ en fonction du taux de charge. Les différentes pressions partielles de CO₂ présentées sont obtenues par calcul à partir de l'équation III.2 (deux séries de données) et par analyse GC. Les résultats présentent une cohérence satisfaisante (écart moyen de 1,3 %). Ainsi, l'hypothèse de calcul de la pression partielle de CO₂ (application de l'expression de Raoult) est justifiée et sera utilisée tout au long de ce travail.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.7

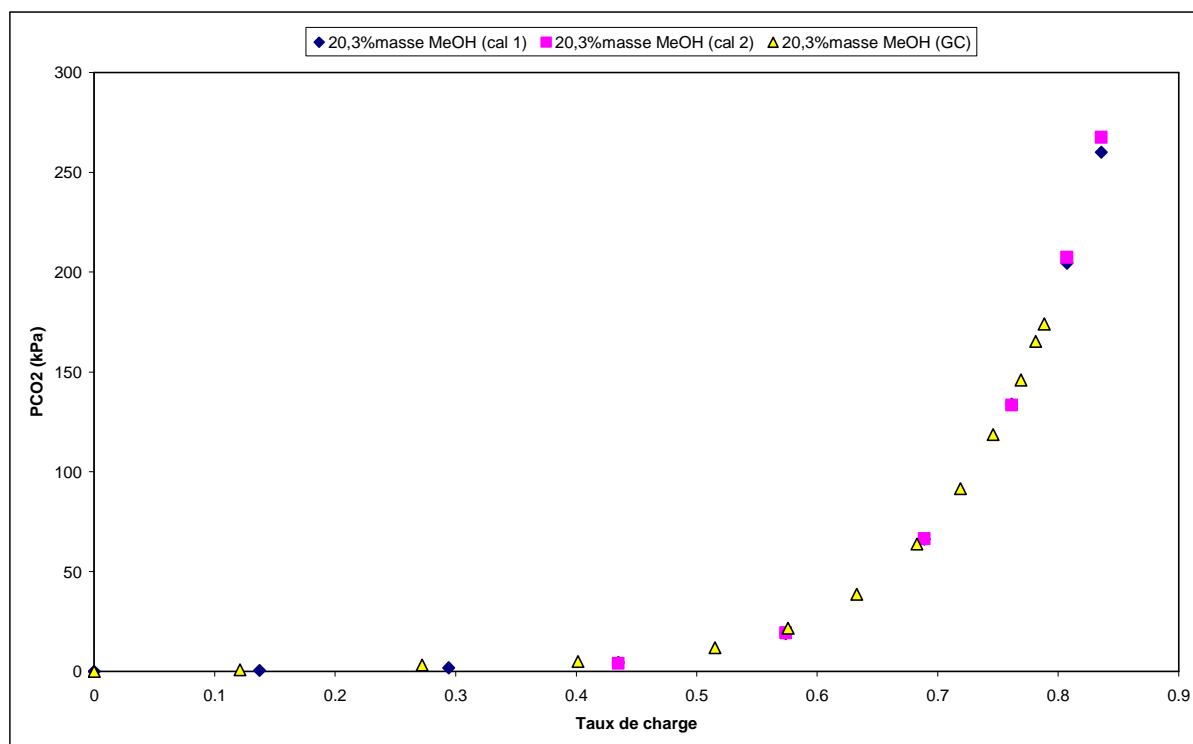


Figure III.25: Comparaison de la solubilité de CO₂ dans le système 30%masse DEA-20%masse MeOH-50%masse H₂O

GC: Valeurs déterminées à partir de l'analyse GC

cal 1, cal 2 : Valeurs déterminées à partir de l'expression III.2.

**Tableau III-7: Données de solubilité du CO₂ et Analyse de la phase vapeur pour la solution
30,5%masse DEA-49,2%masse H₂O-20,3%masse MeOH à T= 298,15K**

T(K)	P(kPa)	xDEA	xEau	xCO ₂	xMeOH	^a PCO ₂ (kPa)	α	^b PCO ₂ (kPa)
298,15	6,8	0,079	0,747	0,000	0,173	0,0	0,000	
298,15	7,2	0,078	0,739	0,011	0,171	0,5	0,137	
298,15	8,4	0,078	0,730	0,023	0,169	1,8	0,294	
298,15	11,0	0,077	0,722	0,033	0,168	4,4	0,435	4,0
298,15	25,4	0,076	0,715	0,044	0,166	18,9	0,574	19,3
298,15	72,6	0,075	0,709	0,052	0,164	66,2	0,689	66,4
298,15	140,2	0,075	0,705	0,057	0,163	133,8	0,761	133,3
298,15	210,9	0,075	0,702	0,060	0,163	204,5	0,807	207,4
298,15	266,5	0,076	0,713	0,046	0,165	260,0	0,836	267,6

^a par application de l'expression de Raoult

^b par mesure de la phase vapeur

III.3.2.4.2. Détermination de la densité des mélanges Eau-DEA-MeOH-CO₂

L'appareillage permettant la mesure de la densité des solutions chargées en CO₂ n'ayant été disponible au laboratoire qu'en fin de thèse, nous n'avons réalisé des mesures de densité que pour le système Méthanol : 20,3 % Eau : 49,9 % DEA : 29,8 %. Les résultats sont présentés dans le tableau III-8.

Tableau III-8 : Densité en fonction du taux de charge pour le système Méthanol : 20,3 % Eau : 49,9 % DEA : 29,8 %

α	$\rho(\text{kg/l})$
0,000	0,991
0,089	1,002
0,321	1,024
0,394	1,032
0,452	1,036
0,496	1,041
0,559	1,050
0,596	1,054
0,720	1,064
0,734	1,065
0,752	1,066

Nous avons ensuite cherché à développer une expression permettant d'estimer la densité des solutions chargées en CO₂ pour les autres systèmes.

La densité de la solution chargée peut s'exprimer selon l'expression suivante :

$$\rho = \frac{x_{Am}M_{Am} + x_{H2O}M_{H2O} + x_{MeOH}M_{MeOH} + x_{CO2}M_{CO2}}{v} \quad (\text{III.10})$$

Où v est le volume molaire de la solution. Il est calculé selon l'expression empirique suivante, qui correspond à un développement de type Redlich-Kister du volume d'excès :

$$v = x_{Am}v_{Am} + x_{H2O}v_{H2O} + x_{MeOH}v_{MeOH} + x_{CO2}v_{CO2} + x_{Am}x_{Am}B + x_{Am}x_{MeOH}C \quad (\text{III.11})$$

v_{Am} , v_{H2O} , v_{MeOH} sont les volumes molaires des composés purs. Les paramètres A et B sont estimés sur les données de densité des systèmes binaires correspondants. Leur valeur, ainsi que l'origine des données sur lesquels ils ont été estimés, sont données dans le tableau III.9.

v_{CO2} correspond au volume molaire apparent de CO₂, la grande majorité de CO₂ étant sous forme d'ion dans la solution. Sa valeur a été ajustée en utilisant les données de densité du système Eau-DEA-CO₂ publiées par Weiland et celles déterminées expérimentalement au cours de cette étude. Le paramètre C a été estimé à partir des données du système ternaire Eau-DEA-MeOH publiées par Amararene et col. (2003), car il n'existe pas de données pour le système binaire DEA-MeOH.

A l'aide de ces différents paramètres, nous avons pu représenter nos données de densité relative au système Eau-DEA-MeOH-CO₂ (composition – 20,3%masse Méthanol) avec une déviation relative standard de 0,50 % (figure III.26).

Compte tenu de ces bons résultats, l'expression III.10 sera utilisée pour l'estimation des densités des mélanges à 10% et 30% de méthanol.

Tableau III-9: Paramètres et écart standard associés à la représentation des valeurs de densité

Système	Paramètre	% stand	Ref
Eau - DEA	A=-4,602	0,23	Weiland, 1998
Eau - MeOH	B=-3,521	0,28	Gonzalez 2007
Eau - DEA - MeOH	C=-1,815	0,10	Amarene et col 2003
Eau – DEA – CO ₂	V CO ₂ = 6,61	0,19	Cette étude
		0,25	Weiland, 1998

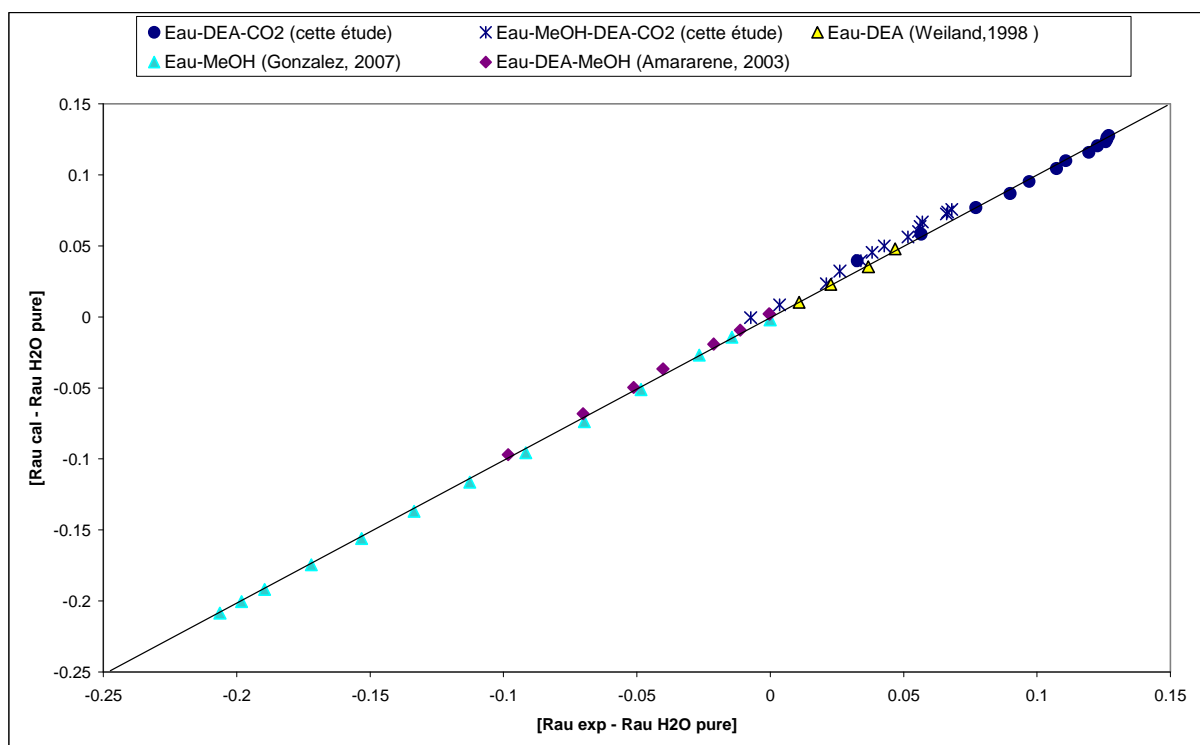


Figure III.26: Evolution de la densité calculée en fonction de la densité expérimentale

III.3.2.4.3. Mesure de la spéciation

La figure III.27 ci-dessous représente l'évolution du spectre de la solution (Eau-DEA-MeOH) en fonction du taux de charge CO₂.

On y observe que l'augmentation du taux de charge en gaz acide s'accompagne de l'augmentation de l'intensité du pic CO₂ alors que l'intensité du pic du carbamate passe par un maximum aux taux de charges intermédiaires, ce qui est conforme à la stoechiométrie de la réaction de formation du carbamate (maximum attendu de la concentration en carbamate attendue pour un taux de charge voisin de 0,5).

Les tableaux III.10 à III.12 présentent la concentration en CO₂ et la hauteur du pic carbamate pour les différents essais. Les figures suivantes donnent l'évolution de la hauteur pour les

carbamates et des concentrations pour CO₂ moléculaire en fonction des taux de charge pour les différentes teneurs en méthanol.

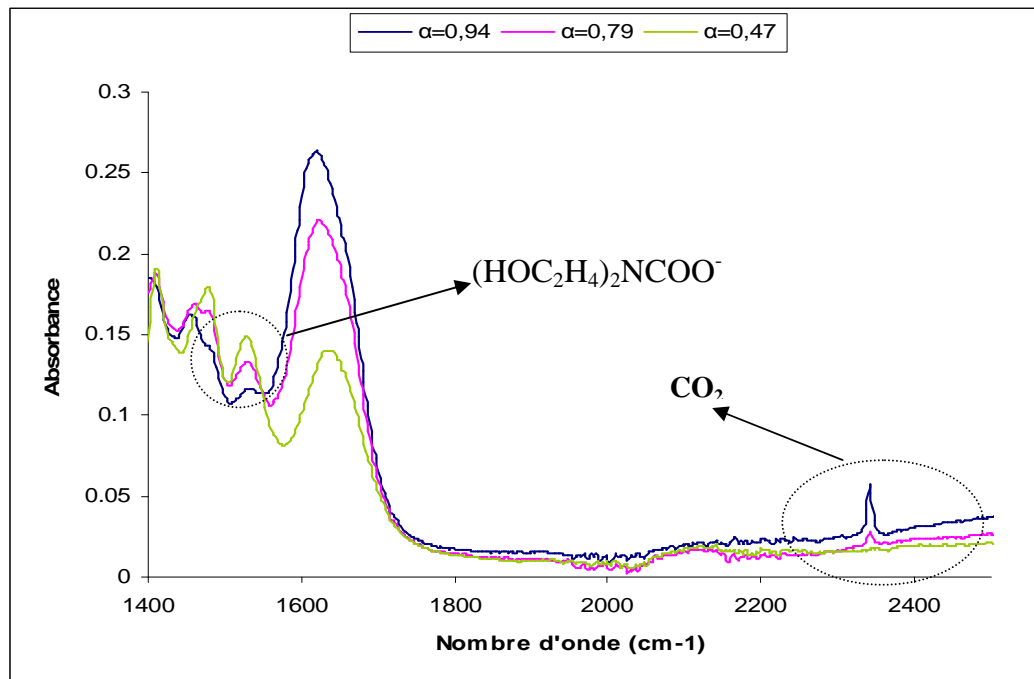


Figure III.27: Evolution du spectre de la solution Eau-DEA-MeOH en fonction des taux de charge α

CO₂ moléculaire

La figure III.28 représente l'évolution de la concentration du CO₂ moléculaire en fonction du taux de charge en CO₂ pour différentes compositions.

A un taux de charge fixé, la concentration en CO₂ moléculaire augmente avec l'augmentation de la teneur en méthanol dans la solution. Ce résultat est en accord avec une solubilité de CO₂ plus grande dans le méthanol que dans l'eau.

Cette plus grande solubilité de CO₂ moléculaire se traduit par une valeur de P_{CO_2} plus grande, soit une solubilité de CO₂ globale plus faible.

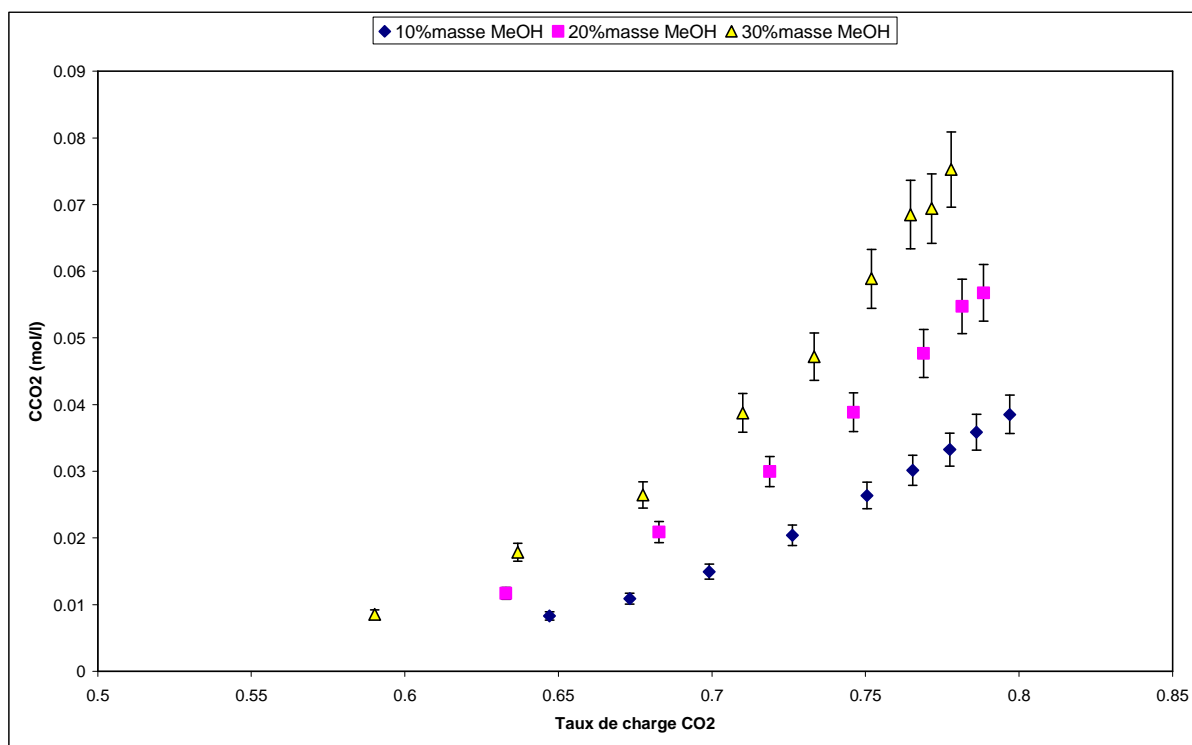


Figure III.28: Evolution de la concentration du CO₂ moléculaire en fonction du taux de charge en CO₂

Les résultats obtenus ci-dessus permettent de percevoir l'effet de la variation de la teneur du solvant physique (MeOH) sur l'absorption du CO₂ par des solutions aqueuses d'alcanolamines (DEA) pour un intervalle de taux de charge CO₂ allant de 0,2 à 0,8 (en dessous de la saturation de l'amine).

En effet, pour une pression partielle de CO₂ fixée, plus la teneur en MeOH (solvant physique) est grande plus le taux de charge de CO₂ est faible (figure III.24) et plus la concentration en CO₂ moléculaire est grande (figure III.28). Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la teneur en MeOH dans le système entraîne une diminution de la constante d'Henry ($\frac{P_{CO_2}}{x_{CO_2}} = H_{CO_2} \gamma_{CO_2}$) et une baisse du rapport des concentrations :

$$\frac{[\text{Carbamate}] + [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{moléculaire}}]}$$

. On favorise en effet l'apparition de CO₂ sous forme moléculaire tandis que la concentration des espèces ioniques diminue car la constante diélectrique du milieu diminue. Le CO₂ absorbé dans la solution étant principalement sous forme ionique, ceci se traduit par une diminution du taux de charge..

Carbamate

L'évolution de la hauteur des pics caractéristiques du carbamate en fonction du taux de charge en CO₂ pour différentes compositions est représentée dans la figure III.29 ci-dessous.

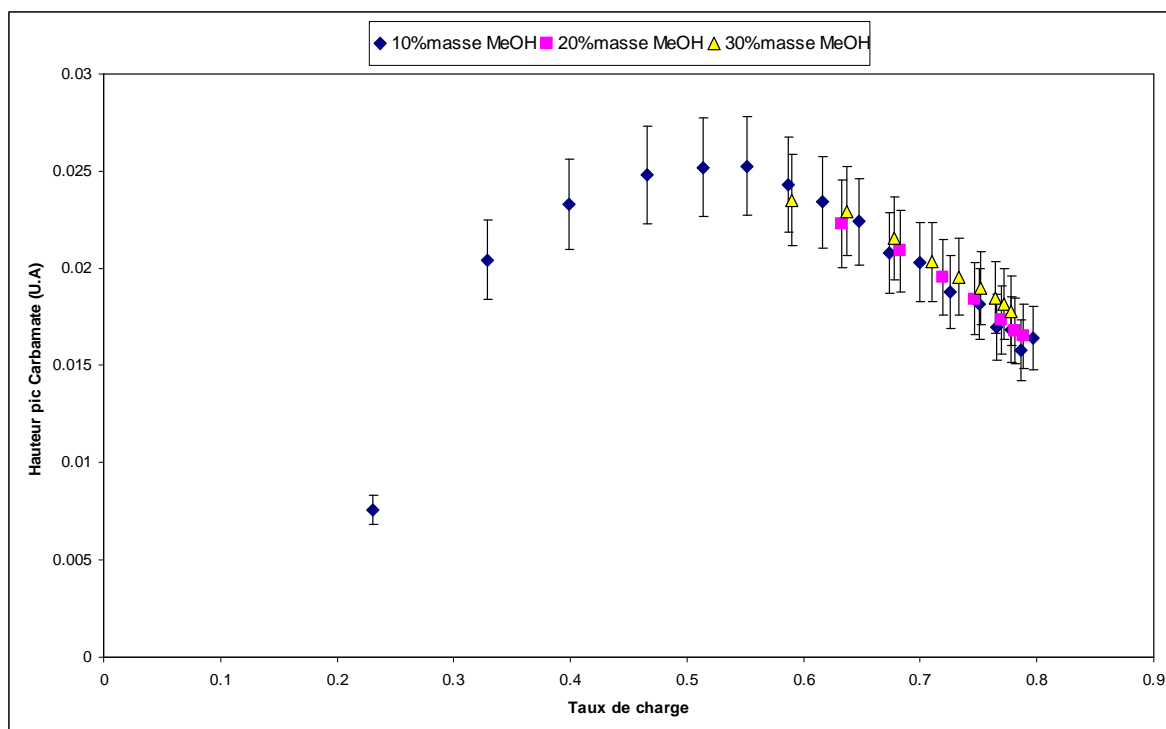


Figure III.29: Evolution des pics carbamate en fonction du taux de charge (DEA-H₂O-MeOH-CO₂)

Comme on peut le constater sur la courbe correspondant à 10% masse MeOH, le pic attribué au carbamate augmente avec le taux de charge jusqu'à ce que cette valeur atteigne environ 0,5. Dans le cas des deux systèmes à 20 et à 30% masse MeOH, les mesures n'ont été possibles qu'à partir d'un taux de charge $\alpha > 0,5$. La raison en est que, compte tenu de l'emploi de la cellule à circulation, l'amorçage de la pompe HPLC suppose d'avoir une pression suffisante dans le réacteur. Par contre dans le cas du système à 10% masse MeOH, nous avons ajouté une pression d'azote, ce qui permet des mesures de spéciation aux faibles taux de charge.

A taux de charge fixé, la hauteur du pic et donc la concentration en carbamate varie peu avec la composition en méthanol. La concentration en CO₂ moléculaire étant très faible et les solutions ayant été préparées à composition de DEA constante, il en résulte que la concentration en HCO₃⁻ ne varie pas sensiblement avec l'augmentation de la composition en méthanol.

**Tableau III-10: Données de solubilité du CO₂ et mesure de spéciation dans la solution
30,0%masse DEA-59,6%masse H₂O-10,4%masse MeOH à T= 298,15K**

T(K)	P(kPa)	xDEA	xEau	xCO ₂	xMeOH	PCO ₂ (kPa)	α	CCO ₂ (mol.L ⁻¹)	Hauteur pic carbamate (U.A)
298,15	4,8	0,073	0,845	0,000	0,083	0,0	0,000		
298,15	5,7	0,072	0,831	0,016	0,081	1,0	0,230		0,008
298,15	6,4	0,071	0,825	0,023	0,081	1,7	0,329		0,020
298,15	7,1	0,071	0,821	0,028	0,080	2,4	0,398		0,023
298,15	9,1	0,070	0,817	0,033	0,080	4,5	0,466		0,025
298,15	12,0	0,070	0,814	0,036	0,080	7,4	0,513		0,025
298,15	15,8	0,070	0,812	0,039	0,079	11,2	0,551		0,025
298,15	21,7	0,070	0,810	0,041	0,079	17,1	0,587		0,024
298,15	29,3	0,070	0,808	0,043	0,079	24,7	0,616		0,023
298,15	39,2	0,070	0,807	0,045	0,079	34,6	0,647	0,01	0,022
298,15	49,7	0,069	0,805	0,047	0,079	45,1	0,673	0,01	0,021
298,15	64,8	0,069	0,804	0,048	0,079	60,2	0,699	0,01	0,020
298,15	82,2	0,069	0,802	0,050	0,078	77,6	0,726	0,02	0,019
298,15	103,0	0,069	0,801	0,052	0,078	98,4	0,751	0,03	0,018
298,15	115,6	0,069	0,800	0,053	0,078	111,1	0,765	0,03	0,017
298,15	129,8	0,069	0,799	0,054	0,078	125,3	0,777	0,03	0,017
298,15	139,1	0,069	0,799	0,054	0,078	134,6	0,786	0,04	0,016
298,15	145,9	0,069	0,798	0,055	0,078	141,4	0,797	0,04	0,016

**Tableau III-11: Données de solubilité du CO₂ et mesure de spéciation dans la solution
29,8%masse DEA-49,9%masse H₂O-20,3%masse MeOH à T= 298,15K**

T(K)	P(kPa)	xDEA	xEau	xCO ₂	xMeOH	PCO ₂ (kPa)	α	CCO ₂ (mol,L ⁻¹)	Hauteur pic carbamate (U,A)
298,15	6,6	0,077	0,751	0,000	0,172	0,0	0,000		
298,15	7,3	0,076	0,744	0,009	0,170	0,8	0,121		
298,15	9,7	0,075	0,736	0,021	0,168	3,2	0,272		
298,15	11,4	0,075	0,728	0,030	0,167	5,0	0,401		
298,15	18,1	0,074	0,722	0,038	0,165	11,8	0,515		
298,15	27,9	0,074	0,719	0,042	0,165	21,6	0,576		
298,15	45,0	0,073	0,716	0,046	0,164	38,7	0,633	0,01	0,022
298,15	70,1	0,073	0,713	0,050	0,163	63,8	0,683	0,02	0,021
298,15	97,8	0,073	0,712	0,052	0,163	91,5	0,719	0,03	0,020
298,15	124,9	0,073	0,710	0,054	0,163	118,7	0,746	0,04	0,018
298,15	152,2	0,073	0,709	0,056	0,162	146,0	0,769	0,05	0,017
298,15	171,5	0,073	0,708	0,057	0,162	165,3	0,781	0,05	0,017
298,15	180,2	0,073	0,708	0,057	0,162	174,0	0,788	0,06	0,017

**Tableau III-12: Données de solubilité du CO₂ et mesure de spéciation dans la solution
30,1%masse DEA-40,4%masse H₂O-29,5%masse MeOH à T= 298,15K**

T(K)	P(kPa)	xDEA	xEau	xCO ₂	xMeOH	PCO ₂ (kPa)	α	CCO ₂ (mol,L ⁻¹)	Hauteur pic carbamate (U,A)
298,15	8,1	0,083	0,650	0,000	0,266	0,0	0,000		
298,15	8,5	0,082	0,644	0,010	0,264	0,5	0,124		
298,15	9,3	0,081	0,637	0,021	0,261	1,4	0,262		
298,15	1,3	0,080	0,628	0,035	0,257	5,2	0,439		
298,15	22,7	0,080	0,623	0,043	0,255	14,9	0,537		
298,15	35,4	0,079	0,620	0,047	0,254	27,7	0,590	0,01	0,024
298,15	54,0	0,079	0,618	0,050	0,253	46,3	0,637	0,02	0,023
298,15	78,2	0,079	0,616	0,053	0,252	70,5	0,678	0,03	0,022
298,15	105,5	0,078	0,614	0,056	0,252	97,9	0,710	0,04	0,020
298,15	128,9	0,078	0,613	0,057	0,251	121,3	0,733	0,05	0,020
298,15	151,5	0,078	0,612	0,059	0,251	143,9	0,752	0,06	0,019
298,15	169,5	0,078	0,612	0,060	0,251	161,9	0,765	0,07	0,018
298,15	177,3	0,078	0,611	0,060	0,250	169,7	0,772	0,07	0,018
298,15	184,5	0,078	0,611	0,061	0,250	176,9	0,778	0,08	0,018

III.3.4. Système Eau-DEA-CO₂-PEG400

De façon analogue à ce que nous avons fait dans le cas des systèmes en présence de méthanol, nous avons, dans le système Eau-DEA-CO₂-PEG400, mesuré la solubilité de CO₂ ainsi que la concentration de CO₂ dans la phase liquide et la hauteur de pics carbamate.

L'objectif est d'étudier l'influence de la concentration en PEG 400 sur les ELV et sur la composition de la phase liquide de ces systèmes. Nous avons donc considéré des mélange à 30% masse en DEA à une température de $T = 298,15\text{K}$, le pourcentage massique du PEG400 variant de 0 à 30% masse.

III.3.4.1. Mesure des solubilités

- Valeurs obtenues par application de l'expression de Raoult pour le calcul de P_{CO_2}

Le nouveau dispositif expérimental à analyse infrarouge directe nous a permis d'obtenir des données de solubilité de CO₂ dans le mélange Eau-DEA-PEG400. La figure III.30 montre l'évolution de la pression partielle de CO₂ en fonction du taux charge pour les trois mélanges étudiés.

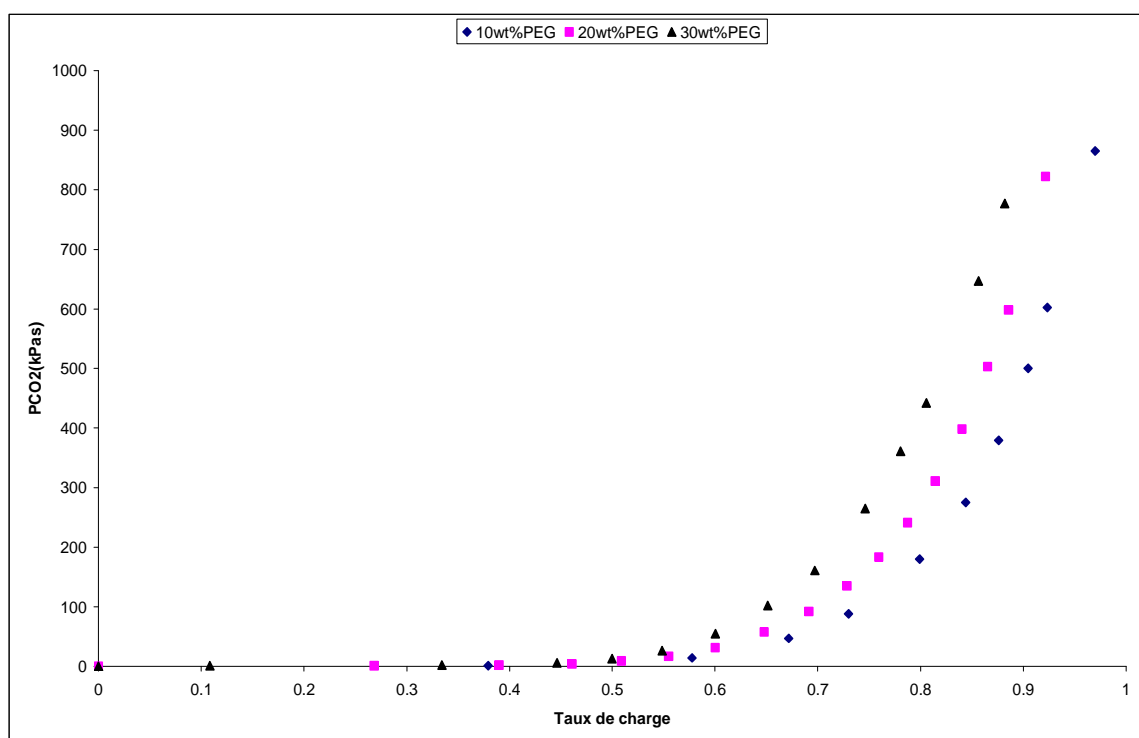


Figure III.30: Solubilité du CO₂ dans une solution PEG400 -Eau -DEA 30% masse

De même que dans le cas du système Eau-DEA-CO₂-MeOH, on remarque que la solubilité de CO₂ commence à diminuer significativement à partir d'un taux de charge de 0,5 et que pour un taux de charge fixé, cette solubilité diminue avec l'augmentation de la concentration en PEG400.

Ces résultats montrent un effet identique à celui observé dans le cas du méthanol avec un rôle défavorable de l'augmentation de la concentration en solvant physique sur la contribution chimique à l'absorption de CO₂.

On peut aussi, à partir d'une comparaison entre les deux systèmes étudiés (MeOH et PEG 400), noter que CO_2 est plus soluble dans le cas du système en présence du méthanol que dans le cas où le solvant physique est le PEG 400. La figure III.31 met en évidence cette différence.

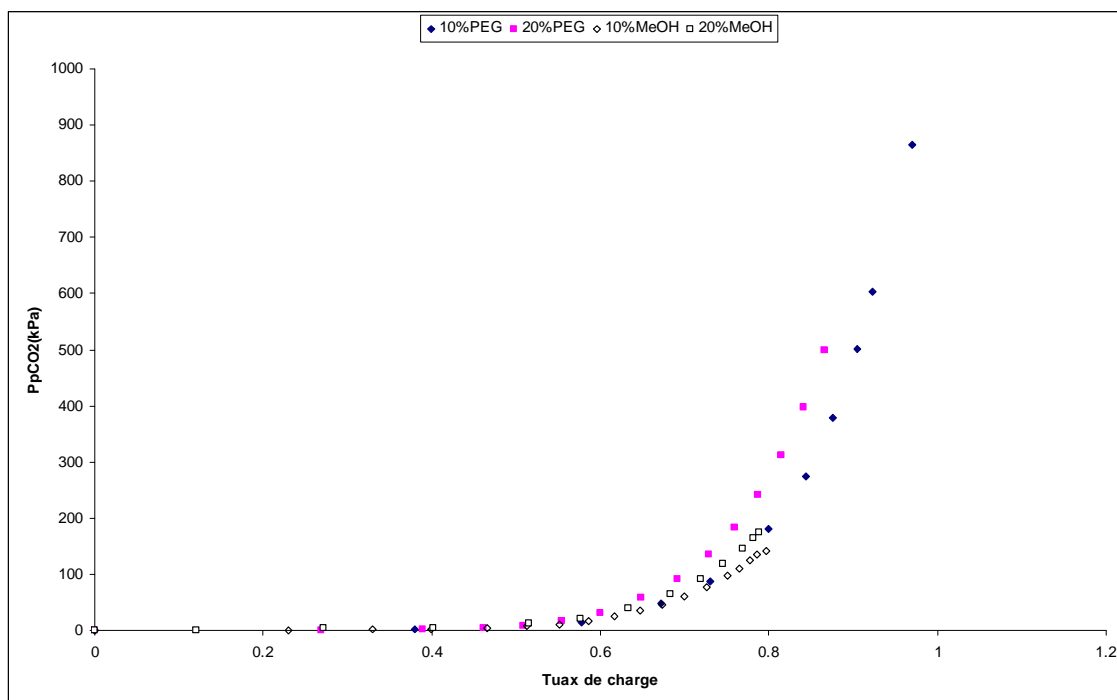


Figure III.31: Comparaison de la solubilité de CO_2 dans les systèmes Eau-DEA-MeOH et Eau-DEA-PEG400

Sur cette figure on peut également constater que, grâce à la nouvelle cellule, le domaine de pression pouvant être étudié est nettement plus grand, ce qui se traduit par l'acquisition de mesures sur un intervalle de taux de charge nettement plus large.

- Mesure de P_{CO_2} par analyse de la phase vapeur

Comme dans le cas de l'étude de systèmes avec méthanol, nous avons réalisé des mesures par chromatographie en phase vapeur afin d'obtenir des valeurs directes de P_{CO_2} . Le montage avec couplage à un chromatographe phase vapeur a été utilisé dans le cas du système 30,14% masse DEA-20,23% masse PEG400-49,63% masse H_2O .

La figure III.32 ci-dessous présente la pression partielle de CO_2 déterminée à partir de l'analyse de la phase vapeur et celle calculée à partir de la pression totale mesurée (équation III.2). On observe une bonne concordance entre les valeurs obtenues par calcul et les résultats obtenus par analyse GC. Dans le cas des mesures portant sur les autres conditions expérimentales, nous avons donc déduit P_{CO_2} de la pression totale, ce qui permet d'éviter des prélèvements de phase vapeur.

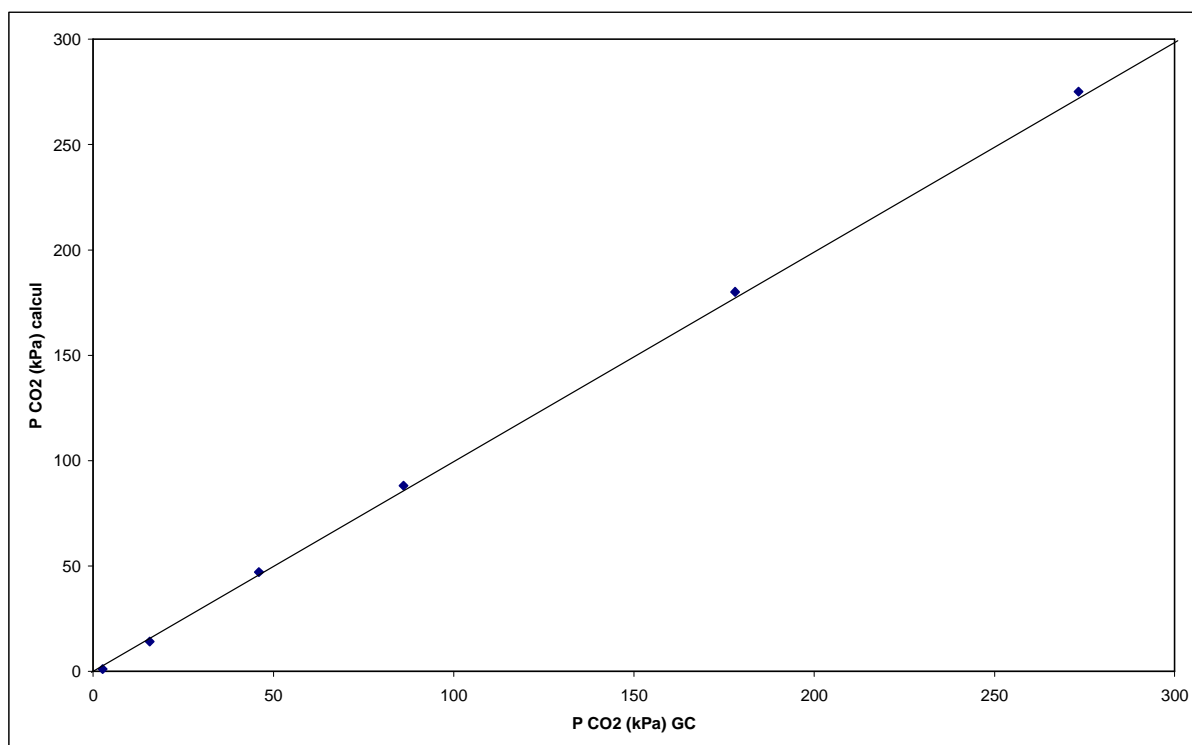


Figure III.32: Pression partielle CO₂ déterminée par GC en fonction de la pression partielle calculée

III.3.4.2. Mesure de la spéciation

Détermination de la concentration en CO₂ moléculaire

La détermination et le calcul de la concentration en CO₂ moléculaire dans le système PEG400 -Eau-DEA ont été faits de la même manière que dans l'étude des systèmes avec méthanol (cf. paragraphe III.2.2.2).

La figure III.33 représente l'évolution de la concentration du CO₂ moléculaire en fonction du taux de charge en CO₂ pour différentes compositions.

A taux de charge fixé, la concentration en CO₂ moléculaire augmente avec l'augmentation de la concentration en PEG 400 dans la solution.

Le comportement des mélanges contenant du PEG400 est le même que ceux contenant du méthanol : à taux de charge fixé, l'augmentation de la concentration en CO₂ moléculaire avec l'augmentation de la teneur en PEG400 se traduit par une augmentation de la pression partielle de CO₂ à l'équilibre, et donc par une diminution de la solubilité globale.

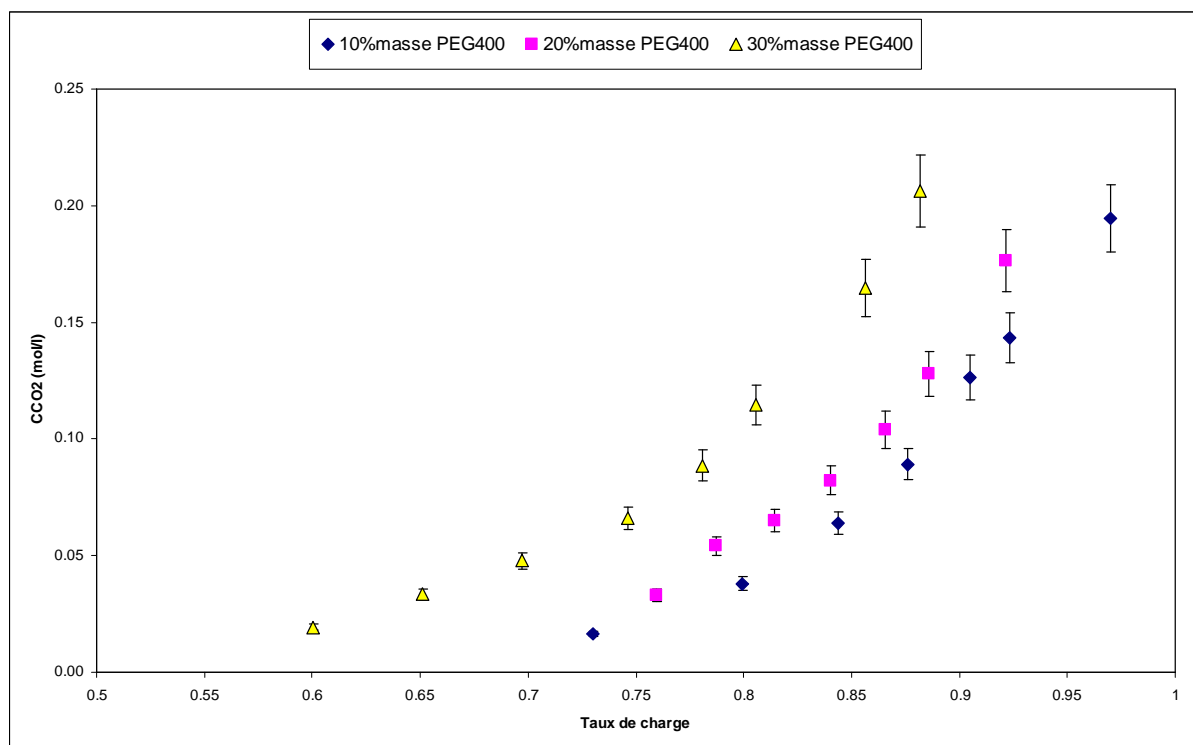


Figure III.33: Evolution de la fraction molaire du CO₂ moléculaire en fonction du taux de charge en CO₂

Détermination de la teneur en Carbamates

L'évolution de la hauteur des pics caractéristiques du carbamate en fonction du taux de charge en CO₂ pour différentes compositions en PEG400 est représentée dans la figure III.34. L'allure des courbes est identique à celle observée dans le cas des solutions contenant du MeOH : les courbes présentent un maximum pour $\alpha=0,5$ en conformité avec la stoechiométrie de la réaction de formation des carbamates.

On ne remarque pas des différences notables entre les trois séries de données, sauf pour le système 30%mass PEG400 pour des taux de charge inférieurs à 0,7. Compte tenu de l'incertitude expérimentale, cet écart ne nous semble pas significatif. La concentration en carbamate, donc en HCO₃⁻ est du même ordre de grandeur pour les trois séries.

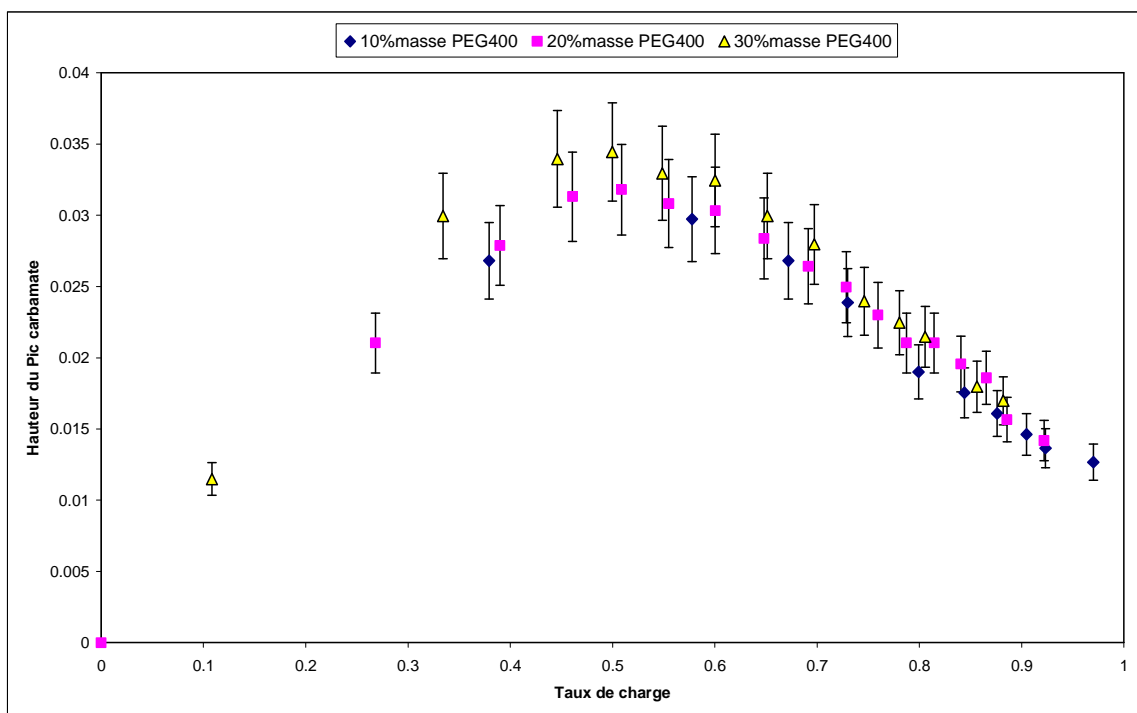


Figure III.34: Evolution des pics carbamate en fonction du taux de charge (DEA-H₂O-PEG400-CO₂)

Les différents résultats obtenus concernant les données de solubilité de CO₂ et de spéciation pour les systèmes Eau-DEA-PEG400 sont présentés dans les tableaux III-13 à III-15.

La figure III.35 ci-dessous présente une comparaison des concentrations en CO₂ moléculaire dans les systèmes contenant du Méthanol et du PEG400.

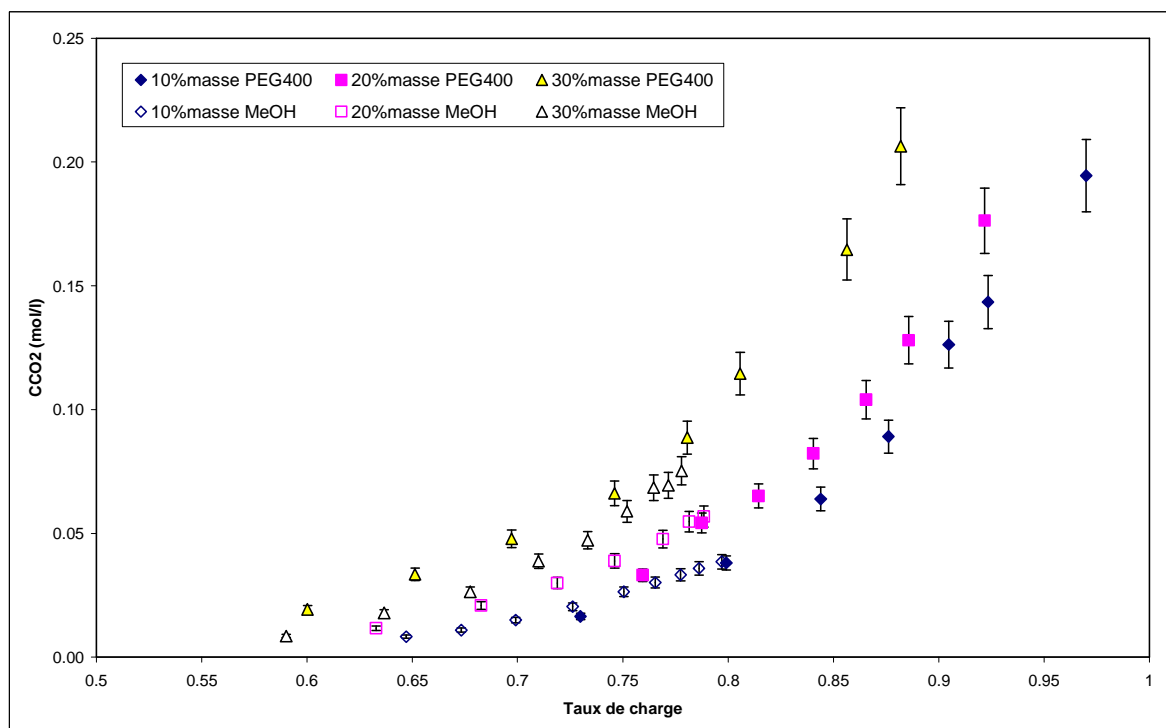


Figure III.35: Comparaison de la concentration en CO₂ moléculaire dans les deux systèmes (Eau-DEA-PEG400 et Eau-DEA-MeOH) en fonction du taux de charge

On remarque que, à même proportion de solvant physique, la concentration en CO₂ moléculaire est sensiblement la même. La pression de CO₂ étant supérieure dans le cas du PEG400, on en déduit que la constante de Henri est plus grande dans les systèmes contenant du PEG400. Ceci peut être vérifié par un rapide calcul.

La constante de Henry H est définie par : $P_{CO_2} = H \cdot x_{CO_2}$.

Ainsi, à partir de mesures de solubilité de CO₂ dans la solution Eau-30%masse, on obtient $H_{CO_2}^{30\%PEG} = 143600kPa$.

En ce qui concerne le système avec méthanol, nous avons estimé $H_{CO_2}^{30\%MeOH}$ pour le mélange Eau-30%masse MeOH selon une loi de composition classique des constantes de Henry :

$$\ln H = w_{MeOH} \ln H_{CO_2}^{100\%MeOH} + w_{eau} \ln H_{CO_2}^{100\%Eau}$$

avec

$$H_{CO_2}^{100\%MeOH} = 15204kPa \text{ (Valeur obtenue lors des étalonnages MeOH/CO}_2\text{)}$$

et $H_{CO_2}^{100\%Eau} = 165574kPa$ d'après Carroll et col. 1991.

On obtient, finalement, $H_{CO_2}^{30\%MeOH} = 80887kPa$

La constante de Henry est donc bien plus élevée dans le PEG400 que dans le Méthanol.

La figure III.36 ci-dessous donne le résultat d'une comparaison de l'évolution des carbamates dans les deux systèmes (en présence de MeOH et en présence de PEG400).

Cette figure confirme la similitude de l'évolution des carbamates dans les deux systèmes, cependant, on remarque que les hauteurs mesurées dans le cas des solutions contenant du PEG400 sont plus importantes que dans le cas des solutions contenant du MeOH.

Cette différence au niveau de la quantité de carbamate produite lors de l'absorption de CO₂ par les deux systèmes peut être expliquée par le fait qu'en présence de MeOH on produit plus de HCO₃⁻ que dans le cas PEG400.

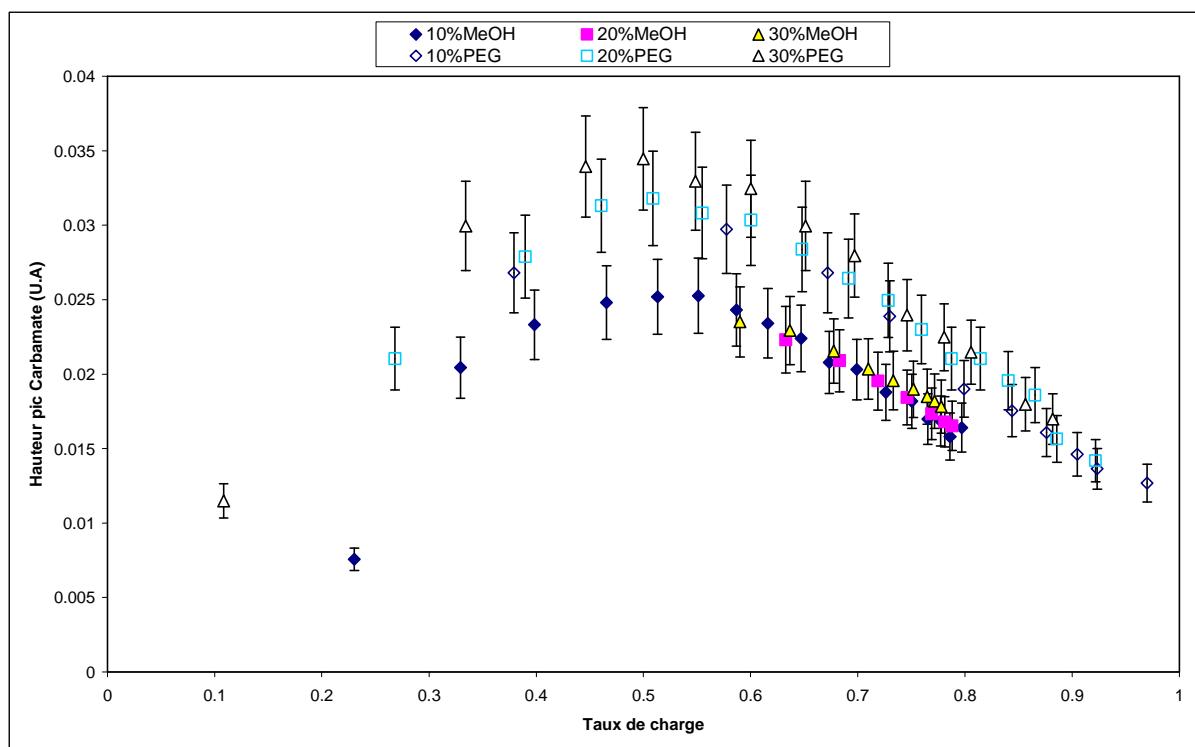


Figure III.36: Comparaison de la hauteur du pic carbamate dans les deux systèmes (Eau-DEA-PEG400 et Eau-DEA-MeOH) en fonction du taux de charge

**Tableau III-13: Données de solubilité du CO₂ et mesure de spéciation dans la solution
30,1%masse DEA-59,6%masse H₂O-10,3%masse PEG400 à T= 298,15K**

P(kPa)	xDEA	xEau	xCO ₂	xPeg	PCO ₂ (kPa)	α	CCO ₂ (mol,L ⁻¹)	Hauteur pic carbamate (U,A)
2,0	0,079	0,914	0,000	0,007	0,0	0,000		
3,0	0,077	0,887	0,029	0,007	1,1	0,379		0,027
16,0	0,076	0,874	0,044	0,007	14,1	0,578		0,030
49,0	0,075	0,868	0,051	0,007	47,1	0,672		0,027
90,0	0,075	0,864	0,055	0,007	88,1	0,730	0,02	0,024
182,0	0,074	0,859	0,060	0,007	180,1	0,799	0,04	0,019
277,0	0,074	0,856	0,063	0,007	275,1	0,844	0,06	0,018
381,0	0,074	0,854	0,065	0,007	379,1	0,876	0,09	0,016
502,0	0,074	0,853	0,067	0,007	500,1	0,905	0,13	0,015
604,0	0,074	0,851	0,068	0,007	602,1	0,923	0,14	0,014
867,0	0,074	0,849	0,071	0,007	865,1	0,970	0,19	0,013

**Tableau III-14: Données de solubilité du CO₂ et mesure de spéciation dans la solution
30,1%masse DEA-49,6%masse H₂O-20,2%masse PEG 400 à T= 298,15K**

P(kPa)	xDEA	xEau	xCO ₂	xPeg	PCO ₂ (kPa)	α	CCO ₂ (mol,L ⁻¹)	Hauteur pic carbamate (U,A)
1,0	0,093	0,891	0,000	0,016	0,0	0,000		0,000
2,0	0,090	0,869	0,024	0,016	1,0	0,268		0,021
3,0	0,089	0,860	0,035	0,016	2,0	0,390		0,028
5,0	0,089	0,854	0,041	0,016	4,0	0,461		0,031
10,0	0,089	0,851	0,045	0,016	9,0	0,509		0,032
18,0	0,088	0,847	0,049	0,016	17,0	0,555		0,031
32,0	0,088	0,844	0,053	0,015	31,1	0,600		0,030
59,0	0,087	0,840	0,057	0,015	57,6	0,648		0,028
93,0	0,087	0,837	0,060	0,015	92,1	0,691		0,026
136,0	0,087	0,835	0,063	0,015	135,1	0,728		0,025
184,0	0,087	0,832	0,066	0,015	183,1	0,759	0,03	0,023
242,0	0,086	0,830	0,068	0,015	241,1	0,787	0,05	0,021
312,0	0,086	0,828	0,070	0,015	311,1	0,814	0,07	0,021
399,0	0,086	0,827	0,072	0,015	398,1	0,840	0,08	0,020
504,0	0,086	0,825	0,074	0,015	503,1	0,865	0,10	0,019
599,0	0,086	0,823	0,076	0,015	598,1	0,886	0,13	0,016
823,0	0,085	0,821	0,079	0,015	822,1	0,922	0,18	0,014

**Tableau III-15: Données de solubilité du CO₂ et mesure de spéciation dans la solution
30,5%masse DEA-40,2%masse H₂O-29,3%masse PEG 400 à T= 298,15K**

P(kPa)	xDEA	xEau	xCO ₂	xPeg	PCO ₂ (kPa)	α	CCO ₂ (mol,L ⁻¹)	Hauteur pic carbamate (U,A)
1,0	0,112	0,860	0,000	0,028	0,0	0,000		
2,0	0,110	0,850	0,012	0,028	1,0	0,108		0,011
3,0	0,108	0,829	0,036	0,027	2,0	0,334		0,030
7,0	0,106	0,819	0,047	0,027	6,0	0,446		0,034
14,0	0,106	0,815	0,053	0,027	13,1	0,500		0,034
27,0	0,105	0,811	0,058	0,027	26,1	0,549		0,033
56,0	0,105	0,806	0,063	0,026	55,1	0,600	0,02	0,032
103,0	0,104	0,802	0,068	0,026	102,1	0,651	0,03	0,030
162,0	0,104	0,798	0,072	0,026	161,1	0,697	0,05	0,028
266,0	0,103	0,794	0,077	0,026	265,1	0,746	0,07	0,024
362,0	0,103	0,791	0,080	0,026	361,1	0,781	0,09	0,022
443,0	0,102	0,789	0,082	0,026	442,1	0,806	0,11	0,021
648,0	0,102	0,785	0,087	0,026	647,1	0,856	0,16	0,018
778,0	0,102	0,783	0,090	0,026	777,1	0,882	0,21	0,017

Chapitre IV

IV. Modélisation

Le modèle utilisé pour la représentation de nos données est l'équation d'état d'électrolyte initialement publiée par Fürst et Renon (1993) et dont l'extension à de nombreux systèmes a fait l'objet de plusieurs autres publications, comme indiqué dans le chapitre II. Cette équation que nous noterons EEOS est constituée des termes d'une équation d'état cubique pour la partie non-électrolyte et de deux termes complémentaires pour l'extension du modèle à la représentation des systèmes avec ions.

Dans le cadre de ce travail, l'EOS de non-électrolyte utilisée est l'équation de Redlich Kwong Soave (Soave, 1972), la règle de mélange étant celle de Wong-Sandler utilisant le modèle NRTL. Les termes propres aux électrolytes sont, d'une part, un terme MSA pour la représentation des interactions entre les charges portées par les ions et, d'autre part, d'un terme spécifique pour la prise en compte des phénomènes de solvatation.

Le paragraphe suivant présente la démarche suivie pour la détermination des paramètres utilisés dans les différents termes de l'expression du modèle et détaille les différents résultats obtenus lors de la modélisation des données.

Dans un premier temps, les paramètres des corps purs et les paramètres d'interactions binaires sont déterminés à partir des données expérimentales des corps purs et des systèmes binaires correspondants. En suite, la représentation des systèmes ternaires Eau-DEA-gaz acides permet d'ajuster les paramètres relatifs à la contribution électrolyte. Enfin, l'intégration des paramètres supplémentaires liés au méthanol permet l'extension du modèle à la représentation du système Eau- DEA- Méthanol- gaz acides.

Lors de la modélisation des données, la détermination des valeurs des différents paramètres passe par une optimisation.

La première chose à faire est de définir la nature des fonctions à minimiser lors du processus de traitement des données.

Dans le cas du traitement des seules données de solubilités, traduites en données de pressions partielles de gaz acide à température, pourcentage en amine et taux de charge fixés, il est extrêmement difficile d'estimer les variances expérimentales à partir des données de la littérature, d'autant qu'il existe de fortes incohérences entre ces mêmes données.

Il est donc possible d'avoir recours à des écarts absolus ou bien à des écarts relatifs comme ceux définis dans l'équation IV.1 :

$$f_{relative} = \sum \left(\frac{P_{mesurée} - P_{calculée}}{P_{mesurée}} \right)^2 \quad (IV.1)$$

Cependant, il faut souligner que le domaine des pressions couvert par les études portant sur les systèmes eau – DEA – Gaz Acide est extrêmement large, allant de quelques Pascals à plusieurs milliers de kPa. De ce fait les écarts relatifs donnent énormément de poids aux faibles taux de charge alors que l'utilisation d'écarts absolus privilégie, à l'inverse, les fortes pressions.

Une solution pour résoudre ce problème est l'utilisation d'un écart logarithmique défini par la relation IV.2 :

$$f_{\log} = \sum (\ln P_{mesurée} - \ln P_{calculée})^2 \quad (IV.2)$$

Dans le présent travail, dédié aux systèmes en mélange de solvants, nous avons effectué des mesures expérimentales permettant l'acquisition de données fiables dans un domaine de pressions relativement limité (jusqu'à 2 bars) à une température fixe de 298,15 K. La limitation du domaine des pressions justifie l'utilisation d'écart relatifs. Cependant comme nos mesures portent également sur des déterminations de valeurs de concentrations (ou d'aires de pics IR) à l'équilibre, nous devons tenir compte de l'existence de mesures de nature très différente ce qui explique l'utilisation d'une fonction à minimiser dont les éléments sont des écarts entre valeurs expérimentales et calculées le tout étant rapporté à la variance expérimentale $\sigma_{Exp.}$, que nous connaissons par ailleurs :

$$f = \sum \left(\frac{Val_{mesurée} - Val_{calculée}}{\sigma_{Exp.}} \right)^2 \quad (IV.3)$$

IV.1. Modélisation des systèmes Eau – DEA– Gaz acides

Comme mentionné dans le chapitre II, le modèle EEOS a fait l'objet de plusieurs travaux (Fürst et Renon, 1993 ; Zuo et Fürst, 1997 ; Zuo et Fürst, 1998 ; Vallée, 1998 ; Sidi-Boumedine, 1999; Vu, 2001...). Les résultats de ces travaux ont servi de base à l'application du modèle à la représentation du système Eau-DEA-MeOH-CO₂. En effet, l'application de l'équation d'état au système Eau-DEA-Gaz acide lors des travaux de Vallée et col, 1999a et 1999b a conduit à des résultats très satisfaisants, compte tenu du large intervalle de conditions expérimentales considéré et du manque de cohérence entre un certain nombre de données publiées. La figure IV.1 ci dessous représente les résultats obtenus lors de la représentation de la solubilité de CO₂ et de H₂S. Cette figure donne la pression calculée par le modèle en fonction de la pression expérimentale issue de la littérature. Les données couvrent un domaine de pourcentage massique en DEA allant de 5,2 à 51,1% et un intervalle de température de 298,15K – 348,15K. Il faut souligner que l'intervalle de température a été limité de façon à permettre l'utilisation au mieux des corrélations entre diamètres solvatés et paramètres du modèle, les **corrélations** étant valables à 25 °C et étant jugées comme encore applicables dans un domaine limité autour de cette température.

Au cours de ce travail, notre objectif a été essentiellement d'étendre le modèle obtenu de façon à représenter les nouvelles données portant sur les mélanges Eau-DEA-MeOH-CO₂.

La démarche suivie initialement consistait à baser la modélisation sur les résultats précédemment obtenus par G. Vallée. Dans cette optique, le traitement des données portant sur des solutions avec méthanol ne devait servir qu'à la détermination des paramètres liés à la présence de méthanol

Cependant, nous verrons que cette démarche a été modifiée sur la base de mesures de concentrations en CO₂ dans des solutions relatives au système Eau-DEA-CO₂.

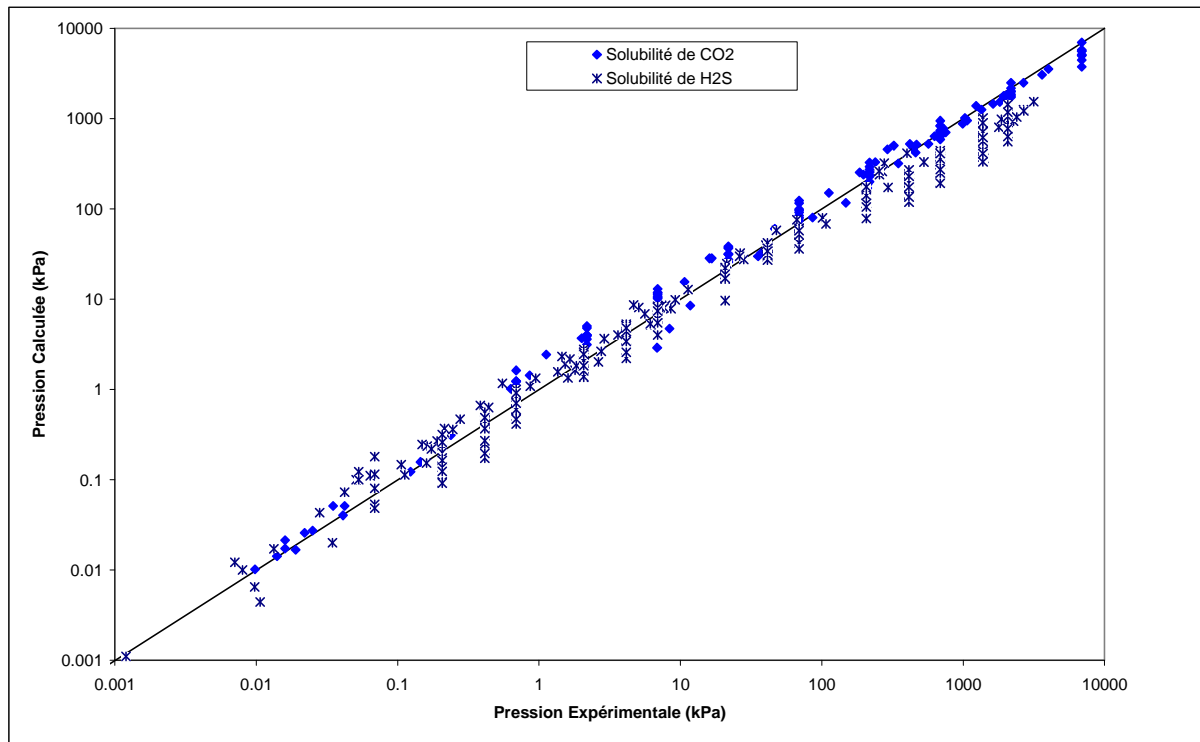


Figure IV.1: Représentation des pressions calculées en fonction des pressions expérimentales pour différents systèmes (Vallée et col, 1999b).

IV.1.1. Paramètres de Corps purs des espèces moléculaires

Les paramètres de corps purs entrant dans la définition du modèle sont de deux ordres. Il y a tout d'abord les paramètres et propriétés intervenant directement ou indirectement dans la partie non-électrolyte du modèle. Il s'agit, d'une part, des propriétés utilisées pour le calcul du covolume et du paramètre attractif des espèces moléculaires et, d'autre part, des paramètres de polarité intervenant dans la fonction $\alpha(T_r)$ de Schwartzentruber (Schwartzentruber, 1989) [équation II.81]. L'ensemble de ces valeurs figure ci-dessous.

- Caractéristiques des corps purs

Le tableau IV-1 ci-dessous résume les propriétés des corps purs (coordonnées critiques et facteur acentrique) des espèces moléculaires intervenant dans les systèmes étudiés.

Tableau IV-1: Propriété critique et facteur acentrique des corps purs

Composé	Tc (K)	Pc (bar)	ω	Ref.
H ₂ O	647,13	220,64	0,344	a
DEA	715,60	32,7	1,046	b
CO ₂	304,12	73,74	0,225	a
H ₂ S	373,40	89,63	0,090	a

a- Poling et col. (2001) ; b- Daubert et Danner (1985)

- Paramètres de polarité

Ces paramètres sont calculés à partir de données de pression de vapeur saturante des composés purs. Pour les espèces CO₂, H₂S et DEA, les paramètres sont déterminés via un

traitement des données de littérature. Lors de ce travail nous avons utilisé les paramètres ajustés par Vallée (1998). Tous les paramètres utilisés lors de la modélisation sont référencés dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2: Paramètres de polarités des espèces moléculaires

Composé	p_1	p_2	p_3
H₂O	0,07886	-1,1624	0
DEA	0,09862	0	-1,663
CO₂	413,64e-4	-1,3158	0
H₂S	0,01857	0	-2,078

A coté de ces paramètres, la partie électrolytique du modèle (cf. : équations II.84 et II.86) fait intervenir des paramètres propres aux espèces moléculaires, à savoir la constante diélectrique de la solution et des diamètres moléculaires.

- Constante diélectrique des corps purs

La constante diélectrique D_m propre à chaque molécule est considérée comme dépendante de la température selon l'expression :

$$D_m = D_m^{(0)} + \frac{D_m^{(1)}}{T} + D_m^{(2)}T + D_m^{(3)}T^2 + D_m^{(4)}T^3 \quad (\text{IV.4})$$

Les valeurs de l'ensemble des paramètres de l'expression IV.4 intervenant dans le système considéré sont rassemblées dans le tableau IV.3. Ces valeurs sont, là encore, issues du travail de G. Vallée. Dans le cas de H₂S, faute de données, la valeur a été fixée à 2, correspondant aux molécules peu polaires. Il faut, de plus, remarquer que l'influence de la constante diélectrique des gaz acides sous leur forme moléculaire est très faible, compte tenu d'une concentration très limitée.

Il faut souligner que les valeurs de D_m correspondant aux différentes espèces moléculaires servent exclusivement au calcul de la constante diélectrique du solvant via l'utilisation d'une loi de mélange simple utilisant les fractions massiques:

$$D_{sol} = \frac{\sum_m x_m M_m D_m}{\sum_k x_k M_m} \quad (\text{IV.5})$$

Tableau IV-3: Dépendance en température des constantes diélectriques corps purs utilisés

Composé	$D^{(0)}$	$D^{(1)}$	$D^{(2)}$	$D^{(3)}$	$D^{(4)}$	Domaine T (°C)	Ref
H ₂ O	-19,29	29814,5	-1,96e-2	1,32e-4	-0,31e-6	0-100	a
DEA	-5,95	9276,38	-6,21e-6	0	0	0-90	b
CO ₂	1,6	0	0	0	0	25-350	c
H ₂ S	2	0	0	0	0	25-350	c

a- Hamer (1958) ; b- Ikada et col (1968) ; c- Yasumi et col (1958)

- Diamètres moléculaires

Les diamètres σ_m du tableau IV-4 reprennent les valeurs du travail de G. Vallée.

Tableau IV-4: Diamètres des espèces moléculaires

Composé	H ₂ O	DEA	CO ₂	H ₂ S
$\sigma(\text{Å})$	2,52	4,50	3,94	3,49

IV.1.2. Exploitation des données portant sur les systèmes binaires

Une fois fixées les propriétés de corps purs, la première étape du calcul consiste en un ajustement des paramètres d'interactions entre espèces moléculaires sur l'ensemble des données d'équilibres Liquide – Vapeur des différents binaires pour lesquelles existent des valeurs. C'est le cas des systèmes : Eau – DEA, Eau – CO₂, Eau – H₂S.

A ceux-ci il faut ajouter les systèmes H₂S-DEA ou CO₂-DEA mais faute de données disponibles, les paramètres correspondant à ces interactions sont déterminés à partir des mélanges complets.

Comme indiqué dans le chapitre II nous avons utilisé, lors de ce travail, la loi de mélange Wong-Sandler. L'expression de l'énergie libre d'excès utilisé est celle du modèle NRTL. De ce fait, les paramètres à déterminer à partir de l'analyse des données binaires sont, d'une part les paramètres k_{ij} de Wong-Sandler et, d'autre part, les paramètres τ_{ij} du modèle NRTL, les paramètres α_{ij} étant tous fixés à la valeur 0,2.

Les paramètres k_{ij} et τ_{ij} sont considérés comme pouvant dépendre de la température selon :

$$k_{ij} = k_{ij}^{(0)} + k_{ij}^{(1)}T + \frac{k_{ij}^{(2)}}{T} \quad (\text{IV.6})$$

$$\tau_{ij} = \tau_{ij}^{(0)} + \frac{\tau_{ij}^{(1)}}{T} \quad (\text{IV.7})$$

Cependant, dans les représentations les paramètres k_{ij} ont été déterminés en imposant une valeur nulle pour les paramètres $k_{ij}^{(1)}$ et $k_{ij}^{(2)}$.

L'ensemble des paramètres utilisés est donné dans le tableau IV-5 ci-dessous :

Tableau IV-5: valeurs des paramètres associés aux systèmes binaires

Paramètre	$k_{ij}^{(0)}$	$\tau_{ij}^{(0)}$	$\tau_{ij}^{(1)}$	$\tau_{ji}^{(0)}$	$\tau_{ji}^{(1)}$
Eau-DEA	0,0829	4,5871	-8,7795	-1,7670	64,877
Eau-CO ₂	1,4171	0,8249	-340,57	227,084	-93,32
Eau-H ₂ S	1,1925	1,9550	-2861,6	-0,75316	1888,2
DEA-CO ₂	5,5956	0,01311	5	-3,80205	5
DEA-H ₂ S	-1,1318	14,727	5	-1,1741	5

Il faut signaler que, du fait de la faible dissociation de CO₂ et de H₂S ainsi que de la diethanolamine dans l'eau, le calcul des équilibres chimiques n'a pas été pris en compte lors du traitement des données binaires correspondantes.

IV.1.3. Système ternaire Eau – DEA – CO₂

Contrairement au cas des systèmes binaires, les systèmes ternaires nécessitent la prise en compte de la formation de différentes espèces ioniques en solution. On doit alors tenir compte des équilibres chimiques (1 à 7) et la représentation de ces systèmes suppose une modélisation incluant à la fois un modèle d'interactions (EEOs) et un modèle chimique. Les paramètres nécessaires pour la représentation des données comprennent donc le développement en température des constantes d'équilibre chimique et des paramètres propres aux ions.

- Paramètres du modèle chimique (constantes d'équilibre)

Les paramètres chimiques ont beaucoup d'influence sur la représentation des données, ce qui explique l'utilisation, dans certains cas de modèles quasi-chimiques. De ce fait si l'on ajuste de façon simultanée les constantes d'équilibre et les paramètres de l'équation d'état on devra faire face à de fortes corrélations entre les différents paramètres. C'est pourquoi les constantes d'équilibres utilisées sont celles issues de la littérature, leur valeur étant déterminée indépendamment de l'étude du système étudié. Seule la constante de stabilité des carbamate est considérée comme paramètre ajustable à cause du manque de valeurs suffisamment fiables dans la littérature.

Ces constantes d'équilibres sont exprimées par la dépendance en température suivante :

$$\ln K = K^{(0)} + \frac{K^{(1)}}{T} + K^{(2)} \ln T + K^{(3)} T \quad (\text{IV.8})$$

Les constantes chimiques sont toutes exprimées dans l'échelle des fractions molaires. Les valeurs de ces constantes pour les différents équilibres chimiques sont présentées dans le tableau IV-6.

Tableau IV-6: Dépendance en température des constantes d'équilibre utilisées

Equilibre	K ⁽⁰⁾	K ⁽¹⁾	K ⁽²⁾	K ⁽³⁾
Dissociation de l'eau	132,899	-13445,9	-22,4773	0
Déprotonation de DEAH ⁺	-51,021	-3302,998	6,7927	-0,00357
Décomposition du carbamate	7,5904	-4002,8	0	0
1ère acidité du CO ₂	231,465	-12092,1	-36,7816	0
2ème acidité du CO ₂	216,049	-12431,7	-35,4819	0
1ère acidité du H ₂ S	214,582	-12995,4	-33,5471	0
2ème acidité du H ₂ S	-32,0	-3338,0	0	0

- Paramètres ioniques

Comme indiqué dans le chapitre II., le modèle fait intervenir deux sortes de paramètres ioniques. Ce sont tout d'abord les covolumes b_c et b_a dont la valeur est corrélable à des diamètres solvatés d'ion selon les équations II.81 et II.82. Des corrélations analogues (cf

équations II.83 à II.84) peuvent être utilisées pour la détermination des paramètres d'interaction W_{ij} .

Cependant, l'utilisation des corrélations nécessite la connaissance des diamètres solvatés des ions correspondants. Ces derniers sont, dans la publication de Fürst et Renon (1993), les diamètres de Stokes pour les cations et ceux de Pauling pour les anions. Cependant, dans le cas de l'amine protonée, de HCO_3^- , de HS^- et du carbamate il n'existe pas de valeurs disponibles dans la littérature. Ainsi, l'évaluation des diamètres caractéristiques de ces espèces est effectuée par ajustement lors de la régression de données relatives aux systèmes ternaires. Leurs valeurs, incorporées dans les corrélations II.81 à II.84 permettent ensuite de déterminer les covolumes ioniques ainsi que les paramètres d'interaction W_{ij} .

Le tableau IV-7 donne les valeurs des diamètres solvatés chaque espèce ionique.

Tableau IV-7: Diamètres solvatés utilisés pour l'évaluation des paramètres ioniques

Espèces ioniques	Diamètre solvaté (Å)
H_3O^+	4,06
OH^-	3,52
DEAH^+	1,46
HCO_3^-	3,59
CO_3^{--}	3,70
HS^-	2,86
S^-	3,50
Carbamate	3,41

Compte tenu des hypothèses du modèle les interactions W_{ij} calculées par application des corrélations II.83 et II.84 sont :

- $W_{\text{eau-DEAH}^+}$
- $W_{\text{DEAH}^+-\text{HCO}_3^-}$
- $W_{\text{DEAH}^+-\text{Carbamate}}$
- $W_{\text{DEAH}^+-\text{HS}^-}$

Il faut également rappeler que les paramètres λ_i , $i=1,6$ de ces corrélations ont été repris de l'article de 1993 et proviennent d'un traitement de données de coefficients osmotiques relatifs à 23 systèmes d'électrolytes forts en solution aqueuse.

Ces valeurs sont données dans le tableau IV-8 en notant qu'elles correspondent au calcul de paramètres dont la valeur est en SI, les diamètres étant exprimés en Angström.

Tableau IV-8: Coefficients de corrélations intervenant dans les expressions II.81 à II.84

$10^6 \lambda_1$	$10^6 \lambda_2$	$10^6 \lambda_3$	$10^6 \lambda_4$	$10^6 \lambda_5$	$10^6 \lambda_6$
0,09865	6,9637	77,1312	-25,007	-0,06433	-43,0637

Par contre, il est à noter que ces corrélations aboutissent à la valeur à 25°C des paramètres d'interaction et que pour pouvoir faire intervenir l'effet de la température sur ces interactions une dépendance en fonction de T des paramètres W_{ij} a été utilisée dans le travail de G. Vallée (1998):

$$W_{ij} = W_{ij}^{(0)} + W_{ij}^1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) + W_{ij}^2 \left(\frac{298,15 - T}{T} + \ln \frac{T}{298,15} \right) \quad (\text{IV.9})$$

Néanmoins la modélisation a été faite en admettant que l'on pouvait négliger l'effet des W^1 et W^2 , l'effet de température étant pris en compte au travers des paramètres moléculaires.

Il faut enfin souligner que les covolumes sont considérés comme indépendants de la température et que les interactions impliquant les ions mineurs de la solution (OH^- , H^+ , S^{2-} , CO_3^{2-}) sont négligées.

Les derniers paramètres ioniques à considérer sont ceux faisant intervenir des interactions entre les ions et des molécules ne jouant pas le rôle de solvant et, donc, ne peuvent pas être calculés via les corrélations II.81 à II.84. Ce sont :

- $W_{\text{DEA,DEAH}^+} = 0,19324 \cdot 10^{-3}$
- $W_{\text{CO}_2,\text{DEAH}^+} = -0,098596 \cdot 10^{-3}$
- $W_{\text{H}_2\text{S,DEAH}^+} = 0,17356 \cdot 10^{-4}$

IV.2. Extension du modèle à la représentation des solubilités en présence de méthanol

La représentation du système Eau-DEA-CO₂-Méthanol nécessite d'intégrer des paramètres supplémentaires liés au méthanol :

- Paramètres du corps pur et moléculaire du méthanol
- Paramètres d'interaction binaires : Méthanol-Eau ; Méthanol-CO₂ ; Méthanol- DEA.
- Paramètres d'interaction méthanol-ions W_{ij}

De plus, comme le méthanol joue le rôle de solvant, il faut également prendre en compte l'effet du méthanol sur la solvation des ions au travers d'une valeur adaptée des diamètres solvatés.

De ce fait, il faut utiliser une loi de mélange afin de traduire l'influence de la composition du mélange Eau-MeOH vis-à-vis de la solvation des ions, l'objectif étant également d'aboutir à une bonne représentation des données dans le cas de mélange de solvants, tout en gardant l'aspect prédictif du modèle.

Les travaux réalisés précédemment (Zuo et Fürst, 1997/1998 et Vu et col, 2002) ont déjà abordé ce problème et peuvent servir de guide dans notre cas.

IV.2.1. Choix de la loi de mélange traduisant la solvation préférentielle

L'article de Zuo et Fürst, 1997 est centré sur l'étude de l'effet de la composition du solvant sur la solvation des ions. Comme le modèle EEOS utilise les rayons de Stockes comme grandeur caractéristique de la solvation, une première étape a consisté en une recherche de la variation des diamètres de Stockes expérimentaux en fonction de la variation de la composition d'un mélange eau – alcool. En effet, les diamètres de Stockes étant déduits de mesures de conductivité, leur détermination peut être faite en mélange de solvants. La figure IV.2 représente l'évolution du diamètre solvaté des ions Na^+ et Li^+ en fonction de la composition du solvant dans un milieu Eau-Ethanol. Ce résultat est basé sur les données de Kay et Broadwater, 1976.

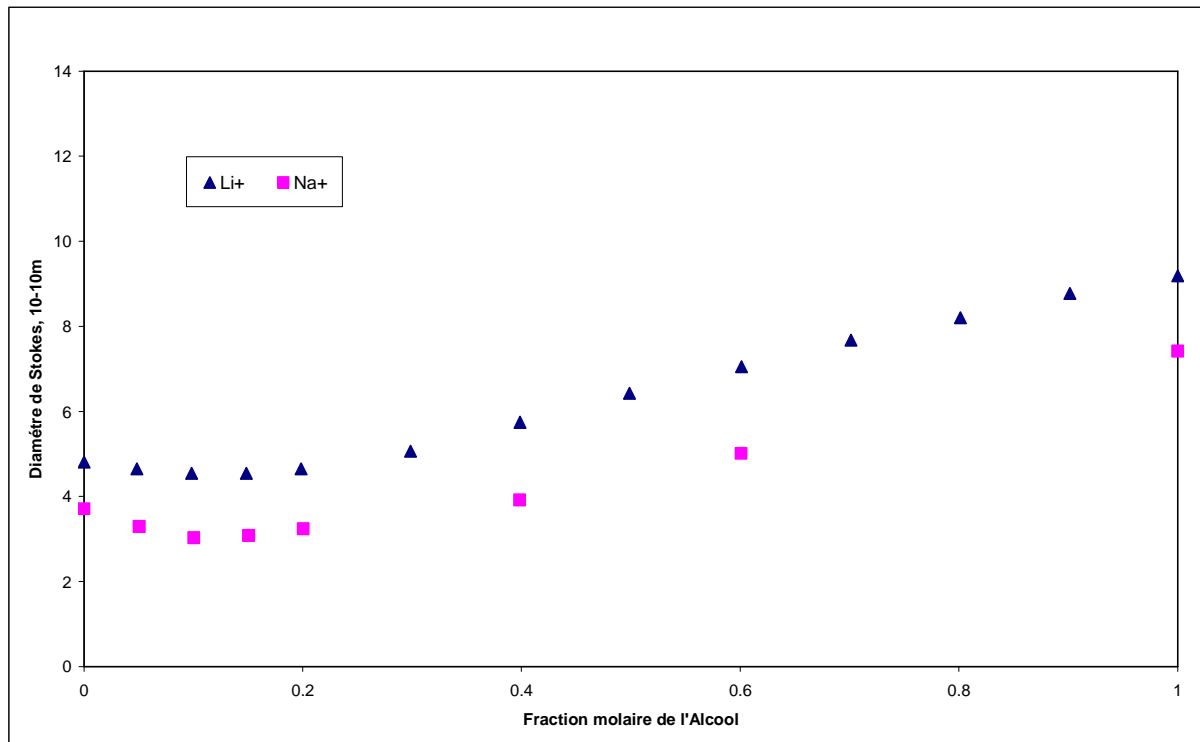


Figure IV.2: Evolution du diamètre de Stokes dans le mélange Eau-Ethanol (D'après Vu, 2001)

Cette figure permet d'observer que le phénomène de solvation des cations Li^+ et Na^+ se traduit par l'apparition d'un minimum sur les courbes pour des fractions molaires en éthanol entre 15 et 20%, la position et l'importance de ce minimum dépendant de la nature des mélanges.

A partir du comportement représenté sur la figure IV.2, Zuo et Fürst, 1998 ont développé une corrélation permettant la détermination du diamètre de Stokes dans le mélange de solvant $\sigma^{\text{mélange}}$ en fonction des diamètres dans les solvants purs σ_1 et σ_2 pour la représentation des systèmes Eau-Alcool-Sels :

$$\ln \sigma^{\text{mélange}} = x_1^{(0)3} \ln \sigma_1 + x_2^{(0)3} \ln \sigma_2 - x_1^{(0)} x_2^{(0)} \left\{ A_{12} - B_{12} \left[\left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 x_1^{(0)} + x_2^{(0)} \right]^{-1} \right\} \quad (\text{IV.10})$$

M_i est la masse molaire du solvant i

$x_i^{(0)}$ est la fraction molaire du solvant i hors sel

Cette expression fait intervenir deux paramètres ajustables A et B , qui dépendent de la nature des solvants et des ions.

Dans le même cadre, une autre approche a été présentée qui a été reprise dans notre étude, compte tenu de la complexité du système étudié. Cette loi de mélange est donnée par l'expression IV.11:

$$\sigma_i^{\text{mélange}} = \left(x_{\text{Eau}}^{\text{app}} \sigma_i^{\text{Eau}} + x_{\text{méthanol}}^{\text{app}} \sigma_i^{\text{méthanol}} \right) / \left(x_{\text{Eau}}^{\text{app}} + x_{\text{méthanol}}^{\text{app}} \right) \quad (\text{IV.11})$$

L'avantage majeur de cette loi de mélange est qu'elle ne fait intervenir aucun paramètre ajustable. Par contre elle suppose que l'on ait une valeur des diamètres ioniques solvatés dans chacun des deux solvants, comme d'ailleurs dans l'expression IV.10.

Il faut remarquer que d'autres expressions et hypothèses concernant la traduction de l'effet du mélange sur la solvation ont été étudiés comme, par exemple dans la publication de Vu et Fürst, 2000, mais il nous a semblé que l'expression IV.11 était bien adaptée à la complexité de notre système.

IV.2.2. Paramètres moléculaires propres au méthanol

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre IV.1, l'application du modèle au système Eau-DEA-CO₂-Méthanol fait intervenir un certain nombre de paramètres moléculaires ainsi que des paramètres propres aux ions. Les paramètres moléculaires utilisés sont ceux évoqués dans le chapitre IV.1 auquel il faut ajouter ceux relatifs au méthanol.

- Paramètres des corps purs relatifs au méthanol

Le tableau IV-9 présente les coordonnées critiques et le facteur acentrique du méthanol que nous avons utilisés. Les paramètres de polarités ajustés par régression des données de pression saturante du MeOH (données de Handbook of Chemistry and Physics (1996)) sont présentés dans le tableau IV-10.

Tableau IV-9: Propriété critique et facteur acentrique du MeOH

Composé	T _c (K)	P _c (bar)	ω	Ref.
CH₃OH	512,58	80,84	0,5590	a

a- Reid et al. (1977)

Tableau IV-10: Paramètres de polarités du MeOH

Composé	p ₁	p ₂	p ₃
CH₃OH	-0,0234	-15,96	21,509

- Paramètres moléculaires du méthanol

La constante diélectrique du méthanol pur est déterminée à partir des données de la littérature par la loi de dépendance (IV.4). Le tableau ci-dessous IV-11 donne les valeurs des coefficients de cette expression :

Tableau IV-11: Dépendance en température de la constante diélectrique du MeOH

Composé	D ⁽⁰⁾	D ⁽¹⁾	D ⁽²⁾	D ⁽³⁾	D ⁽⁴⁾
MeOH	113,377	7198,00	-0,615	8,84e-04	0,00

La valeur du diamètre moléculaire caractéristique du méthanol utilisé lors de notre modélisation est de 2,52 Å, comme celui de l'eau bien que dans les deux cas cette valeur puisse paraître un peu faible. Le choix s'explique par la possibilité d'avoir une meilleure souplesse dans la variation des contributions ioniques au covolume.

- Paramètres d'interaction faisant intervenir le méthanol

De même que dans le cas dans autres systèmes binaires, les paramètres k_{ij} associés aux systèmes : H₂O-MeOH, DEA-MeOH et CO₂-MeOH sont déterminés sans dépendance en température.

Le tableau IV-12 regroupe les paramètres obtenus pour différents systèmes.

Les paramètres DEA-MeOH ont été déterminés à partir des données de pression de vapeur saturante du système Eau-DEA-MeOH. et ceux relatifs à CO₂-MeOH à partir des données de la littérature (Ohgaki, 1976)

Par contre, faute de données disponibles concernant le mélange DEA-MEOH dans la littérature ouverte, nous avons déterminé les paramètres correspondants à partir de l'étude du système complet

Tableau IV-12: Valeurs des paramètres associés aux systèmes binaires

Paramètre	$k_{ij}^{(0)}$	$\tau_{ij}^{(0)}$	$\tau_{ij}^{(1)}$	$\tau_{ji}^{(0)}$	$\tau_{ji}^{(1)}$
H ₂ O-MeOH	0,19486	0,28174	-41,882	-0,22097	-291,115
DEA-MeOH	-0,4	-0,41408	5,127	30,405	5,1043
CO ₂ -MeOH	0,11769	1,8197	648,22	-0,52896	-354,038

IV.2.3. Paramètres ioniques spécifiques aux systèmes avec méthanol

Les paramètres ioniques intervenant dans le modèle sont pour partie des paramètres déterminés lors de l'étude du système eau-DEA-CO₂-H₂S (chapitre IV-1) et pour partie des paramètres influencés par la présence du méthanol.

Ces derniers paramètres sont :

- b_{DEAH^+} ; $b_{HCO_3^-}$; $b_{carbamate}$
- $W_{méthanol, DEAH^+}$
- W_{DEAH^+, HCO_3^-} ; $W_{DEAH^+, carbamate}$;

L'ensemble des paramètres précédents est corrélable à des diamètres solvatés. Les équations VI.12 à VI-18 précisent les corrélations utilisées. Nous avons, dans cette liste, ajouté celle qui permet le calcul de $W_{DEAH^+, Eau}$ pour préciser l'hypothèse retenue pour l'estimation des paramètres ion-solvant.

$$b_{DEAH^+} = \lambda_1 (\sigma_{DEAH^+}^{Eau})^3 + \lambda_2 \quad (VI.12)$$

$$b_{HCO_3^-} = \lambda_1 (\sigma_{HCO_3^-}^{Eau})^3 + \lambda_2 \quad (VI.13)$$

$$b_{carbamate} = \lambda_1 (\sigma_{carbamate}^{Eau})^3 + \lambda_2 \quad (VI.14)$$

$$W_{DEAH^+, Eau} = \lambda_3 (\sigma_{DEAH^+}^{Eau}) + \lambda_4 \quad (VI.15)$$

$$W_{DEAH^+, MeOH} = \lambda_3 (\sigma_{DEAH^+}^{MeOH}) + \lambda_4 \quad (VI.16)$$

$$W_{DEAH^+,HCO_3^-} = \lambda_5 (\sigma_{DEAH^+}^{mélange} + \sigma_{HCO_3^-}^{mélange})^4 + \lambda_6 \quad (VI.17)$$

$$W_{DEAH^+,Carbamate} = \lambda_5 (\sigma_{DEAH^+}^{mélange} + \sigma_{Carbamate}^{mélange})^4 + \lambda_6 \quad (VI.18)$$

Dans ces expressions, l'ensemble des valeurs des paramètres de corrélation λ_i sont identiques à celles utilisées pour les systèmes aqueux (tableau IV.8). En ce qui concerne les diamètres des ions solvatés, il faut distinguer le cas du diamètre de $DEAH^+$ de celui des anions. En effet, la valeur de $\sigma_{DEAH^+}^{mélange}$ se déduit du diamètre dans l'eau pure ($\sigma_{DEAH^+}^{Eau}$) et dans le méthanol ($\sigma_{DEAH^+}^{méthanol}$) par l'intermédiaire de la relation IV.11. Par contre comme du fait d'une solvation moindre des anions, notre hypothèse est que leur diamètre est le même dans l'eau et dans le méthanol et donc dans le mélange. Le diamètre $\sigma_{DEAH^+}^{Eau}$ ayant été déterminé dans les études rapportées dans le chapitre IV.1, le seul paramètre ionique ajustable est le diamètre de l'espèce $DEAH^+$ solvatée par le méthanol puisque aucune valeur expérimentale de $\sigma_{DEAH^+}^{méthanol}$ n'existe dans la littérature.

A cela il faut toutefois ajouter le coefficient de réponse $k_{carbamate}$ (défini par une équation analogue à III.8) du carbamate qui relie l'aire du pic à 1530cm^{-1} et sa concentration dans la solution.

IV.2.4. Bilan du nombre de paramètres à ajuster sur les données avec méthanol

Nous avons dans un premier temps ajusté les deux paramètres $\sigma_{DEAH^+}^{MeOH}$ et $k_{carbamate}$. Toutefois il n'a pas été possible d'obtenir une bonne représentation en ajustant uniquement ces deux paramètres, sachant que l'un d'entre eux n'influe, de plus, que la représentation des données d'aire de carbamate. Ceci nous a amené à ajuster également le paramètre $W_{méthanol, carbamate}$. Là encore nous avons obtenu des résultats non satisfaisants, notamment en ce qui concerne la concentration en CO_2 moléculaire.

Ceci nous a amené à reconsidérer les données sans méthanol en comparant, dans ce cas, des valeurs de concentration en CO_2 moléculaire calculées par le modèle avec des valeurs mesurées.

En utilisant le même protocole que celui décrit dans le chapitre III, nous avons obtenu les données du tableau IV.13, la représentation de la concentration en CO_2 moléculaire associée étant illustrée sur la figure IV.3.

Tableau IV-13: Mesures relative au système Eau-DEA (41,8%masse)-CO₂ T=298.15K

α	P CO ₂ (kPa)	c CO ₂ (mol/L)
0,000	0,0	
0,049	0,6	
0,096	1,1	
0,139	1,0	
0,187	1,6	
0,237	1,9	
0,284	2,0	
0,332	2,2	
0,378	3,0	
0,422	3,5	
0,467	5,3	
0,512	8,7	
0,555	15,4	
0,632	39,2	
0,672	63,1	
0,713	98,3	0,02
0,751	138,8	0,03
0,784	202,4	0,04
0,814	274,0	0,06
0,842	363,5	0,09
0,861	427,0	0,09
0,879	493,0	0,11
0,896	523,9	0,11
0,910	574,4	0,12

La conclusion que nous avons tirée de ces essais est qu'il était nécessaire d'ajuster de nouveau un minimum de paramètres non directement liés à la présence de méthanol afin d'avoir une représentation correcte de l'ensemble des mesures.

Nous avons ajusté, au final, les paramètres suivants :

- Le diamètre solvaté de DEAH⁺ dans le méthanol : $(\sigma_{DEAH^+}^{MeOH}) = 0,913 \text{ \AA}$
- Le coefficient de réponse du carbamate : $k_{\text{carbamate}} = 0,0375$.
- Le diamètre solvaté de DEAH⁺ dans l'eau : $(\sigma_{DEAH^+}^{Eau}) = 1,4779 \text{ \AA}$
- $W_{\text{méthanol, carbamate}} = 2,8357 \cdot 10^{-5}$ à 25°C
- La constante K de dissociation du carbamate : $LnK = -8,4259 + \frac{1214,1}{T}$.

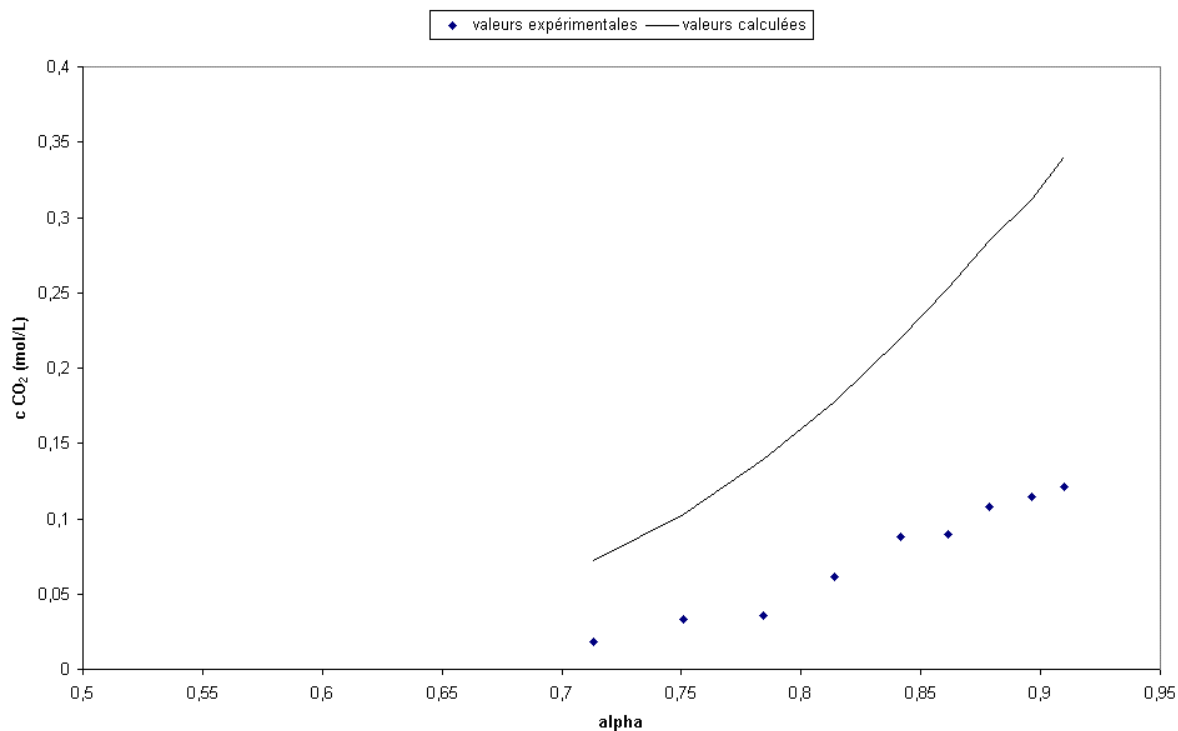


Figure IV.3: Représentation de la solubilité de CO₂ dans les systèmes H₂O-DEA (41,8%masse) avec l'équation d'état d'électrolytes utilisant les paramètres initiaux.

Le tableau IV.14 compare la valeur de la constante d'équilibre K obtenue à 25°C à celles déterminées également par d'autres auteurs via un ajustement, à l'exception du cas de Barth, 1984 où la valeur est issue d'une mesure directe.

Tableau IV-14: Résumé des valeurs expérimentales de la constante de dissociation du carbamate utilisées dans l'ajustement

Auteurs	Modèle	K à 298,15K, en échelle des fractions molaires
Austgen (1988)	NRTL-électrolyte	0,0088
Posey (1996)	NRTL-électrolyte	0,0002
Kent and Eisenberg (1976)	Kent and Eisenberg	0,0041
Planche et col. (1981)	MSA	0,0030
Vallée (1998)	EOS électrolyte	0,0026
Sidi-Boumédiène (2003)	EOS électrolyte	8,0820
Barth (1984) (à 303,15K)	Valeurs expérimentales	0,0017
Notre travail	EOS électrolyte	0,0129

La valeur estimée dans ce travail est du même ordre de grandeur que les autres valeurs de la littérature, à l'exception de la valeur obtenue par Sidi-Boumédiène (2003). *Mais cet auteur avait lui-même jugé que certaines valeurs de concentrations en CO₂ moléculaire et de pressions partielles de CO₂ étaient incorrectes.* Il n'est donc pas surprenant que les paramètres issus de l'ajustement de telles données diffèrent notablement de celles des autres auteurs.

A ces paramètres du modèle il faut ajouter le coefficient de réponse qui permet la représentation des hauteurs des pics de l'espèce carbamate. En effet si un étalonnage à partir

de l'étude du système Eau – CO₂ permet d'avoir directement accès à la concentration de CO₂ moléculaire dans la solution, nous ne disposons, dans le cas des pics IR du carbamate, que de la valeur des hauteurs de pic, ce qui suppose de considérer le coefficient de réponse $k_{\text{carbamate}}$ (défini dans le chapitre III) en tant que paramètre ajustable. On a obtenu : $k_{\text{carbamate}}=0,0374 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'ajustement des quatre paramètres précédent a été effectué à partir de la base de données détaillée dans le tableau IV.15.

Tableau IV-15: Résumé des valeurs expérimentales utilisées dans l'ajustement

Nature de la donnée	nombre de points	% masse DEA	% masse Méthanol	intervalle des taux de charge	écart obtenu (en %)
LVE	18	30,0	10,4	0-0,797	4,61
LVE	13	29,8	20,3	0-0,788	7,76
LVE	14	30,1	29,5	0-0,778	4,05
Cco ₂	9	41,8	0	0,713-0,910	9,66
Cco ₂	9	30,0	10,4	0,647-0,797	7,92
Cco ₂	7	29,8	20,3	0,633-0,788	10,67
Cco ₂	9	30,1	29,5	0,590-0,778	18,17
hauteur pic carbamate	17	30,0	10,4	0,230-0,797	6,03
hauteur carbamate	7	29,8	20,3	0,633-0,788	5,63
hauteur carbamate	9	30,1	29,5	0,590-0,778	5,27

Le tableau IV-15 donne également les écarts obtenus lors de l'ajustement.

IV.3.Représentation des systèmes Eau–DEA–Méthanol–CO₂ par notre équation d'état

IV.3.1.Représentation des données de solubilité de CO₂ dans le système H₂O-DEA-MeOH

La figure IV.4 présente la comparaison entre l'évolution des pressions partielles de CO₂ mesurées expérimentalement et celle calculée par notre modèle dans le cas des trois systèmes caractérisés par des pourcentages massiques en Méthanol différents (environ 10%, 20% et 30%).

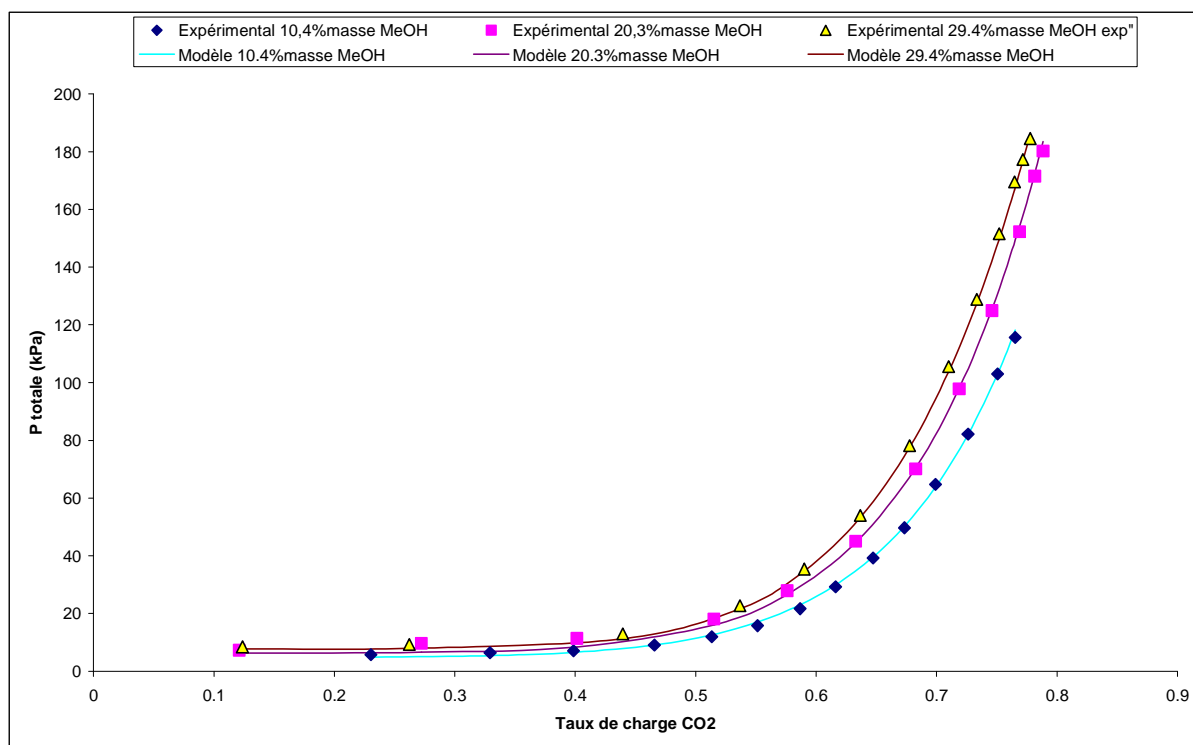


Figure IV.4: Représentation des données de solubilité de CO₂ dans les systèmes H₂O-DEA-MeOH utilisées avec l'équation d'état d'électrolytes.

On note que, sur cette figure, les solubilités de CO₂ dans les solutions Eau-DEA-MeOH sont parfaitement représentées dans un domaine de taux de charge compris entre 0,1 et 0,8 à une température de 298,15K.

La déviation relative moyenne sur les trois séries de données de pression exploitées est de 5,35%.

IV.3.3. Représentation de la phase liquide

La représentation des données de la phase liquide concerne le CO₂ sous sa forme moléculaire dissoute et les carbamate.

- Représentation de la concentration en CO₂ moléculaire

Comme indiqué plus haut, dans le cas du CO₂ la mesure fournit directement une valeur de la concentration de cette espèce. Le modèle permettant le calcul de la composition de la phase liquide à l'équilibre, nous pouvons donc comparer directement grandeurs expérimentales et calculées à condition de connaître la densité de la solution, le programme calculant des fractions molaires. Ces données de densités sont calculées par l'expression III.10.

La figure IV.5 présente les résultats obtenus pour les aires du CO₂ pour les trois conditions expérimentales étudiées. La représentation, par notre modèle, des concentrations en CO₂ est satisfaisante. En effet, l'écart relatif moyen correspondant à cette représentation est de 11,66%. Cet écart nous paraît raisonnable vu que l'erreur sur la détermination expérimentale des aires est estimée à 15%.

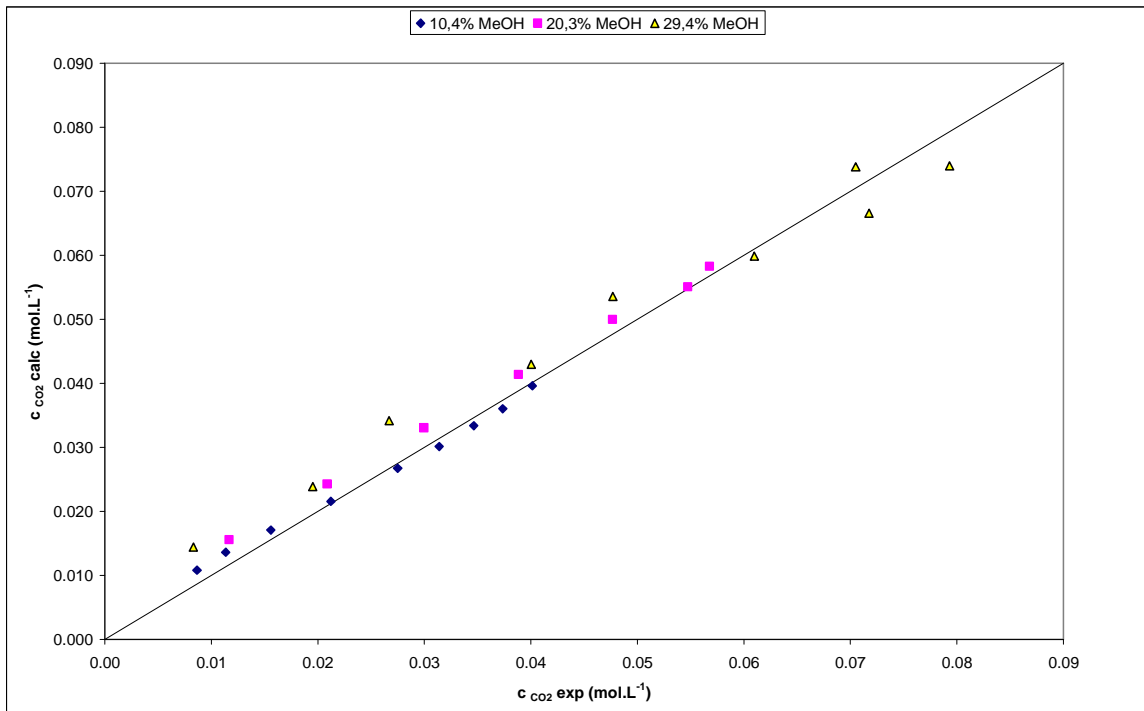


Figure IV.5: Représentation des concentrations en CO₂ moléculaire calculées en fonction des valeurs expérimentales pour les systèmes H₂O-DEA-MeOH-CO₂ étudiés

- Comparaison entre aires des pics Carbamate mesurés et calculés

Les résultats relatifs au carbamate sont représentés ci-dessous (figure IV.6). Le modèle représente les hauteurs des pics carbamate avec un écart relatif moyen de 5,73%, ce qui est un très bon résultat compte tenu de l'incertitude expérimentale.

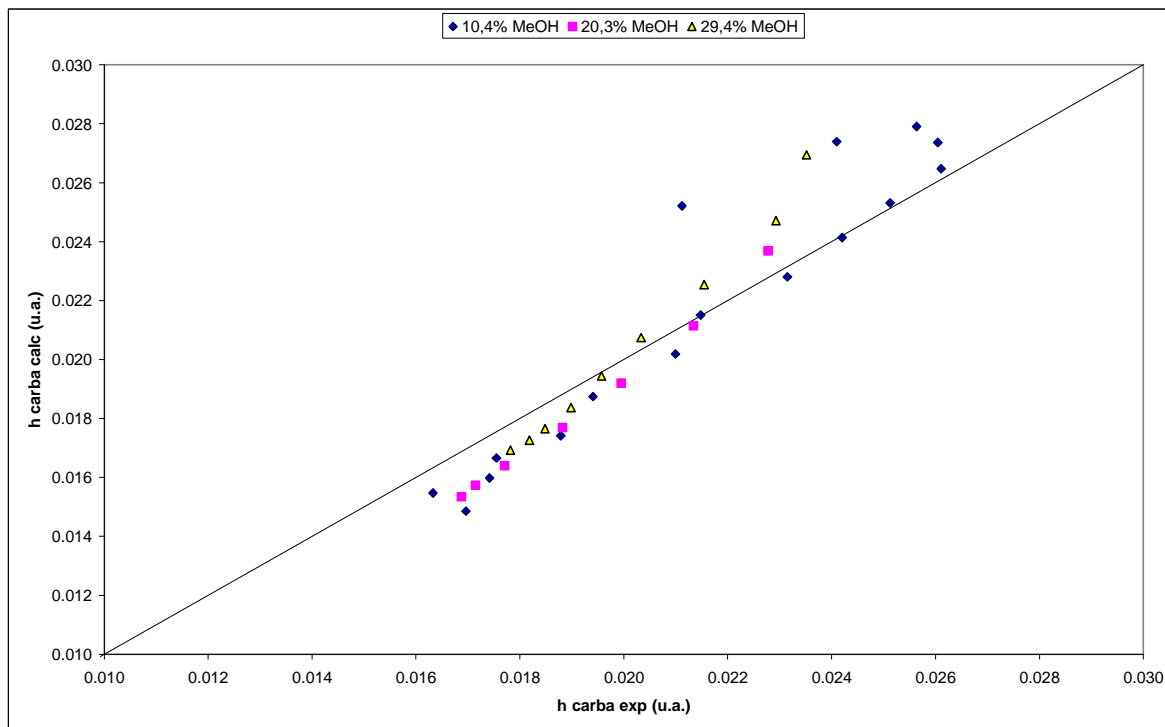


Figure IV.6: Représentation des hauteurs du pic carbamate expérimentales et calculées pour les systèmes H₂O-DEA-MeOH-CO₂ étudiés

Conclusion générale et perspectives.

Ce travail de thèse fait partie des études consacrées au développement des procédés de traitement des gaz acides par des solvants chimiques, physiques ou par des mélanges des deux. Dans ce cadre, la connaissance des équilibres liquide-vapeur et des équilibres chimiques mis en jeu lors du processus d'absorption des gaz acides est une étape indispensable dans le processus du dimensionnement d'unités de traitement du gaz. Différentes techniques et méthodes expérimentales permettant l'acquisition des données de solubilité des gaz acides dans différents solvants ont été développées. Cette diversité touche également les approches utilisées pour la modélisation.

Dans la littérature ouverte, de nombreux travaux ont été consacrés à l'acquisition et à la modélisation des données de solubilité des gaz acides dans des solutions d'alcanolamines, principalement la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA) et la methyldiéthanolamine (MDEA). Au contraire, les données relatives aux systèmes avec des solvants mixtes restent assez peu nombreuses.

La complexité de ce type de système (gaz acides-solvant mixte) tient au fait que ces systèmes sont des solutions électrolytes contenant un nombre important d'espèces réelles, tant ioniques que moléculaires. De plus, la présence de deux molécules de solvants implique leur compétition vis à vis de la solvatation des ions ; il s'agit d'un phénomène important dont il faut tenir compte. Il est donc souhaitable de disposer d'une base de données fiables permettant de déterminer de façon non ambiguë la valeur des paramètres du modèle choisi. Ceci suppose l'obtention de données sensible à la composition de la phase liquide comme indiqué dans le chapitre III.

Dans notre travail, nous avons donc décidé d'acquérir des données de spéciation en utilisant les dispositifs expérimentaux originaux développés au sein du laboratoire. Basés sur la spectroscopie infrarouge (IR), ils permettent la mesure couplée de la composition de la phase liquide et des équilibres Liquide-Vapeur.

Le but du travail que nous présentons est la caractérisation des équilibres chimiques et des ELV pour les systèmes composés d'eau, de solvant chimique, de solvant physique (alcool) et de CO_2 .

Les solvants mixtes étudiés lors de ce travail, contiennent, outre une solution aqueuse de diéthanolamine, du méthanol dans une première série d'essais et du polyéthylène glycol 400 dans la deuxième série de mesures.

La partie expérimentale représente une partie très importante de ce travail. Dans un premier temps, l'effet de composition du mélange Eau - Méthanol sur les caractéristiques des équilibres en présence de DEA et de CO_2 a été étudié en utilisant quatre compositions (de 0% à 30% en masse de Méthanol avec une composition fixe - 30% - de DEA), la mesure étant faite à une température de 298,15K et à divers taux de charge en CO_2 (de 0,2 à 0,8). Pour cela, le dispositif expérimental original déjà employé pour l'analyse des systèmes Eau-DEA- CO_2 (Sidi-Boumedine, 2003) a été utilisé après modifications et adaptation à notre système.

Ensuite, un nouveau montage expérimental a été conçu pour écarter la limitation de pression du précédant dispositif. Après la validation du dispositif et de la méthodologie, il nous a permis d'obtenir des résultats de solubilité et de spéciation dans le cas des systèmes Eau - Polyéthylène Glycol 400(PEG 400)- DEA- CO_2 . Pour ce système, nous avons étudié trois

compositions de solvant dans un domaine de pression allant de 0 à 6 bars, la température étant fixée à 298,15K.

Cette étude nous a permis de vérifier l'effet du solvant physique sur la composition de la phase liquide et de confirmer les résultats obtenus pour le méthanol.

Durant les différentes campagnes expérimentales, nous nous sommes intéressés outre les données de solubilité de CO₂, à la détermination, dans la phase liquide à l'équilibre, de la teneur en CO₂ moléculaire et en carbamates.

La base de données obtenue, qui comprend des nouvelles données de solubilité et de composition de la phase liquide, a permis la modélisation du système étudié en utilisant une équation d'état d'électrolyte développée au laboratoire (Fürst, 1993).

Des améliorations apportées à nos dispositifs expérimentaux, nous ont permis d'acquérir des données supplémentaires concernant l'analyse de la phase vapeur et la mesure directe de la densité de la phase liquide. Pour cela, un chromatographe en phase gazeuse a été connecté à notre réacteur permettant l'analyse de la phase vapeur du système, tandis que l'équipement pour la mesure des densités a été installé au niveau de la boucle d'analyse IR de la cellule à circulation.

L'analyse des différents résultats nous a permis de conclure que plus la teneur en solvant physique dans la solution est grande, plus la pression partielle en CO₂ augmente, tandis que la fraction molaire du CO₂ moléculaire augmente avec l'augmentation de la concentration en alcool dans la solution. Il faut, bien sûr, souligner que cet effet de diminution de la solubilité a été observé dans une zone de taux de charge inférieurs à la saturation de l'amine, un effet positif étant attendu au-delà.

Concernant l'évolution des carbamates, on n'observe pas de variation marquante de la hauteur du pic caractéristique en fonction de la proportion d'alcool dans le système.

Les données expérimentales obtenues représentent une base de données fiables et surtout originales, surtout dans le cas des mesures de spéciation. Ces mesures doivent donc permettre le développement d'un outil thermodynamique réaliste pour la représentation des systèmes d'absorption des gaz acides.

Concernant l'aspect expérimental, nous pensons qu'une des suites possible serait d'acquérir d'autres mesures à hautes pressions afin de pouvoir analyser avec précision l'effet du solvant physique sur l'absorption chimique au-delà de la saturation du solvant chimique. En plus, ces mesures permettront d'enrichir la base de données par des valeurs caractérisées par une composition « simplifiée » de la phase aqueuse.

Nous pensons également qu'il faudrait poursuivre les travaux concernant la déconvolution des pics caractéristiques des espèces en phase liquide afin de déterminer la teneur en HCO₃⁻ ainsi que la concentration du carbamate. Une piste pour la résolution des problèmes de détermination des concentrations a été évoquée dans le chapitre III de cette thèse (Voir cf. III.2.2.2).

Il serait intéressant également d'étendre notre base de données à des valeurs de solubilité de H₂S et de mélanges de gaz (CO₂+H₂S). En effet, le nouveau dispositif expérimental a été conçu en tenant compte de cette éventualité, l'obstacle principal étant la toxicité du H₂S. On pense qu'il doit être possible de mesurer la teneur en H₂S moléculaire. En effet, d'après

Günzler et Gremlich, 2002, le H₂S moléculaire en phase liquide absorbe à une longueur d'onde de 2615cm⁻¹.

Une autre extension possible de cette étude est d'effectuer des déterminations en présence d'hydrocarbures notamment le CH₄. Une fois encore, ces mesures sont réalisables avec notre dispositif. Ce serait d'autant plus intéressant qu'au niveau industriel, l'absorption des gaz acides s'effectue à des très hautes pressions d'hydrocarbures.

La chaleur d'absorption déjà mentionnée dans les chapitres précédents est une mesure expérimentale aussi importante que celle de la solubilité ou de la spéciation. La mesure d'une telle grandeur nous semble comme un complément essentiel aux données de solubilité et de spéciation dans l'étude de l'absorption des gaz acides. Malheureusement nous n'avons pas pu effectuer ce type de mesure par manque de temps.

Pour ce qui concerne le travail de modélisation, on a vu que l'application de l'équation d'état d'électrolyte pour la représentation des systèmes Eau-DEA-CO₂ a permis d'aboutir à des résultats satisfaisants.

L'extension de ce modèle dans le cadre de ce travail aux systèmes Eau-DEA-MeOH-CO₂ et l'intégration des résultats de spéciation à la base de données utilisée lors de la modélisation, ont nécessité de tenir compte du passage à un mélange de solvants du fait de l'ajout du méthanol.

Via l'application d'une loi de mélange simple, nous avons pu mettre en évidence le phénomène de solvation des ions en présence du système Eau-MeOH. Cette loi ne faisant intervenir aucun paramètre ajustable et se réfère à des grandeurs spécifiques à la solvation des ions dans les deux solvants (diamètre solvaté).

Ceci permet de minimiser le nombre de paramètres ajustables.

Nous avons vu que l'application de cette équation d'état adaptée aux solutions d'électrolytes a conduit à une représentation satisfaisante aussi bien des données de solubilités que des données de spéciation.

L'approche développée dans ce travail semble donc être un outil thermodynamique capable de représenter de façon réaliste les systèmes eau/alcanolamine/solvant physique/ CO₂ dans leur globalité.

Suite à ce travail de modélisation, il sera intéressant de représenter les données obtenues pour le système Eau-DEA-PEG400-CO₂. Pour ce type de système, compte tenu de la présence du polymère PEG400, il sera plus logique d'utiliser un modèle autre que l'EEOS. Le modèle de type PC-SAFT nous paraît adéquat pour ce type de représentation. Il permet également de représenter les données relatives aux systèmes tels DEA-MeOH-H₂O-CO₂ ce qui peut être très intéressant pour avoir une étude aussi complète et avoir un outil de comparaison avec les résultats obtenus par l'EEOS.

Nomenclature

a_i	Activité de l'espèce i
a	Energie libre molaire
a^{ATT}	Paramètre de mélange du terme attractif (EOS électrolyte)
A	Energie libre
A_i	Aire du pic IR de l'espèce i
A_{nn}	Paramètre d'interaction molécule-molécule (Li et Mather, 1994)
b_i	Covolume de l'espèce i
B_a	second coefficient du viriel
C_i	Concentration molaire de l'espèce i
D	Constante diélectrique de la solution
e	Charge du proton
ELV	Equilibre Liquide Vapeur
f_i	Fugacité de l'espèce i
G	Enthalpie libre
g	Energie libre molaire
g_{ij}	Paramètre d'interaction-modèle NRTL-
h	Enthalpie
I	Force ionique de la solution
IR	Infrarouge
k_i	Coefficient de réponse IR.
k_{ij}	Paramètre binaire (loi de mélange Wong-Sandler).
K_{eq}	Constante thermodynamique de l'équilibre.
m_i	Masse de l'espèce i .
N	Nombre d'Avogadro
n	Nombre de moles
P	Pression
p_i	Paramètre de polarité (SRK)
q_i	Aire de la surface i (UNIQUAC)
r_{ij}	distance entre l'ion i et l'ion j
R	Constante des gaz parfaits
T	Température

u_{ij}	Potentiel intermoléculaire des interaction entre i et j
v	Volume molaire
V	Volume de la solution
W_{ij}	Paramètre binaire (EOS électrolyte et MSA)
x_i	Fraction molaire de l'espèce i
y_i	Fraction molaire de l'espèce i (phase vapeur).
Z	Facteur de compressibilité
Z_i	Charge de l'ion i.

Lettres grecques

α	Taux de charge en gaz acide
α_{ij}	Paramètre «Non Random» modèle NRTL
σ_i	Diamètre de l'espèce i
β	Paramètre de dépendance de la force ionique, modèle de Pitzer-Debye
ε	Constante diélectrique dans le vide
λ	Longueur d'onde infrarouge (m)
λ_i	Paramètre de corrélation (EOS électrolyte)
μ_i	Potentiel chimique de l'espèce i
ν	Nombre d'onde infrarouge (cm^{-1})
θ	Surface d'une paire d'ions
ρ	Masse volumique
γ_i	Coefficient d'activité de l'espèce i
ϕ_i	Coefficient de fugacité de l'espèce i
τ_{ij}	Paramètre binaire (NRTL)
ω	Facteur acentrique
ζ	Variable du terme de solvation (EEOS)
Γ	Paramètre d'écran (EEOS)

Indice

Am	Amine
c	Grandeur critique
m	Molécule

r	Grandeur réduite
i	Espèce i
j	Espèce j
s	Solvant
Sol	Solution étudiée

Exposant

E	Grandeur thermodynamique d'excès
Ex	Grandeur thermodynamique d'excès
id	Etat idéal
L	Liquide
V	Vapeur
p	Grandeur de Pauling
st	Grandeur de Stockes
0	Grandeur thermodynamique (état standard)
réf	Grandeur thermodynamique (état de référence)

Références Bibliographiques

Al-Ghawas, H. A., Hagewiesche, D.P., Ruiz-Ibanez, G., Sandall, O.C., Physicochemical Properties Important for Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Methyldiethanolamine., *J. Chem. Eng. Data.*, 1989, 34, 385-391.

Amararene, F., Absorption de Composé Soufrés par des Solvants à base d'Alcanolamines. Th. Doc., Ecole des Mines de Paris, 2003.

Anufrikov, Yu. A., Kuranov, G. L., Smirnova, N. A., Solubility of CO₂ and H₂S in Alkanolamine-containing Aqueous Solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry.*, 2007, 80(4), 515-527.

Archane, A., Gicquel, L., Provost, E., Furst, W., Effect of Methanol Addition on the System Water-CO₂-Diethanolamine: Influence on Solubility and Liquid Phase Speciation. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2008, 68, 592-599.

Arcis, H., Rodier, L., Coxam, J-Y., Enthalpy of Solution of CO₂ in Aqueous Solution of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol. *J. Chem. Thermodynamics*, 2007, 39, 878-887.

Atwood, K., Arnold, M.R., Kindrick, R.C., Equilibria for the System, Ethanolamines-Hydrogen Sulfide-Water. *Ind. Eng. Chem.*, 49(9), 1957.

Austgen, D. M. A Model of Vapor-Liquid Equilibria for Acid Gas-Alkanolamine-Water Systemes, Th. Doc. The University of Texas at Austin, 1989.

Austgen, D.M., Rochelle, G.T., Evaluation of The Electrode Methode for Measuring H₂S Vapor Pressure over Alkanolamine Solutions. Presented at the AIChE National Meeting, Houston, Texas, 1987.

Austgen, D.M., Rochelle, G.T., Peng, X., Chen, C.-C., Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989, 28, 1060-1073.

Ball, F.X., Planche, H., Fürst, W., Renon, H., Representation of Deviation From Ideality in Concentrated Aqueous Solutions of Electrolytes Using a Mean Spherical Approximation Molecular Model. *AIChE J.*, 1985, 31(8), 1233-1240.

Barth, D., Mécanismes des Réactions du Gaz Carbonique avec des Amino-Alcools en Solutions Aqueuses: Etude Cinétique et thermodynamique. Th. Doc., Université de Nancy 1, 1984.

Beutier, D., Renon, H., Représentation of NH₃-H₂S-H₂O, NH₃-CO₂-H₂O, and NH₃-SO₂-H₂O Vapor-Liquid Equilibria. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1978, 17(3), 220-230.

Bhairi, A. M., Experimental Equilibrium Between Acid Gases and Ethanolamine Solutions, PhD, Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma, 1984.

Blanchon le Bouhelec, E., Contribution à la Thermodynamique de l'Absorption des gaz acides H₂S et CO₂ dans les solvants Eau-Alcanolamine-Méthanol. Th. Doc., Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (INPL).2006.

Blanchon le Bouhelec, E., Mougin, P., Barreau, A., Solimando, R., Rigorous Modeling of Acid Gas Heat of Absorption in Alkanolamine Solution. *Energy&Fuels.*, 2007, 21, 2044-2055.

Böttinger, W., Maiwald, M., Hasse, H., Online NMR Spectroscopic Study of Species Distribution in MEA-H₂O-CO₂ and DEA-H₂O-CO₂., *Fluid phase Equilibria.*, 2008, 263, 131-143.

Bottoms, R. R., Organic Bases for Gas Purification. *Ind. Eng. Chem.*, 1931, 23(5), 501-504.

Bottoms, R. R., Process for Separating Acidic Gases. US Patent n°1, 1930, 783-901.

Bottoms, R. R., Process for Separating Acidic Gases. US Patent n°18, 1933,958.

Bratzler, K., Doerges, A., Amisol Process Purifies gases. *Hydro. Process.* 1974, 78-80.

Bromly, L. A., Approximate Individual Ion Values of B in Extended Debye-Huckel theory for Uni-Univalent Aqueous Solutions at 298.15K. *J.Chem.Thermo.*1972,4,669.

Carroll, J. J.; Slupsky, J. D.; Mather, A. E., The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. *J. Phys. Chem. Ref. Data* , 1991, 20 (6), 1201.

Carson, J.K., Marsh, K. N., Mather, A. E., Enthalpy of solution of carbon dioxide in (Water+Monoethanolamine, or Diethanolamine,or N-Methyldiethanolamine) and (Water + Monoethanolamine + N-Methyldiethanolamine) at T= 298.15K^a. *J.Chem.Thermodynamics.*, 2000, 32, 1285-1296.

Chen, C. -C., Britt, H.I., Boston, J.F., Evans, L.B., Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. *AIChE J.*, 1982, 28(4), 588-596.

Chen, C. -C., Evans, L.B., A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems. *AIChE J.*, 1986, 32(3), 444-454.

Chen, C., Britt, H. I., Boston, J. F., Evan, L. B., Extension and Application of the Pitzer Equation for Vapor-Liquid Equilibrium of Aqueous Electrolyte System with Molecular Solutes. *AIChE J.*, 1979, 25(5), 820-831.

Chunxi, L., Fürst, W., Representation of CO₂ and H₂S solubility in aqueous MDEA solution using an electrolyte equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 2000, 55, 2975-2988.

Clegg, S.L., Pitzer, K.S., Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Solutions: Generalized Equations for Symmetrical Electrolytes. *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 3513-3520.

Copeman, T. W., Stein, F. P., A Perturbed Hard-Sphere Equation of State for Solutions Containing an Electrolytes. *Fuid Phase Equilibria*, 1987, 35, 165

Dalmazzone, D., Clause, D., Dalmazzone, C., Herzhaft, B., The stability of methane hydrates in highly concentrated electrolyte solutions by differential scanning calorimetry and theoretical computation" *The American Mineralogist*, 2004, 89(8-9), 1183-1191.

Dalmazzone, D., Dalmazzone, C., Herzhaft, B., Differential Scanning Calorimetry: A new technique to characterize hydrate formation in drilling muds" *SPE Journal*, 2002, 196-202.

Danckwerts, P.V., McNeil, K.M., The Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Amine Solution and the Effects of Catalysis. *Trans.Instn. Chem. Engrs*, 1967, 45, 32-49.

Daubert, T, E., Danner, R, P., Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds. Design Institute for Physical Property Data; American Institute of Chemical Engineers: New York, 1985.

Dawodu, O.F., Meissen A., Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Alkanolamines. *J. Chem. Eng. Data*. 1994, 39, 548-552.

Debye, P., Hückel, E., Originalmitteilungen. *Phys.Zeitschrift*, 1923, 24, 185-208.

Deshmukh, R, D., Mather, A,E., A Mathematical Model For Equilibrium Solubility Of Hydrogen Sulfide And Carbon Dioxide In Aqueous Alkanolamine Solutions. *Chem. Eng. Sci.*, 1981, 36, 355-362.

Edwards, T, J., Maurer, G., Newman, J., Prausnitz, M,J., Thermodynamics of Aqueous Solutions Containing Volatile Weak Electrolytes. *AIChE J.*, 1975, 21(2), 248-259.

Edwards, T, J., Newman, J., Prausnitz, M,J., Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes. *AIChE J.*, 1978, 24(6), 966-976.

Falk, M., Miller,A,G., Infrared Spectrum of Carbon Dioxide in Aqueous Solution. *Vibrational Spectroscopy*, 1992, 4, 105-108.

Frazier, E,R., Acid Gas – Diethanolamine Vapor – Liquid Equilibrium Data by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. PhD, Texas A&M University, Texas, 1993.

Fürst, W., Renon, H., Representation of Excess Properties of Electrolyte Solution using a New Equation of State. *AIChE J.*, 1993, 39(2), 335-343.

Gil-Villegas, A., Galindo, A., Whitehead, P.J., Mills, S.J., Jackson, George., Statistical Associating Fluid Theory for Chain Molecules with Attractive Potentials of Variable Range., *J. Chem. Phys.* 1997, 106(10), 4168-4186.

Günzler, H., Gremlich, H-U., IR spectroscopy, Wiley-VCH edituers, 2002

Haji-Sulaiman, M,Z., Aroua, M,K., Benamor, A., Analyse of Equilibrium Data of CO₂ in Aqueous Solutions of Diethanolamine (DEA), Methyldiethanolamine (MDEA) and Their Mixtures Using the Modified Kent Eisenberg Model. *Trans IChemE*, 1998, 76 (part A), 961-967.

Haji-Sulaiman, M,Z., Aroua, M,K., Equilibrium of CO₂ in Aqueous Diethanolamine (DEA) and Amino Methyl Propanol (AMP) Solutions. *Chem.Eng.Comm*, 1996, 140, 157-171.

Harvey, A, H., Prausnitz, J, M., Thermodynamics of High-Pressure Aqueous Systems Containing Gases and Salts. *AIChE J*, 1989, 35(4), 635-644.

Hu, W., Chakma, A., Modeling of Equilibrium Solubility of CO₂ and H₂S in Aqueous Amino Methyl Propanol (AMP) Solutions. *Chem.Eng.Commun.*1990a,94, 53.

Hu, W., Chakma, A., Modeling of Equilibrium Solubility of CO₂ and H₂S in Aqueous Diglycolamine (DGA) Solutions. *Chem.Eng. Commun.*1990b,68,523.

Huron, M.J., Vidal, J. New Mixing Rules in Simple Equations of State for representing Vapor-Liquid Equilibria of Strongly non Ideal Mixtures. *Fluid phase Equil.* 1977, 3, 255-271.

Huttenhuis, P.J.G., Agrawal,N.J., Holgendoorn, J.A., Versteeg,G.F., Gas solubility of H₂S and CO₂ in aqueous solution of N-methyldiethanolamine. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 2007, 55, 122-134.

Ikada, E., Hida, Y., Okamoto, H., Hagino, J., Koizumi, N., Dielectric Properties of Ethanolamines.*Bull.Inst.Chem.Res.* Koyoto Univ.1968, 46, 239.

Isaacs, E, E., Otto, F, D., Mather, A, E., Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in a Sulfinol Solution. . *J.Chem. Eng. Data*, 1977, 22 (3), 317-319.

Jagushte, M,V., Mahajani, V,V., Low Pressure Equilibrium between H₂S and Alkanolamine revisited. *Ind J.Chem.Tech*, 1999, 6, 125-133.

Jagushte, M,V., Mahajani, V,V., Low Pressure Equilibrium between H₂S and CO₂ over Aqueous Alkanolamine Solution. *Ind J.Chem.Tech*, 2000, 7,242-249.

Jane, I, S., Li, M, H., Solubilities of Mixtures of Carbon Dioxide and Hudrogen Sulfide in Water +Diethanolamine+2-Amino-2-Methyl-1-Propanol. *J. Chem. Eng. Data*, 1997, 42(1), 98-105.

Jin, G., Donohue, M, D. An Equation of State for Electrolyte Solutions. 1 Aqueous Systems Containing Strong Electrolytes. *Ind. Eng. Chem. Res*, 1988a, 27, 1073-1084.

Jin, G., Donohue, M, D. An Equation of State for Electrolyte Solutions. 2 Single Volatile Weak Electrolytes in Water.*Ind. Eng. Chem. Res*, 1988b, 27, 1737-1743.

Jin, G., Donohue, M, D. An Equation of State for Electrolyte Solutions. 3 Aqueous Solution Containing Multiple Salts. *Ind. Eng. Chem. Res*, 1991, 30, 240-248.

Jou, F-Y., Mather, A,E., Otto, F,D., Solubility of H₂S and CO₂ in Aqueous Methyl-diethanolamine Solution, *Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.* 1982, 21, 539-544.

Kay, R, L., Broadwater, T,L., Solvent Structure in Aqueous Mixtures.III. Ionic Conductances in Ethanol-Water Mixtures at 10 and 25°C, *J.Solution.Chem*, 1976, 5(1), 57-76.

Kennard, M, L., Meisen, A., Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Diethanolamine Solution at Elevated Temperature and Pressures. *J.Chem. Eng. Data*, 1984, 29, 309-312.

Kosyakov, N, E., Barabash, I.I., Ivanov, A,S., Purification of Coke Gas with a Methanol-Monoethanolamine-Water Mixture at Low Temperatures. *Sov. Chem. Ind.* 1980, 75-77.

Kosyakov, N, E., Barabash, I.I.,Bereznitskii, V,S., Ivanov, A,S., Chobot'ko, L, L., Low-Temperature Purification of Coke Gas with Polar Organic Solvents. *Sov. Chem. Ind.* 1976, 721.

Kuranov, G., Rumpf, B., Maurer, G., Smirnova, N., VLE modelling aqueous systems containing Methyl-diethanolamine, carbon dioxide and hydrogen sulfide. *Fluid phase Equil.* 1997,136, 147-162.

Kuranov, G., Rumpf, B., Smirnova, N., Maurer, G., Solubility of Single Gases Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions of N-Methyl-diethanolamine in the temperature Range 313-413K at Pressures up to 5 MPa. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 1996, 35, 1959-1966.

Lal, D., Otto, F.D., Mather, A,E., The Solubility of H₂S and CO₂ in a Diethanolamine Solution at Low Partial Pressures. *Can. J. Chem. Eng.*, 1985, 63, 681-685.

Lawson, J.D., Garst, A.W., Gas Sweetening Data: Equilibrium Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous Monoethanolamine and Aqueous Diethanolamine Solutions. *J.Chem. Eng. Data*, 1976, 21(1), 20-30.

Lee, J.I., Otto, F.D., Mather, A.E., H₂S and CO₂ Solubility in High Pressure Aqueous Diethanolamine Solutions. *Can.Gas J*, 1972a, 64(5), 34-39.

Lee, J.I., Otto, F.D., Mather, A.E., Partial Pressures of Hydrogen Sulfide over Aqueous Diethanolamine Solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 1973b, 18(4), 420.

Lee, J.I., Otto, F.D., Mather, A.E., Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Diethanolamine Solutions at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data*, 1972b, 17(4), 465-468.

Lee, J.I., Otto, F.D., Mather, A.E., Solubility of Hydrogen Sulfide in Aqueous Diethanolamine Solutions at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data*, 1973a, 18(1), 71-73.

Lee, J.I., Otto, F.D., Mather, A.E., The Solubility of Mixtures of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Diethanolamine Solutions. *Can. J. Chem. Eng.*, 1974, 52,125-127.

Leibush, A,G., Shneerson, A,L., The Absorption of Hydrogen Sulfide and its Mixtures with Carbon Dioxide by Ethanolamines. *Zh.Prikl.Khim*, 1950, 149-157.

Li, Y.-G., Mather, A. E., Correlation and Prediction of the Solubility of Carbon Dioxide in a Mixed Alkanolamine Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 33, 2006-2015.

Maddox, R.N., Elizondo, E, M., Equilibrium Solubility of Carbon Dioxide or Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions of Monoethanolamine, Diglycolamine, Diethanolamine and Methyldiethanolamine. *Gas Processors Association*, 1987, Research Report-104.

Maddox, R.N., Elizondo, E, M., Equilibrium Solubility of Carbon Dioxide or Hydrogen Sulfide in Aqueous Solution of Diethanolamine at Low Pressures. *Gas Processors Association*, 1989, Research Report-124.

Mason, J,W., Dodge, B,F., Equilibrium Absorption of Carbon Dioxide by Solutions of Ethanolamines. *Am.Inst.Chem.Eng.*, 1936,23(2), 27-47.

Mollot, G. Etudes phénomènes de Solvatation dans les Solutions d'Electrolytes. Application à la Modélisation des Propriétés Thermodynamiques par l'Intermédiaire d'une Equation d'Etat, Th. Doc., Ecole des Mines de Paris, 2003.

Muhlbauer, H, G., Monaghan, P,R., Sweetening Natural Gas With Ethanolamine Solutions. *Oil Gas J.*, 1957, 55(17), 139-145.

Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, E., Trejo, A., Gas solubilities of carbon dioxide and hydrogen sulfide in Sulfolane and its mixtures with alkanolamines. *Fluid phase Equilibria.*, 1989, 53, 1-6.

Murrieta-Guevara, F., Romero-Martinez, A., Trejo, A., Solubilities of carbon dioxide and hydrogen sulfide in propylene carbonate, N-methylpyrrolidone and sulfolane. *Fluid phase Equilibria.*, 1988, 44, 105-115.

Ohgaki, K., Kistenmacher, T., Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems Containing Carbon Dioxide at High Pressures : Methanol-Carbon Dioxide, n-hexane-Carbon Dioxide and Benzene-Carbon Dioxide Systems. *J. Chem. Eng. Data*, 1976, 21,53.

Ohno, K., Inoue, Y., Yoshida, H., Matsuura, H., Reaction of Aqueous 2-(N-Methylamino)ethanol Solutions with Carbon Dioxide. Chemical Species and Their Conformations Studied by Vibrational Spectroscopy and ab Initio Theories. *J. Phys. Chem.* 1999, 103, 4283-4292.

Oyevaar, M, H., Fonteln, H, J., Westerterp, K,R., Equilibria of CO₂ in Solution of Diethanolamine in Aqueous Ethylene Glycol at 298K. . *J. Chem. Eng. Data*, 1989, 34, 405-408.

Park, S, H., Lee, K, B., Hyun, J, C., Kim, S,H., Correlation and Prediction of the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamine and Mixed Alkanolamine Solutions. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 2002, 41, 1658-1665.

Passarello, J, P., Fürst, W., Representation of the equilibrium properties of the H₂O-HNO₃-N₂O₅ system using the MSA electrolyte model. *Fluid phase Equilibria.*, 1996, 116, 177-184.

Pitzer, K., Simonson, J.M., Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Systems: Theory and Equations. *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 3005-3009.

Planche, H., Furst, W., Modélisation de la thermodynamique de l'Extraction des Gaz Acides par les Amines. *Entropie*, 1997, 202-203, 31-35.

Planche, H., Renon, H., Mean Spherical Approximation Applied to a Simple but Nonprimitive Model of Interaction for Electrolyte Solutions and Polar Substances. *J. Phys. Chem.* 1981, 85, 3924-3929.

Poling, B. E., Prausnitz, J. M., O'connell, J.P., The Properties of Gases and Liquids. 5th ed. McGraw-Hill Book Co. New York, 2001.

Poplsteinova Jakobsen, J., Krane, J., Svendsen, H.F., Liquid-Phase Composition Determination in CO₂-H₂O-Alkanolamine Systems: An NMR Study. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, 9894-9903.

Pouryousefi, F., Idem, O, R., New Analytical Technique for Carbon Dioxide Absorption Solvents. *Ind. Eng. Res.*, 2008, 47, 1268-1276.

Qian, W-M., Li, Y.-G., Mather, A.E., Correlation and Prediction of the Solubility of CO₂ and H₂S in a Aqueous Solution of Methyldiethanolamine and Sulfolane. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34, 2545-2550.

Raatschen, W., Harvey, A, H., Prausnitz, J, M., Equation of State for Solution of Electrolytes in Mixed Solvents. *Fluid phase Equilibria*, 1987,38, 19-38.

Rayan, T., Warchola, R., Clarkson, M., Acid Gas Enrichment using FLEXSORB. CAN.GAS.PROC.ASS. Novembre 15, 1991. Calgary, Alberta, Canada.

Rebolledo-Libreros, M.E., Trejo, A., Gas Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of N-methyldiethanolamine and Diethanolamine with 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Fluid phase Equilibria*, 2004, 261-267.

Reed, R, M., Wood, W, R., Recent Design Developments in Amine Gas Purification Plants. *Am. Inst. Chem. Eng.* 1941, 37, 363-384.

Renon, H., Prausnitz, J.M., Local Composition in Thermodynamic Excess Function for Liquid Mixtures. *AIChE J.*, 1968, 14(1), 135-144.

Rogers, W,J., Bullin, J,A., Davison, R,R., Frazier, R,E., Marsh, K,N., FTIR Method for VLE Measurements of Acid-Gas-Alkanolamine Systems. . *AIChE J.*, 1997, 43(12), 3223-3231.

Sakwattanapong, R., Aroonwilas, A., Veawab, A., Behavior of Reboiler Heat Duty for CO₂ Capture Plants Using Regenerable Single and Blended Alkanolamines. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 2005, 44, 4465-4473.

Sander, BO., Fredenslund, A., Rasmussen, P., Calculation of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems Using an Extended UNIQUAC Equation. *Chem Eng Sc.*, 1986, 41(5), 1171-1183.

Sartori, G., Savage, D. W., Sterically Hinderer Amines for CO₂ Removal from Gases. *Ind.Eng.Chem.Fundam.*, 1983, 22, 239-249.

Schafer, B., Mather, A. E., Marsh, K.N., Enthalpies of solution of carbon dioxide in mixed solvents. *Fluid phase Equilibria.*, 2002, 194-197, 929-935.

Schwartzentruber, J., Renon, H., Watanasiri, S., Development of a new cubic equation of state for phase equilibrium calculations. *Fluid phase Equilibria.*, 1989, 52, 127-134.

Seo, D-J., Hong, W-H., Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Diethanolamine and 2-Amino-2-methyl-1-Propanol. *J. Chem. Eng. Data* 1996, 41, 258-260.

Sidi-Boumedine, R. Etude des Systèmes Gaz Acide/Alcanolamine/Eau : Mesures Couplées de Composition de la Phase Liquide et de Solubilité, Th. Doc., Ecole des Mines de Paris, 2003.

Sidi-Boumedine, R., Horstmann, S, Fischer, K., Provost, E., Furst, W., Gmelhling, J. Experimental Determination of Hydrogen Sulfide Solubility Data in Aqueous Alkanolamine Solutions. *Fluid phase Equilibria.*, 2004, 218, 149-155.

Smirnova, N. A., Victorov, A. I., Thermodynamic Properties of Pure Fluids and Solutions from the Hole Group-Contribution Model. *Fluid phase Equilibria.* 1987, 34, 235-263.

Soave, G., Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sc.*, 1972, 27, 1197-1203.

Srouf, R.K., McDonald, L.M., Ionic Conductivity of Selected 2:1 Electrolytes in Dilute Solutions of Mixed Aqueous-Organic Solvents at 298,15K. *J.Chem.Eng.Data*, 2008, 53, 335-342.

Stokes, R. H., Marsh, K. N., Tomlins, R. P., An isothermal displacement calorimeter for endothermic enthalpies of mixing. *J.Chem.Thermodynamics.* 1969, 1, 211-221.

Suda, T., Iwaki, T., Mimura, T., Facile Determination of dissolved Species in CO₂-Amine-H₂O System by Spectroscopy. *Chem. Letters*, 1996, 777-778.

Tounsi, K.N.H., Barreau, A., Le Corre, E., Mougin, P., Neau, E., Measurement of Carbon Dioxide Solubility in Solution of Diethanolamine Mixed with Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, 9239-9243.

Vallée, G. Caractérisation Expérimentale et Modélisation par une Equation d'Etat de Systèmes Electrolytiques, Th. Doc., Ecole des Mines de Paris, 1998.

Vallée, G., Mougin, P., Jullian, S., Fürst, W., Representation of CO₂ and H₂S Absorption by Aqueous Solution of Diethanolamine Using an Electrolyte Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999a, 38, 3473-3480.

Vallée, G., Mougin, P., Jullian, S., Fürst, W., Representation of CO₂ and H₂S Solubility in Water-Methanol-DEA Solution using an Electrolyte Equation of State, présenté au congres : AIChE annual meeting, 1999b, Dallas.

Van Krevelen, D. W., Hoftijzer, P. J., Huntjens, F. J., Composition and vapour pressures of aqueous solutions of ammonia, carbon dioxide and hydrogen sulphide. *Recueil.*, 1949, 68.

Vidal, J., Thermodynamique, Application au Génie Chimique et à l'Industrie Pétrolière. Edition Technip, 1997, Paris.

Vu, Q. V., Modélisation des Conditions de Stabilité des Systèmes d'Hydrates de Methane en Presence de Mélanges Méthanol-Sels à l'aide d'une Equation d'Etat d'Electrolytes, Th. Doc., Ecole des Mines de Paris, 2001.

Vu, V.Q., Suchaux, D. P., Furst, W., Use of a Predictive Electrolyte Equation of State for the Calculation of the Gas Hydrate Formation Temperature in the case of Systems with Methanol and Salts, *Fluid Phase Equilibria*, 1998, 150-151, 267-275.

Weiland, R. H., Chakravarty, T., Mather, A. E., Solubility of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Alkanolamines. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32(7), 1419-1430.

Weiland, R. H., Dingman, C. J., Cronin, B. D., Browning, J. G., Density and Viscosity of Some Partially Carbonated Aqueous Alkanolamine Solutions and Their Blends., *J. Chem. Eng. Data* 1998, 43, 378-382.

Wen, N., Brooker, M.H., Ammonium Carbonate, Ammonium Bicarbonate, and Ammonium Carbamate Equilibria: A Raman Study. *J.Phys.Chem.* 1995, 99, 359-368.

Wilczek-Vera, Grazyna., Rodil, Eva., Vera, j. H., A Complete Discussion of Rationale Supporting the Experimental Determination of Individual Ionic Activities. *Fluid phase Equilibria.*, 2006, 244, 33-45.

Wong, D.S.H., Sandler, S.I., A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equation of State. *AIChE J.*, 1992, 38(5), 671-680.

Xu, H-J., Zhang, C-F., Zhang, Z-S., Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Solution of Methyldiethanolamine Mixed with Ethylene Glycol. *Ind. Eng. Chem.Res.*, 2002, 41, 6175-6180.

Zuo, Y-X., Furst, W., Prediction of Vapor Pressure for Nonaqueous Electrolyte Solutions using an Electrolyte Equation of State, *Fluid Phase Equilibria*, 1997, 138, 87-104;

Zuo, Y-X., Furst, W., Use of an Electrolyte equation of State for the Calculation of Vapor-Liquid Equilibria and Mean Activity Coefficients in Mixed Solvent Electrolyte Systems, *Fluid Phase Equilibria*, 1998, 150-151, 267-275.

Table des Figures

Figure 1: Approvisionnement en énergie totale par carburant	4
Figure 2: Schéma simplifié du traitement du gaz naturel par la soude caustique non régénérable	5
Figure 3: Schéma de principe simplifié d'un procédé d'absorption/désorption de gaz acide par des solutions d'Alcanolamines.....	8
Figure I.1: Schéma d'un système fermé avec agitation interne	13
Figure I.2: Schéma d'un système fermé avec agitation externe.....	14
Figure I.3: Schéma d'un système ouvert.....	15
Figure I.4: Représentation, en fonction du taux de charge, du rapport de la pression partielle calculée avec l'hypothèse d'une solution idéale et de celle obtenue expérimentalement dans le cas du système Eau-DEA-CO ₂	16
Figure I.5: Données expérimentales de solubilité de CO ₂ dans la solution aqueuse de DEA (Lee et col, 1972)	21
Figure I.6: Solubilité de CO ₂ dans une solution aqueuse de DEA (Mason et Dodge, 1936)..	21
Figure I.7: Données expérimentales de solubilité de CO ₂ dans des solutions aqueuses de DEA (20.6% masse)	23
Figure I.8: Données expérimentales de solubilité de CO ₂ dans des solutions aqueuses de DEA 20% massique à 323,15K pour différents auteurs	24
Figure I.9: Données expérimentales de solubilité de CO ₂ dans des solutions aqueuses de DEA à 333,15K pour différents auteurs	25
Figure I.10: Données expérimentales de solubilité de H ₂ S dans des solutions aqueuses de DEA (20% et 50% massique) à différentes températures (Maddox et Elizondo, 1989)..	26
Figure I.11: Comparaison de la solubilité de H ₂ S et de CO ₂ dans une solution 25% masse DEA à 366K (Lawson et Garst, 1976)	27
Figure I.12: Comparaison de la solubilité de H ₂ S et de CO ₂ dans une solution 20,6% masse DEA à 313,15K (Lal et col, 1985)	27
Figure I.13: Données expérimentales de solubilité de H ₂ S dans des solutions aqueuses de DEA à différents taux de charge de CO ₂ et à T=323,15K (Rogers et col, 1997).....	28
Figure I.14: Données expérimentales de solubilité de CO ₂ dans des solutions aqueuses de DEA à différents taux de charge de H ₂ S et à T=373,15K (Lal et col, 1985).....	29
Figure I.15: Effet de la température sur la solubilité de CO ₂ (a droite) et H ₂ S (a gauche) dans une solution à 40% en masse de DIPA, à 40% en masse de Sulfolane et à 20% en masse d'eau (à 40 et 100°C)	30
Figure I.16: Solubilité de CO ₂ et H ₂ S dans le Sulfolane pur (Murrieta-Guevara et col , 1988) et dans les mélanges Sulfolane- 15% masse MEA et Sulfolane- 15% masse DEA à 303,15K.	30
Figure I.17: Isothermes de solubilité des gaz dans le mélange MEA- Méthanol dans l'eau à -40°C.....	32
Figure I.18: Effet de la température sur la solubilité de CO ₂ dans le mélange 40% masse MDEA-40% masse CH ₃ OH-20% masse H ₂ O	33
Figure I.19: Schéma du dispositif expérimental utilisé.....	34
Figure I.20: Solubilité des mélanges CO ₂ +H ₂ S dans le mélange 40% masse Eau- 30% masse DEA- 30% masse Méthanol à 343.5K (Blanchon Le Bouhelec-Tribouillois, 2006).....	36
Figure I-21: Taux de charge de la solution pauvre (concentration amine : 4kmol/m ³ , taux de charge : 0.3mol/mol solution riche) en fonction du flux de chaleur du rebouilleur pour une solution DEA (Sakwattanapong et col, 2005)	38
Figure I.22: Calorimètre isotherme utilisé	40

Figure I.23: Evolution de l'enthalpie partielle d'absorption du CO ₂ en fonction du taux de charge pour une solution 30% masse MDEA-30% masse TMS à 313,5K	41
Figure I.24: Enthalpie d'absorption de CO ₂ dans une solution AMP 30% wt.....	42
Figure I.25: Spectre d'une solution 15% masse MEA chargée en CO ₂ à 20°C.....	44
Figure I.26: Schéma représentatif du dispositif expérimental (système fermé) utilisé par Frazier, 1993.....	46
Figure I.27: Spectre infrarouge d'une solution aqueuse de MDEA chargée en CO ₂	47
Figure I.28: Pics caractéristiques du CO ₂ moléculaire en phase vapeur et dissous en phase liquide.....	47
Figure III.1: Schéma du dispositif expérimental « cellule à circulation ».....	76
Figure III.2: Schéma simplifié du dispositif expérimental	77
Figure III.3: Photo du dispositif expérimental.....	78
Figure III.4: Mesures, à T=298,15K, de la solubilité du CO ₂ dans une solution Eau – DEA : comparaison entre les valeurs obtenues grâce au nouveau montage et celles issues de l'utilisation de la cellule à circulation	79
Figure III.5: Photo du nouveau dispositif expérimental	79
Figure III.6: Détermination de la précision du capteur de pression 1	81
Figure III.7: Détermination de la précision du capteur de température.....	81
Figure III.8: Droite d'étalonnage pour la détermination du CO ₂ en phase vapeur par chromatographie en phase gaz.	83
Figure III.9: Schéma du montage utilisé pour le dégazage des solvants	84
Figure III.10: Schéma du système de préparation des solutions	84
Figure III.11: Chargement de CO ₂	85
Figure III.12: Schéma du densimètre à tube vibrant.....	86
Figure III.13: Evolution de la densité en fonction du taux de charge CO ₂ dans le système Eau-DEA (30masse%) à T=298,15K	87
Figure III.14: Evolution de la pression partielle de CO ₂ en fonction de la concentration CO ₂	90
Figure III.15: Evolution de la pression totale en fonction du taux de charge pour le système 40% masse DEA-H ₂ O-CO ₂ à T≈298,15K : comparaison entre les valeurs publiées.....	91
Figure III.16: Evolution de la pression partielle de CO ₂ en fonction du taux de charge pour le système H ₂ O-30% masse DEA- 10% masse MeOH à T=298,15K	92
Figure III.17: Spectre infrarouge d'une solution de DEA chargée en CO ₂	93
Figure III.18: déconvolution du pic CO ₂ à l'aide d'Origin.....	94
Figure III.19: Evolution de la concentration en CO ₂ moléculaire en fonction de l'aire du pic (cellule à circulation).....	95
Figure III.20: Evolution de la concentration en CO ₂ moléculaire en fonction de l'aire du pic (cellule à mesure IR directe)	95
Figure III.21: Comparaison des étalonnages de CO ₂ moléculaire dans 3 solvants (Eau, Méthanol et Eau -PEG 400 (30% masse).....	96
Figure III.22: Déconvolution du pic carbamate 1530cm ⁻¹ et du pic à 1625cm ⁻¹	98
Figure III.23: Spectres d'une solution aqueuse de DEA et d'une solution aqueuse de DEA en présence de HCl	98
Figure III.24: Solubilité du CO ₂ dans une solution MeOH -Eau – DEA 30% masse	101
Figure III.25: Comparaison de la solubilité de CO ₂ dans le système 30% masse DEA-20% masse MeOH-50% masse H ₂ O	102
Figure III.26: Evolution de la densité calculée en fonction de la densité expérimentale	105
Figure III.27: Evolution du spectre de la solution Eau-DEA-MeOH en fonction des taux de charge α.....	106

Figure III.28: Evolution de la concentration du CO ₂ moléculaire en fonction du taux de charge en CO ₂	107
Figure III.29: Evolution des pics carbamate en fonction du taux de charge (DEA-H ₂ O-MeOH-CO ₂).....	108
Figure III.30: Solubilité du CO ₂ dans une solution PEG400 -Eau -DEA 30%masse.....	112
Figure III.31: Comparaison de la solubilité de CO ₂ dans les systèmes Eau-DEA-MeOH et Eau-DEA-PEG400	113
Figure III.32: Pression partielle CO ₂ déterminée par GC en fonction de la pression partielle calculée.....	114
Figure III.33: Evolution de la fraction molaire du CO ₂ moléculaire en fonction du taux de charge en CO ₂	115
Figure III.34: Evolution des pics carbamate en fonction du taux de charge (DEA-H ₂ O-PEG400-CO ₂)	116
Figure III.35: Comparaison de la concentration en CO ₂ moléculaire dans les deux systèmes (Eau-DEA-PEG400 et Eau-DEA-MeOH) en fonction du taux de charge.....	116
Figure III.36: Comparaison de la hauteur du pic carbamate dans les deux systèmes (Eau-DEA-PEG400 et Eau-DEA-MeOH) en fonction du taux de charge.....	118
Figure IV.1: Représentation des pressions calculées en fonction des pressions expérimentales pour différents systèmes (Vallée et col, 1999b).....	124
Figure IV.2: Evolution du diamètre de Stokes dans le mélange Eau-Ethanol..... (D'après Vu, 2001).....	130
Figure IV.3: Représentation de la solubilité de CO ₂ dans les systèmes H ₂ O-DEA (41,8%masse) avec l'équation d'état d'électrolytes utilisant les paramètres initiaux...	135
Figure IV.4: Représentation des données de solubilité de CO ₂ dans les systèmes H ₂ O-DEA-MeOH utilisées avec l'équation d'état d'électrolytes.	137
Figure IV.5: Représentation des concentrations en CO ₂ moléculaire calculées en fonction des valeurs expérimentales pour les systèmes H ₂ O-DEA-MeOH-CO ₂ étudiés	138
Figure IV.6: Représentation des hauteurs du pic carbamate expérimentales et calculées pour les systèmes H ₂ O-DEA-MeOH-CO ₂ étudiés	138

Liste des Tableaux

Tableau 1: Propriétés physiques de quelques solvants utilisés pour le traitement du gaz	10
Tableau I-1: Présentation de l'ensemble des données expérimentales d'ELV relatives au système Eau-DEA-CO ₂	18
Tableau I-2: Données expérimentales d'ELV relatives au système Eau-DEA-H ₂ S.....	19
Tableau I-3: Données expérimentales d'ELV relatives au système Eau-DEA-CO ₂ -H ₂ S.....	19
Tableau I-4: Chaleur de réaction de H ₂ S et de CO ₂ dans les alcanolamines	37
(Kohl et Riesenfeld, 1985) ; (Austgen, 1989)	37
Tableau III.1: Volume des cellules d'équilibres utilisées	82
Tableau III-2: Pureté des différents composés utilisés.....	83
Tableau III-3: Tension de vapeur des mélanges étudiés	99
Tableau III-4: Données de solubilité du CO ₂ dans des solutions de composition voisine de 60% masse Eau-30% masse DEA- 10% masse MeOH à T= 298,15K.....	99
Tableau III-5: Données de solubilité du CO ₂ dans les solutions de composition voisine de 50% masse Eau-30% masse DEA- 20% masse MeOH à T= 298,15K.....	100
Tableau III-6: Données de solubilité du CO ₂ dans les solutions de composition voisine de 40% masse Eau-30% masse DEA- 30% masse MeOH à T=298,15K.....	100
Tableau III-7: Données de solubilité du CO ₂ et Analyse de la phase vapeur pour la solution	103
30,5% masse DEA-49,2% masse H ₂ O-20,3% masse MeOH à T= 298,15K	103
Tableau III-8 : Densité en fonction du taux de charge pour le système Méthanol : 20,3 % Eau : 49,9 % DEA : 29,8 %.....	104
Tableau III-9: Paramètres et écart standard associés à la représentation des valeurs de densité	105
Tableau III-10: Données de solubilité du CO ₂ et mesure de spéciation dans la solution.....	109
30,0% masse DEA-59,6% masse H ₂ O-10,4% masse MeOH à T= 298,15K	109
Tableau III-11: Données de solubilité du CO ₂ et mesure de spéciation dans la solution.....	110
29,8% masse DEA-49,9% masse H ₂ O-20,3% masse MeOH à T= 298,15K	110
Tableau III-12: Données de solubilité du CO ₂ et mesure de spéciation dans la solution.....	111
30,1% masse DEA-40,4% masse H ₂ O-29,5% masse MeOH à T= 298,15K	111
Tableau III-13: Données de solubilité du CO ₂ et mesure de spéciation dans la solution.....	119
30,1% masse DEA-59,6% masse H ₂ O-10,3% masse PEG400 à T= 298,15K.....	119
Tableau III-14: Données de solubilité du CO ₂ et mesure de spéciation dans la solution.....	120
30,1% masse DEA-49,6% masse H ₂ O-20,2% masse PEG 400 à T= 298,15K.....	120
Tableau III-15: Données de solubilité du CO ₂ et mesure de spéciation dans la solution.....	121
30,5% masse DEA-40,2% masse H ₂ O-29,3% masse PEG 400 à T= 298,15K.....	121
Tableau IV-1: Propriété critique et facteur acentrique des corps purs.....	124
Tableau IV-2: Paramètres de polarités des espèces moléculaires.....	125
Tableau IV-3: Dépendance en température des constantes diélectriques corps purs utilisés	125
Tableau IV-4: Diamètres des espèces moléculaires.....	126
Tableau IV-5: valeurs des paramètres associés aux systèmes binaires.....	126
Tableau IV-6: Dépendance en température des constantes d'équilibre utilisées.....	127
Tableau IV-7: Diamètres solvatés utilisés pour l'évaluation des paramètres ioniques	128
Tableau IV-8: Coefficients de corrélations intervenant dans les expressions II.81 à II.84 ..	128
Tableau IV-9: Propriété critique et facteur acentrique du MeOH	131
Tableau IV-10: Paramètres de polarités du MeOH.....	131
Tableau IV-11: Dépendance en température de la constante diélectrique du MeOH.....	131
Tableau IV-12: Valeurs des paramètres associés aux systèmes binaires.....	132
Tableau IV-13: Mesures relative au système Eau-DEA (41,8% masse)-CO ₂ T=298.15K ...	134

Tableau IV-14: Résumé des valeurs expérimentales de la constante de dissociation du carbamate utilisées dans l'ajustement 135

Tableau IV-15: Résumé des valeurs expérimentales utilisées dans l'ajustement..... 136

Annexes

Annexe III.1

Données d'étalonnage: variation de la pression partielle de CO₂ en fonction de l'aire sous le pic caractéristique du CO₂

Aire Pic CO ₂ (U.A)	P(kPas)
3738,88	188,5
3649,23	184,2
3539,3	179,1
3416,37	174,2
3322,51	169,4
3225,77	164,5
3125,56	159,6
3007,82	154,5
2907,1	149,3
2803,7	144,4
2688,99	138,3
2668,91	137,7
2510,76	129,5
2412,95	124,4
2313,72	119,4
2206,25	114,4
2110,04	109,4
2012,05	104,4
1910,47	99,3
1816,55	94,6
1708,97	89,4
1623,03	84,7
1513,83	79,5
1422,81	74,5
1331,23	69,4
1245,81	64,5
1128,08	59,5
1047,1	54,5
935,94	49,5
845,23	44,5
746,62	39,4
545,22	29,5
450,54	24,4
279,13	14,4
162,2	9,4
79,57	5,5
58,85	3,9
29,84	2,5
2,06	1,2

Annexe III.2

Données de solubilités du CO₂ dans le système 41,8%masse DEA -Eau à T=298,15K

T(K)	P(kPa)	xDEA	xEau	xCO ₂	PCO ₂ (kPa)	α
298,15	2,2	0,109	0,891	0,000	0,0	0,000
297,15	2,8	0,109	0,886	0,005	0,6	0,049
298,15	3,3	0,108	0,881	0,010	1,1	0,096
298,15	3,2	0,108	0,877	0,015	1,0	0,139
299,15	3,8	0,107	0,873	0,020	1,6	0,187
300,15	4,0	0,107	0,868	0,025	1,9	0,237
300,15	4,1	0,106	0,864	0,030	2,0	0,284
300,15	4,3	0,106	0,859	0,035	2,2	0,332
300,15	5,1	0,105	0,855	0,040	3,0	0,378
300,15	5,6	0,105	0,851	0,044	3,5	0,422
301,15	7,4	0,104	0,847	0,049	5,3	0,467
300,15	10,8	0,104	0,843	0,053	8,7	0,512
300,15	17,5	0,103	0,840	0,057	15,4	0,555
300,15	41,3	0,102	0,833	0,065	39,2	0,632
300,15	65,1	0,102	0,830	0,068	63,1	0,672
300,15	100,3	0,101	0,826	0,072	98,3	0,713
300,15	140,8	0,101	0,823	0,076	138,8	0,751
300,15	204,4	0,101	0,820	0,079	202,4	0,784
300,15	276,0	0,100	0,818	0,082	274,0	0,814
300,15	365,5	0,100	0,815	0,084	363,5	0,842
300,15	429,0	0,100	0,814	0,086	427,0	0,861
300,15	495,0	0,100	0,812	0,088	493,0	0,879
298,15	525,9	0,100	0,811	0,089	523,9	0,896
298,15	576,4	0,100	0,810	0,091	574,4	0,910
299,05	675,4	0,099	0,809	0,092	673,4	0,922
298,85	713,3	0,099	0,808	0,092	711,3	0,930
298,55	738,9	0,099	0,807	0,093	736,9	0,941
298,55	794,9	0,099	0,807	0,094	792,9	0,950
299,15	845,4	0,099	0,806	0,095	843,4	0,956

Annexe III.3

Données de solubilité du CO₂ dans le système 59,5%masse Eau-30,1%masse DEA-10,7%masse MeOH à T=298,15K (cellule IR directe)

P(kPa)	xDEA	xEau	xCO₂	xMeOH	PCO₂(kPa)	α
4,0	0,073	0,841	0,000	0,085	0,0	0,000
4,7	0,072	0,831	0,012	0,084	0,7	0,171
8,0	0,071	0,814	0,033	0,082	4,1	0,465
22,0	0,070	0,806	0,042	0,082	18,2	0,599
98,0	0,069	0,798	0,052	0,081	94,2	0,743
207,0	0,069	0,794	0,057	0,080	203,2	0,824

Annexe III.4

Données de solubilité du CO₂ dans le système Eau-30,4%masse PEG400 à T=298,15K.

T(K)	P(kPa)	xEau	xCO₂	xPeg	PCO₂(kPa)	CCO₂	Aire CO₂
298.15	2	0.981	0.000	0.019	0.00	0.000	0.00
298.15	94	0.980	0.001	0.019	92.00	0.026	0.06
298.15	140	0.980	0.001	0.019	138.00	0.039	0.08
298.15	213	0.979	0.001	0.019	211.00	0.060	0.12
298.15	282	0.979	0.002	0.019	280.00	0.079	0.16

ETUDE DE L'ABSORPTION DES GAZ ACIDES DANS DES SOLVANTS MIXTES

Développement d'une approche expérimentale originale et modélisation des données par une équation d'état d'électrolytes

Résumé

Le but du présent travail est la caractérisation des équilibres chimiques et des ELV pour les systèmes CO₂/Diethanolamine(DEA)/H₂O/MeOH et CO₂/Diethanolamine (DEA)/H₂O/ PEG400.

L'effet de composition du solvant physique sur l'absorption du CO₂ a été étudié en utilisant quatre compositions (de 0% à 30% en masse d'alcool avec une composition fixe - 30% - de DEA), les mesures étant réalisées à une température de 298,15K et à divers taux de charge en CO₂ (de 0 à 0,9).

Les mesures expérimentales réalisées concernaient à la fois des données de solubilité et des données de spéciation. Ainsi, L'effet de composition de MeOH a été étudié en utilisant le dispositif expérimental original déjà utilisé pour l'analyse des systèmes Eau-DEA-CO₂ (Sidi-Boumedine, 2003). Pour le système avec PEG 400, un nouvel dispositif expérimental permettant d'écartier la limitation de pression du précédent dispositif a été développé.

La base de données originale obtenue comprenant des nouvelles données de solubilité et de composition de la phase liquide a permis la modélisation du système CO₂/DEA/H₂O/CH₃OH en utilisant une équation d'état d'électrolyte développée au laboratoire (Fürst, 1993) représentant ainsi les propriétés d'équilibre du système que la spéciation en phase liquide.

Mots-clés : Absorption, gaz acide, CO₂, EOS électrolyte, Spéciation.

STUDY OF THE ACID GAS ABSORPTION IN MIXED SOLVENTS

Development of an original experimental approach and a modelling of the data using an electrolyte equation of state

Abstract

The aim of this study is the characterisation of VLE and chemical equilibria for the systems CO₂/Diethanolamine-(DEA)/H₂O/MeOH and CO₂/Diethanolamine-(DEA)/H₂O/PEG400.

The effect of physical solvent composition on CO₂ absorption has been studied using four compositions (from 0% to 30wt% of alcohol with a fixed composition-30%- of DEA), the measurement being made at T=298.15K and at various CO₂ loading (0 to 0.9).

The experimental measures concerned a both solubility data and liquid phase analysis was obtained.

The effect of MeOH composition has been studied using the original experimental device developed previously (Sidi-Boumedine, 2003). For the system with PEG 400, a new experimental device excluding the pressure limitation of the precedent experimental device was developed.

The original data base obtained, including the new solubility data and the liquid phase composition, allows the modelling of the system CO₂/DEA/H₂O/MeOH using an electrolyte equation of state (Fürst, 1993) representing the equilibrium properties of the system and the liquid phase speciation.

Keywords: Absorption, Acid gas, CO₂, electrolyte EOS, Speciation.

Discipline : **Génie des Procédés**

Laboratoire d'accueil: Unité de Chimie et Procédés- Ecole Nationale Supérieure de Technologie
Avancées: 32, Boulevard Victor, F-75739 Paris Cedex 1