INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole **N**ationale **S**upérieure des **I**ndustries **C**himiques
Ecole **D**octorale *Ressources Procédés Produits Environnement*
Laboratoire de **T**hermodynamique des **M**ilieux **P**olyphasés

THESE DE DOCTORAT

présentée par

Emilie BLANCHON LE BOUHELEC – TRIBOUILLOIS
Ingénieur ENSIC

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Spécialité : Génie des Procédés

CONTRIBUTION À LA THERMODYNAMIQUE DE L'ABSORPTION DES GAZ ACIDES H_2S ET CO_2 DANS LES SOLVANTS EAU-ALCANOLAMINE-MÉTHANOL : MESURES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATION

Thèse dirigée par Roland Solimando (Professeur)

Soutenue le 9 octobre 2006 à l'Institut français du pétrole

Devant la Commission d'Examen formée de :

Mme Evelyne NEAU *(Professeur)*	Président
M. Walter FÜRST *(Professeur)*	Rapporteur
M. Dominique RICHON *(Professeur)*	Rapporteur
M. Pascal MOUGIN *(Docteur)*	
M. Roland SOLIMANDO (*Professeur*)	
M. Christian STREICHER *(Docteur)*	

Remerciements

Je remercie très sincèrement Monsieur Walter Fürst, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Techniques Avancées et Monsieur Dominique Richon, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris d'avoir eu la gentillesse d'accepter de juger ce travail et de participer au jury chargé de son examen.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à Madame Evelyne Neau, Professeur à la faculté des Sciences de Luminy et à Monsieur Christian Streicher de la société Prosernat d'avoir eu la gentillesse d'accepter de participer au jury d'examen.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Roland Solimando, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques pour avoir accepté la responsabilité de cette thèse. Roland, je tiens à t'exprimer toute ma reconnaissance pour tes conseils judicieux, la confiance que tu m'as témoignée, ton dynamisme et ta présence malgré l'éloignement.

Ce travail de recherche a été réalisé dans la direction Chimie et Physico-chimie appliquées au sein du département de Thermodynamique et Modélisation moléculaire. Je remercie très sincèrement Monsieur Jacques Jarrin et Madame Véronique Ruffier-Meray de m'avoir accueillie au sein de leur direction et département. Messieurs Alain Barreau et Pascal Mougin, ingénieurs de recherche à l'Institut français du pétrole ont encadré ce travail. J'aimerais leur exprimer toute ma gratitude et mon respect pour m'avoir donné la chance de réaliser une thèse. Pascal, merci pour ta patience, ta grande disponibilité et tes conseils. Alain, merci pour ton écoute, ton aide précieuse et ton soutien sur l'ensemble du travail. Pascal et Alain, vous avez largement contribué à la réalisation de ce travail de manière complémentaire en me sensibilisant à des qualités scientifiques et humaines que j'essayerai de reproduire dans mes futures fonctions.

Je remercie également Monsieur Fabrice Lecomte, ingénieur de recherche à l'Institut français du pétrole pour les discussions, parfois interminables, sur les procédés et la Vie en général : Fabrice, merci pour ta disponibilité et des conseils.

Je tiens à remercier Madame Isabelle Brunella et Monsieur Dominique Leroux, techniciens à l'Institut français du pétrole pour leur aide précieuse dans le travail expérimental. Isabelle, merci pour ta bonne humeur, ta chaleur humaine et ton aide. Dominique, merci pour tes conseils et ta disponibilité.

J'exprime toute mon affection et ma sympathie à l'équipe Thermo : Annabelle, Catherine, Cathy, Charlotte, Hélène, Véronique, Jean-Charles, Laurent, Nicolas, Philippe et les thésards, Aurélie, Radia et Livio. Je n'oublie pas non plus l'équipe "course à pied" qui m'a permis de garder une forme olympique pendant ces 3 années : Bernard, Gilles, les Michel(s), les Sandrine(s), Virginie,..., merci pour votre chaleur humaine et votre soutien moral.

Je ne pourrai terminer sans remercier tout particulièrement ma famille : mon mari Grégory qui m'a supportée (!) et soutenue pendant ces 3 années : merci pour ta compréhension. C'est promis, je ne rapporterai plus de manuscrit de ma thèse à la maison ! Maman, quel courage de lire, dans le détail, un mémoire de 200 pages traitant de thermodynamique ! Papa, Michel, Cécile, à toute ma famille : je vous ai fait vivre des moments difficiles : à travers ce travail, je vous offre un cadeau de courage et de détermination.

Enfin, je n'oublierai pas l'ensemble des personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail : Madame Marie Blanchet-Hardouin, secrétaire du Laboratoire de Thermodynamique des Milieux Polyphasés qui assurait la liaison Paris / Nancy. Nabil et Jean-Christophe, stagiaires Master que j'ai encadrés pendant ma thèse : par la présence de leurs résultats dans ce mémoire, je tiens à les remercier pour leur travail.

Table des Matières

INTRODUCTION 9

1ÈRE PARTIE : ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA SOLUBILITÉ DES GAZ ACIDES DANS DES SOLVANTS EAU-DIÉTHANOLAMINE ET EAU-DIÉTHANOLAMINE-MÉTHANOL 15

1 Revue bibliographique de l'étude expérimentale des systèmes eau-DEA-méthanol-gaz acides 17
1.1 Base de données d'équilibre des systèmes eau-diéthanolamine-gaz acides 18
1.1.1 Techniques expérimentales pour l'étude de ces systèmes 18
1.1.2 Données d'équilibre en présence de CO_2 20
1.1.3 Données d'équilibre en présence de H_2S 22
1.1.4 Données d'équilibre en présence du mélange de gaz $H_2S + CO_2$ 26
1.1.5 Conclusion 30
1.2 Base de données des systèmes eau-diéthanolamine-méthanol-gaz acides 30
1.2.1 Système eau-diéthanolamine-méthanol-CO_2 31
1.2.2 Système eau-diéthanolamine-méthanol-H_2S 34
1.2.3 Conclusion 36
1.3 Conclusion 37

2 Technique expérimentale utilisée pour la détermination de la solubilité des gaz acides dans des solvants eau-diéthanolamine-méthanol 38
2.1 Description du dispositif expérimental 38
2.1.1 Actions menées pour la manipulation de l'hydrogène sulfuré 41
2.1.2 Boucle analytique 42
2.2 Protocole expérimental 44
2.2.1 Avant introduction du gaz acide 44
2.2.2 Introduction du gaz acide 45
2.3 Traitement des données par la méthode synthétique 46
2.3.1 Etude de la solubilité d'un seul gaz acide 46
2.3.2 Etude de la solubilité du mélange $CO_2 + H_2S$ 50
2.4 Etalonnages et calcul des incertitudes expérimentales 52
2.4.1 Application à la solubilité d'un seul gaz acide 53
2.4.2 Application à la solubilité du mélange $CO_2 + H_2S$ 54

3 Acquisition d'isothermes d'absorption de gaz acides dans des solutions aqueuses de diéthanolamine avec ou sans méthanol 54
3.1 Détermination expérimentale de la solubilité d'un gaz acide dans des solutions aqueuses de diéthanolamine avec ou sans méthanol 55
3.1.1 Etude de la validité de notre dispositif sur le système eau-diéthanolamine-CO_2 56
3.1.2 Etude de la validité de notre dispositif sur le système eau-diéthanolamine-H_2S 58
3.1.3 Extension au système eau-diéthanolamine-méthanol-CO_2 60
3.1.4 Extension au système eau-diéthanolamine-méthanol-H_2S 60
3.2 Détermination expérimentale de la solubilité des mélanges $CO_2 + H_2S$ dans des solutions aqueuses de diéthanolamine avec ou sans méthanol 63
3.2.1 Méthode d'analyse chromatographique 64
3.2.2 Système eau-diéthanolamine-CO_2-H_2S 66
3.2.3 Système eau-diéthanolamine-méthanol-CO_2-H_2S 68

4 Conclusion 69

2NDE PARTIE : 71

MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE DE L'ABSORPTION DES GAZ ACIDES DANS DES SOLVANTS CHIMIQUES AVEC OU SANS MÉTHANOL 71

5 Contexte de l'étude 73
5.1 Présentation de la problématique 73
5.2 Présentation des systèmes 76
5.3 Résolution de l'équilibre réactif 79
5.3.1 Approche stœchiométrique 80
5.3.2 Approche non stœchiométrique 82
5.4 Modèles thermodynamiques pour la modélisation des systèmes eau-alcanolamine-gaz acides avec ou sans méthanol 85
5.4.1 Modèles basés sur des constantes d'équilibre apparentes 86
5.4.2 Expression du potentiel chimique par un formalisme d'équation d'état 89
5.4.3 Expression du potentiel chimique par un modèle d'énergie de Gibbs d'excès 93
5.5 Etat de l'art des techniques de calcul des chaleurs d'absorption 101
5.5.1 Mesure expérimentale de chaleur d'absorption 102
5.5.2 Modélisation de l'enthalpie d'absorption 103
5.6 Conclusion 104

6 Approche thermodynamique développée 104
6.1 Résolution de l'équilibre liquide-vapeur 105
6.1.1 Résolution de l'équilibre chimique 105
6.1.2 Résolution de l'équilibre physique 109
6.2 Calcul des enthalpies d'absorption 114
6.2.1 Relation de Gibbs-Helmholtz 114
6.2.2 Bilan d'énergie interne 114
6.3 Procédure d'optimisation 118
6.3.1 Schéma d'optimisation 118
6.3.2 Définition des paramètres 120

7 Résultats de la modélisation de la solubilité des gaz acides dans le solvant eau-diéthanolamine 122
7.1 Système eau-diéthanolamine-CO_2 122
7.1.1 Ajustement des paramètres 122
7.1.2 Résultats obtenus sur les pressions partielles 125
7.1.3 Restitution de la composition en phase liquide 126
7.2 Système eau-diéthanolamine-H_2S 130
7.2.1 Ajustement des paramètres 130
7.2.2 Résultats obtenus sur les pressions partielles 132
7.2.3 Calcul des concentrations en phase liquide 134
7.2.4 Restitution de données non ajustées 134
7.3 Système eau-diéthanolamine-H_2S-CO_2 135
7.3.1 Restitution prédictive 135
7.3.2 Ajustement des paramètres croisés 138
7.3.3 Ajustement conjoint sur les systèmes ternaires et quaternaires 139
7.4 Conclusion 143

8 Extension à d'autres alcanolamines et à leurs mélanges : aspects équilibre de phases 144
8.1 Système eau-MDEA-gaz acide 144
8.1.1 Système eau-MDEA-CO_2 144
8.1.2 Système eau-MDEA-H_2S 148

8.1.3 Conclusion 150
8.2 Système eau-DEA-MDEA-gaz acide 151
8.2.1 Application au système eau-DEA-MDEA-CO_2 151
8.2.2 Application au système eau-DEA-MDEA-H_2S 156
8.2.3 Conclusion 159
8.3 Système eau-MEA-gaz acide 160
8.3.1 Système eau-MEA-CO_2 160
8.3.2 Système eau-MEA-H_2S 164
8.3.3 Conclusion 167

9 Calcul de la chaleur d'absorption et application aux systèmes eau-alcanolamine-gaz acide 167
9.1 Comparaison des deux méthodes de calcul 168
9.2 Etude de l'absorption des gaz acides dans des solutions aqueuses d'alcanolamine à travers leur comportement enthalpique 171
9.2.1 Application au dioxyde de carbone 171
9.2.2 Application à l'hydrogène sulfuré 174
9.3 Ajustement des paramètres sur les données de pression partielle et de chaleur d'absorption pour les systèmes eau-DEA-gaz acide : résultats et discussions 176
9.3.1 Système eau-DEA-CO_2 176
9.3.2 Système eau-DEA-H_2S 176
9.4 Conclusion 177

10 Modélisation du système eau-DEA-méthanol-CO_2-H_2S 178
10.1 Systèmes moléculaires non réactifs 180
10.2 Système eau-DEA-méthanol-H_2S 181
10.2.1 Ajustement spécifique à chaque composition 181
10.2.2 Détermination d'un jeu unique de paramètres 184
10.2.3 Conclusion 187
10.3 Système eau-DEA-méthanol-CO_2 188
10.3.1 Ajustement spécifique à chaque composition 188
10.3.2 Détermination d'un jeu unique de paramètres 190
10.3.3 Conclusion 193
10.4 Système eau-DEA-méthanol-CO_2-H_2S 194
10.5 Conclusion 196

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES 199

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 205

ANNEXES 213
Annexe 1 : Calcul des incertitudes expérimentales dans le cas d'un seul gaz acide 213
Annexe 2 : Expression des coefficients d'activité du modèle NRTL-Electrolyte et de leurs dérivées premières par rapport à la température 214
Annexe 3 : Tableaux récapitulatifs des paramètres NRTL-Electrolyte pour décrire les systèmes eau-DEA-MDEA-gaz acide et eau-DEA-méthanol-H_2S-CO_2 218
Valorisation des Compétences 221

Introduction

Dans les années à venir, motivées par la nécessité d'utiliser des sources d'énergie plus respectueuses de l'environnement, la diversification énergétique en faveur du gaz naturel et par conséquent sa production va se poursuivre et connaître une croissance supérieure à celle de la production de pétrole. Avec une progression quasi-régulière (taux moyen de + 3,3 % par an), le gaz naturel représentait en 2001 environ 21,2 % de la demande mondiale d'énergie commerciale.

Les enjeux industriels, économiques et techniques de l'utilisation du gaz naturel résident principalement en son traitement. Le gaz naturel issu des gisements peut contenir des gaz acides (CO_2, H_2S) parmi d'autres impuretés (eau, azote, mercaptan, oxysulfure de carbone, disulfure de carbone, mercure) qu'il convient d'éliminer avant son transport et son utilisation par le consommateur. Ces enjeux sont d'autant plus importants aujourd'hui que les réserves et ressources contiennent de plus grandes quantités de gaz acides (figure 1) et que les normes sur les compositions résiduelles pour le transport ou le stockage sont drastiques et demeurent inchangées.

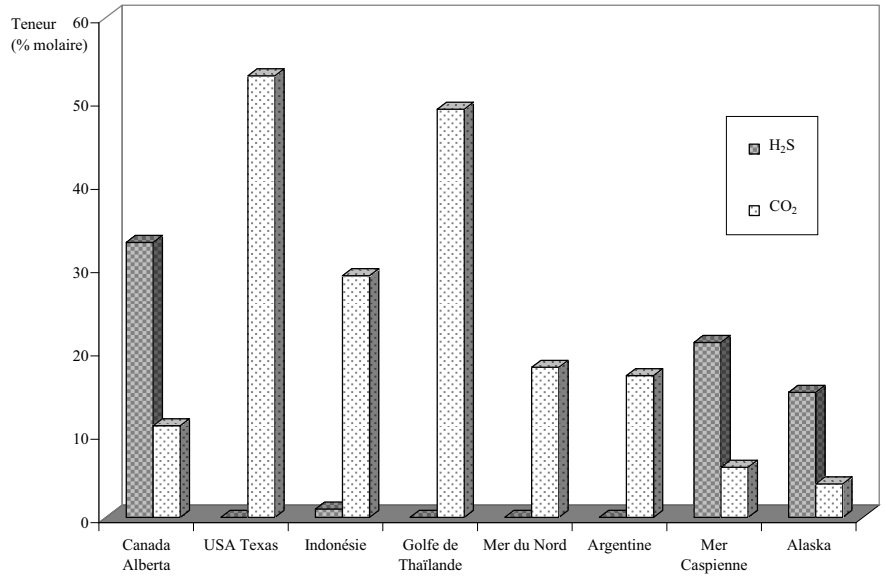

FIG. 1 *Exemple de composition en gaz acides de différentes réserves de gaz naturel*

L'hydrogène sulfuré doit être éliminé pour des raisons de sécurité (toxicité et corrosion). Le dioxyde de carbone agit comme un diluant non valorisable lors de la combustion.

La principale technique de traitement des gaz acides est la séparation par absorption dans une phase liquide. Suivant la nature du solvant utilisé, deux grandes familles sont distinguées.

- L'élimination des gaz acides par absorption chimique

Cette technique de lavage met en œuvre un solvant basique qui réagit avec les gaz acides. Les solvants les plus utilisés sont des solutions aqueuses d'alcanolamine. Cette famille chimique a l'avantage de posséder un caractère basique (fonction amine) et une bonne solubilité dans l'eau (fonction hydroxyle). Peu volatil, ce type de solvant peut être facilement régénéré si la quantité de gaz acides à éliminer n'est pas trop élevée. Les alcanolamines les plus utilisées industriellement sont la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA) et la méthyldiéthanolamine (MDEA).

Le premier brevet pour l'utilisation d'une alcanolamine (la triéthanolamine) dans le traitement de gaz a été déposé par Bottoms en 1930. Limitée par ses faibles capacités d'absorption, elle a été ensuite remplacée par d'autres alcanolamines plus réactives. La première application des solutions aqueuses de DEA a été développée par la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine (SNPA-DEA process) sur le site de Lacq.

- L'élimination des gaz acides par absorption physique

L'utilisation de procédés mettant en œuvre un solvant régénérable (comme ceux cités précédemment) devient extrêmement coûteuse lorsque les gaz acides constituent une fraction significative de la charge à traiter : il faut fournir une quantité d'énergie considérable pour régénérer le solvant (inversion des réactions). L'utilisation de solvants organiques non réactifs est une alternative intéressante. Ces composés solubilisent physiquement les gaz acides de manière préférentielle par rapport aux autres composés (principalement les hydrocarbures). Le premier procédé du type a été développé par Fluor Daniel avec du carbonate de propylène. Nous pouvons citer également le procédé Selexol (solvant = diméthyléther de polyéthylène glycol) breveté par Union Carbide et les procédés Rectisol (Lurgi and Linde AG) et Ifpexol (Institut français du pétrole) utilisant du méthanol.

Depuis une dizaine d'années, compte tenu des demandes industrielles et des contraintes environnementales, une nouvelle voie de développement à travers l'étude et l'identification de nouveaux solvants est en cours. Le but est de traiter plus efficacement des charges contenant des quantités de gaz acides largement supérieures à celles couramment rencontrées. Ces nouveaux solvants, appelés solvants hybrides ou solvants mixtes, résultent de la combinaison d'un solvant chimique et d'un solvant physique.

Par exemple, la présence de méthanol entraîne une augmentation de la solubilité des gaz acides dans une solution d'alcanolamine, pour des conditions de fortes pressions partielles : le solvant physique a un pouvoir d'absorption au-delà de la saturation chimique de l'alcanolamine. La figure 2 réalisée à partir de nos données expérimentales permet de se

rendre compte des effets de l'ajout de méthanol à une solution aqueuse de DEA sur la solubilité de l'hydrogène sulfuré.

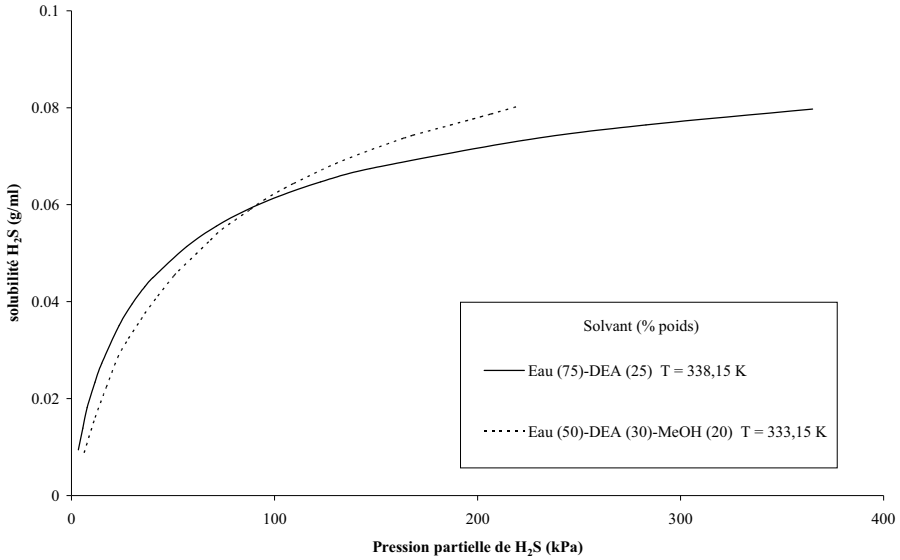

FIG. 2 *Solubilités comparées de H_2S dans un solvant chimique et dans un solvant mixte. D'après ce travail*

La solubilité de l'hydrogène sulfuré augmente rapidement pour les faibles pressions partielles et atteint très vite un seuil maximal avec le solvant chimique. Le solvant mixte permet de conserver une solubilité relativement importante à basse pression partielle et de poursuivre l'absorption de l'hydrogène sulfuré au-delà du seuil de saturation de l'alcanolamine à plus forte pression partielle.

Dans ce contexte, Shell a breveté en 1992 un procédé utilisant un mélange de sulfolane et de MDEA appelé Sulfinol-M qui permet de traiter des charges contenant 30 % d'H_2S. Le procédé Rectisol a été étendu au solvant mixte par Lurgi à la fin des années 1990. Ces deux procédés ne permettent que l'étape de désacidification du gaz naturel.

Dans la continuité du procédé intégré Ifpexol qui permet de réaliser les étapes de déshydratation et de dégazolinage du gaz naturel, l'Institut français du pétrole a choisi d'étudier l'utilisation d'un solvant mixte constitué d'eau, de diéthanolamine et de méthanol pour ajouter une étape de désacidification. Afin de dimensionner les unités de traitement, il est indispensable d'être capable de prédire les domaines de température, de pression et de composition rencontrés dans le procédé. Le calcul des équilibres repose sur le développement d'un modèle thermodynamique dont les performances dépendront de la base de données expérimentales sur laquelle les paramètres du modèle sont ajustés.

D'un point de vue théorique, la représentation thermodynamique de ces systèmes est complexe : la détermination du partage de phases et des compositions à l'équilibre impose que soient vérifiées simultanément les lois d'équilibre régissant les réactions chimiques et les lois

relatives aux équilibres de phases. Les propriétés de ces milieux résultent d'interactions complexes conférant un caractère fortement non idéal. A cela s'ajoute le dégagement de chaleur qu'il est important de pouvoir estimer rigoureusement.

Le méthanol est une espèce neutre chimiquement. Même s'il ne participe pas aux schémas réactionnels, sa présence va modifier les propriétés physiques du milieu telles que la masse volumique et la constante diélectrique. Les propriétés de solvatation des espèces en phase liquide sont alors modifiées par rapport à un système aqueux entraînant une modification de l'équilibre chimique. L'introduction théorique du méthanol dans un tel milieu aqueux est encore à l'étape de réflexion : faut-il le considérer comme un cosolvant de l'eau ou bien comme un soluté dans un solvant constitué d'eau pure au même titre que les gaz acides ?

Cette thèse s'inscrit à la suite du travail doctoral de Habchi Tounsi, 2003 qui a abouti à la mise au point d'un appareillage expérimental permettant l'acquisition de données de solubilité du dioxyde de carbone dans des solvants mixtes ainsi qu'à un code de calcul et à des premiers résultats concernant la modélisation des équilibres de phases d'un seul gaz acide dans des solutions aqueuses de diéthanolamine et dans des solvants mixtes eau-DEA-méthanol.

L'objectif de ce travail de thèse est double :

1) Acquérir des données de solubilité des mélanges de gaz acides CO_2 + H_2S dans les solvants eau-DEA-méthanol ;

2) Améliorer les résultats de modélisation déjà obtenus par Habchi Tounsi, 2003 et étendre l'utilisation du code de calcul à d'autres alcanolamines ainsi qu'au calcul des chaleurs d'absorption.

Pour les 2 aspects étudiés, ce sera l'occasion de tester les limites des approches retenues et d'essayer d'apporter des réponses et des pistes de réflexion.

Dans la première partie de ce mémoire, après avoir effectué une synthèse des nombreux travaux antérieurs concernant l'étude de la solubilité des gaz acides dans des solvants eau-DEA et eau-DEA-méthanol, nous présenterons l'appareillage expérimental permettant l'acquisition des données d'équilibre et les modifications apportées pour mesurer la solubilité des mélanges de gaz acides. Nous exposerons ensuite nos résultats expérimentaux et nous les confronterons à des données issues d'autres auteurs.

La seconde partie traite du développement de notre modèle thermodynamique. Nous décrirons dans un premier temps les systèmes à modéliser et les difficultés liées à la présence conjointe des équilibres chimique et physique mais aussi à l'ajout de méthanol. Nous détaillerons ensuite les principales approches utilisées dans la littérature pour décrire la non idéalité en phase liquide. Le modèle NRTL-Electrolyte (Chen *et al.*, 1982, Chen et Evans, 1986) a été retenu dans ce travail. L'intérêt est qu'il permet le calcul des propriétés enthalpiques par

dérivation des coefficients d'activité par rapport à la température et la prédiction, en théorie, du comportement d'un mélange multiconstituant à partir des informations sur les sous-systèmes le constituant. Le couplage de différents types de données permet d'améliorer la représentation des systèmes étudiés (Passarello et Fürst, 1996) et d'obtenir des paramètres ajustés possédant un plus large intervalle de confiance (Pappa *et al.*, 2006) : nous testerons également cette approche avec des données d'équilibre de phases et de chaleur d'absorption.

1ère partie :

Etude expérimentale de la solubilité des gaz acides dans des solvants eau-diéthanolamine et eau-diéthanolamine-méthanol

1 Revue bibliographique de l'étude expérimentale des systèmes eau-DEA-méthanol-gaz acides

Le développement d'un modèle thermodynamique et plus précisément l'optimisation de ses paramètres ne peut se concevoir sans une base de données expérimentales fiables et précises. Dans la littérature ouverte, il existe une large gamme de données de solubilité de gaz acides dans un solvant aqueux de diéthanolamine (DEA). En revanche, les données de solubilité dans le solvant mixte eau-diéthanolamine-méthanol sont inexistantes et seulement 3 équipes s'y sont intéressées dans le cadre de partenariats avec l'IFP. Nous pouvons par ailleurs citer les travaux expérimentaux de Henni et Mather, 1995 sur la solubilité du dioxyde de carbone dans un solvant eau- méthyldiéthanolamine-méthanol.

Classiquement, un point d'équilibre est donné par la pression partielle de gaz acide et par le taux de charge de gaz acide en phase liquide, α_{ga}, rapport entre le nombre de moles de gaz acide absorbé et le nombre de moles d'alcanolamine. L'acquisition de ces données expérimentales nécessite la mise au point d'appareillages expérimentaux souvent complexes. Ils se distinguent par la méthode utilisée pour déterminer la pression partielle de gaz acide d'équilibre : la méthode synthétique ou la méthode analytique.

Dans la méthode synthétique, la quantité de gaz acide absorbée par le solvant est déterminée par un calcul reposant sur l'écriture des bilans de conservation de la masse et du volume, et donc sur la connaissance des conditions de pression, de température, volume et des quantités de matière introduites dans le réacteur. Cette méthode repose sur des hypothèses simplificatrices qui rendent les mesures plus simples à réaliser mais qui réduisent son champ d'application au domaine des pressions modérées.

La méthode analytique consiste à mesurer les fractions molaires des différentes espèces présentes en phase vapeur et / ou en phase liquide. La pression partielle de gaz acide est directement mesurée en connaissant la pression d'équilibre et par analyse de la phase vapeur. En général, la phase vapeur est caractérisée par chromatographie en phase gazeuse mais il existe également des méthodes d'analyse par spectrométrie de masse (Lawson et Garst, 1976) ou spectroscopie infrarouge (Rogers *et al.*, 1997). Le taux de charge de gaz acide en phase liquide est mesuré par titration acido-basique (Bullin *et al.*, 1997), méthode potentiométrique (Ho et Eguren, 1988), spectroscopie infrarouge (Rogers *et al.*, 1997) ou par chromatographie en phase gazeuse (Valtz *et al.*, 2003).

Pour assurer l'établissement de l'équilibre dans la cellule de mesure, une simple agitation peut être utilisée : l'appareillage est alors qualifié de statique. Dans le cas où la recirculation d'une ou plusieurs phases dans la cellule est mise en œuvre, l'équipement fonctionne en mode dynamique.

Cette étude bibliographique a plusieurs objectifs : tout d'abord, elle nous permettra de dégager des jeux de données fiables pour tester notre appareillage expérimental puis d'avoir un point de vue critique afin de mieux discuter nos résultats expérimentaux. Cet examen nous sera également d'un grand besoin pour l'établissement de la base de données pour la modélisation.

1.1 Base de données d'équilibre des systèmes eau-diéthanolamine-gaz acides

Il existe une large gamme de données expérimentales de solubilités du dioxyde de carbone ou de l'hydrogène sulfuré dans des solutions aqueuses de diéthanolamine. Ces données ont été largement étudiées auparavant (Frazier, 1993, Sidi-Boumedine, 2003). Sidi-Boumedine, 2003 a repris la classification de Frazier, 1993 en la complétant avec les derniers travaux publiés. Habchi Tounsi, 2003 s'est intéressée uniquement aux systèmes eau-DEA-CO_2.

En ce qui concerne les données de solubilité des mélanges de gaz H_2S + CO_2, il en existe beaucoup moins : du fait du caractère beaucoup plus complexe de ces systèmes, peu d'auteurs ont entrepris un travail de comparaison.

1.1.1 Techniques expérimentales pour l'étude de ces systèmes

La classification du tableau 1 (méthode et type d'appareillage) permet de rendre compte de la diversité des méthodes mises en œuvre et des auteurs ayant étudié ces systèmes.

Tableau 1 *Techniques expérimentales pour l'étude des systèmes eau-DEA-gaz acides*

Méthode	Appareillage	Auteurs
Synthétique	Statique	Kennard et Meisen, 1984 Maddox *et al.*, 1987 Maddox et Elizondo, 1989 Dawodu et Meisen, 1994 Huang et Ng, 1995 Sidi-Boumedine *et al.*, 2004a et b Habchi Tounsi *et al.*, 2005
	Dynamique	Huang et Ng, 1995
Analytique	Statique	Lee *et al.*, 1972 Lawson et Garst, 1976 Ho et Eguren, 1988
	Dynamique	Lee *et al.*, 1973a et b Lee *et al.*, 1974a Lal *et al.*, 1985 Rogers *et al.*, 1997 Bullin *et al.*, 1997 Benamor et Aroua, 2005

Nous pouvons remarquer qu'un nombre équivalent d'auteurs ont travaillé en méthode synthétique et en méthode analytique. La fiabilité du dispositif synthétique a été démontré par Sidi-Boumedine *et al.*, 2004a : les résultats obtenus sur son appareillage synthétique ont été reproduits sur un dispositif expérimental fonctionnant en méthode analytique.

Les derniers travaux recensés dans la littérature concernent l'amélioration de techniques existantes et l'utilisation de nouvelles techniques pour l'analyse de plusieurs constituants en phase liquide. Par exemple, Sidi-Boumedine, 2003 a déterminé les concentrations de CO_2 moléculaire et de carbamate par spectroscopie infrarouge. Poplsteinova Jakobsen *et al.*, 2005 ont déterminé les concentrations de l'amine, du CO_2 moléculaire et de certaines espèces ioniques par une technique RMN. Enfin, Benamor et Aroua, 2005 ont amélioré leur technique de titration pour déterminer la composition du CO_2 moléculaire et du carbamate.

Les erreurs expérimentales sur la solubilité des gaz acides publiées dans la littérature sont rarement indiquées et difficilement estimables : seuls quelques auteurs mentionnent des tests de répétabilité. Ainsi, Huang et Ng, 1995 estiment une erreur de 20 % sur les pressions

partielles de CO_2 pour des taux de charge inférieurs à 0,01, de 10 % pour des taux de charge proches de 0,1 et de l'ordre de 1 à 2 % pour des taux de charge supérieurs à l'unité. Dawodu et Meisen, 1994 indiquent une erreur sur leurs tests de répétabilité de ± 1,5 % sur les pressions partielles de CO_2.

Pour la phase liquide, Lee *et al.*, 1973a estiment une erreur sur le taux de charge entre 3 à 5 % pour une pression partielle de H_2S donnée. Pour Benamor et Aroua, 2005, l'erreur dépend du composé analysé : 5 % pour le CO_2 moléculaire et 10 % pour le carbamate.

Pour vérifier la cohérence des données expérimentales, Habchi Tounsi, 2003 et Sidi-Boumedine, 2003 ont analysé l'évolution de la pression partielle de gaz acide en fonction du taux de charge. A cette première approche, Sidi-Boumedine, 2003 a ajouté une étude du comportement en solution idéale : à partir de la fraction molaire de gaz acide calculée sous cette hypothèse, la pression partielle est déduite par application de la loi de Henry. Le tracé du rapport entre la pression partielle de gaz acide calculée en mélange idéal et la valeur expérimentale en fonction du taux de charge fait apparaître 3 zones distinctes (les points ayant un comportement irrégulier par rapport à ces considérations sont éliminés) :

- à très faible taux de charge, la quantité de gaz acide est faible; la solution tend vers une solution infiniment diluée ayant un comportement proche de l'idéalité : le rapport des pressions doit être proche de l'unité ;
- pour des taux de charge plus élevés mais inférieurs à l'unité, la force ionique est plus importante. Le rapport suit un comportement de type gaussien en fonction du taux de charge ;
- pour des taux de charge supérieurs à l'unité, toute l'alcanolamine a été consommée et l'absorption est de nature physique. Le rapport devient constant.

Notre travail expérimental porte sur les systèmes contenant de l'hydrogène sulfuré. Par conséquent, nous allons détailler dans ce mémoire l'analyse des systèmes eau-DEA-H_2S au détriment du système eau-DEA-CO_2 pour lequel un même travail de synthèse a été réalisé à l'aide des travaux de Habchi Tounsi, 2003 et de Sidi-Boumedine, 2003.

1.1.2 Données d'équilibre en présence de CO_2

Les données expérimentales de solubilité du système eau-DEA-CO_2 couvrent un domaine de température allant de 273,15 à 413,15 K pour des pressions partielles de CO_2 variant de 3.10^{-4} à 6895 kPa (tableau 2). La figure 3 permet de visualiser les domaines où se concentre la majorité des points en fonction du taux de charge et de la teneur en diéthanolamine (pourcentage massique).

Tableau 2 *Présentation de l'ensemble des données d'équilibre liquide-vapeur relatives au système eau-DEA-CO_2*

Auteur	Temp. (K)	Nombre d'isothermes	% massique de DEA	Pression partielle CO_2 (kPa)	Taux de charge CO_2	Nombre de point
Lee *et al.*, 1972	273,15 – 413,15	7	5,24 / 20,55 /35,33 49,63 /63,57 / 77,29	0,7 - 6895	0,015 – 2,08	322
Lawson et Garst, 1976	310,93 – 394,26	6	25	2 - 3613	0,321 – 1,167	37
Kennard et Meisen, 1984	373,15 - 478,15	12	10 / 20 / 30	73,1 – 3746,7	0,19 – 1,43	155
Lal *et al.*, 1985	313,15 – 373,15	2	20,55	0,0026 – 3,34	0,005 – 0,367	44
Maddox *et al.*, 1987	298,15	1	5,24 / 20,55	6,8 – 2111	0,59 – 2,012	27
Ho et Eguren, 1988	313,15 – 393,15	3	50	0,0003 – 216,4	0,00645 – 0,816	30
Maddox et Elizondo, 1989	299,85 – 388,75	3	20 / 35 / 50	0,02 – 64,87	0,028 – 0,562	81
Dawodu et Meisen, 1994	373,15	1	42,05	93 – 3742	0,299 – 0,725	6
Huang et Ng, 1995	313,15 – 393,15	4	30	0,0017 - 6353	0,00265 – 1,22	29
Rogers *et al.*, 1997	322,8 – 323	2	20,2 / 20,3	0,0003 – 0,5515	0,0025 – 0,2331	19
Sidi-Boumedine, 2003	298,13 – 348,07	2	41,78	0,4 – 4651,8	0,02 – 1,088	24

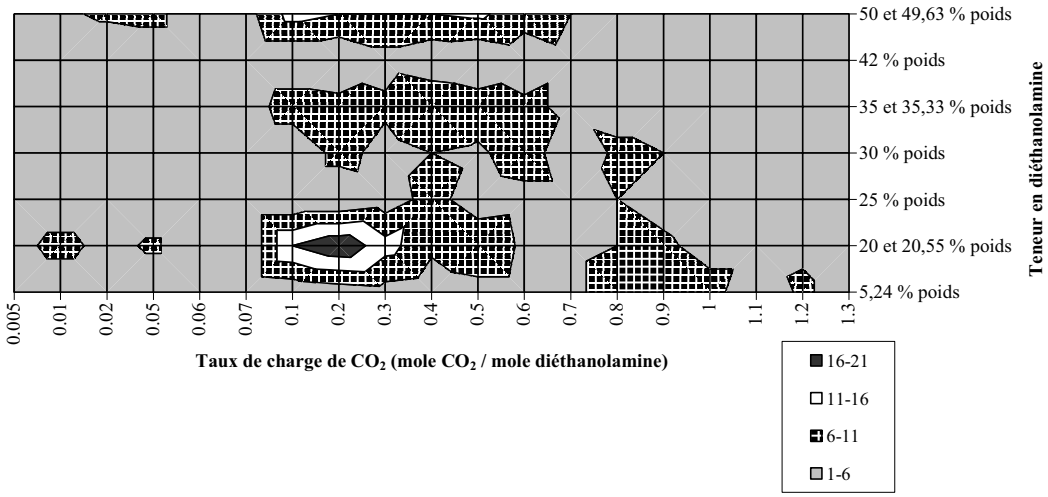

FIG.3 *Lieu des données expérimentales du système eau-DEA-CO_2*

Les zones les plus explorées correspondent à des taux de charge compris entre 0,1 et 0,6 pour l'ensemble des teneurs en diéthanolamine avec une très forte concentration de données pour des taux de charge compris entre 0,1 et 0,25 dans des solutions aqueuses contenant 20 % poids de diéthanolamine. Les données présentes dans les zones où $\alpha < 0,1$ et $\alpha > 1$ sont moins nombreuses.

L'existence de mesures de solubilité acquises sur des appareillages différents permet de comparer les jeux de données. Malheureusement, les incertitudes ne sont toujours pas indiquées : réconcilier alors les différentes jeux de données demeure délicat. Cependant, des incohérences au sein d'un jeu provenant d'un même auteur peuvent être mises en évidence. Par exemple, pour les données de Maddox et Elizondo, 1989, pour un même taux de charge, 2 valeurs de pressions partielles différentes de CO_2 sont indiquées.

1.1.3 Données d'équilibre en présence de H_2S

Les données expérimentales de solubilité du système eau-DEA-H_2S couvrent un domaine de température allant de 298,15 à 408,15 K pour des pressions partielles de H_2S variant de 0,001 à 5063 kPa (tableau 3). La figure 4 permet de visualiser les domaines de taux de charge et de teneur en diéthanolamine dans lesquels se concentre la majorité des données.

Tableau 3 *Présentation de l'ensemble des données d'équilibre liquide-vapeur relatives au système eau-DEA-H_2S*

Auteur	Température (K)	Nombre d'isothermes	% massique de DEA	Pression partielle H_2S (kPa)	Taux de charge H_2S	Nombre de point
Lee *et al.*, 1973a	298,15 – 393,15	5	20,55 / 35,33	0,83 - 2105	0,064 – 1,55	119
Lee *et al.*, 1973b	298,15 – 413,15	6	5,24 / 20,55 / 35,33 / 49,63	0,07 – 2068	0,017 – 3,04	302
Lawson et Garst, 1976	310,93 – 394,26	9	25	0,001 - 3706	0,004 – 1,582	95
Lal *et al.*, 1985	313,15 – 373,15	2	20,55	0,007 – 3,2	0,007 – 0,189	27
Maddox *et al.*, 1987	299,85 – 388,71	2	20 / 35 / 50	0,18 – 75	0,04 – 0,786	59
Huang et Ng, 1995	313,15 – 393,15	4	30 / 50	0,004 – 5063	0,003 – 1,69	50
Bullin *et al.*, 1997	323,55	1	20	0,06 - 4	0,002 – 0,323	26
Sidi-Boumedine, 2003	313,17 –373,01	2	41,78	1,2 – 1332,2	0,021 – 1,154	36

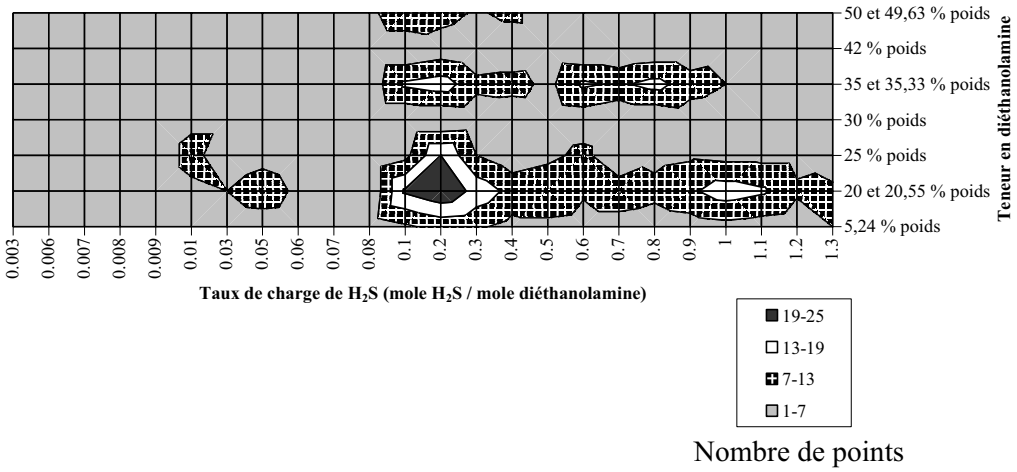

FIG. 4 *Lieu des données expérimentales du système eau-DEA-H_2S*

Le domaine exploré est plus hétérogène que celui du système eau-DEA-CO_2. Les zones les plus étudiées correspondent à des taux de charge compris entre 0,1 et 0,3 dans des solutions aqueuses de diéthanolamine à 20, 20,55 et 25 % poids. Les points à très faibles taux de charge (entre 0,01 et 0,06) sont fournis par des auteurs (Lal *et al.*, 1985 et Rogers *et al.*, 1997) ayant étudié spécifiquement ce domaine. La figure 5 met en évidence la cohérence interne des données de Lawson et Garst, 1976 : à un taux de charge et une concentration de DEA donnée, la pression partielle de H_2S est une fonction croissante de la température.

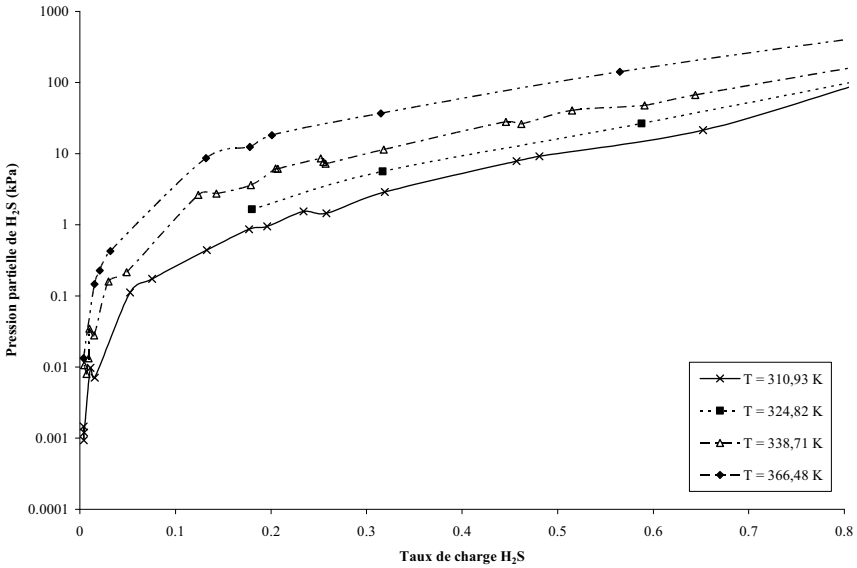

FIG. 5 *Solubilités de H_2S dans une solution aqueuse à 25 % poids de diéthanolamine. Diverses températures. D'après Lawson et Garst, 1976*

Sur la figure 6 sont portés les points de Lee *et al.,* 1973b, de Lal *et al.*, 1985 ainsi que l'isotherme déterminée par Bullin *et al.*, 1997 pour différentes températures à des teneurs en diéthanolamine comparables (environ 20 % poids).

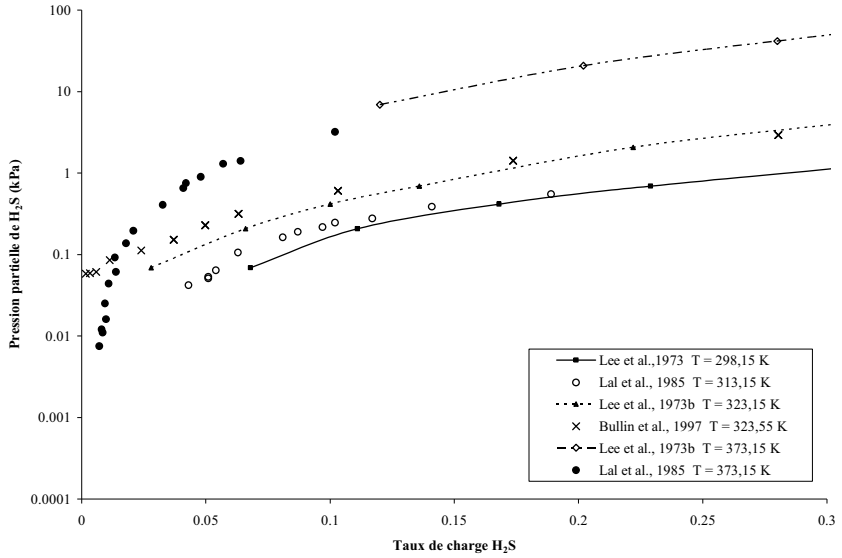

FIG. 6 *Solubilités de H_2S à faible taux de charge dans une solution aqueuse de diéthanolamine (environ 20 % poids.) Diverses températures*

La concordance entre les différente séries de données est difficilement estimable. Néanmoins, nous pouvons remarquer les points mesurées par Bullin *et al.*, 1997 à bas taux de charge ($\alpha <$ 0,05) tendent vers une constante non nulle.

La figure 7 compare les données de Maddox *et al.*, 1987 à 299,82 K avec les données de Lee *et al.*, 1973b à 298,15 K. Nous pouvons remarquer qu'à 299 K, la teneur en diéthanolamine a une très faible influence sur la pression partielle de H_2S.

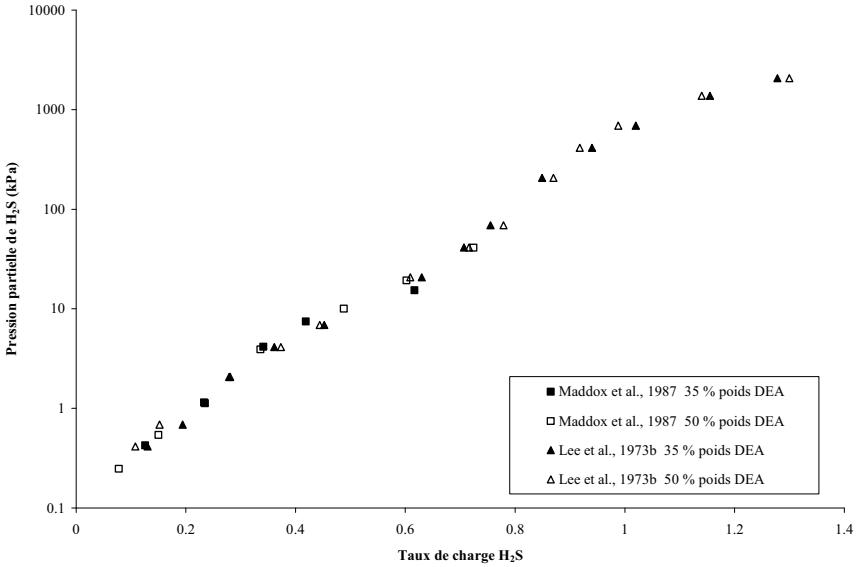

FIG. 7 *Solubilités de H_2S dans des solutions aqueuses de diéthanolamine à 35 et 50 % poids. D'après Lee et al., 1973b (T = 298,15 K) et Maddox et al., 1987 (T = 299,82 K)*

La figure 8 rapporte les isothermes à 338,71 K mesurées par Lawson et Garst, 1976 (25 % poids de DEA) et Maddox *et al.*, 1987 (30 et 50 % poids de DEA). A plus haute température, la teneur en DEA a une influence sur la pression partielle de gaz acide : à un taux de charge donné, la pression partielle de H_2S est une fonction croissante de la teneur en DEA.

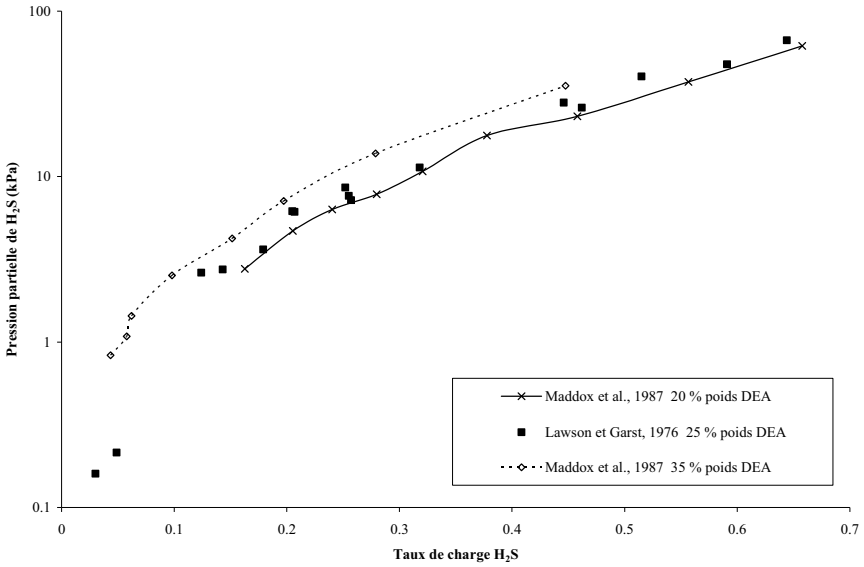

FIG. 8 *Solubilités de H_2S dans des solutions aqueuses de diéthanolamine à 338,71 K.*

1.1.4 Données d'équilibre en présence du mélange de gaz H_2S + CO_2

Nous avons recensé 6 sources de données expérimentales de solubilité des mélanges CO_2 + H_2S dans des solutions aqueuses de diéthanolamine. Elles couvrent un domaine de température allant de 310,93 à 394,26 K, pour des pressions partielles de gaz acides variant de 0,00035 à 5764 kPa (tableau 4).

Tableau 4 *Présentation de l'ensemble des données d'équilibre liquide-vapeur relatives au système eau-DEA-CO_2-H_2S*

Auteur	Température (K)	% massique de DEA	Pression partielle H_2S (kPa)	Pression partielle CO_2 (kPa)	Taux de charge H_2S	Taux de charge CO_2	Nombre de point
Lee *et al.*, 1974a	323,15	20,55	0,88 – 1506	0,219 - 5765	0,117 – 1,006	0,077 – 1,221	58
Lawson et Garst, 1976	310,93 – 394,26 *9 isothermes*	25	0,065 - 2200	1,466 - 2293	0,004 – 1,050	0,062 – 0,93	85
Lal *et al.*, 1985	313,15 – 373,15 *2 isothermes*	20,55	0,015 – 4,726	0,033 - 6,469	0,00644 – 0,247	0,024 – 0,207	65
Ho et Eguren, 1988	313,15 – 373,15 *4 isothermes*	5,3 / 35 50 / 77,5	0,035 - 1183	0,001 - 958	0,0102 – 0,911	0,011 – 0,738	23
Jane et Li, 1997	313,15 – 353,15 *2 isothermes*	30	4,12 - 123,3	0,36 – 100,7	0,181 – 0,509	0,096 – 0,531	34
Rogers *et al.*, 1997	313,12 – 323 *3 isothermes*	20,2 / 20,3	0,0028 – 9,477	0,00036 – 0,891	0,0047 – 0,406	0,0023 – 0,1156	30

L'étude de la cohérence interne et de la cohérence entre auteurs est assez complexe car la présence d'un gaz acide supplémentaire nécessite que soit fixé un des 2 taux de charge.
La figure 9 permet de montrer la cohérence interne des données de Rogers *et al.*, 1997. Quand le taux de charge de CO_2 augmente, la pression partielle de H_2S pour un même taux de charge de H_2S augmente. La comparaison des points à des taux de charge de CO_2 égaux à 0,0024 et 0,0025 montre une bonne répétabilité. De façon similaire, l'évolution des pressions partielles de H_2S est cohérente pour les données de Lawson et Garst, 1976 (figure 10).

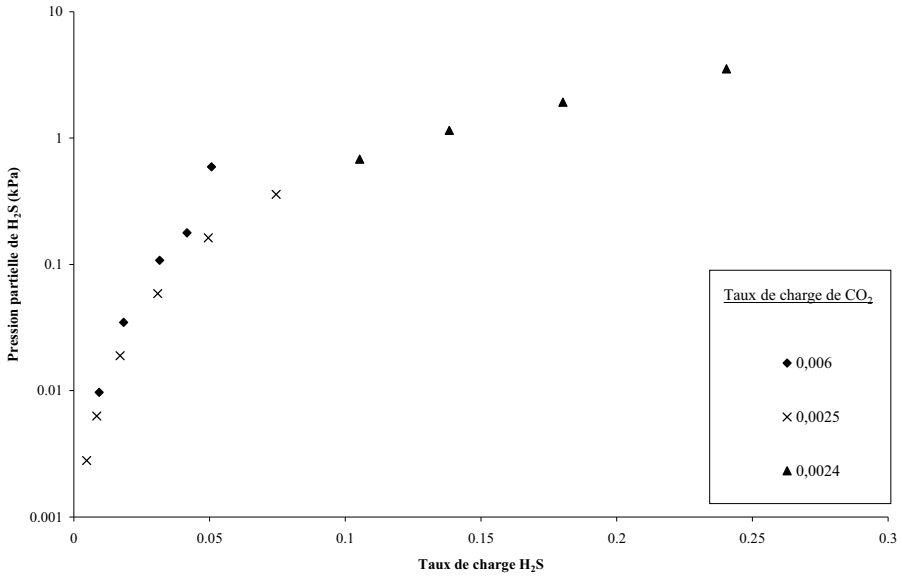

FIG. 9 *Solubilités de H_2S dans une solution aqueuse de diéthanolamine à 20,2 % poids, T = 323 K à divers taux de charge de CO_2. D'après Rogers et al., 1997*

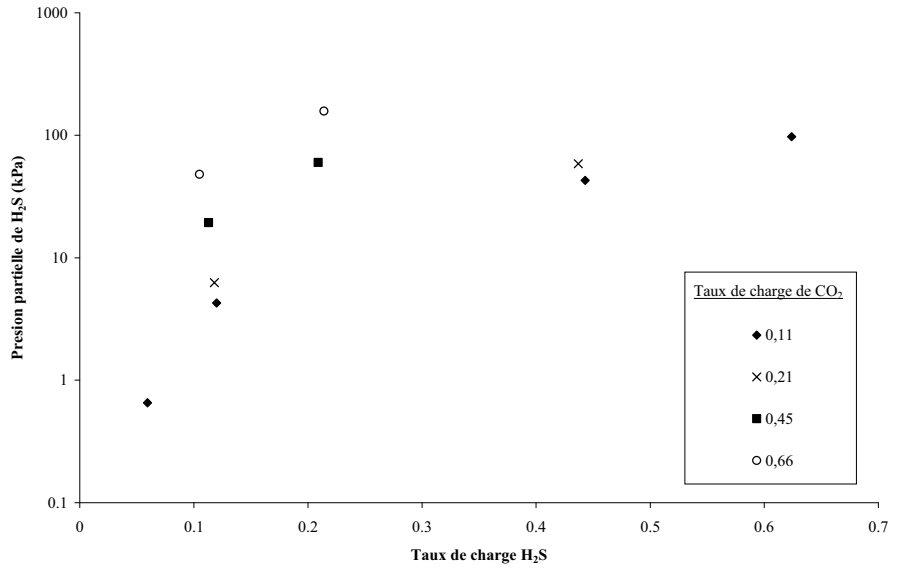

FIG. 10 *Solubilités de H_2S dans une solution aqueuse de diéthanolamine à 25 % poids, T = 338,71 K à divers taux de charge de CO_2. D'après Lawson et Garst, 1976.*

Les points expérimentaux de Lal *et al.*, 1985 à 313,15 K dans une solution aqueuse de diéthanolamine à 20,55 % poids sont tracés sur la figure 11. Dans l'ensemble, il y a une bonne cohérence compte tenu du faible niveau de pression (inférieur à 1 kPa).

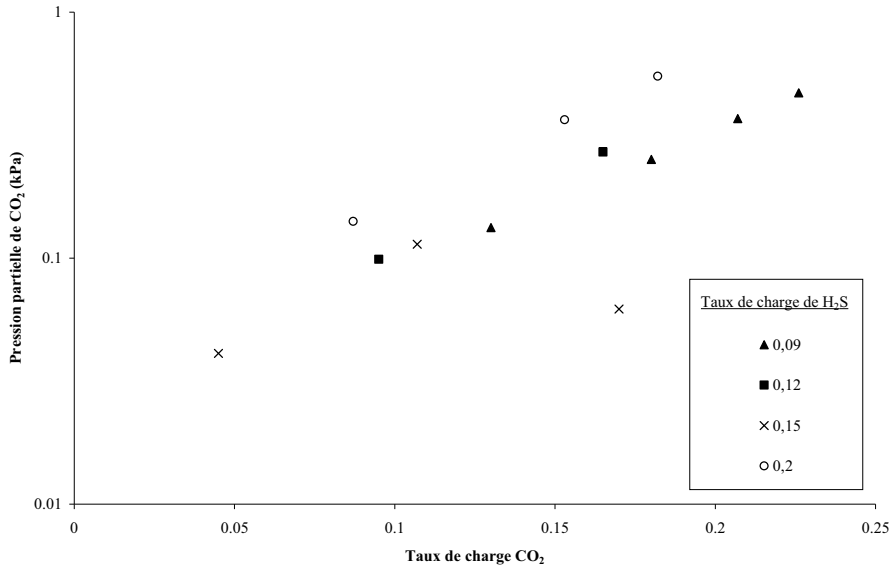

FIG. 11 *Solubilités du CO_2 dans une solution aqueuse de diéthanolamine à 20,55 % poids, T = 313,15 K à divers taux de charge de H_2S. D'après Lal et al., 1985.*

Contrairement aux autres auteurs, les données de Jane et Li, 1997 sont fortement dispersées (figure 12).

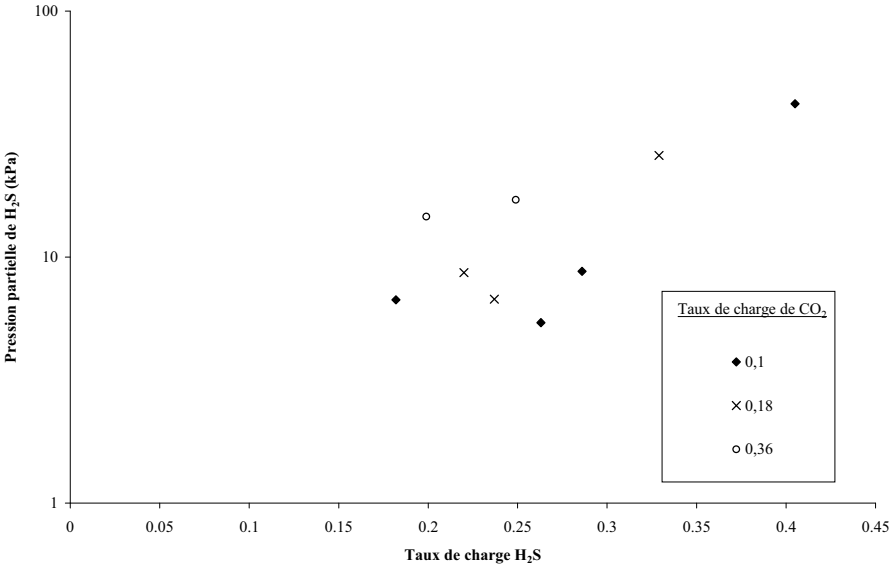

FIG. 12 *Solubilités de H_2S dans une solution aqueuse de diéthanolamine à 30 % poids, T = 353,15 K à divers taux de charge de CO_2. D'après Jane et Li, 1997.*

L'ensemble de ces considérations nous a amené à ne pas prendre en compte les données issues des travaux de Jane et Li, 1997. Pour les autres auteurs, les données utilisées pour la modélisation seront présentées dans la 2nde partie.

1.1.5 Conclusion

Cette étude nous a permis de recenser l'ensemble des données de solubilité des systèmes eau-DEA-CO_2, eau-DEA-H_2S en utilisant des travaux antérieurs (Sidi-Boumedine, 2003 et Habchi Tounsi, 2003) et de nous intéresser à la base de données du système eau-DEA-H_2S-CO_2.

Les données pour les 2 systèmes ternaires sont nombreuses et l'analyse nous a permis de déceler des données incohérentes. La comparaison de données entre auteurs demeure délicate car les appareillages et les méthodes de calcul utilisés sont différents d'un auteur à l'autre. De manière générale, la pression partielle de gaz acide dépend fortement de la température. La dépendance en fonction de la teneur en diéthanolamine varie en fonction de la gamme de température étudiée.

Pour les systèmes quaternaires, les données disponibles dans la littérature sont moins nombreuses. De par la présence d'un gaz acide supplémentaire, il devient difficile de trouver des conditions similaires d'un auteur à l'autre pour effectuer des comparaisons. Néanmoins, une première étude de cohérence interne nous a permis de constater que les données de Jane et Li, 1997 sont largement dispersées. Lawson et Garst, 1976 ont étudié les 2 systèmes ternaires (un gaz acide) et le système quaternaire (2 gaz acides). Nous avons constaté par ailleurs une bonne cohérence interne de leurs mesures : ces données ont donc été retenues pour la validation de notre équipement. Cette étude bibliographique a ainsi permis de :

- choisir des données qui serviront de référence pour la validation de l'équipement ;
- construire une base de données fiables pour la régression des paramètres du modèle thermodynamique. Comme nous le verrons dans la 2nde partie, nous examinerons également d'autres alcanolamines et leurs mélanges : la même analyse a été réalisée sur les valeurs expérimentales correspondantes.

1.2 Base de données des systèmes eau-diéthanolamine-méthanol-gaz acides

L'étude de la solubilité du dioxyde de carbone et de l'hydrogène sulfuré dans le solvant mixte eau-DEA-méthanol a été entreprise dans le cadre de travaux confidentiels. Le choix des compositions en eau, en diéthanolamine et en méthanol dans le solvant a été réalisé selon les critères suivants :

- la limite inférieure de la teneur en méthanol est de 10 % poids pour éviter de se retrouver dans un régime d'absorption chimique dominant ;
- la limite supérieure de la teneur en méthanol est de 60 % poids pour éviter de se retrouver dans un régime d'absorption physique dominant ;

- les teneurs en diéthanolamine sont celles rencontrées habituellement dans l'industrie (entre 20 et 40 % poids).

15 solvants de composition différente peuvent être ainsi dénombrés : tous n'ont pas été étudiés. Le tableau 5 donne les compositions massiques relatives d'eau, de diéthanolamine et de méthanol des solvants cités dans ce travail.

Tableau 5 *Définition des solvants eau-diéthanolamine-méthanol*

Solvant	% poids eau	% poids diéthanolamine	% poids méthanol
I	50	30	20
II	10	30	60
III	40	40	20
IV	40	20	40
V	20	40	40
VI	30	30	40
VII	40	30	30
VIII	30	40	30
IX	20	30	50

1.2.1 Système eau-diéthanolamine-méthanol-CO_2

Le système eau-diéthanolamine-méthanol-CO_2 a été étudié par 3 équipes différentes : Fischer et Richon, 1997 (méthode synthétique à bas taux de charge et méthode analytique à plus forts taux de charge), Bonne et Peytavy, 2003 (analytique) et Habchi Tounsi, 2003 (synthétique). Les solvants étudiés ainsi que les domaines expérimentaux sont récapitulés dans le tableau 6.

Tableau 6 *Données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur relatives au système eau-diéthanolamine-méthanol-CO_2*

Auteur	Solvant	Température (K)	Taux de charge CO_2	Pression partielle CO_2 (kPa)
Fischer et Richon, 1997	I	313,15 – 373,15 *7 isothermes*	0,15 – 1,03	3,76 – 1468,9
Fischer et Richon, 1997	II	313,15 – 373,15 *7 isothermes*	0,018 – 1,121	1,05 – 1432,6
Habchi Tounsi, 2003	I	313,15 – 373,15 *4 isothermes*	0,08 – 0,83	2,20 – 1286,0
Habchi Tounsi, 2003	III	323,05 – 373,05 *4 isothermes*	0,08 – 0,93	1,7 – 3816,7
Habchi Tounsi, 2003	IV	323,05 – 333,05 *2 isothermes*	0,21 – 1,21	6,95 – 2349,7
Habchi Tounsi, 2003	V	312,37 – 373,14 *3 isothermes*	0,10 – 0,80	2,1 – 2385,7
Bonne et Peytavy, 2003	I	313,15 – 373,15 *4 isothermes*	0,004 – 0,66	3.10^{-3} – 296,2
Bonne et Peytavy, 2003	III	323,15 – 353,15 *2 isothermes*	0,0012 – 0,66	$4,1.10^{-3}$ – 435,6
Bonne et Peytavy, 2003	IV	323,15 – 353,15 *2 isothermes*	0,006 – 0,813	0,019 – 437,6
Bonne et Peytavy, 2003	V	313,15 – 373,15 *4 isothermes*	0,0012 – 0,63	$5,41.10^{-3}$ – 528,07
Bonne et Peytavy, 2003	VI	313,15 – 373,15 *3 isothermes*	0,0009 – 0,81	0,014 – 534,94

L'évolution de la pression partielle de CO_2 en fonction du taux de charge à différentes températures et pour une même composition de solvant est présentée sur la figure 13 : pour un taux de charge donné, la pression partielle de CO_2 est une fonction croissante de la température.

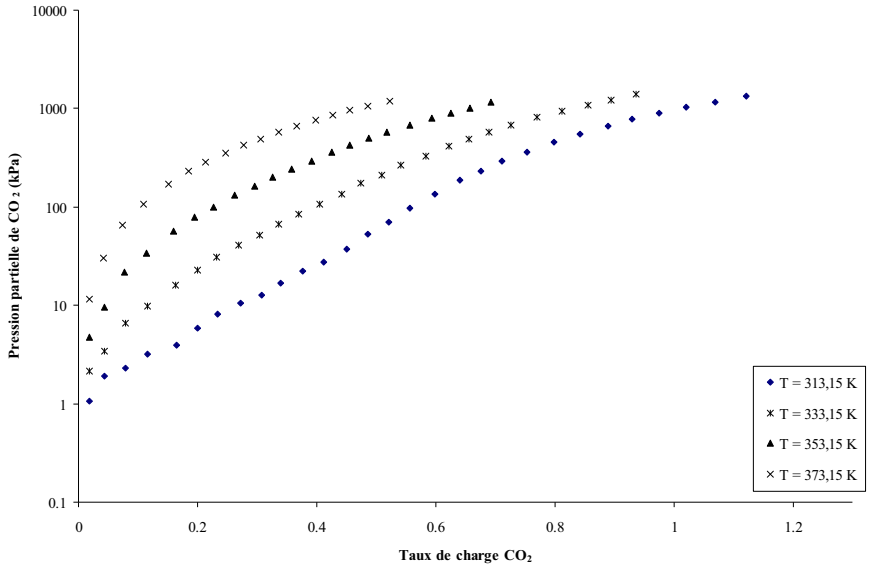

FIG. 13 *Solubilités de CO_2 dans le solvant eau-diéthanolamine-méthanol n°II à différentes températures. D'après Fischer et Richon, 1997.*

Pour comparer des jeux de données provenant de différents auteurs, nous devons fixer une composition de solvant et regarder l'évolution en fonction de la température (figure 14).

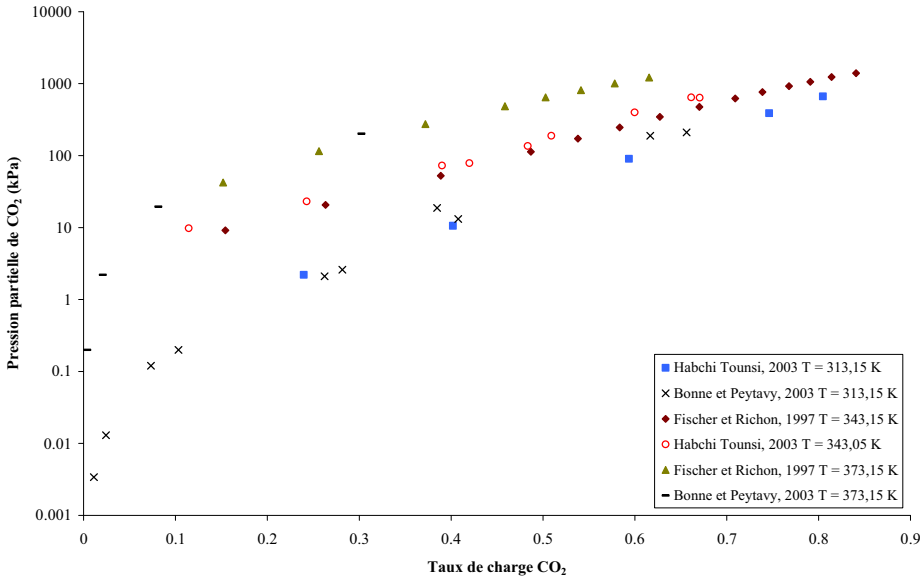

FIG. 14 *Solubilités de CO_2 dans le solvant eau-diéthanolamine-méthanol n°I. Diverses températures*

Les écarts sur les pressions partielles entre auteurs sont du même ordre de grandeur quelle que soit la température. La comparaison entre les données de Habchi Tounsi, 2003 (méthode synthétique) et celles de Bonne et Peytavy, 2003 (méthode analytique) montre la cohérence entre les 2 techniques expérimentales.

1.2.2 Système eau-diéthanolamine-méthanol-H_2S

Les données expérimentales du système eau-DEA-méthanol-H_2S ont été mesurées par 4 équipes différentes toujours dans le cadre de conventions (tableau 7).

Tableau 7 *Données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur relatives au système eau-diéthanolamine-méthanol-H_2S*

Auteur	Solvant	Température (K)	Taux de charge H_2S	Pression partielle H_2S (kPa)
Fischer et Richon, 1996	I	313,15 – 373,15 *7 isothermes*	0,024 – 1,84	1,6 – 1159,9
Fischer et Richon, 1996	II	313,15 – 373,15 *7 isothermes*	0,031 – 3,52	2,0 – 1125,6
Horstmann *et al.*, 2001	III	313,29 – 373,2 *4 isothermes*	0,002 – 1,37	0,02 – 1662,9
Horstmann *et al.*, 2001	V	313,19 – 373,13 *3 isothermes*	0,002 – 1,29	0,07 – 1074,9
Bonne et Peytavy, 2003	III	333,15 *1 isotherme*	0,004 – 0,91	0,03 – 418,04
Amararène, 2003	I	313,15 – 353,15 *2 isothermes*	0,018 – 0,98	0,103 – 180,7
Amararène, 2003	III	313,15 – 353,15 *2 isothermes*	0,01 – 0,93	0,1 – 156,6
Amararène, 2003	V	313,15 – 353,15 *2 isothermes*	0,01 – 0,81	0,1 – 176,6
Amararène, 2003	VII	313,15 – 353,15 *2 isothermes*	0,01 – 1,12	0,4 – 175,3
Amararène, 2003	VIII	313,15 – 353,15 *2 isothermes*	0,01 – 0,84	0,1 – 187,6
Amararène, 2003	IX	313,15 – 353,15 *2 isothermes*	0,01 – 0,9	0,1 – 158,3

Amararène, 2003 a utilisé la méthode synthétique pour l'étude de 6 solvants différents eau-DEA-méthanol. Il faut noter qu'il s'agit de données acquises dans le cadre de mesures cinétiques au cours duquel l'effort expérimental a porté sur la détermination des vitesses de

réaction d'absorption et non sur l'aspect équilibre de phases. Aussi, les données d'équilibre présentent une incertitude plus importante. Cependant, une étude de cohérence avec les autres auteurs a montré un bon accord. Horstmann *et al.,* 2001 a également acquis ses données en mode synthétique. Il a par ailleurs effectué une validation avec la méthode analytique dans le cas du solvant III à 353,15 K. Fischer et Richon, 1996 ont mis en œuvre la méthode synthétique puis la méthode analytique dès que la pression totale était supérieure à 400 kPa. L'isotherme fournie par Bonne et Peytavy, 2003 a été déterminée analytiquement.

La figure 15 présente l'évolution de la pression partielle de H_2S en fonction du taux de charge et de la température pour une même composition du solvant eau-DEA-méthanol.

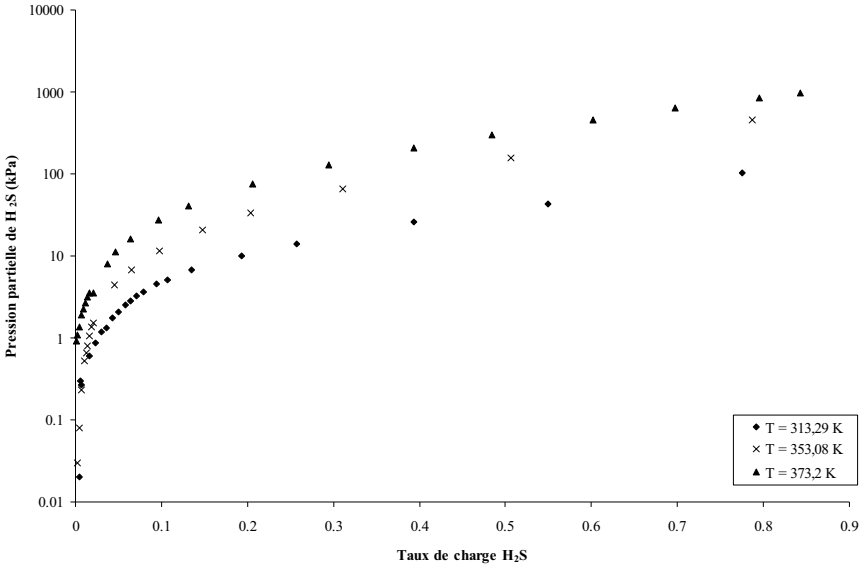

FIG. 15 *Solubilités de H_2S dans le solvant eau-diéthanolamine-méthanol n° III. Diverses températures. D'après Horstmann et al., 2001*

La figure 16 compare, à T = 333,15 K, les données de 4 auteurs dans différents solvants.

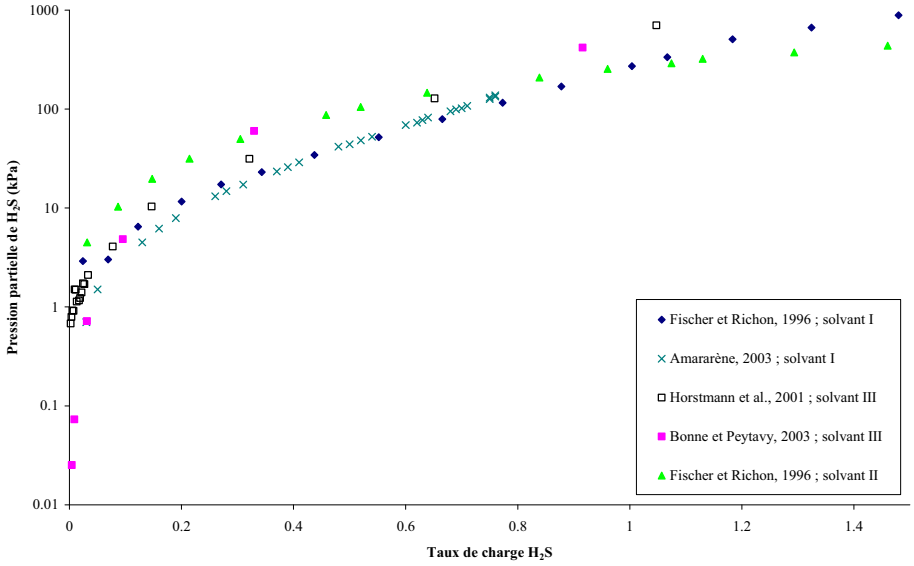

FIG. 16 *Solubilités de H_2S dans différents solvants eau-diéthanolamine-méthanol à 333,15 K*

Nous pouvons remarquer, d'une part, une bonne cohérence entre les données expérimentales de Fischer et Richon, 1996 et celles de Amararène, 2003 dans le même solvant. D'autre part, pour les taux de charge supérieurs à l'unité, la courbe représentant le solvant II vient couper la courbe du solvant I contenant 3 fois moins de méthanol : comme toute la diéthanolamine a réagi, seul le solvant eau-méthanol peut absorber physiquement le gaz acide : plus la solution contient du méthanol, plus le gaz acide est absorbé à forts taux de charge.

Le solvant V a été étudié par Amararène, 2003 et Horstmann *et al.*, 2001 aux mêmes températures. Leurs résultats expérimentaux, portés sur la figure 17, sont cohérents et montrent la bonne reproductibilité qu'autorise la méthode synthétique.

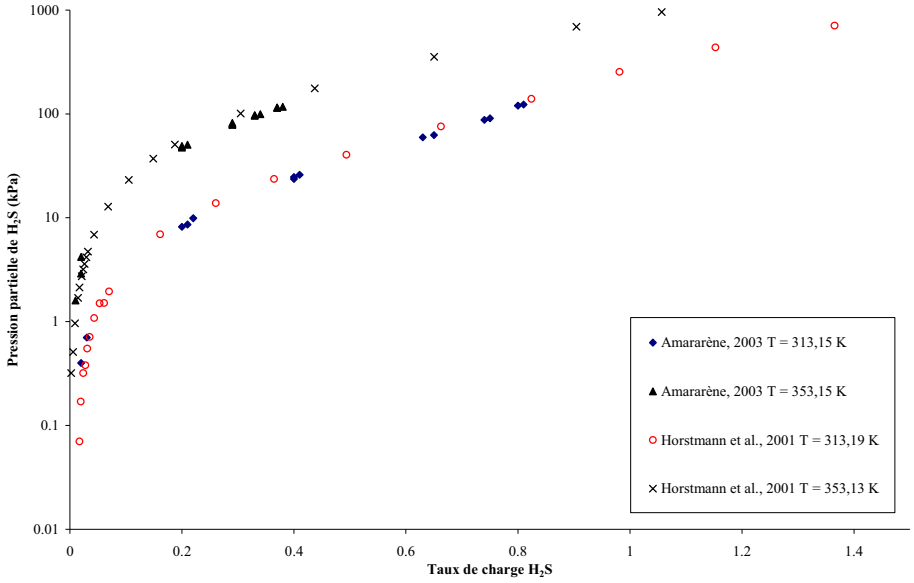

FIG. 17 *Solubilités de H_2S dans le solvant eau-diéthanolamine-méthanol n° V. D'après Horstmann et al., 2001 et Amararène, 2003*

1.2.3 Conclusion

Cette étude a permis de recenser l'ensemble des données expérimentales obtenues sur les systèmes eau-DEA-méthanol-CO_2 et eau-DEA-méthanol-H_2S. Nous avons vu que de nombreux mélanges ont été explorés à différentes températures dans un large domaine de taux de charge de gaz acide.

Les isothermes d'absorption d'hydrogène sulfuré ont été déterminées expérimentalement pour les solvants I, II, III et V. Dans le but d'étendre cette matrice, nous avons décidé d'étudier la solubilité de l'hydrogène sulfuré dans le solvant IV.

1.3 Conclusion

La solubilité des gaz acides dans les solvants eau-diéthanolamine a suscité de nombreux travaux que ce soit des mesures d'équilibre liquide-vapeur de pression partielle de gaz acide ou des mesures de composition d'espèces moléculaires et ioniques en phase liquide (Sidi-Boumedine, 2003, Benamor et Aroua, 2005 et Poplsteinova Jakobsen *et al.*, 2005).

Le système eau-DEA-CO_2 reste le plus étudié compte tenu de sa mise en œuvre relativement simple (ce gaz n'est pas toxique). 774 valeurs expérimentales de pression partielle d'équilibre peuvent être recensées parmi les travaux les plus récents. En ce qui concerne le système eau-DEA-H_2S, beaucoup moins d'auteurs s'y sont consacrés. Les travaux les plus récents dénombrent 523 valeurs expérimentales. Les données pour ces 2 systèmes couvrent un large domaine de composition en diéthanolamine, allant de 5 jusqu'à 77,5 % poids de diéthanolamine.

Pour les mélanges CO_2 + H_2S, le nombre de données disponibles dans la littérature est encore assez restreint. L'étude de ces systèmes nécessite, d'une part, la mise en place simultanée des 2 gaz acides sur un appareillage et d'autre part, le développement d'un système de prélèvement et d'analyse de la phase vapeur.

Lawson et Garst, 1976 font partie des rares auteurs à avoir étudié les 3 systèmes pour des gammes de température et de taux de charge étendues : nous avons choisi d'utiliser leurs données pour valider notre dispositif expérimental.

L'étude des solvants mixtes constitués d'eau, de diéthanolamine et de méthanol a été entreprise récemment (en 1995) dans le cadre de conventions entre l'IFP, un partenaire industriel et des laboratoires universitaires. Il en résulte un nombre restreint d'auteurs (5) et un plus faible nombre de données par rapport aux systèmes précédents sans méthanol. Les solvants mixtes se caractérisent par la composition relative des 3 composés. Les bornes de chaque constituant ont été définies afin de garantir la "mixité" de ces mélanges, c'est-à-dire pour éviter de se retrouver en présence d'un solvant à dominance chimique ou à dominance physique. Ainsi, 15 compositions différentes de solvant mixte ont été définies.

Dans le cas du dioxyde de carbone, 6 compositions ont été largement étudiées par la plupart des auteurs impliqués. 4 compositions ont été mises en œuvre de manière rigoureuse pour l'hydrogène sulfuré. La mesure de la solubilité des mélanges de gaz acides dans des solvants mixtes est très limitée dans le cadre de ces études. C'est donc sur ces deux derniers points, solubilité de l'hydrogène sulfuré et des mélanges de gaz acides dans des solvants mixtes, que nous fournirons notre effort expérimental.

Cette étude bibliographique a permis d'élaborer nos bases de données expérimentales qui serviront ensuite à l'ajustement des paramètres du modèle thermodynamique en cours de développement. Nous avons pu ainsi mettre en évidence certaines incohérences dans les mesures à notre disposition.

2 Technique expérimentale utilisée pour la détermination de la solubilité des gaz acides dans des solvants eau-diéthanolamine-méthanol

Comme nous avons pu le constater au cours de l'analyse bibliographique, le nombre de données d'équilibre liquide-vapeur sur les systèmes eau-DEA-méthanol-gaz acide(s) est assez restreint. Or le développement d'un modèle nécessite une base de données la plus large possible couvrant des domaines de pression, température et taux de charge de gaz acide assez étendus : nous allons nous intéresser à l'acquisition de nouvelles données.

Le dispositif expérimental présenté ci-après a déjà été mis en œuvre par Habchi Tounsi, 2003 dans le cadre de l'acquisition de données de solubilité du CO_2 dans plusieurs compositions de solvant eau-DEA-méthanol.

Le travail expérimental de thèse a consisté à élargir le domaine d'utilisation de cet appareillage à l'acquisition d'isothermes d'absorption d'hydrogène sulfuré et au développement d'une boucle analytique pour l'étude de la solubilité des mélanges de gaz acides.

Le but de ce paragraphe est de décrire l'équipement expérimental utilisé et le protocole associé, les équations de traitement des données brutes ainsi que le calcul des incertitudes expérimentales.

2.1 Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental Hybrisol utilisé au cours de ce travail a été développé par le département de Thermodynamique et de Modélisation moléculaire de l'IFP. Il permet d'étudier les équilibres liquide-vapeur de 4 gaz (dioxyde de carbone, hydrogène sulfuré, méthylmercaptan et méthane) dans un solvant. Il est également possible d'étudier les équilibres de mélange de gaz selon la combinaison souhaitée. La figure 18 représente schématiquement une partie du dispositif où seuls le dioxyde de carbone et l'hydrogène sulfuré sont indiqués pour des soucis de clarté.

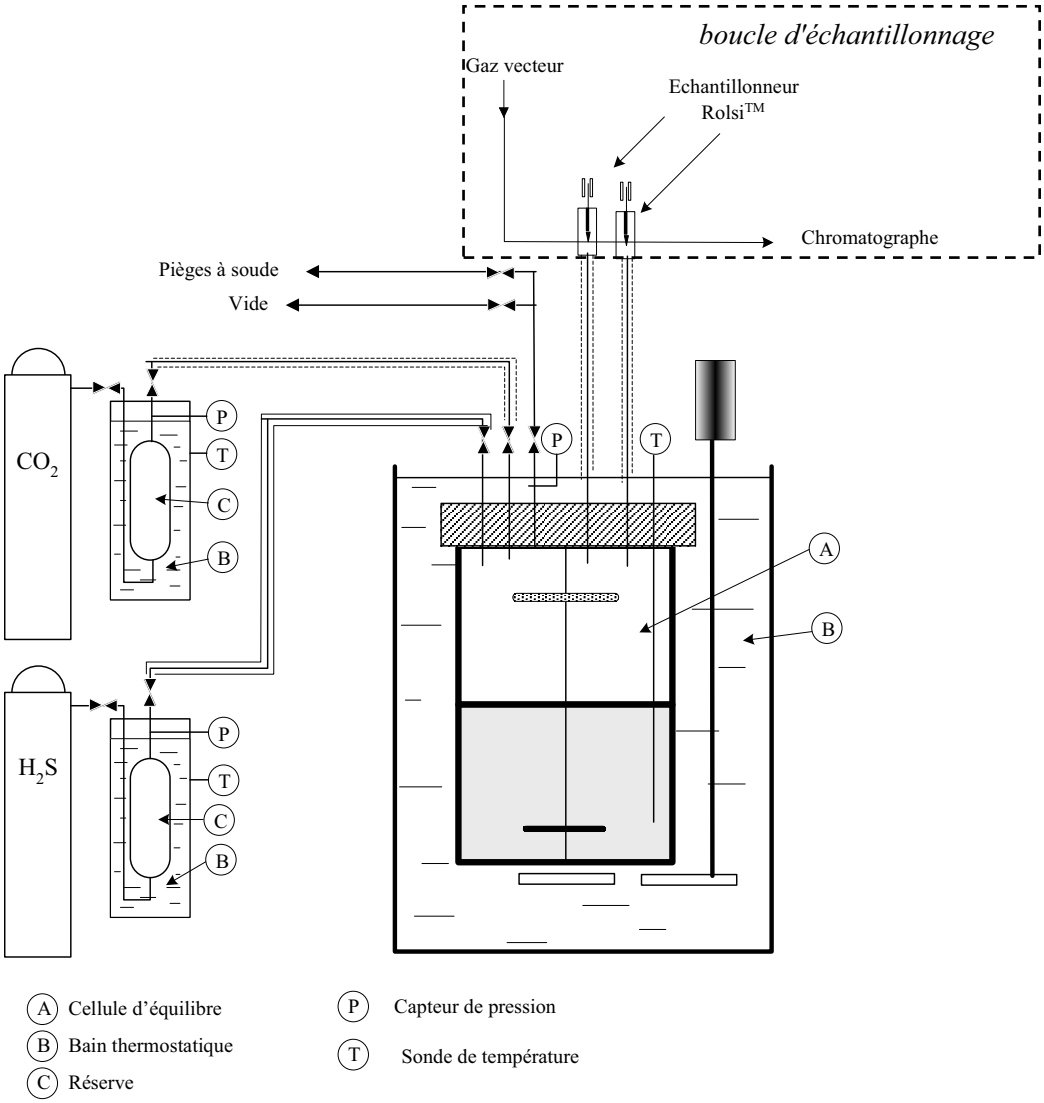

FIG. 18 *Schéma du dispositif expérimental Hybrisol*

Sur ce schéma figurent les différents éléments qui composent l'équipement. Il comprend une cellule d'équilibre (A) en Hastelloy (alliage d'acier inoxydable et de nickel) plongée dans un bain d'huile thermostatique LAUDA® (B). Elle permet de travailler à des pressions allant jusqu'à 10^4 kPa dans des conditions de température atteignant 473,15 K. Un circuit unique à chaque gaz acide permet de relier la cellule d'équilibre à la réserve de gaz acide (C) plongée dans un bain thermostatique LAUDA® (B). Les réserves ainsi que la cellule d'étude sont munies de sonde de platine Pt100 (T) pour la mesure de la température et de capteur de pression HBM® (P) :

- capteurs 100 bar pour les réserves ;
- un capteur 100 bar et un capteur 20 bar pour la cellule d'équilibre selon le domaine de pression étudié.

La cellule d'étude est équipée d'un système d'agitation par aimant entraîné par un moteur afin d'homogénéiser les phases en présence. Toutes les lignes d'acheminement des gaz acides de la réserve vers la cellule sont chauffées afin d'éviter tout risque de condensation de la phase

vapeur lors de l'introduction. L'ensemble de l'équipement est placé sous une sorbonne. Toute la métrologie est reliée à une baie de mesure qui permet l'enregistrement en continu des pressions et des températures. Cette baie est reliée à un ordinateur doté du logiciel CATMAN d'HBM® permettant le suivi de ces grandeurs en fonction du temps.

Dans le cadre de l'étude des mélanges de gaz acides, une boucle analytique a été ajoutée. Elle se compose de 2 capillaires plongeant dans la cellule et reliés à un système d'analyse (chromatographe en phase gazeuse) par l'intermédiaire d'échantillonneurs ROLSI® (Guilbot *et al.*, 2000).

La figure 19 est une photo de la cellule d'équilibre et la figure 20 permet de visualiser l'installation dans son ensemble.

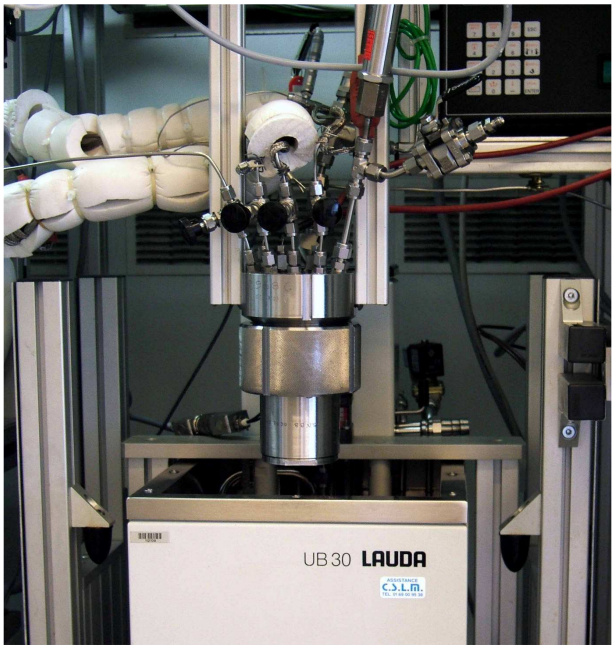

FIG. 19 *Cellule d'équilibre*



FIG. 20 *Dispositif expérimental Hybrisol*

2.1.1 Actions menées pour la manipulation de l'hydrogène sulfuré

Afin de pouvoir utiliser l'hydrogène sulfuré sur le dispositif Hybrisol, plusieurs actions de sécurité ont été menées afin de réduire les éventuels risques liés à l'inhalation de ce gaz mortel. La protection des manipulateurs et des personnes occupant les pièces adjacentes au laboratoire est assurée par un détecteur ainsi qu'une électrovanne normalement fermée placée à la sortie de la bouteille d'H_2S et asservie à la détection. 2 niveaux d'alarme sont programmés :

- 1er niveau (passif) : la concentration en H_2S atteint 5 ppm : une indication lumineuse alerte les manipulateurs ;
- 2nd niveau (actif) : la concentration en H_2S atteint 10 ppm : le système de ventilation est renforcé, les éléments chauffants sont arrêtés et la bouteille d'H_2S est isolée du reste de circuit.

Des protocoles concernant les étapes de transfert de l'hydrogène sulfuré de la bouteille vers la réserve, de changement de la bouteille, de vidange et de nettoyage de la cellule et des zones où a transité H_2S ont été développés. Par exemple, pour l'étape de vidange et de nettoyage, le

circuit à purger est dans un premier temps balayé à l'azote pendant plus d'une heure vers des pots de soude 5 N renouvelés fréquemment, puis tiré sous vide afin d'éliminer toutes traces de liquide ou de gaz piégées dans les volumes morts.

2.1.2 Boucle analytique

L'étude de la solubilité des mélanges H_2S + CO_2 nécessite l'échantillonnage de la phase vapeur et son analyse par un dispositif approprié. 2 dispositifs d'échantillonnage ont été installés. Cette boucle analytique n'est utilisée que pour l'étude de la solubilité du mélange H_2S + CO_2 car la procédure analytique mise en œuvre repose sur la détermination relative des quantités des 2 gaz acides.

a) Echantillonnage

Chaque dispositif d'échantillonnage est constitué d'un échantillonneur connecté à la cellule par un capillaire prolongé par un micro pointeau en titane. Le capillaire est en monel 400 (diamètre externe 1 mm et diamètre interne 0,1 mm). Il est surchauffé par rapport à la température de travail pour éviter tout risque de condensation. Dans un premier temps, seule la phase vapeur est échantillonnée. Par conséquent, un seul dispositif sera utilisé.
L'échantillonneur ROLSI® est un système compact sans volume mort représenté sur la figure 21. Il permet de prélever à la pression de travail des échantillons de volume ajusté entre 0,01 et quelques mg et de les envoyer vers un système d'analyse. Il peut fonctionner pour des pressions comprises entre 200 et 600.10^2 kPa et des conditions de température allant de la cryogénie jusqu'à 673,15 K. Le corps de l'échantillonneur est chauffé pour éviter tout risque de condensation et d'obstruction des lignes par des composés peu volatils. La figure 22 est une photographie de leur installation sur le chromatographe.

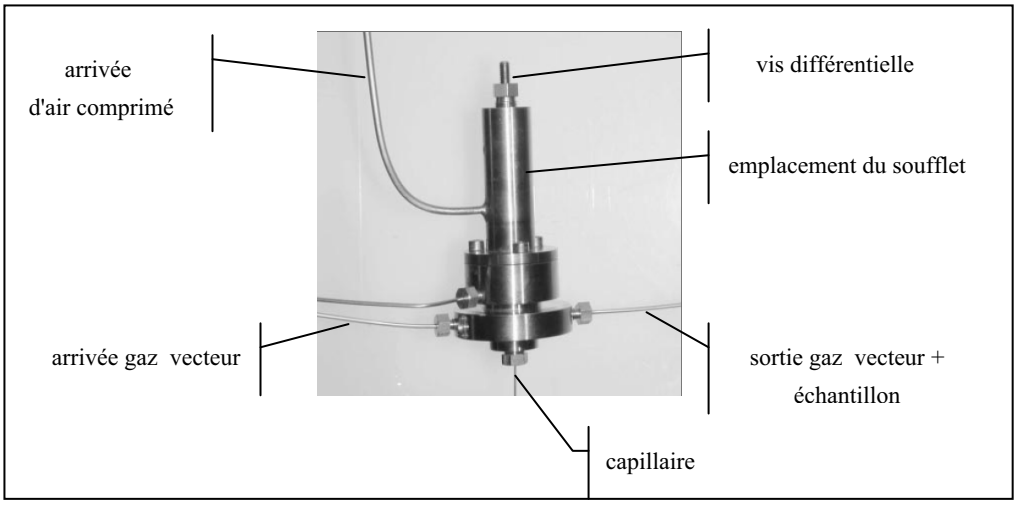

FIG. 21 *L'échantillonneur ROLSI®*

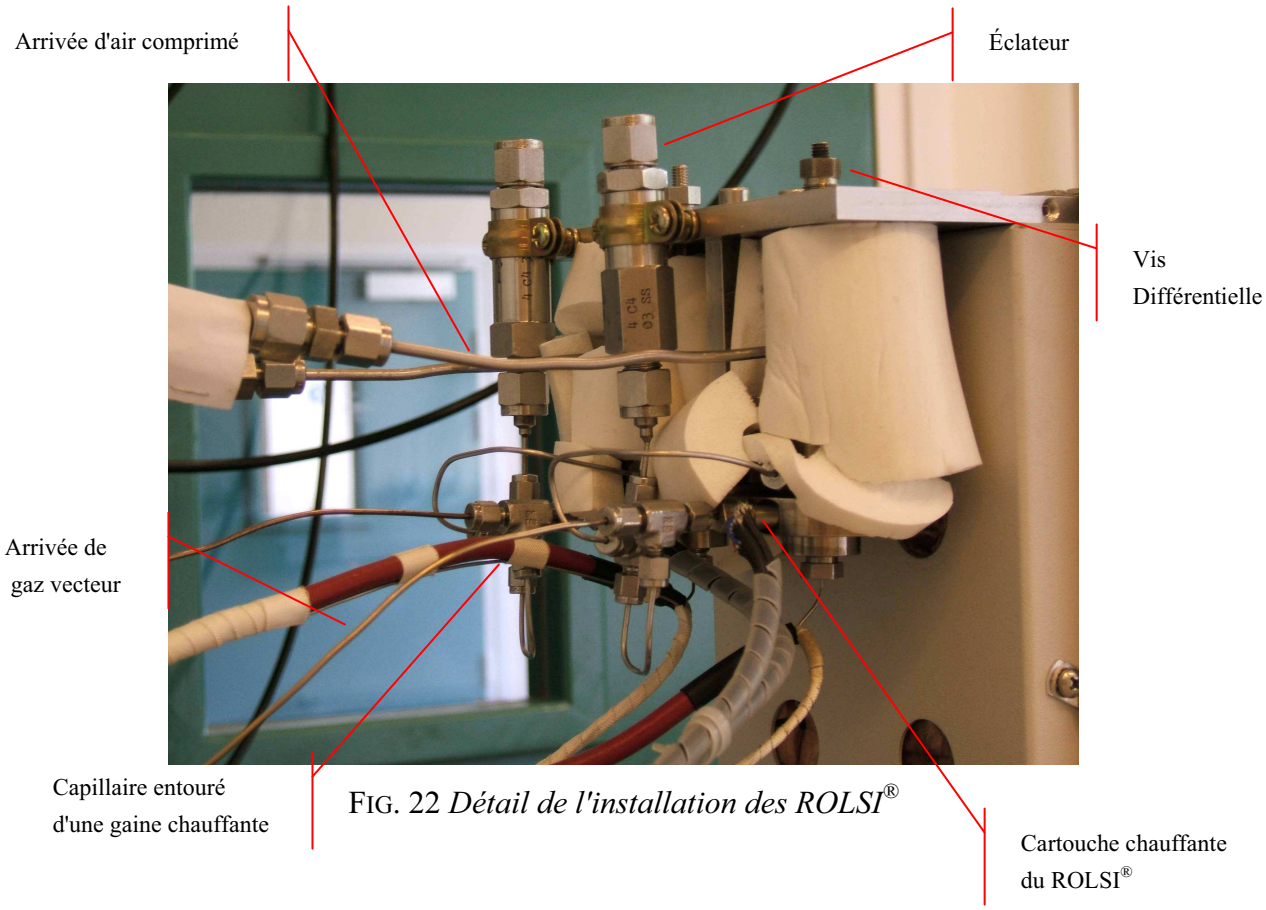

FIG. 22 *Détail de l'installation des ROLSI®*

Les quantités prélevées sont ajustées par la vis différentielle et par le temps de recul du soufflet au moyen d'une commande pneumatique temporisée. La vis différentielle permet de positionner le micro pointeau sur le capillaire. Le temps de recul du soufflet correspond à la prise d'échantillon (temps d'ouverture).

b) Dispositif chromatographique

L'échantillon gazeux prélevé est envoyé vers un chromatographe en phase gazeuse muni d'un détecteur TCD pour déterminer sa composition. Nous utilisons un chromatographe Varian 3800 équipé de 2 vannes d'injection 4 voies chauffées. Chaque système d'injection est relié en amont à un ensemble {capillaire + ROLSI®} (figure 23) : l'utilisation d'une telle vanne permet la purge des capillaires vers un pot de soude entre 2 campagnes de mesures. L'hélium est le gaz vecteur.

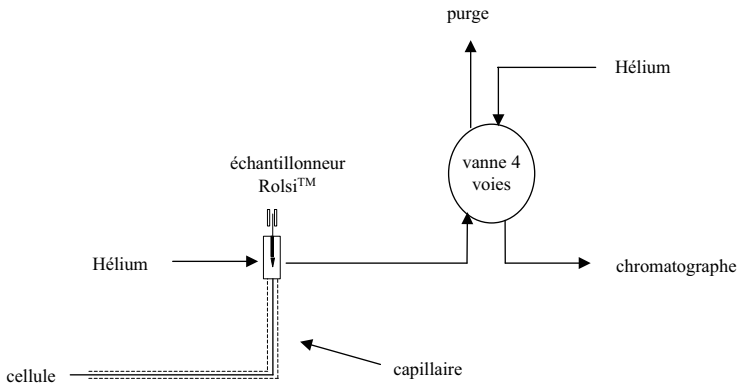

FIG. 23 *Montage du dispositif capillaire-échantillonneur-vanne 4 voies*

Afin de vaincre la pression de gaz vecteur, il est obligatoire que la pression d'équilibre au sein de la cellule soit supérieure à 200 kPa pour échantillonner. Le traitement des données se fait par le logiciel STAR.

Notre but est d'étendre la méthode synthétique à l'étude des mélanges de gaz acides et de vérifier dans quelles mesures elle est applicable. Nous avons donc mis en place un étalonnage relatif du catharomètre : la quantité relative de chacun des 2 gaz acides va être obtenue grâce à une courbe de calibration reliant le rapport des surfaces des 2 pics caractéristiques au rapport de quantité de produit.

2.2 Protocole expérimental

Nous allons à présent détailler le protocole expérimental mis en œuvre. Il doit être adapté à la méthode synthétique qui nécessite des bilans de masse et de volume.

2.2.1 Avant introduction du gaz acide

- Dégazage du solvant

La première étape du protocole expérimental consiste à dégazer le solvant par la méthode cryogénique :

- préparation du solvant par pesée (la diéthanolamine a été préalablement dégazée pour éliminer d'éventuelles traces de CO_2 dissous) ;
- la cellule contenant le mélange est plongée dans un bain d'azote liquide : cristallisation du solvant ;
- la cellule est mise sous vide à basse température ;
- réchauffage jusqu'à la température ambiante ;
- bain d'ultrasons pour éliminer les gaz dissous en phase liquide.

Ces opérations sont répétées 3 fois de manière à obtenir un dégazage poussé : en effet, la pression de bulle du solvant avant l'introduction du gaz acide est une donnée de base de la procédure de calcul qui suit pour traiter les résultats.

- Mesure des conditions PVT avant introduction

Le tableau 8 récapitule les valeurs mesurées avant la 1ère introduction de gaz acide(s) :

Tableau 8 *Informations recueillies avant l'introduction du gaz acide (des gaz acides) dans la cellule d'étude*

Réserve(s) de gaz acide	Cellule d'étude
Température	Température
Pression avant introduction	Pression de bulle du solvant
	Masse et composition du solvant

2.2.2 Introduction du gaz acide

a) Etude de la solubilité d'un gaz acide

Une fois le gaz acide introduit, nous attendons l'équilibre thermodynamique au sein de la cellule en suivant l'évolution de la pression et de la température grâce au logiciel CATMAN. Le tableau 9 récapitule les informations recueillies une fois l'équilibre atteint.

Tableau 9 *Informations recueillies après introduction du gaz acide*

Réserve de gaz acide	Cellule d'étude
Température	Température
Pression après introduction	Pression totale

Nous effectuons ensuite une série d'injections croissantes en gaz acide : les données recueillies à l'équilibre *(n-1)* deviennent les données d'entrée pour l'injection *(n)*.

b) Etude de la solubilité du mélange $H_2S + CO_2$

Sur la figure 18, nous voyons que chaque réserve de gaz acide est reliée directement à la cellule, ce qui autorise des introductions maîtrisées de chacun des gaz. Nous suivons le protocole décrit ci-dessous :

- le premier gaz acide est introduit de manière à atteindre un taux de charge prédéfini ;
- l'équilibre thermodynamique est atteint ;
- le second gaz acide est ajouté ;
- l'équilibre thermodynamique est atteint. Les mesures ne sont possibles que si la pression totale est supérieure à 200 kPa, condition nécessaire pour l'échantillonnage.

A ce stade, nous effectuons les analyses chromatographiques jusqu'à obtenir une bonne répétabilité des surfaces. Le tableau 10 récapitule les informations recueillies une fois l'équilibre atteint. Des tests ont démontré que l'équilibre est indépendant de l'ordre d'injection des gaz acides.

Tableau 10 *Informations recueillies après introduction du mélange CO_2 + H_2S*

Réserve de gaz acide	Cellule d'étude	Chromatographe
Température	Température	Rapport des surfaces H_2S / CO_2
Pression après introduction	Pression totale	

Les gaz acides sont ensuite injectés l'un après l'autre à des taux de charge prédéfinis. Les données recueillies à l'équilibre *(n-1)* deviennent les données d'entrée pour l'injection (*n).*

2.3 Traitement des données par la méthode synthétique

Le protocole expérimental donne accès aux quantités de réactifs introduits ainsi qu'à la température et à la pression totale à l'équilibre. Dans le cas des mélanges CO_2 + H_2S, nous connaissons en plus le rapport des quantités de gaz acide en phase gazeuse. Or, nous devons déterminer la pression partielle de gaz acide associée en fonction du taux de charge dans le but de pouvoir utiliser ces données en modélisation. Le paragraphe qui suit va détailler les bilans de la méthode synthétique pour calculer les pressions partielles de gaz acides.
La procédure est la même que celle détaillée par Habchi Tounsi *et al.*, 2005 pour un seul gaz acide. Nous l'étendons ici à l'étude de la solubilité des mélanges de gaz acides.

2.3.1 Etude de la solubilité d'un seul gaz acide

- Détermination de la quantité de gaz acide introduite

Le nombre de moles de gaz acide (H_2S ou CO_2) absorbé par le solvant est calculé en écrivant l'équation de conservation de la matière au sein du système :

$$n_{ga\ introduit} = n^{(1)}_{ga\ réserve} - n^{(2)}_{ga\ réserve} \qquad (1)$$

où $n_{ga\ introduit}$: nombre de moles de gaz acide introduit dans la cellule d'étude ;

l'exposant 1 indique l'état de la réserve avant introduction ;

l'exposant 2 indique l'état de la réserve après introduction.

A partir des données PVT sur la réserve de gaz acide avant et après introduction, nous pouvons calculer le nombre de moles de gaz acide introduit :

$$n_{ga\ introduit} = \frac{P^{(1)}_{ga\ réserve} V_{réserve\ ga}}{Z^{(1)}_{ga} RT^{(1)}_{réserve\ ga}} - \frac{P^{(2)}_{ga\ réserve} V_{réserve\ ga}}{Z^{(2)}_{ga} RT^{(2)}_{réserve\ ga}} \quad (2)$$

$P_{ga\ réserve}$ est la pression du gaz acide considéré dans la réserve ;

$V_{réserve\ ga}$: volume de la réserve du gaz acide considéré préalablement étalonné ;

Z_{ga} : facteur de compressibilité du gaz acide ;

R : constante des gaz parfaits.

Le facteur de compressibilité du CO_2 pur est calculé à partir des tables IUPAC (Angus *et al.*, 1973). Celui de H_2S pur est calculé à partir de l'équation d'état de Goodwin, 1983.

- Expression du nombre de moles de gaz acide en phase vapeur

Le nombre de moles de gaz acide dans les phases liquide et vapeur en équilibre dans la cellule est égal au nombre de moles de gaz acide introduit :

$$n_{ga\ introduit} = n^{\mathrm{L}}_{ga} + n^{\mathrm{V}}_{ga} \quad (3)$$

Le nombre de moles de gaz acide en phase vapeur s'exprime par :

$$n^{\mathrm{V}}_{ga} = \frac{P_{ga} V^{\mathrm{V}}}{ZRT} \quad (4)$$

où V^{V} : volume de la phase vapeur ;

Z : facteur de compressibilité de la phase vapeur ;

T : température dans la cellule d'équilibre.

Dans l'expression (4), seule la température est mesurée. La connaissance de P_{ga}, V^{V} et de Z nécessite de poser les 3 hypothèses simplificatrices suivantes :

<u>i) Pression partielle de gaz acide</u>

La pression totale au sein de la cellule d'équilibre est égale à la somme de la pression partielle de gaz acide et de la pression de bulle du solvant à la température d'équilibre :

$$P = P_{ga} + P_{solvant} \quad (5)$$

Les solvants eau-diéthanolamine et eau-diéthanolamine-méthanol sont considérés comme des pseudo constituants qui suivent la loi de Raoult (la validité cette hypothèse sera justifiée dans la 2nde partie) :

$$P_{solvant} = P^{bulle}_{solvant}(T)\, x_{solvant} \quad (6)$$

Nous en déduisons la pression partielle de gaz acide :

$$P_{ga} = P - \frac{n_{solvant}}{n_{solvant} + n^{\mathrm{L}}_{ga}} P^{bulle}_{solvant}(T) \quad (7)$$

avec $P^{bulle}_{solvant}(T)$: pression de bulle du solvant mesurée à la température T de travail ;

$n_{solvant}$: nombre de moles de solvant liquide au sein de la cellule d'étude ;

n_{ga}^{L} : nombre de moles de gaz acide absorbé en phase liquide.

ii) Facteur de compressibilité de la phase vapeur

Nous supposons que le facteur de compressibilité de la phase vapeur constituée majoritairement de gaz acide, de méthanol et d'eau est égal au facteur de compressibilité du gaz acide pur, à la même pression et à la même température. A basse pression totale, le facteur de compressibilité vaut l'unité quelle que soit la composition de la phase et lorsque la pression totale devient plus élevée, la phase vapeur est considérée comme constituée de gaz acide pur auquel cas le facteur de compressibilité est égal à celui du gaz acide pur à la même pression et à la même température.

iii) Volume de la phase vapeur

Le volume de la phase vapeur est calculé en fonction du volume total étalonné de la cellule $\left(V^{T}\right)$ et du volume en phase liquide :

$$V^{V} = V^{T} - V^{L} \tag{8}$$

Le volume de la phase liquide est égal à la somme du volume occupé par le solvant $\left(m_{solvant}/\rho_{solvant}\right)$ et d'un terme lié à l'absorption du gaz acide, proportionnel à la teneur en gaz acide. $\bar{v}_{ga}$ est le volume molaire partiel du gaz acide dans le solvant considéré :

$$V^{L} = \frac{m_{solvant}}{\rho_{solvant}} + n_{ga}^{L}\bar{v}_{ga} \tag{9}$$

$$V^{V} = V^{T} - \left(\frac{m_{solvant}}{\rho_{solvant}} + n_{ga}^{L}\bar{v}_{ga}\right) \tag{10}$$

La masse volumique du solvant non chargé en gaz acide est calculée à partir du modèle développé par Amararène *et al.*, 2003. Les volumes molaires partiels des gaz acides ont été déterminés à partir de données de masse volumique de solutions aqueuses de diéthanolamine chargées en hydrogène sulfuré (Rinker *et al.*, 2000) ou en dioxyde de carbone (Weiland *et al.*, 1998).

Nous verrons par la suite, et en particulier au paragraphe 2.3, que ces hypothèses n'entachent pas nos résultats expérimentaux d'une imprécision trop importante car ceux-ci sont en accord avec les mesures effectuées par d'autres auteurs.

En remplaçant les équations (8) et (10) qui sont les seules hypothèses de notre calcul dans l'équation (4), nous exprimons alors n_{ga}^{V} :

$$n_{ga}^{\mathrm{V}} = \left(V^{\mathrm{T}} - \frac{m_{solvant}}{\rho_{solvant}} - n_{ga}^{\mathrm{L}} \bar{v}_{ga} \right) \left(P - \frac{m_{solvant} / M_{solvant}}{n_{ga}^{\mathrm{L}} + m_{solvant} / M_{solvant}} P_{solvant}^{bulle}(T) \right) \frac{1}{Z_{ga} RT} \qquad (11)$$

- Détermination de la quantité de gaz acide absorbé en phase liquide et de sa pression partielle

En introduisant la relation (11) dans l'équation (3) nous obtenons l'expression (12) où subsiste une seule inconnue, n_{ga}^{L} :

$$n_{ga\ introduit} = n_{ga}^{\mathrm{L}} + \left(V^{\mathrm{T}} - \frac{m_{solvant}}{\rho_{solvant}} - n_{ga}^{\mathrm{L}} \bar{v}_{ga} \right) \left(P - \frac{m_{solvant} / M_{solvant}}{n_{ga}^{\mathrm{L}} + m_{solvant} / M_{solvant}} P_{solvant}^{bulle}(T) \right) \frac{1}{Z_{ga} RT} \qquad (12)$$

Qui est réécrite :

$$\left(n_{ga}^{\mathrm{L}}\right)^2 \left(1 - \frac{P}{P_{solvant}^{bulle}(T)} \kappa \right) + n_{ga}^{\mathrm{L}} \left(\beta - \gamma - \beta \frac{P}{P_{solvant}^{bulle}(T)} \kappa + \beta\kappa \right) - \beta(\varepsilon + \gamma) = 0 \qquad (13)$$

avec :

$$\begin{cases} \gamma = n_{ga\ introduit} - \left(V^{\mathrm{T}} - \dfrac{m_{solvant}}{\rho_{solvant}} \right) \dfrac{P}{Z_{ga} RT} & \beta = \dfrac{m_{solvant}}{M_{solvant}} \\ \kappa = \dfrac{P_{solvant}^{bulle}(T) \bar{v}_{ga}}{Z_{ga} RT} & \varepsilon = \dfrac{P_{solvant}^{bulle}(T)}{Z_{ga} RT} - \left(V^{\mathrm{T}} - \dfrac{m_{solvant}}{\rho_{solvant}} \right) \end{cases} \qquad (14)$$

Par résolution du trinôme (13), le nombre de moles de gaz acide absorbé est donné par :

$$n_{ga}^{L} = \frac{-\left(\beta - \gamma - \beta \dfrac{P}{P_{solvant}^{bulle}(T)} \kappa + \beta\kappa \right) + \sqrt{\left(\beta - \gamma - \beta \dfrac{P}{P_{solvant}^{bulle}(T)} \kappa + \beta\kappa \right)^2 - 4 \left(1 - \dfrac{P}{P_{solvant}^{bulle}(T)} \kappa \right) \beta(\varepsilon + \gamma)}}{2 \left(1 - \dfrac{P}{P_{solvant}^{bulle}(T)} \kappa \right)} \qquad (15)$$

La pression partielle de gaz acide est alors calculée par l'équation (7) et le taux de charge par l'expression (16) :

$$\alpha = \frac{n_{ga}^{\mathrm{L}}}{\dfrac{m_{amine}}{M_{amine}}} \qquad (16)$$

Dans ces équations, l'ensemble des paramètres est clairement identifié à l'exception du volume molaire du gaz acide dans le solvant qui a été défini pour des solutions

d'alcanolamine chargées en gaz acide et pour lequel nous avons postulé que la présence de méthanol ne modifiait pas sa valeur.

2.3.2 Etude de la solubilité du mélange CO_2 + H_2S

Dans le cas du mélange CO_2 + H_2S, la méthodologie reste identique à celle décrite au paragraphe précédent. Les quantités de gaz acides introduites sont déterminées à partir des conditions PVT de chaque réserve (éq. 1). Le nombre de moles de chaque gaz acide en phase vapeur est exprimé par l'équation (4). Les mêmes hypothèses simplificatrices sont appliquées mais elles sont adaptées.

La pression partielle de chaque gaz acide est obtenue en appliquant la loi de Raoult pour le pseudo constituant "solvant" :

$$P_{solvant} = \frac{n_{solvant}}{n_{solvant} + n_{CO_2}^{L} + n_{H_2S}^{L}} P_{solvant}^{bulle}(T) \tag{17}$$

$$P = P_{CO_2} + P_{H_2S} + P_{solvant} \tag{18}$$

En introduisant $r = \frac{P_{H_2S}}{P_{CO_2}}$, rapport issu de l'analyse chromatographique, nous obtenons :

$$\begin{cases} P_{CO_2} = \dfrac{1}{1+r}\left(P - \dfrac{n_{solvant}}{n_{solvant} + n_{CO_2}^{L} + n_{H_2S}^{L}} P_{solvant}^{bulle}(T) \right) \\ P_{H_2S} = r \cdot P_{CO_2} \end{cases} \tag{19}$$

Nous supposons que le facteur de compressibilité de la phase vapeur Z est égal au facteur de compressibilité du mélange H_2S + CO_2 à la même pression et à la même température.

$$Z = \frac{Pv}{RT} \tag{20}$$

v est le volume molaire de la phase vapeur constituée des 2 gaz acides :

$$v = y_{CO_2}\bar{v}_{CO_2} + y_{H_2S}\bar{v}_{H_2S} = y_{CO_2}\frac{Z_{CO_2}RT}{P} + y_{H_2S}\frac{Z_{H_2S}RT}{P} \tag{21}$$

Le facteur de compressibilité de la phase vapeur est alors exprimé à partir des facteurs de compressibilité de chaque gaz acide pur et du rapport chromatographique r :

$$Z = y_{CO_2}Z_{CO_2} + y_{H_2S}Z_{H_2S} = \frac{1}{1+r}\left(Z_{CO_2} + rZ_{H_2S} \right) \tag{22}$$

Enfin, le volume de la phase vapeur est calculé par l'équation (8) où le volume de la phase liquide est égal à la somme du volume occupé par le solvant et de termes liés à l'absorption de chacun des 2 gaz acides :

$$V^{V} = V^{T} - \left(\frac{m_{solvant}}{\rho_{solvant}} + n_{CO_2}^{L}\bar{v}_{CO_2} + n_{H_2S}^{L}\bar{v}_{H_2S} \right) \tag{23}$$

En effectuant les mêmes manipulations mathématiques et en définissant des constantes identiques à l'étude d'un seul gaz acide, nous obtenons le système suivant (éq. 24 à 27) :

$$\begin{cases} \left(n_{CO_2}^{\mathrm{L}}\right)^2\left[1-\dfrac{P}{P_{solvant}^{bulle}(T)}\kappa_{CO_2}^m\right]+\left(n_{H_2S}^{\mathrm{L}}\right)^2\left[-\dfrac{P}{P_{solvant}^{bulle}(T)}\kappa_{H_2S}^m\right] \\ +n_{CO_2}^{\mathrm{L}}\left[\beta-\gamma_{CO_2}^m-\beta\dfrac{P}{P_{solvant}^{bulle}(T)}\kappa_{CO_2}^m+\beta\kappa_{CO_2}^m\right]+n_{H_2S}^{\mathrm{L}}\left[\beta\kappa_{H_2S}^m-\beta\dfrac{P}{P_{solvant}^{bulle}(T)}\kappa_{H_2S}^m-\gamma_{CO_2}^m\right] \\ +n_{CO_2}^{\mathrm{L}}\cdot n_{H_2S}^{\mathrm{L}}\left[1-\dfrac{P}{P_{solvant}^{bulle}(T)}\left(\kappa_{CO_2}^m+\kappa_{H_2S}^m\right)\right]-\beta\left(\gamma_{CO_2}^m+\varepsilon^m\right)=0 \end{cases} \quad (24)$$

$$\begin{cases} \left(n_{CO_2}^{\mathrm{L}}\right)^2\left[-r\dfrac{P}{P_{solvant}^{bulle}(T)}\kappa_{CO_2}^m\right]+\left(n_{H_2S}^{\mathrm{L}}\right)^2\left[1-r\dfrac{P}{P_{solvant}^{bulle}(T)}\kappa_{H_2S}^m\right] \\ +n_{CO_2}^{\mathrm{L}}\left[-\gamma_{H_2S}^m-r\cdot\beta\dfrac{P}{P_{solvant}^{bulle}(T)}\kappa_{CO_2}^m+r\cdot\beta\cdot\kappa_{CO_2}^m\right] \\ +n_{H_2S}^{\mathrm{L}}\left[\beta-\gamma_{H_2S}^m+r\cdot\beta\cdot\kappa_{H_2S}^m-r\cdot\beta\dfrac{P}{P_{solvant}^{bulle}(T)}\kappa_{H_2S}^m\right] \\ +n_{CO_2}^{\mathrm{L}}\cdot n_{H_2S}^{\mathrm{L}}\left[1-r\dfrac{P}{P_{solvant}^{bulle}(T)}\left(\kappa_{CO_2}^m+\kappa_{H_2S}^m\right)\right]-\beta\left(\gamma_{H_2S}^m+r\cdot\varepsilon^m\right)=0 \end{cases} \quad (25)$$

avec :

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{m_{solvant}}{M_{solvant}} \\ \varepsilon^m &= \frac{P_{solvant}^{bulle}(T)}{ZRT}\left(V^{\mathrm{T}}-\frac{m_{solvant}}{\rho_{solvant}}\right)\frac{1}{1+r} \\ \gamma_{CO_2}^m &= n_{CO_2\ introduit}-\left(V^{\mathrm{T}}-\frac{m_{solvant}}{\rho_{solvant}}\right)\frac{P}{ZRT}\frac{1}{1+r} \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \kappa_{CO_2}^m &= \frac{P_{solvant}^{bulle}(T)}{ZRT}v_{CO_2}\frac{1}{1+r} \\ \kappa_{H_2S}^m &= \frac{P_{solvant}^{bulle}(T)}{ZRT}v_{H_2S}\frac{1}{1+r} \\ \gamma_{H_2S}^m &= n_{H_2S\ introduit}-\left(V^{\mathrm{T}}-\frac{m_{solvant}}{\rho_{solvant}}\right)\frac{P}{ZRT}\frac{r}{1+r} \end{aligned} \quad (27)$$

Comme dans le cas du gaz seul, tous les paramètres sont identifiés. Ces 2 équations non linéaires à 2 inconnues sont résolues par une méthode de Newton-Raphson. On retrouve le cas

« un seul gaz acide » en posant $r = 0$ ou $r = \infty$ selon le gaz considéré. Les taux de charge de gaz acide sont ensuite calculés par l'équation (16).

2.4 Etalonnages et calcul des incertitudes expérimentales

Pour chaque mesure, il est nécessaire de déterminer l'incertitude expérimentale sur la pression partielle de gaz acide et sur le taux de charge. Les déviations standards respectives sont obtenues par les relations (28) et (29) :

$$\sigma_{P_{ga}}^2 = \sum_i \left(\frac{\partial P_{ga}}{\partial x_i} \right)^2 \cdot \sigma_{x_i}^2 \qquad (28)$$

$$\sigma_{\alpha_{ga}}^2 = \sum_i \left(\frac{\partial \alpha_{ga}}{\partial x_i} \right)^2 \cdot \sigma_{x_i}^2 \qquad (29)$$

Les variables x_i sont :

- la pression au sein de la cellule ;
- la pression de bulle du solvant à la température d'étude ;
- les masses de solvant pesées ;
- la température de la cellule ;
- la pression au sein de la réserve de gaz acide, avant et après introduction ;
- la température au sein de la réserve de gaz acide, avant et après introduction ;
- le volume de la cellule ;
- le volume de la réserve de gaz acide ;
- le volume molaire du gaz acide dans le solvant.

Le tableau 11 indique l'incertitude expérimentale σ_{x_i} associée à chaque variable.

Tableau 11 Grandeurs physiques mesurées et incertitudes expérimentales associées

Variable mesurée	Instrument de mesure	Incertitude expérimentale
Pression cellule	Capteur de pression 0-20 bar	± 0,2 kPa
Pression réserve gaz acide **Pression cellule**	Capteur de pression 0-100 bar	± 0,5 kPa
Température	Sonde Pt100	± 0,05 K
Masse	Balance	± 0,01 g
Volume réserve CO_2	Gazomètre	± 0,60 cm^3
Volume réserve H_2S	Gazomètre	± 0,32 cm^3
Volume cellule	Gazomètre	± 0,19 cm^3
Volume molaire gaz acide dans le solvant	Estimé sur données masses volumiques eau-amine	± 2 cm^3/mol

Les volumes des 2 réserves et celui de la cellule ont été déterminés expérimentalement au laboratoire à l'aide d'un gazomètre étalon. Le tableau 12 fournit les valeurs des volumes étalonnés.

Tableau 12 *Volumes moyens étalonnés des différentes parties du dispositif expérimental*

	Volume moyen (cm^3)	Ecart type (cm^3)
Réserve CO_2	165,86	0,60 (0,36 %)
Réserve H_2S	169,05	0,32 (0,19 %)
Cellule	253,48	0,19 (0,08 %)

L'expression (28) requiert le calcul analytique des dérivées partielles de la pression partielle de gaz acide par rapport à chacune des variables.

2.4.1 Application à la solubilité d'un seul gaz acide

La pression partielle et le taux de charge de gaz acide sont donnés par :

$$P_{ga} = P - \frac{\frac{m_{eau}}{M_{eau}} + \frac{m_{amine}}{M_{amine}} + \frac{m_{MeOH}}{M_{MeOH}}}{\frac{m_{eau}}{M_{eau}} + \frac{m_{amine}}{M_{amine}} + \frac{m_{MeOH}}{M_{MeOH}} + n_{ga}^{L}} P_{solvant}^{bulle}(T) \qquad (30)$$

$$\alpha = \frac{n_{ga}^{L}}{\frac{m_{amine}}{M_{amine}}} \quad (31)$$

Les dérivées de la pression partielle et du taux de charge par rapport aux variables citées sont détaillées en annexe 1 et les résultats de ces calculs seront indiqués lors de la présentation des résultats expérimentaux.

2.4.2 Application à la solubilité du mélange CO_2 + H_2S

Dans notre procédure, les pressions partielles de gaz acide en mélange sont extraites de manière numérique. Par conséquent, ce type de calcul demanderait des méthodes numériques fort complexes par rapport aux résultats demandés. Nous estimons alors l'erreur sur la pression partielle de gaz acide et celle sur le taux de charge à 2 fois la valeur calculée lors de l'étude d'un gaz acide seul.

Il faut néanmoins spécifier que l'incertitude expérimentale ne peut pas se résumer à ces expressions mathématiques. Comme nous le verrons lors de la validation du dispositif expérimental, les essais de répétabilité permettent d'avoir une estimation beaucoup plus réaliste des incertitudes sur les pressions partielles.

3 Acquisition d'isothermes d'absorption de gaz acides dans des solutions aqueuses de diéthanolamine avec ou sans méthanol

Dans le paragraphe précédent, nous avons présenté le dispositif expérimental, le protocole et les procédures de traitement des données brutes. Nous allons maintenant les mettre en œuvre pour :

- s'assurer de leur fiabilité en réalisant des tests de validation en comparant nos mesures à des données de référence issues de la littérature ou obtenues précédemment ;
- acquérir de nouvelles données de solubilité pour des conditions opératoires (température, composition de solvant) non étudiées jusqu'à présent.

Le tableau 13 présente l'origine et la pureté annoncée par le fabricant pour chacun des composés chimiques utilisés dans ce travail.

Tableau 13 *Pureté et origine des composés chimiques utilisés*

Composé	Origine	Pureté (%)
Diéthanolamine	Aldrich®	99
Méthanol	Riedel-de-Haën®	99,9
Dioxyde de carbone	Air Liquide®	99,998
Hydrogène sulfuré	Air Liquide®	99,7

Ce paragraphe s'articule en 2 parties. Dans la première partie, nous nous intéresserons à l'étude des gaz acides seuls (CO_2 ou H_2S). La seconde partie sera consacrée à l'étude de la solubilité des mélanges $CO_2 + H_2S$.

3.1 Détermination expérimentale de la solubilité d'un gaz acide dans des solutions aqueuses de diéthanolamine avec ou sans méthanol

L'objectif de ce travail est d'acquérir de nouvelles données de solubilité de l'hydrogène sulfuré dans un solvant eau-DEA-méthanol non étudié jusqu'à présent afin d'accroître la quantité de données pour le travail de modélisation. Le tableau 14 présente le programme de validation réalisé pour les gaz acides seuls.

Tableau 14 *Programme de validation pour l'étude de la solubilité d'un gaz acide seul*

Système étudié	Données de référence	Composition du solvant (% poids)	T (K)
Eau-DEA-CO_2	Lawson et Garst, 1976	eau (75)–DEA (25)	338,71 366,48
Eau-DEA-H_2S	Lawson et Garst, 1976	eau (75)–DEA (25)	338,71
Eau-DEA-MeOH-H_2S	Fischer et Richon, 1996 Amararène, 2003	eau (50)–DEA (30)–MeOH (20)	333,15

3.1.1 Etude de la validité de notre dispositif sur le système eau-diéthanolamine-CO_2

Le dispositif et le protocole expérimental ont été validés par Habchi Tounsi *et al.*, 2005 sur le système eau-DEA-CO_2 en comparant leurs mesures à celles de Lee *et al.*, 1972 dans un solvant contenant 20,55 % poids de diéthanolamine à 323,15 K. L'écart moyen calculé était de 11,4 %, valeur comprise dans la fourchette des écarts moyens couramment rencontrés lors de la comparaison de données entre différents auteurs. Nous avons décidé d'étudier à nouveau ce système en essayant de reproduire 2 isothermes issues de Lawson et Garst, 1976. Ces auteurs sont les seuls à avoir étudié des solvants contenant 25 % poids de diéthanolamine. Aussi, compte tenu de la validation déjà effectuée par Habchi Tounsi *et al.*, 2005, notre rôle sera de vérifier la cohérence de ces données.

Les résultats obtenus pour ce système aux 2 températures étudiées sont présentés sur les figures 24 et 25. L'incertitude expérimentale calculée sur le taux de charge est de 0,002, celle sur la pression partielle de CO_2 est de 0,7 kPa.

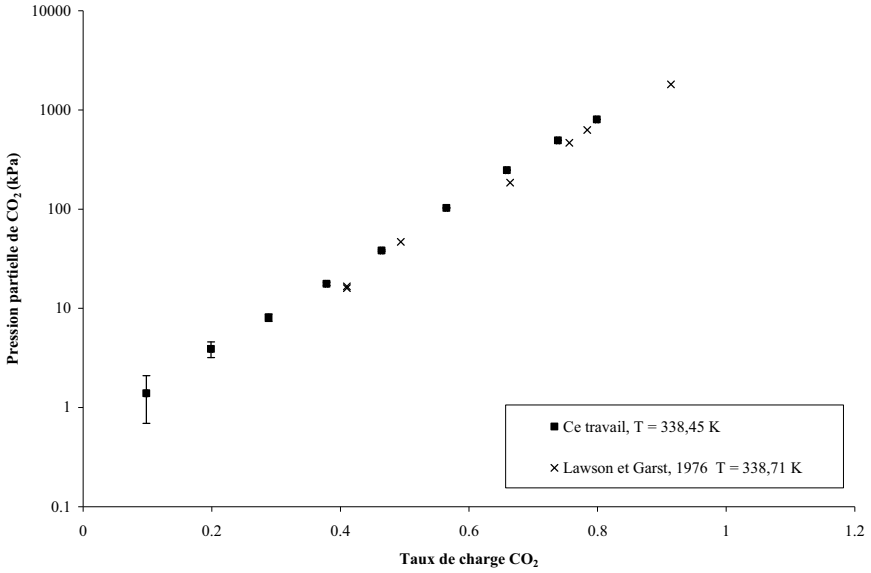

FIG. 24 *Solubilités du CO_2 dans une solution aqueuse contenant 25 % poids de diéthanolamine (T = 338 K).*

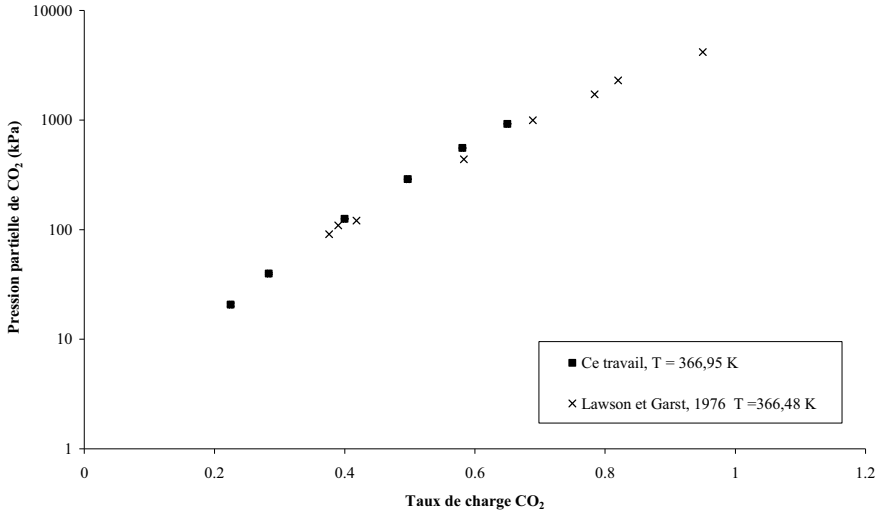

FIG. 25 *Solubilités du CO_2 dans une solution aqueuse contenant 25 % poids de diéthanolamine (T = 366 K).*

Afin de pouvoir quantifier l'écart entre nos mesures et celles de Lawson et Garst, 1976, nous avons lissé ces dernières afin d'obtenir des valeurs de pression partielle aux mêmes taux de charge. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 15 pour T = 338,45 K. Ce lissage est valable pour des taux de charge allant de 0,41 à 1,072. Il s'agit d'un lissage en fonction de la constante de Henry du gaz acide, des constantes d'équilibre de réaction, de la teneur en diéthanolamine et du taux de charge ayant un sens physique capable de représenter plusieurs décades de pression partielle.

Tableau 15 *Comparaison de nos résultats avec les données de Lawson et Garst, 1976 (solution aqueuse de diéthanolamine à 25 % poids, T = 338,45 K)*

α_{CO_2} (mol CO_2/mol DEA)	P_{CO_2} (kPa)		Ecart (%)
	Nos mesures	Lissage Lawson et Garst, 1976	
0,288	8,1		
0,378	17,7		
0,464	38,2	31,6	17,1
0,565	102,9	91,2	11,4
0,659	246,8	215,7	12,6
0,738	493,3	414,6	15,9
0,799	802,9	658,3	18,0
		Ecart moyen	15,0

Pour T = 366,48 K, le lissage sur les données de référence est valable pour des taux de charge compris entre 0,376 et 0,95 et la comparaison est donnée par le tableau 16.

Tableau 16 *Comparaison de nos résultats avec les données de Lawson et Garst, 1976 (solution aqueuse de diéthanolamine à 25 % en poids, T = 366,48 K)*

α_{CO_2} (mol CO_2/mol DEA)	P_{CO_2} (kPa)		Ecart (%)
	Nos mesures	Lissage Lawson et Garst, 1976	
0,225	20,7		
0,283	39,7		
0,400	125,4	115,0	8,3
0,497	289,1	264,7	8,5
0,581	555,7	487,6	12,2
0,650	922,7	769,6	16,6
		Ecart moyen	11,4

Comme a pu le constater Habchi Tounsi *et al.*, 2005 (avec les données de Lee *et al.*, 1972), il existe un écart entre nos mesures et les données de la littérature. Cependant, la comparaison de données entre auteurs demeure délicate : nous comparons en même temps des procédures de traitement et des appareillages différents. Classiquement, les écarts entre auteurs, pour les mêmes mesures, se situent entre 10 et 15 %. A la vue de nos résultats, nous validons notre équipement et notre méthodologie de traitement des données brutes pour le système eau-DEA-CO_2.

3.1.2 Etude de la validité de notre dispositif sur le système eau-diéthanolamine-H_2S

Le second système sur lequel nous allons tester notre appareillage est le système eau-DEA-H_2S. Les données de référence sont celles issues du travail de Lawson et Garst, 1976 à 338,71 K et les résultats obtenus sont tracés sur la figure 26 : l'incertitude expérimentale sur la pression partielle de H_2S est de 0,3 kPa et le taux de charge est donné à 0,002 près.

Comme pour l'étude du système eau-DEA-CO_2, nous avons lissé les données de Lawson et Garst, 1976 afin de pouvoir quantifier l'écart entre nos mesures et les leurs. Le tableau 17 présente ces résultats. Le lissage obtenu est valable pour des taux de charge compris entre 0,124 et 0,991.

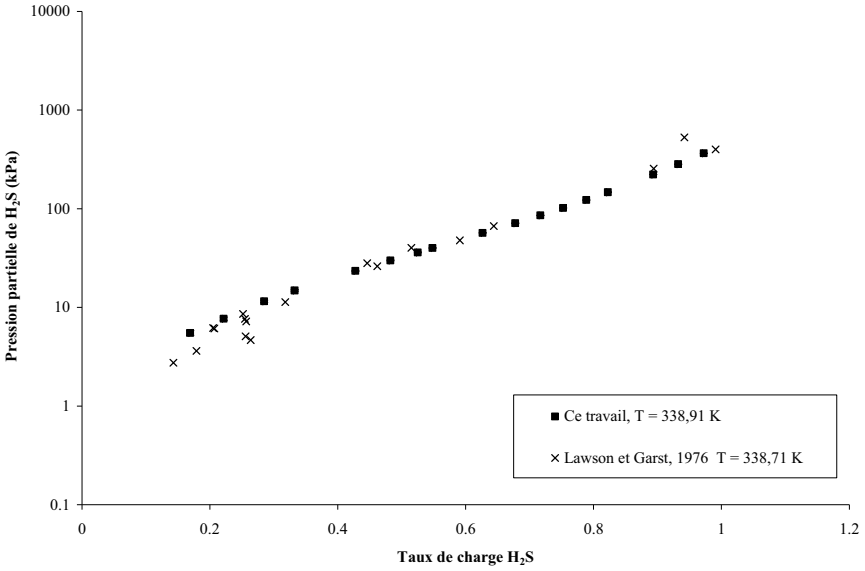

FIG. 26 *Solubilités de H_2S dans une solution aqueuse contenant 25 % poids de diéthanolamine (T = 339 K).*

Tableau 17 *Comparaison de nos résultats avec les données de Lawson et Garst, 1976 (solution aqueuse de diéthanolamine à 25 % en poids, T = 338,91 K)*

α_{H_2S} (mol H_2S/mol DEA)	P_{H_2S} (kPa)		Ecart (%)
	Nos mesures	Lissage Lawson et Garst, 1976	
0,169	5,5	3,9	29,4
0,221	7,7	6,6	14,7
0,285	11,5	10,7	7,2
0,333	14,8	14,5	2,2
0,428	23,4	24,1	3,0
0,482	29,9	31,1	4,0
0,525	36,1	37,6	4,0
0,548	40,1	41,5	3,5
0,626	56,8	57,6	1,4
0,677	71,3	71,5	0,2
0,717	85,7	84,9	1,0
0,752	101,9	99,8	2,1
0,789	122,7	119,1	2,9
0,823	147,1	142,1	3,4
0,893	222,3	217,1	2,3
0,932	282,9	286,2	1,2
0,972	365,0	390,6	7,0
		Ecart moyen	5,3

L'écart moyen sur les pressions partielles est très satisfaisant et plus faible que celui obtenu pour le système eau-DEA-CO_2 pour lequel nous avons utilisé le capteur 100 bar. Pour ce système, le capteur 20 bar a été utilisé : il est beaucoup plus précis dans le cas du domaine de pression exploré. Ce bon accord nous permet de valider l'utilisation de l'équipement ainsi que les hypothèses de traitement des résultats pour l'étude des systèmes eau-DEA-H_2S.

3.1.3 Extension au système eau-diéthanolamine-méthanol-CO_2

L'ensemble des validations précédentes nous permet de nous intéresser désormais au système contenant du méthanol. Le système eau-DEA-méthanol-CO_2 a été étudié par Habchi Tounsi, 2003. Elle a constaté une bonne concordance entre ses mesures et celles déterminées par Bonne et Peytavy, 2003. Elle a aussi effectué des essais de repétabilité : l'écart relatif moyen sur les pressions partielles de CO_2 est de l'ordre de 2 %. Vu la quantité et la qualité du travail déjà effectuées sur ce système, nous avons décidé de ne pas acquérir de nouvelles données.

3.1.4 Extension au système eau-diéthanolamine-méthanol-H_2S

La démarche d'étude est identique à celle présentée dans le cas des systèmes ternaires : des tests de reproductibilité ont été effectués en comparant nos solubilités expérimentales à celles obtenues par Fischer et Richon, 1996 et Amararène, 2003. Le solvant I (composition massique relative : 50 % eau – 30 % DEA – 20 % méthanol) à 333,15 K a été le support de ce test. Nous avons également évalué le caractère répétable de nos mesures pour lesquelles les taux de charge sont donnés à 0,002 près et l'erreur sur la pression partielle de H_2S est de 0,3 kPa. Ces résultats sont présentés sur la figure 27.

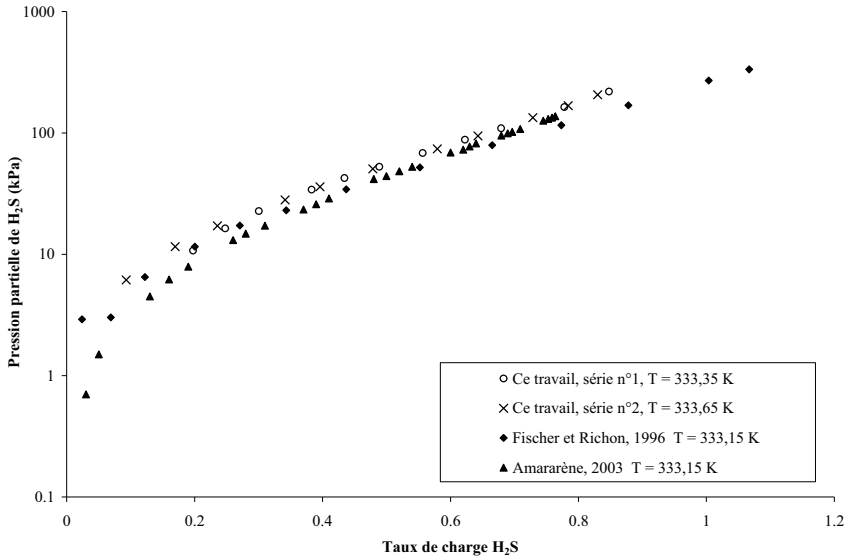

FIG. 27 *Solubilités de H_2S dans le solvant I eau-diéthanolamine-méthanol n° I à 333 K.*

L'examen de la figure 27 révèle tout d'abord qu'il existe une déviation systématique entre nos valeurs expérimentales et celles obtenues par Fischer et Richon, 1996 et Amararène, 2003. Cet écart peut-être attribué à la différence existant entre les techniques expérimentales et les hypothèses de calcul utilisées par les auteurs, d'autant plus qu'il existait déjà pour le CO_2 entre les données de Habchi Tounsi, 2003 et celles de Fischer et Richon, 1997 (figure 14). Cette figure montre également que l'écart relatif moyen entre nos 2 séries de mesure est de l'ordre de 2,4 %, ce qui constitue une répétabilité satisfaisante. Nous validons donc l'ensemble de notre procédure expérimentale sur le système complexe eau-DEA-méthanol-H_2S.

Nous avons également mesuré la solubilité de H_2S dans le solvant n° IV (40 % poids eau – 20 % poids DEA – 40 % poids méthanol), mesures non réalisées jusqu'alors. La figure 28 présente les résultats obtenus à 3 températures. Les taux de charge sont donnés à 0,004 près et l'incertitude calculée sur la pression partielle de H_2S est de 0,3 kPa.

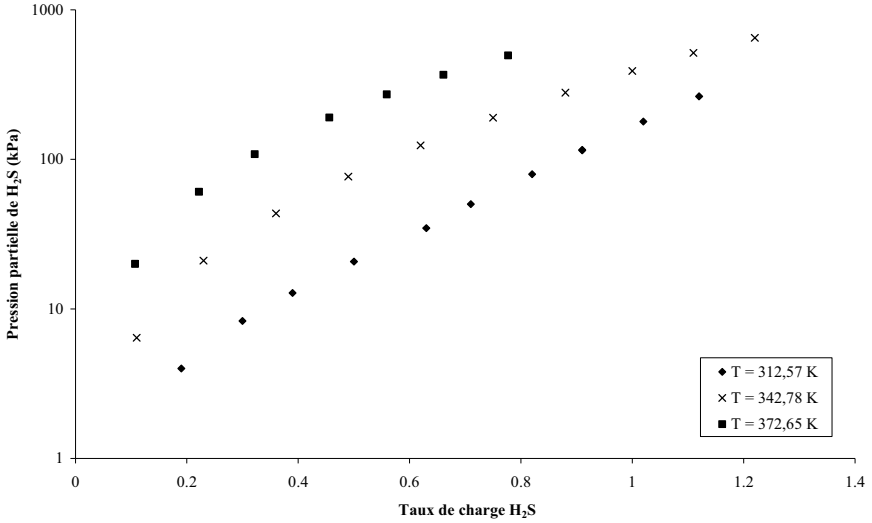

FIG. 28 *Solubilités de H_2S dans le solvant eau-diéthanolamine-méthanol n°IV. Nos mesures*

Notre isotherme à 312,57 K peut être comparée avec celles d'autres auteurs déterminées à une température proche mais pour d'autres compositions du solvant mixte eau-DEA-méthanol (figure 29).

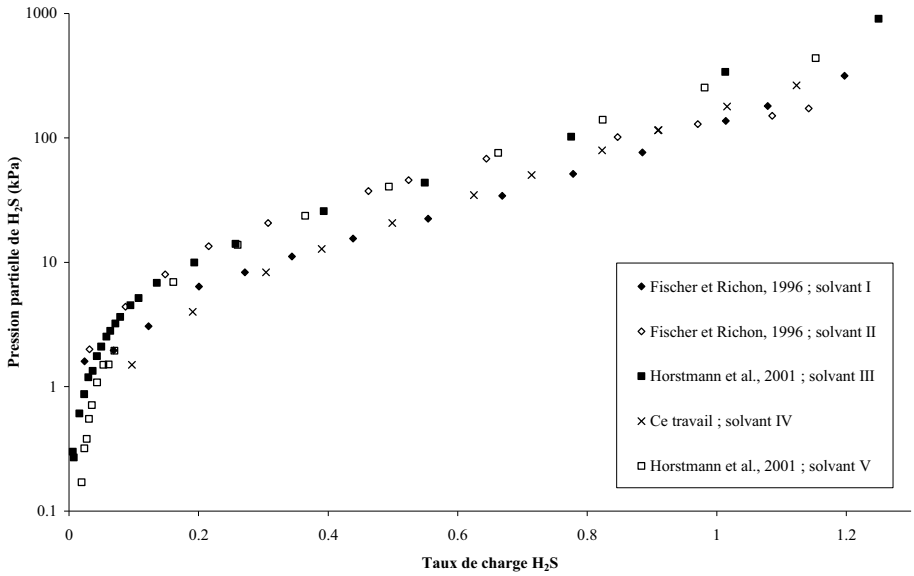

FIG. 29 *Solubilités de H_2S dans des solvants eau-diéthanolamine-méthanol à 313 K. Comparaison entre auteurs*

Sur cette figure, différentes zones peuvent être distinguées. Le tableau 18 permet de faire la correspondance entre le solvant et des valeurs qui nous seront utiles pour développer notre propos (rapports eau / DEA et fractions molaires).

Tableau 18 *Caractéristiques compositionnelles des solvants*

Solvant	Eau – DEA – méthanol (% massique)	Eau – DEA – méthanol (% molaire)	Rapport eau / DEA
IV	40 – 20 – 40	60,7 – 5,2 – 34,1	11,7
I	50 – 30 – 20	76,2 – 7,7 – 16,1	9,89
III	40 – 40 – 20	67,8 – 12,2 – 20	5,57
V	20 – 40 – 40	40,6 – 13,9 – 45,5	2,94
II	10 – 30 - 60	19,9 – 10,14 – 69,9	1,96

Considérons tout d'abord la première zone où les taux de charge sont très faibles ($\alpha < 0,2$). Dans le cas des solvants eau-DEA, à taux de charge et température fixés, la pression partielle de gaz acide augmente quand le rapport eau / DEA augmente. Les solvants peuvent être classés afin de mettre en évidence expérimentalement (figure 29) la performance relative des solvants (du plus performant au moins performant) : IV > I > V > III > II. Mise à part l'inversion de position pour les solvants III et V, nous pouvons remarquer que la tendance est respectée aux incertitudes expérimentales près : ce sont les solvants qui ont un rapport eau / DEA élevé qui absorbe le plus de gaz acide. Cette observation peut être expliquée par le fait

que plus le rapport eau / DEA est élevé, plus le solvant eau-DEA-méthanol tend vers une solution aqueuse d'alcanolamine dans laquelle les effets de solvatation de la diéthanolamine sont optimales et les réactions acido-basiques les plus complètes. En revanche, un rapport eau / DEA faible est la preuve d'une moindre hydratation de la diéthanolamine (présence de liaison H entre l'eau et le méthanol) et nous pouvons nous attendre à des réactions acido-basiques moins complètes.

La seconde zone ($\alpha > 1$) d'absorption physique peut-être analysée en prenant en compte la valeur du titre molaire en méthanol : plus celui-ci est élevé, plus la solubilité du gaz acide dans le solvant considéré est grande. Du tableau 18, nous déduisons 2 classements théoriques :

- titre molaire en méthanol : II > V > IV > III > I
- titre molaire en diéthanolamine : V > III > II > I > IV

Nous pouvons également effectué un classement expérimental des performances d'absorption pour cette zone (figure 29) : nous voyons que c'est le solvant II (qui possède le plus de méthanol) qui absorbe le plus et ensuite, le solvant I et le solvant IV absorbent mieux que les solvants V et III. Cette tendance peut-être expliquée par l'effet de sel. En effet, nous ne sommes pas en présence d'un solvant pur eau-méthanol et il est démontré que la présence de sels en phase liquide diminue les capacités d'absorption d'un solvant donné. Les solvants I et IV contiennent moins de diéthanolamine (titre molaire) que les solvants V et III ce qui entraîne une plus faible quantité d'ions présents en phase liquide et par conséquent un effet de sel moins important. Ainsi, nous pourrions expliquer les positions relatives des solvants :

- II : large excès de méthanol ;
- I et IV : faible effet de sel ;
- V et III : fort effet de sel.

Cette analyse assez simple est à considérer avec prudence car les comparaisons demeurent délicates vu le nombre et la complexité des paramètres à prendre en compte.

3.2 Détermination expérimentale de la solubilité des mélanges CO_2 + H_2S dans des solutions aqueuses de diéthanolamine avec ou sans méthanol

L'acquisition de données de solubilité des mélanges CO_2 + H_2S dans des solvants eau-DEA-méthanol est l'objectif final du travail expérimental et son intérêt est double. D'une part, elle permet de développer une connaissance expérimentale supplémentaire (échantillonnage et analyse) et d'autre part elle permet d'acquérir de nouvelles données originales pour tester notre modèle. Ce travail permet aussi de tester les capacités de la méthode synthétique lorsqu'elle

est couplée à un système d'analyse de la phase vapeur : les quantités de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré absorbées en phase liquide sont calculées en appliquant la méthode synthétique décrite § 2.3. Le rapport de composition des 2 gaz acides en phase vapeur est déterminé par analyse chromatographique.

Cette étude suit le même principe que les précédentes : nous validons notre appareillage et notre méthode de travail avant d'acquérir de nouvelles données.

3.2.1 Méthode d'analyse chromatographique

a) Description de la méthode chromatographique

Le tableau 19 précise les conditions de fonctionnement du chromatographe pour l'injecteur que nous utilisons.

Tableau 19 *Conditions opératoires du chromatographe*

Colonne Méga Bore	**CP-PoraBond Q (Varian)**
Longueur (m)	**50**
Diamètre (m)	**$0{,}53.10^{-3}$**
Epaisseur du film absorbant (μm)	**10**
Température four colonne (K)	**313,15**
Gaz vecteur	Hélium
Injecteur	
Pression d'hélium (kPa)	168
Débit d'hélium dans la colonne (ml/min)	1,4
Débit d'hélium total (ml/min)	18,3
Type de régulation	pression
Température (K)	493,15
Détecteur TCD	
Température (K)	423,15
Range	0,5
Débit Hélium (ml/min)	20

Les seuls composés qui nous intéressent sont le dioxyde de carbone et l'hydrogène sulfuré. Ils présentent à basse température des temps de rétention relativement faibles sur le type de colonne utilisé. Nous effectuons des séries de prélèvements consécutifs jusqu'à obtenir une bonne répétabilité des surfaces sous les pics caractéristiques (environ 30 prélèvements) à 313,15 K. Une fois l'acquisition terminée, la colonne est régénérée à haute température (T = 573,15 K) pendant plusieurs heures et les capillaires sont purgés vers des pots de soude par l'intermédiaire de la vanne 4 voies.

L'étalonnage relatif du catharomètre entre les deux gaz acides a été réalisé en utilisant 3 mélanges calibrés CO_2 / H_2S provenant de Air Liquide®. Les résultats sont présentés dans le

tableau 20 ainsi que les écarts types associés à la mesure de la surface de chaque gaz acide. Nous utilisons ensuite la relation (32) déterminée à partir de ces mesures.

Tableau 20 *Étalonnage relatif CO_2 / H_2S du chromatographe*

% molaire H_2S	Nombre de mesures	Surface moyenne CO_2	σ_{CO_2}	Surface moyenne H_2S	σ_{H_2S}	Incertitude exp. (Air Liquide®)
50,40	80	47721	425 (0,9 %)	45919	420 (0,9 %)	1,5 %
19,96	76	120318	752 (0,63 %)	27535	433 (1,6 %)	0,60 %
84,45	78	11563	96 (0,8 %)	60948	504 (0,8 %)	0,78 %

$$\frac{y_{H_2S}}{y_{CO_2}} = 1,026933 \cdot r + 0,020116 \qquad (32)$$

Le temps de dépressurisation du ROLSI® (= ouverture du micro pointeau) est réglé en fonction de la pression totale régnant au sein de la cellule (tableau 21).

Tableau 21 *Réglage du ROLSI®*

Pression totale au sein de la cellule (kPa)	Temps de dépressurisation (ms)
200 à 500	50
500 à 1000	30 ou 25

Ce réglage est nécessaire pour 2 raisons. Pour des pressions de l'ordre de 200 kPa, les surfaces sous les pics caractéristiques peuvent être assez faibles (infimes quantités de gaz acides dans l'échantillon). Aussi, pour avoir la plus grande confiance sur ces calculs, le temps d'ouverture est augmenté de manière à avoir un volume d'échantillon suffisant. Pour des pressions plus élevées, à un même temps de dépressurisation, le volume prélevé est plus grand ce qui peut, au bout d'un certain nombre d'échantillonnage, perturber l'équilibre.

b) Problème rencontré

Lors du premier étalonnage CO_2/H_2S, nous avons remarqué un phénomène de passivation des lignes en inox (injecteur + lignes entre le ROLSI® et l'injecteur) : lors du premier prélèvement, seul le pic de dioxyde de carbone était visible. Au fur et à mesure des échantillonnages, un second pic, attribué à l'hydrogène sulfuré, grandissait jusqu'à atteindre

une valeur stable (après environ 10 prélèvements). Ce phénomène est répété à chaque nouvelle isotherme (après régénération de la colonne).
Ce problème peut entacher d'une erreur plus forte les premiers points de chaque isotherme, en particulier lorsque le taux de charge de H_2S est faible. Il est donc nécessaire d'enchaîner les échantillonnages pour obtenir des surfaces stables.

3.2.2 Système eau-diéthanolamine-CO_2-H_2S

Les données utilisées comme référence proviennent des travaux de Lawson et Garst, 1976 à 338,71 K (tableau 22). 2 séries de mesure ont été réalisées afin de vérifier la non dépendance des résultats en fonction de l'ordre d'injection des gaz acides (tableau 23).

Tableau 22 *Données de solubilité de référence des mélanges CO_2 + H_2S à 338,71 K. Solution aqueuse de diéthanolamine à 25 % poids. (Lawson et Garst, 1976)*

Taux de charge CO_2	P_{CO_2} (kPa)	Taux de charge H_2S	P_{H_2S} (kPa)
0,452	103	0,209	60
0,567	478	0,375	240
0,41	133	0,413	136
0,506	507	0,51	380

Dans la 1ère série, c'est le dioxyde de carbone qui a été injecté en premier alors que pour la seconde série, c'est l'hydrogène sulfuré (tableau 23).

Tableau 23 *Solubilités des mélanges CO_2 + H_2S à 339,1 K. Solution aqueuse de diéthanolamine à 25 % poids. Nos mesures.*

Point	Taux de charge CO_2	P_{CO_2} (kPa)	Taux de charge H_2S	P_{H_2S} (kPa)	P_{totale} (kPa)
série n°1					
1	0,421	156	0,294	46	226
2	0,419	185	0,359	114	323
3	0,525	461	0,35	205	689
4	0,511	604	0,425	323	951
série n°2					
5	0,49	163	0,198	29	215
6	0,482	245	0,302	108	375
7	0,546	423	0,297	152	598
8	0,534	540	0,363	234	797

Il est difficile de comparer directement nos résultats avec les données de référence car les taux de charge ne correspondent pas. Passer par un modèle permet d'apporter une réponse à ce problème de comparaison. En utilisant le modèle thermodynamique décrit plus loin (2nde partie), nous avons ajusté ses paramètres sur les systèmes ternaires eau-DEA-CO_2 (137 points) et eau-DEA-H_2S (165 points) mais également sur des données du système quaternaire eau-DEA-CO_2-H_2S (143 points) dont celles étudiées ici (8 points) et celles issues de Lawson et Garst, 1976 (60 points).

Les figures 30 et 31 présentent les écarts entre les pressions partielles expérimentales et calculées par le modèle pour le dioxyde de carbone et l'hydrogène sulfuré respectivement : la réponse des 2 séries de données pour les 2 gaz acides est similaire. Nos données sont donc cohérentes avec notre modèle qui est défini sur une large gamme de données de la littérature.

Ces conclusions nous amènent à valider l'équipement et la méthode de calcul pour les systèmes eau-DEA-CO_2-H_2S.

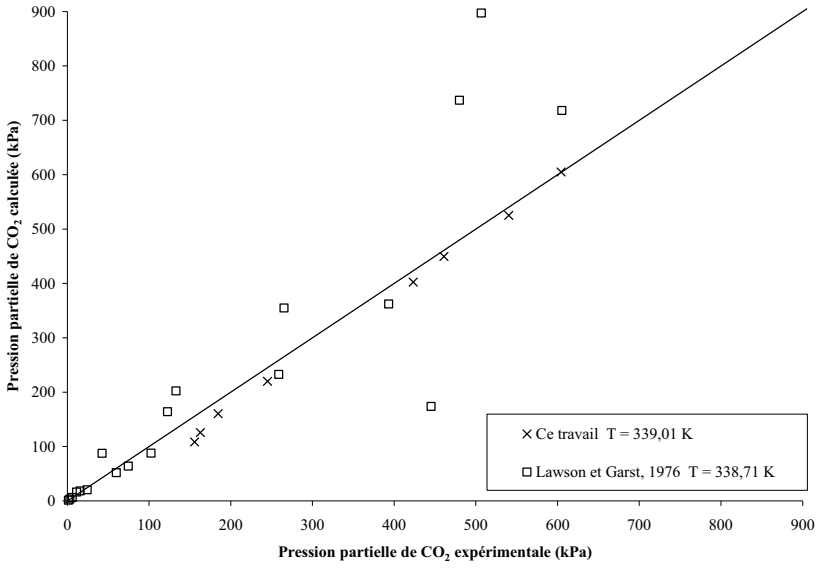

FIG. 30 *Comparaison pressions partielles de CO_2 calculées par le modèle NRTL-Electrolyte et expérimentales pour le système eau–DEA–CO_2–H_2S à 338,91 K*

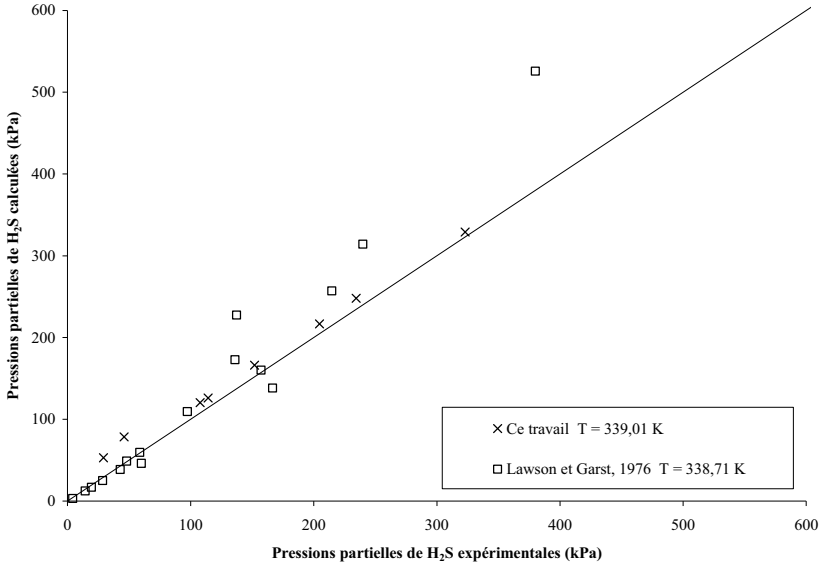

FIG. 31 *Comparaison pressions partielles de H_2S calculées par le modèle NRTL-Electrolyte et expérimentales pour le système eau–DEA–CO_2–H_2S à 338,91 K*

3.2.3 Système eau-diéthanolamine-méthanol-CO_2-H_2S

Les solvants I, IV et VII ont été étudiés et les tableaux 24, 25 et 26 présentent les résultats.

Tableau 24 *Solubilité des mélanges CO_2 + H_2S. Solvant I à 343,5 K. Nos mesures*

Point	Taux de charge CO_2	P_{CO_2} (kPa)	Taux de charge H_2S	P_{H_2S} (kPa)	P_{totale} (kPa)
série n°1					
1	0,292	98	0,289	66	215
2	0,292	98	0,293	69	219
série n°2					
3	0,296	89	0,293	74	215

Tableau 25 *Solubilité des mélanges CO_2 + H_2S. Solvant IV à 343,5 K. Nos mesures*

Point	Taux de charge CO_2	P_{CO_2} (kPa)	Taux de charge H_2S	P_{H_2S} (kPa)	P_{totale} (kPa)
1	0,267	120	0,305	79	271
2	0,263	149	0,391	126	346
3	0,407	421	0,384	178	669

Tableau 26 *Solubilité des mélanges CO_2 + H_2S. Solvant VII à 343,5 K. Nos mesures*

Point	Taux de charge CO_2	P_{CO_2} (kPa)	Taux de charge H_2S	P_{H_2S} (kPa)	P_{totale} (kPa)
série n°1					
1	0,205	81	0,319	74	217
2	0,204	92	0,386	122	276
3	0,29	222	0,383	164	448
4	0,289	247	0,418	203	509
5	0,355	434	0,414	252	747
série n°2					
6	0,204	79	0,325	82	224
7	0,203	90	0,388	128	280
8	0,287	214	0,384	173	449
9	0,351	418	0,412	258	738

Pour le solvant I (tableau 24), 2 séries ont été réalisées pour s'assurer de la non dépendance de l'ordre d'injection sur l'équilibre thermodynamique en présence de solvant mixte. Entre les 2 séries, l'écart relatif moyen est de 4 % sur la pression partielle de H_2S et de 3 % sur la pression partielle de CO_2.

Le tableau 25 présente 2 séries effectuées dans les mêmes conditions d'ordre d'injection et de taux de charge de gaz acide afin de comparer plus finement nos résultats entre eux. Entre ces 2 séries de données, l'écart relatif moyen sur les pressions partielles de CO_2 est de l'ordre de 6 % et il est légèrement supérieur (7 %) pour les pressions partielles de H_2S. Compte tenu de la difficulté de ces systèmes, la répétabilité peut-être considérée comme satisfaisante.

4 Conclusion

La détermination expérimentale de la solubilité des gaz acides dans un solvant (chimique ou mixte) est une étape importante dans toute étude thermodynamique. En effet, le développement du modèle est basé sur des données expérimentales dont la fiabilité doit être vérifiée. A ce propos, nous avons recensé et confronté l'ensemble des données de solubilité des systèmes eau-DEA-CO_2-H_2S et eau-DEA-méthanol-CO_2-H_2S. Elles sont nombreuses pour le solvant eau-diéthanolamine (gaz acides seuls ou en mélange). En revanche, pour le solvant mixte, ce nombre est plus restreint.

La méthode expérimentale mise en œuvre est basée sur l'approche synthétique pour l'étude d'un gaz acide seul. Elle a été étendue à l'étude des mélanges en développant les équations de traitement à l'utilisation simultanée des 2 gaz acides. Expérimentalement, la proportion de gaz acide présente en phase vapeur est connue par analyse chromatographique.

L'étude expérimentale entreprise est complète et cohérente. Dans un premier temps, l'ensemble du dispositif a été validé sur des systèmes simples et bien connus (eau-DEA-gaz acide) pour ensuite être étendu à des systèmes de complexité croissante (ajout de méthanol et étude des mélanges de gaz acides). Les comparaisons avec les données de référence ont montré la validité de la méthode utilisée dans les gammes de pression, température et taux de charge de gaz acides considérés.

Ce travail a été l'occasion d'introduire les échantillonneurs ROLSI® et de définir un protocole de mesures expérimentales. L'utilisation de cette boucle analytique est maintenant maîtrisée. Il reste cependant le problème d'adsorption d'hydrogène sulfuré sur les lignes en inox. Sa résolution est envisageable par l'utilisation des matériaux polymères spécifiquement développés pour ce gaz.

La démarche chromatographique adoptée dans ce travail (analyse relative des 2 gaz acides) a montré sa fiabilité mais nous contraint à continuer à travailler en méthode synthétique. Il serait intéressant de développer une approche absolue pour la détermination de la composition en phase vapeur afin de s'affranchir des hypothèses et incertitudes inhérentes à l'utilisation de cette méthode de calcul (*i.e.* idéalité de la phase liquide, calcul numérique).

Tous ces résultats sont innovants puisqu'il n'existe aucune donnée de ce type dans la littérature. Aucune comparaison ne peut-être faite et nous sommes conscients que leur validité est difficile à estimer. Cependant, l'ensemble des tests réalisés, autant sur les systèmes gaz acide seul que sur les systèmes mélange de gaz acides, permet d'avoir une assurance quant à la validité de ces données.

2nde partie :

Modélisation thermodynamique de l'absorption des gaz acides dans des solvants chimiques avec ou sans méthanol

5 Contexte de l'étude

5.1 Présentation de la problématique

Les systèmes étudiés mettent en présence une phase vapeur (composés moléculaires volatils) et une phase liquide constituée du solvant (eau + alcanolamine + méthanol), des gaz acides dissous sous forme moléculaire et d'espèces ioniques. Dans un système fermé, à température et pression constantes, l'équilibre physique gouverne la distribution des espèces moléculaires entre les phases liquide et vapeur. Par ailleurs, la phase liquide contient une espèce basique, l'alcanolamine ; le dioxyde de carbone et/ou l'hydrogène sulfuré (acides faibles) vont réagir avec cette alcanolamine en produisant des espèces ioniques. A l'équilibre, coexisteront donc des espèces ioniques et moléculaires non dissociées. Les deux équilibres sont liés l'un à l'autre : la pression partielle de gaz acide dans la phase vapeur a une influence sur le degré de dissociation des électrolytes faibles dans la phase liquide et vice-versa.

La modélisation des solutions ioniques est délicate : les propriétés de ces milieux résultent d'un ensemble d'interactions complexes qui confèrent à la solution un caractère fortement non idéal. Deux types d'interactions binaires spécifiques sont généralement pris en compte pour rendre compte de ces milieux d'électrolytes faibles qui se dissocient partiellement : 1- les interactions électrostatiques entre ions et 2- les interactions entre les ions et les espèces moléculaires.

Cette non idéalité est déjà fortement présente même pour des systèmes ioniques simples et dilués sans réaction chimique. A titre d'exemple, la figure 32 présente les coefficients d'activité moyens expérimentaux du sel NaBr à 298,15 K dans différents solvants : de l'eau pure, du méthanol pur et des combinaisons de solvant eau-méthanol.

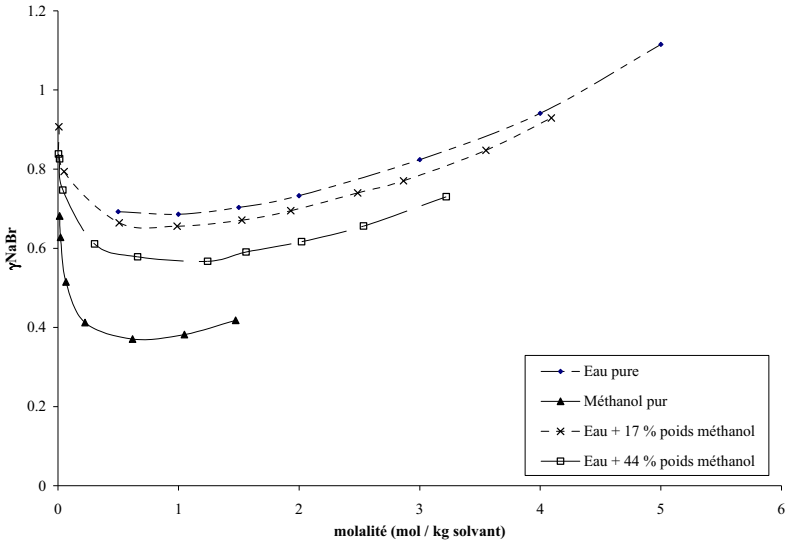

FIG. 32 *Coefficient d'activité moyen d'une solution aqueuse de NaBr à 298,15 K. Blouet, 2005.*

L'écart à l'idéalité est mesuré par le coefficient d'activité. Dans le cas d'un solvant constitué d'eau pure, celui-ci s'écarte de l'unité même pour des faibles molalités (inférieures à 0,1). L'ajout de méthanol accroît fortement cette déviation.

Le rôle d'un solvant polaire comme le méthanol est d'absorber physiquement les gaz acides. Il ne participe pas directement au schéma réactionnel. Néanmoins, sa présence va fortement modifier les propriétés physiques du système telles que la masse volumique (Amararène *et al.*, 2003) et la constante diélectrique relative du milieu comme l'illustre la figure 33.

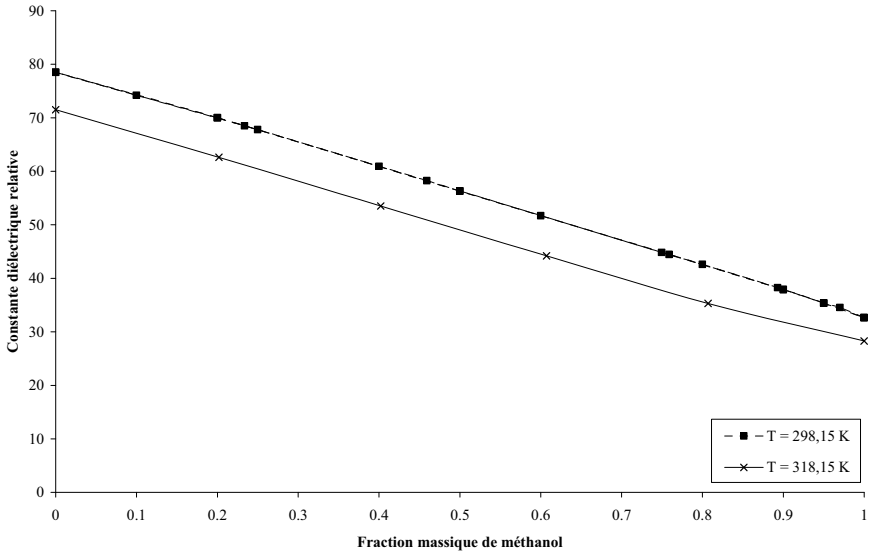

FIG. 33 *Évolution de la constante diélectrique du solvant eau-méthanol en fonction de la quantité de méthanol.*

Le pouvoir diélectrique du solvant agit sur la liberté relative des ions présents. La dissociation d'un électrolyte A^+B^- va produire des ions solvatés A^+ et B^-. L'énergie de liaison de cette paire d'ions en solution est donnée par la force de Coulomb :

$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{qq'}{r^2} \tag{33}$$

où ε est la constante diélectrique du solvant considéré. q et q' sont les charges des ions et r le rayon les séparant. Toutes choses étant égales par ailleurs, quand ε diminue, la force de Coulomb F croît : les espèces chargées vont se rapprocher. Généralement, deux classes de solvant sont distinguées (Blouet, 2005) :

- les solvants peu ou pas dissociant à faible constante diélectrique $(\varepsilon_r < 20)$ comme l'acétone : très peu d'ions sont formés ;
- les solvants dissociant à forte constante diélectrique $(\varepsilon_r > 40)$ comme l'eau : tous les ions sont libres.

Le méthanol a une constante diélectrique intermédiaire $(\varepsilon_r \approx 30)$. Son ajout dans une solution aqueuse va diminuer le pouvoir dissociant : à l'échelle microscopique, les propriétés de solvatation des espèces en phase liquide sont modifiées par rapport à un système aqueux, ce qui peut être décrit à l'échelle macroscopique par une modification des constantes d'équilibre des réactions. Sur la figure 32, l'ajout de méthanol a un effet non négligeable sur les coefficients d'activité du sel (NaBr) par rapport au solvant constitué d'eau pure.

Il est évident que la description complète d'un tel système (équilibre réactif, équilibre physique, présence d'ions, mélange de solvants) est délicate, autant d'un point de vue théorique qu'expérimental car un grand nombre de données expérimentales est nécessaire pour développer le modèle thermodynamique résultant.

Sur le plan théorique, la difficulté réside essentiellement dans le choix des états de référence : faut-il considérer le mélange de solvants comme un pseudo-constituant ou bien faut-il distinguer chaque constituant ? A titre d'exemple, nous pouvons citer les travaux récents de Pérez-Salado Kamps, 2005 sur la modélisation de la solubilité de NaCl et du dioxyde de carbone dans le solvant eau + méthanol où des états de référence pour les solutés sont définis dans le mélange de solvants considéré comme un pseudo-constituant. Cette approche nécessite la définition de paramètres spécifiques au mélange de solvants comme la constante diélectrique et la masse volumique. En ce qui concerne la réaction chimique, des constantes d'équilibre définies dans le mélange de solvants doivent être clairement identifiées. Apparaissent alors un nombre important de paramètres qui doivent être déterminés sur des données expérimentales.

Habchi Tounsi, 2003 a choisi d'intégrer le méthanol en tant que soluté. Les états de référence sont définis dans l'eau : le nombre de paramètres à définir et à ajuster n'est pas augmenté. Ce

choix se justifie par la complexité des systèmes étudiés, largement supérieure à celle des systèmes étudiés par Pérez-Salado Kamps, 2005.

5.2 Présentation des systèmes

La figure 34 présente schématiquement les deux équilibres chimique et physique considérés ainsi que l'ensemble des espèces, moléculaire et ioniques, qui y participent.

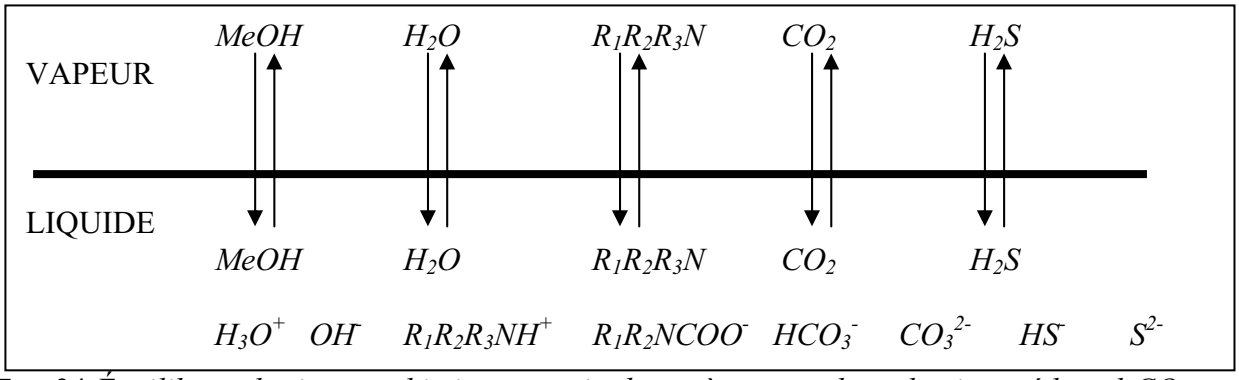

FIG. 34 *Équilibres physique et chimique au sein du système eau-alcanolamine-méthanol-CO_2-H_2S*

Les alcanolamines $R_1R_2R_3N$ les plus couramment utilisées industriellement sont :

- la monoéthanolamine ($R_1 = CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$, $R_2 = R_3 = H$), alcanolamine primaire ;
- la diéthanolamine ($R_1 = R_2 = CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$ et $R_3 = H$), alcanolamine secondaire ;
- la méthyldiéthanolamine ($R_1 = R_2 = CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$ et $R_3 = CH_3$), alcanolamine tertiaire.

Tableau 27 *Alcanolamines et leurs dérivées : désignation et formule semi-développée*

Nom du composé	Abréviation	formule développée
Diéthanolamine	DEA	**$(HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2\text{-}NH$**
Diéthanolamine protonée	$DEAH^+$	**$(HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2\text{-}NH_2^+$**
Carbamate de la diéthanolamine	$DEACOO^-$	**$(HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2\text{-}NCOO^-$**
Méthyldiéthanolamine	MDEA	**$(HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2\text{-}N\text{-}CH_3$**
Méthyldiéthanolamine protonée	$MDEAH^+$	**$(HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2\text{-}N\text{-}CH_3\text{-}H^+$**
Monoéthanolamine	MEA	**$(HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2)\text{-}NH_2$**
Monoéthanolamine protonée	$MEAH^+$	**$(HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2)\text{-}NH_3^+$**
Carbamate de la monoéthanolamine	**$MEACOO^-$**	**$(HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2)\text{-}NH\text{-}COO^-$**

Les réactions chimiques à prendre en compte sont données par les réactions élémentaires de dissociation de chaque espèce dans l'eau :

Dissociation de l'eau : $2H_2O \overset{K_1}{\leftrightarrow} HO^- + H_3O^+$ (34)

1ère acidité du dioxyde de carbone : $CO_2 + 2H_2O \overset{K_2}{\leftrightarrow} HCO_3^- + H_3O^+$ (35)

2nde acidité du dioxyde de carbone : $HCO_3^- + H_2O \overset{K_3}{\leftrightarrow} CO_3^{2-} + H_3O^+$ (36)

1ère acidité de l'hydrogène sulfuré : $H_2S + H_2O \overset{K_4}{\leftrightarrow} HS^- + H_3O^+$ (37)

2nde acidité de l'hydrogène sulfuré : $HS^- + H_2O \overset{K_5}{\leftrightarrow} S^{2-} + H_3O^+$ (38)

Dissociation de l'alcanolamine protonée : $R_1R_2R_3NH^+ + H_2O \overset{K_6}{\leftrightarrow} R_1R_2R_3N + H_3O^+$ (39)

Décomposition du carbamate (alcanolamines primaires et secondaires uniquement) :

$R_1R_2NCOO^- + H_2O \overset{K_7}{\leftrightarrow} R_1R_2NH + HCO_3^-$ (40)

Dans ce travail, nous ne prenons pas en compte les produits de dégradation des alcanolamines à hautes températures. En présence de CO_2, Dawodu et Meisen, 1996 ont mis en évidence la formation de composés ramifiés et cycliques comme le tri hydroxyéthlylène ethylenediamine (THEED) ou le N-hydroxyethyl oxazolidone (HEOD) pour la DEA.

Toutes les réactions présentées, réaction (35) exceptée, résultent d'un transfert de proton considéré comme instantané d'un point de vue cinétique. La dissociation du dioxyde de carbone (35) s'effectue en deux étapes : le dioxyde de carbone est dans un premier temps hydraté sous forme d'acide carbonique (H_2CO_3). Cet acide échange ensuite un proton avec l'eau pour former l'ion hydrogénocarbonate. Le résultat de ces deux étapes donne une réaction qui est dans l'ensemble plus lente que les autres réactions.

Dans le cas de l'hydrogène sulfuré, en négligeant la formation des ions sulfures, la combinaison des réactions (37) et (39) donne :

$$R_1R_2R_3N + H_2S \leftrightarrow R_1R_2R_3NH^+ + HS^- \quad (41)$$

Une mole d'hydrogène sulfuré réagit avec une mole d'alcanolamine.

Le dioxyde de carbone peut réagir avec les alcanolamines primaires et secondaires pour former un carbamate. Un mécanisme en deux étapes faisant intervenir un zwitterion peut-être suggéré :

$$CO_2 + R_1R_2NH \leftrightarrow R_1R_2NH^+COO^- \quad (42)$$

Ce zwitterion réagit ensuite avec les bases présentes et principalement l'alcanolamine et l'eau :

$$R_1R_2NH^+COO^- + R_1R_2NH \leftrightarrow R_1R_2NH_2^+ + R_1R_2NCOO^- \quad (43)$$

$$R_1R_2NH^+COO^- + H_2O \leftrightarrow R_1R_2NH_2^+ + HCO_3^- \quad (44)$$

Pour montrer la cohérence de ce mécanisme cinétique avec les réactions de dissociation, nous pouvons considérer la démarche suivante :

1) la combinaison linéaire des réactions (42) et (43) donne l'équation-bilan (45) :

$$CO_2 + 2\ R_1R_2NH \leftrightarrow R_1R_2NH_2^+ + R_1R_2NCOO^- \quad (45)$$

Une mole de dioxyde de carbone réagit avec deux moles d'alcanolamine. Cette équation est aussi obtenue en combinant les relations (35), (39) et (40).

2) la combinaison linéaire des réactions (42) et (44) donne la relation (46) :

$$CO_2 + R_1R_2NH + H_2O \leftrightarrow R_1R_2NH_2^+ + HCO_3^- \quad (46)$$

Une mole de dioxyde de carbone réagit avec une mole d'alcanolamine. La relation (46) peut-être retrouvée par combinaison linéaire des équations (35) et (39).

Le dioxyde de carbone peut donc réagir suivant les 2 réactions (45) et (46). La stœchiométrie globale entre le CO_2 et une alcanolamine primaire ou secondaire est alors comprise entre 0,5 et 1. Nous verrons lors de l'étude des résultats de modélisation comment se traduisent ces considérations sur les profils de concentrations.

Pour la MDEA, alcanolamine tertiaire, seule la réaction (46) est à prendre en compte : la stœchiométrie est alors égale à 1.

Le calcul des compositions à l'équilibre en prenant en compte les réactions chimiques et l'équilibre de phases nécessite le développement d'un algorithme de calcul de flash réactif et d'un modèle thermodynamique. Il existe deux manières d'effectuer un calcul de flash : en utilisant les lois d'action de masse d'un schéma stœchiométrique ou par minimisation de l'énergie de Gibbs de la solution à l'équilibre sous contraintes des bilans matière. Dans les deux cas, nous devons disposer d'un modèle thermodynamique pour exprimer le potentiel chimique de chaque espèce.

D'un point de vue procédé, l'étude des équilibres liquide-vapeur ne suffit généralement pas pour décrire complètement les systèmes dans le but de dimensionner des unités de traitement. Les quantités de chaleur dégagées au cours de l'absorption sont des données importantes. S'intéresser au calcul de ces grandeurs permet d'une part de tester le caractère extrapolable du modèle à estimer des grandeurs thermodynamiques dérivées et d'autre part de connaître plus précisément les grandeurs caractéristiques nécessaires au dimensionnement. C'est l'ensemble de ces aspects que nous allons maintenant présenter.

5.3 Résolution de l'équilibre réactif

L'état final d'un système réactif après une transformation élémentaire s'obtient par application des deux premiers principes de la thermodynamique en système fermé :

$$\begin{aligned} dU &= \delta q + \delta W \\ dS &= \frac{\delta q}{T} + \delta S_c \quad avec\ \delta S_c \geq 0 \end{aligned} \tag{47}$$

δq et δw sont respectivement la quantité de chaleur et le travail élémentaire échangés avec l'extérieur. Le terme de création d'entropie intervenant dans la différentielle de l'entropie *dS* peut-être décomposé en deux termes positifs :

- $(\delta S_c)_{méca}$ provient de la dégradation d'énergie mécanique ;
- $(\delta S_c)_{réaction}$ provient de la dégradation de l'énergie chimique.

$$\delta S_c = (\delta S_c)_{méca} + (\delta S_c)_{réaction} \tag{48}$$

A ce stade, nous introduisons la fonction énergie de Gibbs :

$$G = H - TS = U + PV - TS \tag{49}$$

dont la différentielle est :

$$dG = dU + VdP + PdV - TdS\text{-}SdT \tag{50}$$

Le système étudié n'échange pas de travail mécanique avec l'extérieur ($\delta W = 0$ et donc $(\delta S_c)_{méca} = 0$ et $dV = 0$) et la transformation a lieu à température et pression constantes. En appliquant les relations (47) à (50), la différentielle de l'énergie de Gibbs se réduit à :

$$dG = -T(\delta S_c)_{réaction} \leq 0 \tag{51}$$

A l'équilibre, $(\delta S_c) = 0$ et donc $dG = 0$: la condition d'équilibre revient à chercher le minimum de l'énergie de Gibbs.

G est une fonction d'état. Sa différentielle dans les variables canoniques (T,P,n_i) est :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i \tag{52}$$

où $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,nj\neq i}$ est le potentiel chimique du corps i.

La différentielle de G à T et P imposées se réduit donc à :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \tag{53}$$

A l'équilibre :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \tag{54}$$

Par ailleurs, par application du théorème d'Euler pour une fonction homogène d'ordre 1 à température et pression données nous obtenons :

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \sum_i n_i \mu_i \tag{55}$$

La recherche du minimum de G est contrainte par les bilans matière (traduits en termes de bilan atomique). Pour un système de C constituants répartis dans φ phases, l'équilibre thermodynamique est donné par :

$$\begin{cases} G = \sum_{k=1}^{C} \sum_{\alpha=1}^{\varphi} \mu_k^\alpha n_k^\alpha \rightarrow \min \\ \sum_{k=1}^{C} \sum_{\alpha=1}^{\varphi} a_{kj} n_k^\alpha = b_j \quad j = 1, \cdots, p \end{cases} \tag{56}$$

où : a_{kj} est le nombre d'atomes j dans la molécule k ;

n_k^α est le nombre de moles de l'espèce k dans la phase α ;

b_j est le nombre total d'atomes j dans le système ;

p est le nombre total d'espèces atomiques dans le système.

Deux approches sont possibles pour déterminer les compositions à l'équilibre qui minimisent la fonction énergie de Gibbs et qui vérifient les bilans matière : l'approche stœchiométrique et l'approche non stœchiométrique. La méthode stœchiométrique est applicable uniquement lorsque la stœchiométrie des réactions est précisément connue. La connaissance des espèces réactives supposées présentes à l'équilibre suffit pour appliquer la méthode non stœchiométrique.

5.3.1 Approche stœchiométrique

La mise en œuvre de l'approche stœchiométrique requiert la connaissance précise de la stœchiométrie du système. Deux méthodologies pour traduire la condition de minimum de l'énergie de Gibbs du système peuvent être distinguées : l'approche classique dans laquelle les équations du système sont écrites directement à partir de la stœchiométrie des réactions et l'approche par utilisation d'invariants dans laquelle les quantités de chaque constituant à l'équilibre sont définies à l'aide de variables de composition transformées (Barbosa et Doherty, 1987).

Dans l'approche stœchiométrique classique, le système à résoudre est constitué de C constituants reliés à travers R réactions chimiques indépendantes. Le nombre de moles n_i à un moment de l'évolution du système est exprimé en fonction du nombre de moles initial $\left(n_i^\circ\right)$, de

l'avancement de chaque réaction (ξ_r) et du coefficient stœchiométrique du constituant i dans la réaction r (r = 1….R) ($\nu_{i,r}$) :

$$n_i = n_i^{\circ} + \sum_{r=1}^{R} \nu_{i,r} \xi_r \tag{57}$$

Une variation élémentaire dn_i du nombre de moles de l'espèce i provient de l'action simultanée de toutes les réactions impliquant l'espèce i :

$$dn_i = \sum_{r=1}^{R} \nu_{i,r} d\xi_r \tag{58}$$

Compte tenu de l'équation (54), on en déduit :

$$dG = \sum_{i=1}^{C} \mu_i \sum_{r=1}^{R} \nu_{i,r} d\xi_r = 0 \tag{59}$$

La variation :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{T,P,\xi_j \neq \xi_r} = \sum_{i=1}^{C} \mu_i \nu_{i,r} \tag{60}$$

est appelée affinité de la réaction et la condition d'équilibre s'écrit :

$$dG = \sum_{r=1}^{R} \Delta_r G \, d\xi_r = 0 \tag{61}$$

Les R équations qui découlent de cette condition d'équilibre sont en fait les R lois d'action de masse du système. Si nous disposons d'une expression pour les potentiels chimiques, la solution des R équations fournit la composition du système à l'équilibre.

L'approche par utilisation d'invariants stœchiométriques introduite par Barbosa et Doherty, 1987 a été ensuite étendue pour des réactions à stœchiométries multiples par Ung et Doherty, 1995. Elle consiste à calculer la quantité de matière de chaque constituant à l'équilibre par l'intermédiaire de variables de composition transformées qui ont l'avantage d'avoir la même valeur durant toute la réaction. Pour un système de C constituants qui peuvent réagir à travers R réactions chimiques indépendantes, (C-R) variables de composition transformées sont exprimées à partir des titres molaires de R constituants choisis comme référence et des coefficients stœchiométriques. Ces variables de composition transformées ont la même valeur pendant toute la durée des réactions chimiques : il s'agit donc d'invariants. L'optimisation sous contraintes conduit alors à la résolution d'un système de C équations constitué de C-R invariants et R lois d'action de masse.

La mise en œuvre de la méthode stœchiométrique, quelle que soit l'approche retenue, requiert la connaissance de la stœchiométrie du système et la construction de la matrice stœchiométrique relative à chaque système étudié. Ce type d'algorithme n'est donc pas

applicable directement pour traiter le cas de différents systèmes réactifs : chaque nouveau système demande en effet une ré-écriture de l'algorithme. Or, le but de notre travail est de traiter des systèmes différents (H_2S, CO_2, mélange de gaz acides, DEA, MDEA, MEA et méthanol) : la méthode stœchiométrique ne semble donc pas être adaptée pour répondre à notre besoin.

5.3.2 Approche non stœchiométrique

Par l'approche non stœchiométrique, le système (56) est résolu en effectuant la minimisation de l'énergie de Gibbs totale du système. La méthode décrite ci-après est basée sur la définition des espèces supposées présentes à l'équilibre. Dans notre cas particulier, deux types d'espèces peuvent être définis en phase liquide : les espèces moléculaires non dissociées et les espèces ioniques produites par réaction. Pour calculer l'énergie de Gibbs totale du système, nous avons besoin de connaître l'expression du potentiel chimique de chaque espèce en phase liquide. Il est calculé classiquement en introduisant un terme de référence $\mu_i^{\#}\left(T, \mathrm{P}_{réf}\right)$ et le coefficient d'activité (γ_i) en phase liquide :

$$\mu_i\left(T,P\right) = \mu_i^{\#}\left(T, \mathrm{P}_{réf}\right) + RT\ln\wp + RT\ln\frac{\gamma_i n_i}{n} \tag{62}$$

n est le nombre de moles total. Dans la suite des calculs, le facteur de Poynting $(\wp)$ est négligé compte tenu des faibles niveaux de pression examinés. L'expression du potentiel chimique de référence dépend de la règle retenue pour le choix des états standards de référence.

L'énergie de Gibbs totale du système adimensionnelle G' est alors exprimée en fonction des potentiels chimiques de chaque espèce :

$$G' = \frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^{C} n_i \frac{\mu_i}{RT} = \sum_{i=1}^{C} n_i \left(c_i + \ln\left(\frac{\gamma_i n_i}{n}\right)\right) \tag{63}$$

avec : $c_i = \dfrac{\mu_i^{\#}\left(T, \mathrm{P}_{réf}\right)}{RT}$

Nous cherchons à minimiser cette fonction en respectant 3 contraintes :

i) la contrainte des p bilans atomiques : $\sum_{k=1}^{C} a_{kj} n_k = b_j$ pour $j = 1,...,p$

ii) la condition d'électroneutralité de la solution aqueuse : $\sum_{i=1}^{C} n_i z_i = 0$ où z_i est la charge de l'espèce i (la charge d'une espèce moléculaire est nulle) ;

iii) le nombre de moles de chaque espèce est positif : $n_i > 0$.

La contrainte d'inégalité iii) n'est pas intégrée dans ce schéma de minimisation mais directement dans le programme par l'introduction d'un terme de relaxation.

La recherche d'optimum est un problème mathématique délicat et il existe de nombreuses méthodes numériques de résolution proposées dans la littérature. En effet, le choix du modèle thermodynamique pour exprimer le coefficient d'activité impose la forme de la fonction à optimiser et chaque cas demande une méthode particulière pour atteindre le minimum. Par exemple, Mc Donalds et Floudas, 1995 ont développé un algorithme qui donne l'optimum global si le coefficient d'activité est exprimé par les modèles NRTL, UNIQUAC et Wilson. De plus, il faut s'assurer d'obtenir l'optimum global.

L'approche que nous allons mettre en œuvre est issue du travail de White *et al.*, 1958 qui ont appliqué pour la première fois la méthode des multiplicateurs de Lagrange à des systèmes chimiques idéaux. De nombreuses modifications y ont été ajoutées : introduction de systèmes multiphasiques par Boynton, 1960, Dayhoff *et al.*, 1964 et par Dayhoff *et al.*, 1967 et introduction d'espèces ioniques par Gautam et Seider, 1979.

L'utilisation des multiplicateurs de Lagrange nous permet d'écrire une nouvelle fonction prenant en compte les 2 contraintes d'égalité i) et ii). La nouvelle fonction ainsi définie est sans contrainte et est exprimée par :

$$Q = G' + \sum_{l=1}^{p} \lambda_l \left(b_l - \sum_{k=1}^{C} a_{kl}\, n_k \right) + \lambda_e \sum_{j=1}^{C} z_j n_j \qquad (64)$$

Les paramètres λ sont les multiplicateurs de Lagrange. Ils sont au nombre de p+1 : les p premiers sont reliés aux bilans atomiques sur les p espèces atomiques et le dernier (λ_e) est lié à l'électroneutralité du système. Les nombres de moles qui minimisent l'énergie de Gibbs totale et qui vérifient les contraintes minimisent également la fonction *Q*. Ils sont obtenus par la résolution des relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial n_i} \right)_{i=1,\ldots C} = \left(\frac{\partial Q}{\partial \lambda_j} \right)_{j=1,\ldots,p} = \frac{\partial Q}{\partial \lambda_e} = 0 \qquad (65)$$

Comme l'énergie de Gibbs totale n'est pas une fonction linéaire, les dérivées obtenues conduisent à un système d'équations non linéaires. Pour le résoudre, une approche itérative est mise en œuvre. L'énergie de Gibbs totale est alors exprimée sous la forme d'un développement de Taylor au second ordre. *O* est le vecteur des nombres de moles proche du vecteur solution *N* :

$$G'(N) = G'(O) + \left[G'_0(O)\right]^t [\Delta] + \frac{1}{2} [\Delta]^t \left[G'_{00}(O)\right] [\Delta] \qquad (66)$$

avec : $G'_0(O)$: jacobien de G' et $G'_{00}(O)$: matrice hessienne de G'

$[\Delta]$: vecteur N - O

Le jacobien ainsi que la matrice hessienne dépendent des coefficients d'activité et donc du modèle thermodynamique choisi pour décrire la phase liquide. Pour simplifier le développement, nous supposons que les coefficients d'activité varient peu d'une itération à l'autre. Dans cette configuration, les dérivées de l'énergie de Gibbs sont calculées par les relations (67) et (68) :

$$\frac{\partial G'}{\partial n_i} = c_i + ln\frac{\gamma_i n_i}{n} \tag{67}$$

$$\frac{\partial^2 G'}{\partial n_i \partial n_j} = \frac{\delta_{ij}}{n_i} - \frac{1}{n} \tag{68}$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker.

Les dérivées partielles de l'équation (66) sont remplacées par leurs expressions (67) et (68) et nous obtenons ($\bar{n}$ est le nombre de moles total) :

$$G'(N) = G'(O) + \sum_{j=1}^{C}\left(c_j + ln\frac{o_j\gamma_j}{o}\right)\left(n_j - o_j\right) + \frac{1}{2}\left(\sum_{j=1}^{C}\frac{\left(n_j - o_j\right)}{o_j} - \frac{\left(\bar{n} - \bar{o}\right)}{\bar{o}}\right) \tag{69}$$

Cette relation est ensuite introduite dans l'expression du Lagrangien Q et le processus de minimisation est réalisé par le calcul des dérivées partielles de Q par rapport aux nombres de moles et aux multiplicateurs de Lagrange (éq. 65). En fonction de l'estimation précédente o, l'expression du nouveau nombre de moles de l'espèce i est donnée par :

$$n_i = -g_i + uo_i + \left(\sum_{j=1}^{p}\lambda_j a_{ij}\right)o_i + \lambda_e z_i o_i \tag{70}$$

avec : $g_i = o_i\left(c_i + \ln\frac{\gamma_i o_i}{o}\right)$ et $u = \frac{n}{o}$

Le couple (λ,u) est déterminé par la résolution du système d'équations linéaires suivant :

$$\begin{pmatrix} r_{11} & \cdots & r_{1p} & N_1 & s_1 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ r_{p1} & \cdots & r_{pp} & N_p & s_p \\ N_1 & \cdots & N_p & 0 & 0 \\ s_1 & \cdots & s_p & 0 & t \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_p \\ u \\ \lambda_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 + \sum_{i=1}^{C} a_{i1}g_i \\ \vdots \\ b_p + \sum_{i=1}^{C} a_{ip}g_i \\ \sum_{i=1}^{C} g_i \\ \sum_{i=1}^{C} g_i z_i \end{pmatrix} \tag{71}$$

avec :

$$r_{ij} = r_{ji} = \sum_{k=1}^{C} a_{ki} a_{kj} o_k \qquad s_l = \sum_{k=1}^{C} a_{kl} o_k z_k$$

$$N_l = \sum_{k=1}^{C} a_{kl} o_k \qquad t = \sum_{k=1}^{C} z_k^2 o_k$$

La minimisation de l'énergie de Gibbs totale suit le processus itératif suivant : à partir de valeurs initiales des nombres de moles vérifiant les bilans atomiques et l'électroneutralité, le système (71) est résolu afin de déterminer le rapport u et les multiplicateurs de Lagrange $\left(\lambda_j \ j = 1, \cdots, p \text{ et } \lambda_e\right)$. De nouvelles estimations des nombres de moles sont calculées par la relation (69) et la procédure est répétée jusqu'à convergence. Comme le système obtenu est de dimension (p+2) indépendante du nombre d'espèces et inférieure au système de départ (C), il est possible de considérer un grand nombre de constituants sans augmenter le temps de calcul. La méthode non stœchiométrique est plus avantageuse que la méthode stœchiométrique dans notre cas car elle ne nécessite pas la connaissance de la stœchiométrie du système étudié et permet d'obtenir un système à résoudre de dimension inférieure (le nombre de paramètres à déterminer est inférieur au nombre de constituants). L'algorithme est beaucoup plus flexible, en particulier lorsque l'utilisateur est amené à étudier plusieurs systèmes réactifs en même temps ; seuls la définition des espèces, la connaissance des potentiels chimiques de référence et le modèle d'activité suffisent pour la mise en œuvre du programme de résolution. Par exemple, dans ce travail, les systèmes eau-DEA-CO_2, eau-DEA-H_2S et leurs homologues avec la MEA et la MDEA ainsi que le système eau-DEA-H_2S-CO_2 ont été étudiés en utilisant le même algorithme de calcul tandis que l'utilisation de la méthode stœchiométrique nécessiterait l'écriture de 5 schémas de résolution.

5.4 Modèles thermodynamiques pour la modélisation des systèmes eau-alcanolamine-gaz acides avec ou sans méthanol

Les premiers modèles développés pour représenter la solubilité d'un gaz acide dans un solvant chimique sont empiriques. Ces approches corrélatives relient directement les constantes d'équilibre et les constantes de Henry à la température et au taux de charge de gaz acide : il s'agit alors de constantes d'équilibre apparentes. Les phases liquide et vapeur sont souvent supposées idéales ce qui réduit leurs champs d'application, la non idéalité étant reportée localement sur les constantes d'équilibre. Malgré leur faible précision, ces modèles sont précurseurs et facilement utilisables, quelque soit le système étudié, par leur relative simplicité (§ 5.4.1).

L'introduction de modèles thermodynamiques plus rigoureux a été motivée par la faible capacité d'extrapolation des modèles corrélatifs. Ils sont construits à partir de représentation d'interactions très spécifiques dues à la coexistence d'espèces ioniques et d'espèces moléculaires. Ces interactions, responsables de la forte non idéalité de la phase liquide, sont de deux types :

- les interactions électrostatiques à longue distance entre espèces chargées (loi de Coulomb) ;
- les interactions à courte distance décrites par deux phénomènes : la solvatation entre les ions et les molécules de solvant et les associations ioniques qui permettent la formation de paires d'ions.

Pour représenter les équilibres liquide-vapeur, deux approches peuvent être distinguées :

- l'approche homogène basée sur l'utilisation d'une même équation d'état pour calculer les propriétés du fluide en phase liquide et en phase vapeur encore en développement (§ 5.4.2) ;
- l'approche hétérogène qui fait appel à une équation d'état pour décrire la phase vapeur et à un modèle d'énergie de Gibbs d'excès pour décrire la phase liquide (§ 5.4.3).

5.4.1 Modèles basés sur des constantes d'équilibre apparentes

a) Modèle de Kent et Eisenberg, 1976 : développement originel et extension

Kent et Eisenberg, 1976 ont été les premiers à développer un modèle relativement simple et rendant assez bien compte des observations expérimentales pour des taux de charge de gaz acide supérieurs à 0,1. Il est basé sur la définition de constantes de pseudo-équilibre (constantes d'équilibre apparentes) et l'utilisation de la loi de Henry. Les phases liquide et vapeur sont supposées se comporter de manière idéale et les espèces présentes en très faible quantité sont négligées. Dans leur travail originel, les auteurs ont ajusté les constantes d'équilibre apparentes de la protonation de l'alcanolamine et celle de la formation du carbamate sur des données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur pour la DEA et la MEA, les autres constantes sont issues de la littérature.

L'intérêt porté à ce modèle se mesure en dénombrant le nombre de publications récentes à son propos : dans la plupart des cas, il s'agit d'une extension à d'autres alcanolamines ou à d'autres types de solvants.

Ce modèle a été mis en œuvre par Park *et al.*, 2002 pour corréler la solubilité du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses de MEA, DEA et AMP (2-amino-2-methyl-1-propanol). Les déviations relatives sur la pression partielle de CO_2 varient entre 4,3 et 17,5 %. Des essais

de prédiction sur des données non régressées ont donné des écarts relatifs compris entre 15 et 40 % selon l'alcanolamine étudiée. Les auteurs ont également testés les mélanges d'amines MEA/AMP et DEA/AMP.

Ce modèle a par ailleurs été utilisé pour établir une première description des systèmes solvants mixtes (eau + alcanolamine + molécule polaire)-gaz acide.

Les solubilités de H_2S et du CO_2 dans des solvants eau-MDEA-éthylène glycol ont été étudiées par Xu *et al.*, 2002. Habchi Tounsi *et al.*, 2005 se sont intéressés au système eau-DEA-méthanol-CO_2.

Le solvant considéré est le mélange eau-molécule polaire. La constante de Henry du gaz acide dans le solvant mixte est calculée en appliquant une loi de mélange idéal à partir des constantes de Henry du gaz acide dans l'eau et dans le solvant polaire disponibles dans la littérature.

Pour le solvant eau-MDEA-éthylène glycol, des constantes d'équilibre apparentes de la réaction du gaz acide avec la MDEA sont ajustées sur les propres données de Xu *et al.*, 2002 : les écarts relatifs moyens sont de l'ordre de 5 % sur les pressions partielles de gaz acide (faible nombre de données et domaine restreint de conditions opératoires). L'extrapolation aux mélanges H_2S + CO_2 à partir des résultats obtenus pour chaque gaz acide seul a conduit à un écart relatif moyen sur les deux gaz acides inférieur à 10 % (15 données).

Dans le cas du solvant eau-DEA-méthanol, la réaction de formation du carbamate doit être ajoutée. Les constantes d'équilibre apparentes dépendent de la température, du taux de charge et de la quantité en méthanol. L'écart relatif moyen est de 6 % pour 49 données ajustées.

b) Modèle de Posey et al., 1996 : développement originel et extension

Le modèle proposé par Posey *et al.*, 1996 a été développé et appliqué aux systèmes eau-MDEA-CO_2-H_2S et eau-DEA-H_2S : à l'hypothèse de comportement idéal de la phase liquide s'ajoute la prise en compte d'une seule réaction par gaz acide. Ces considérations aboutissent à exprimer la pression partielle selon :

$$P_{ga} = K_{ga} X_{ga} \frac{L_T}{(1 - L_T)} \tag{72}$$

X_{ga} est la fraction molaire apparente totale de gaz acide et L_T est le taux de charge total $\left(L_T = \alpha_{CO_2} + \alpha_{H_2S}\right)$. K_{ga} résulte de la combinaison de la constante de Henry du gaz acide dans l'eau pure avec la constante de la réaction considérée. Elle est fonction de la température, de L_T et de la fraction molaire initiale en alcanolamine.

Les résultats obtenus sur les systèmes eau-MDEA-CO_2 et eau-MDEA-H_2S sont du même ordre de grandeur (22 %) pour un nombre de données ajustées similaire (200). Pour le

système eau-DEA-H_2S, les résultats sont moins satisfaisants (écart de 60 %). Cette forte déviation semble provenir de la plus grande plage de définition du modèle (389 points ajustés). Le modèle ne peut aller au-delà de $L_T = 0,8$ car la prise en compte de gaz acide non dissocié n'a pas été considérée. Le système eau-DEA-CO_2 n'a pas été étudié à cause de la réaction supplémentaire avec le carbamate.

Le travail récent de Gabrielsen *et al.*, 2005 a pour but d'étendre le modèle de Posey *et al.*, 1996 pour décrire l'évolution de la pression partielle de CO_2 dans des solutions d'alcanolamines primaire et secondaire. Ils se sont intéressés aux gammes de température et de composition rencontrées dans le cadre du captage de CO_2 (fumées de centrale électrique fonctionnant au charbon par exemple) qui sont relativement restreintes. Dans la gamme donnée des taux de charge étudiés (jusqu'à 0,5), tout le dioxyde de carbone réagit avec la MEA ou la DEA pour former le carbamate : la formation d'ions hydrogénocarbonates est négligée. Pour la MEA et la DEA, la pression partielle de CO_2 est calculée en utilisant les mêmes paramètres que ceux définis par Posey *et al.*, 1996 (a_0 est la quantité initiale d'alcanolamine) :

$$P_{CO_2} = K_{CO_2} X_{CO_2} \frac{a_0 \alpha_{CO_2}}{\left(a_0 \left(1 - \alpha_{CO_2}\right)\right)^2} \tag{73}$$

De très fortes déviations sont observées pour les forts taux de charge de CO_2 (à partir de 0,3 et jusqu'à 0,5). Globalement, les fortes pressions partielles sont sous-estimées tandis qu'une surestimation est observée pour les faibles pressions partielles.

c) Conclusion

Ces modèles corrélatifs sont pratiques et facilement utilisables (temps de calcul court). Cependant, leur gamme d'utilisation est assez restreinte compte tenu de leur faible capacité d'extrapolation en dehors du domaine d'étude.

L'utilisation du modèle de Kent et Eisenberg, 1976 est fort intéressant lors d'études préliminaires comme l'ont justement réalisé Xu *et al.*, 2002 et Habchi Tounsi *et al.*, 2005 : muni d'un faible nombre de données expérimentales pour des conditions de température et de composition peu étendues, ils ont pu estimer des premières tendances de comportement. Néanmoins, l'intégration d'un nombre de données croissant provenant de solvants différents demeure limitée. Le modèle développé par Posey *et al.*, 1996 illustre bien les faiblesses de la simplification : les réponses du modèle sont médiocres lorsque le domaine d'étude est vaste (cas eau-DEA-H_2S). Gabrielsen *et al.*, 2005 l'ont utilisé à juste titre pour l'étendre au système eau-DEA-CO_2 dans un domaine d'utilisation de taux de charge peu étendu.

Dans le cadre d'une activité de recherche, l'utilisation de modèles permettant de prendre en compte à la fois la forte non idéalité de la phase liquide et les écarts au gaz parfait de la phase vapeur semble incontournable.

5.4.2 Expression du potentiel chimique par un formalisme d'équation d'état

L'approche homogène correspond à l'utilisation d'une même équation pour calculer les propriétés du fluide dans les phases liquide et vapeur. A l'heure actuelle, l'équation de Fürst et Renon, 1993 est la plus développée.

a) Présentation de l'équation de Fürst et Renon, 1993

Le modèle développé par Fürst et Renon, 1993 et appliqué par Vallée, 1998, Chunxi et Fürst, 2000 puis par Sidi-Boumedine, 2003 pour la représentation des systèmes eau–amines–gaz acides (+ méthanol) est une équation d'état adaptée à la représentation des solutions ioniques. Elle s'obtient par dérivation en fonction du volume de l'énergie d'Helmholtz dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$\left[\frac{a-a^0}{RT}\right] = \underbrace{\left[\frac{a-a^0}{RT}\right]_{ATT} + \left[\frac{a-a^0}{RT}\right]_{REP}}_{\text{Contribution non électrolytique}} + \underbrace{\left[\frac{a-a^0}{RT}\right]_{SOLV} + \left[\frac{a-a^0}{RT}\right]_{LD}}_{\text{Contribution électrolytique}} \qquad (74)$$

La partie non électrolytique est basée sur l'équation d'état cubique de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972). Elle comporte un terme attractif (ATT) et un terme répulsif (REP) selon l'expression (75) :

$$\left[\frac{a-a^0}{RT}\right]_{ATT} + \left[\frac{a-a^0}{RT}\right]_{REP} = \frac{a^{ATT}}{RTb}\ln\left[\frac{v}{v+b}\right] + \sum_k x_k \ln\left[\frac{x_k RT}{P_0(v-b)}\right] \qquad (75)$$

La sommation est réalisée sur l'ensemble des espèces. b est le covolume, v est le volume molaire et a^{ATT} est le paramètre de mélange du terme attractif qui dépend des paramètres d'énergie des molécules. Le covolume b est la somme d'une contribution moléculaire b_m et d'une contribution spécifique aux ions :

$$b = b_m + \sum_{ions} x_i b_i \qquad (76)$$

Les paramètres a^{ATT} et b_m sont déterminés par la règle de mélange de Wong et Sandler, 1992 où l'énergie libre d'excès de Gibbs est évaluée par le modèle NRTL. Celle loi de mélange fait intervenir les paramètres d'énergie des molécules spécifiques à chaque composé moléculaire pur qui sont calculés en utilisant l'expression de Schwartzentruber *et al.*, 1989.

La partie électrolytique est spécifique aux espèces chargées. Elle comprend un terme représentant les interactions coulombiennes à longue distance (LD) et un terme de solvatation à courte distance (SOLV). Le terme (LD) est issu de l'approximation MSA (Mean Spherical Approximation). Son expression est semblable à celle développée par Ball *et al.*, 1985 :

$$\left[\frac{a-a^0}{RT}\right]_{LD} = -\frac{e^2 N}{4\pi\varepsilon_0 DRT}\sum_i \frac{x_i z_i^2 \Gamma}{1+\Gamma\sigma_i} + \frac{\Gamma^3 v}{3N\pi} \tag{77}$$

où N est la constante d'Avogadro, D est la constante diélectrique du solvant, ε_0 la permittivité du vide et σ_i le diamètre caractéristiques des ions. La loi de Pottel permet de définir la variation de la constante diélectrique en fonction de la concentration des ions en solution. Les constantes diélectriques des composés moléculaires purs sont issues de la littérature :

$$D = 1 + \left(\frac{\sum_m x_m D_m}{\sum_m x_m} - 1\right)\left(\frac{1-\zeta_3'}{1+\frac{\zeta_3'}{2}}\right) \tag{78}$$

avec :

$$\zeta_3' = \frac{N\pi}{6}\sum_{ions}\frac{x_i\sigma_i^3}{v} \tag{79}$$

Γ est un paramètre d'écran obtenu par résolution itérative de l'équation (80) :

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

Le terme de solvatation (SOLV) dépend des paramètres binaires $W_{i/j}$, symétriques, et de la variable ξ_3, fonction des diamètres des espèces ioniques et moléculaires :

$$\left[\frac{a-a^0}{RT}\right]_{SOLV} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{x_i x_j W_{i/j}}{v(1-\zeta_3)} \tag{81}$$

$$\zeta_3 = \frac{N\pi}{6}\sum_{\substack{ions+\\ molécules}}\frac{x_i\sigma_i^3}{v} \tag{82}$$

Dans les équations précédentes, trois types de paramètres différents peuvent être distingués : les paramètres relatifs aux corps purs moléculaires, les paramètres intervenant dans la loi de mélange de l'équation d'état et les paramètres ioniques d'interaction à longue distance.

b) Application au système eau-DEA-gaz acide et eau-DEA-méthanol-gaz acide

Vallée, 1998 a appliqué ce modèle pour la première fois à la représentation des systèmes eau-DEA-méthanol-gaz acide. Pour chaque binaire pour lequel il existe des données dans la littérature, les paramètres du modèle NRTL et les paramètres k_{ij} de la règle de mélange de Wong-Sandler ont été ajustés en fonction de la température. Les covolumes sont calculés à

partir des expressions (83) et (84) en fonction du diamètre de Stokes $\left(\sigma_c^{St}\right)$ et du diamètre de Pauling $\left(\sigma_a^{P}\right)$:

$$b_c = \lambda_1 \left(\sigma_c^{St}\right)^3 + \lambda_2 \tag{83}$$

$$b_a = \lambda_1 \left(\sigma_a^{P}\right)^3 + \lambda_2 \tag{84}$$

où les paramètres λ_1 et λ_2 ont été ajustés par Vallée, 1998. Les diamètres solvatés des ions ont été estimés à partir des contributions atomiques ou à partir des diamètres des espèces moléculaires associées aux ions issus de la littérature.

Les seuls paramètres à ajuster sont la constante d'équilibre de formation du carbamate et les paramètres $W_{i/j}$ (termes de solvatation) en fonction de la température pour lesquels les interactions molécule-molécule et anion-molécule ont été négligées :

$$W_{i/j} = W_{i/j}^{(0)} + W_{i/j}^{(1)} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298{,}15} \right) + W_{i/j}^{(2)} \left(\frac{298{,}15 - T}{T} + \ln \frac{T}{298{,}15} \right) \tag{85}$$

L'ajustement de 42 paramètres a été effectué simultanément sur les deux systèmes ternaires eau-DEA-CO_2 et eau-DEA-H_2S. Les déviations relatives moyennes obtenues sur les pressions partielles de gaz acide sont satisfaisantes (21 % pour CO_2 et 15 % pour H_2S).

L'introduction de méthanol a obligé l'intégration des constantes corps purs associées et le calcul des paramètres de Wong-Sandler. Pour chaque système, deux compositions de solvant mixte ont été étudiées. Une étude préliminaire a pu montrer que l'ajustement du seul paramètre $W_{méthanol/DEAH^+}$ ne conduisait pas à de résultats satisfaisants. L'extension "mélange de solvants" développée par Zuo et Fürst, 1997 a semblé nécessaire. Les paramètres $W_{c/m}$ et $W_{c/a}$ sont exprimés par :

$$W_{c/molécule} = \lambda_3 \left(\sigma_c^{St}\right) + \lambda_4 \tag{86}$$

$$W_{c/a} = \lambda_5 \left(\sigma_c^{St} + \sigma_a^{P}\right)^4 + \lambda_6 \tag{87}$$

Ils ont substitué les rayons de Stokes mesurés dans les solvants non aqueux aux rayons de Stokes aqueux pour prendre en compte les phénomènes de solvatation.

Dans son nouveau modèle, les paramètres relatifs aux corps purs et aux systèmes binaires ainsi que la constante de formation du carbamate ajustés précédemment sont gardés à leur valeur déterminée au préalable.

Le cation $DEAH^+$ est considéré ici pour décrire le phénomène de solvatation préférentielle. Son diamètre solvaté en mélange de solvants est calculé en fonction du diamètre solvaté du cation dans l'eau pure et dans le méthanol pur considérés comme paramètres ajustables. Les

paramètres de solvatation $W_{DEAH^+/méthanol}$, $W_{DEAH^+/eau}$ sont exprimés par la relation (86) et les paramètres W_{DEAH^+/HCO_3^-}, $W_{DEAH^+/carbamate}$ et W_{DEAH^+/HS^-} par l'expression (87).

Sur les données eau-DEA-méthanol-CO_2 et eau-DEA-méthanol-H_2S, le diamètre $\sigma_{DEAH^+}^{méthanol}$ a été ajusté pour une seule température (T = 313,15 K) : la déviation relative moyenne sur la pression partielle de CO_2 est inférieure à 5 %, elle est plus élevée pour H_2S (22 %). Ces essais ont permis de mettre en évidence l'influence de la solvatation préférentielle des ions en fonction de la composition du solvant.

c) Application au système eau-MDEA-gaz acide et eau-MDEA-DEA-gaz acide

Chunxi et Fürst, 2000 ont étudié les systèmes eau-MDEA-gaz acide et ont testé différentes méthodes d'ajustement afin de mettre en évidence l'influence de certains paramètres. Ils ont montré qu'il était possible de décrire de manière satisfaisante les pressions partielles de gaz acide (écart de 25 %) si les seuls paramètres de solvatation $W^{(0)}_{MDEAH^+/molécule}$ sont ajustés, les paramètres $W^{(0)}_{c/m}$ et $W^{(0)}_{c/a}$ étant évalués par les relations (86) et (87). Par ailleurs, le fait d'ajuster le diamètre solvaté de $MDEAH^+$ n'a pas changé significativement la qualité de la représentation. L'extension en température est effectuée en ajustant les paramètres $W^{(1)}$ et $W^{(2)}$ (éq. 85).

Sidi-Boumedine, 2003 a utilisé le modèle de Vallée, 1998 en le modifiant pour représenter les systèmes eau-alcanolamine-gaz acide. Dans son développement, les covolumes ioniques sont exprimés par les relations (88) et (89) :

$$b_c = \frac{N\pi}{6}\sigma_c^3 \tag{88}$$

$$b_a = \frac{N\pi}{6}\sigma_a^3 \tag{89}$$

Pour les systèmes binaires, il introduit les paramètres $W_{m/m}$ et n'utilise plus la dépendance en température de paramètre d'interaction binaire de la loi de mélange de Wong-Sandler. Pour les systèmes ternaires eau-alcanolamine-gaz acide, la constante de formation du carbamate est réajustée ainsi que les diamètres ioniques caractéristiques des alcanolamines protonées et du carbamate. Les paramètres $W_{a/eau}$, $W_{c/eau}$ et $W_{a/c}$ sont ajustés en fonction de la température.

L'ajustement a été effectué sur ses propres données de pression partielle de gaz acide et de composition de CO_2 moléculaire et de carbamate en phase liquide des systèmes eau-DEA-gaz acide et eau-MDEA-gaz acide. Il faut noter que pour ses dernières valeurs (composition de carbamate), il s'agit de données expérimentales d'aires sous le pic caractéristique déterminées par spectroscopie infrarouge. Sur les 4 systèmes, 37 paramètres sont ajustés. Aux paramètres

propres du modèle et à la constante de formation du carbamate, s'ajoutent les coefficients de réponse expérimentale pour le calcul de la composition de carbamate. Le modèle a été testé en prédiction sur ses propres données obtenues pour le système eau-MDEA-DEA-gaz acide. L'écart moyen obtenu est de 25 % sur les pressions partielles de gaz acide. Les aires sous le pic caractéristique du carbamate ne suivent pas la tendance physico-chimique des systèmes étudiés (expérimentalement la composition de carbamate suit l'allure d'une courbe gaussienne en fonction du taux de charge et le modèle prédit une relation linéaire). L'introduction du paramètre $W_{DEAH^+ / carbamate}$ a amélioré le calcul et la tendance physico-chimique est respectée.

d) Conclusion

L'avantage de ce type d'approche est de pouvoir représenter par la même équation les écarts à l'idéalité de la phase liquide et de la phase vapeur et d'être applicable à haute pression. Néanmoins, le nombre de paramètres demeure relativement important. Les tests de sensibilité ont permis de mettre en évidence la sensibilité de certains paramètres.

L'étude des solvants mixtes par Vallée, 1998 montre l'intérêt de prendre en compte les phénomènes de solvatation préférentielle.

Sidi-Boumedine, 2003 a ajusté simultanément des paramètres définis dans le modèle et des paramètres expérimentaux ce qui peut amener un biais sur la signification physique des valeurs déterminées (pour la constante de formation du carbamate par exemple). Par ailleurs, ce modèle nécessite de nombreux paramètres physico-chimiques qui, souvent, ne sont pas disponibles dans la littérature. Néanmoins, les résultats présentés sont encourageants et suggèrent de continuer à rendre ce modèle performant moins complexe.

5.4.3 Expression du potentiel chimique par un modèle d'énergie de Gibbs d'excès

L'approche hétérogène consiste à employer un modèle d'énergie de Gibbs d'excès pour représenter la phase liquide et une équation d'état pour représenter la phase vapeur. Les modèles d'énergie de Gibbs d'excès reposent sur certaines considérations de nature théorique (par exemple, la loi limite de Debye-Hückel) et sur les observations expérimentales concernant la nature des interactions. Ils se présentent sous la forme de la somme de deux termes :

- un terme de contribution à longue distance de type coulombien prépondérant à forte dilution ;
- un terme de contribution à courte distance.

La mise en œuvre de cette approche requiert le choix d'une règle pour la définition des états standards de référence en phase liquide pour les espèces moléculaires et les espèces ioniques.

Les systèmes étudiés font intervenir des composés ayant une température critique faible par rapport aux températures d'étude $\left(T_C^{CO_2} = 304{,}21K,\ T_C^{H_2S} = 373{,}5K\right)$. Lorsque la température de travail est supérieure à une des deux températures critiques, la notion de vapeur saturante ne peut plus être appliquée. La règle adoptée permet de contourner cette difficulté en distinguant le solvant (ou le pseudo solvant) des solutés. Il s'agit de la définition asymétrique des états de référence :

- l'état de référence du solvant (indice *s*) est le solvant pur à la température du système et à une pression de référence arbitraire ;
- l'état de référence du soluté (indice *i*) est un état extrapolé infiniment dilué dans le solvant idéal à la température d'étude et à la pression de référence ;

$\gamma_s \to 1$ quand $x_s \to 1$

$\gamma_i^* \to 1$ quand $x_i \to 0$

L'exposant * sur le coefficient d'activité du soluté indique que l'approche utilisée est asymétrique.

Généralement, le solvant choisi est l'eau pure, les autres espèces moléculaires (alcanolamine, composé polaire) et les espèces ioniques sont considérées comme des solutés. Cependant, certains auteurs ont préféré définir un solvant mixte : seuls les gaz acides et les espèces ioniques sont les solutés (Austgen *et al.*, 1989 et 1991 par exemple). La définition des constantes d'équilibre (ou des potentiels chimiques de référence) et des constantes de Henry est inhérente à la règle adoptée.

Le but de ce paragraphe est d'énumérer quelques-uns de ces modèles et leurs applications dans le domaine du traitement des gaz acides.

a) Loi limite de Debye-Hückel

La loi limite de Debye-Hückel, développée à partir des équations fondamentales de la mécanique électrostatique, constitue une théorie simple pour décrire les interactions entre ions en solution. Son développement repose sur l'hypothèse que les écarts à l'idéalité sont essentiellement induits par les forces à longue distance entre ions. Ces ions sont alors représentés comme des espèces chargées de diamètre fixe dans un milieu de constante diélectrique continue et constante. Son domaine d'application est restreint aux domaines des faibles concentrations. Néanmoins, elle permet de définir une limite vers laquelle tout modèle thermodynamique cohérent doit tendre à très forte dilution. Par ailleurs, de nombreux modèles se basent sur cette expression pour définir leur terme de contribution à longue distance.

b) Modèle de Pitzer

Le modèle de Pitzer, 1973 introduit des interactions binaires à courte distance entre ions en fonction de la température et de la force ionique mais aussi un terme du viriel au troisième ordre pour tenir compte des interactions à courte distance entre trois solutés distincts :

$$\frac{G^E}{n_W RT} = f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk}(I) m_i m_j m_k$$
$$f(I) = \frac{4A_\varphi I}{1,2} \ln\left(1 + 1,2\sqrt{I}\right) \qquad (90)$$

où i, j et k sont des solutés, I est la force ionique, m_i est la molalité de l'espèce i et n_W, le nombre de moles d'eau. La fonction $f(I)$ représente les interactions à longue distance. Les termes λ_{ij} et μ_{ijk} représentent respectivement les interactions binaires à courte distance entre deux et trois espèces. Ces paramètres sont ajustés sur des données expérimentales.

Pérez-Salado Kamps *et al.*, 2001 ont utilisé ce modèle pour décrire les systèmes eau-MDEA-gaz acide. L'ajustement a été mené sur un nombre restreint de données et a conduit à des écarts très faibles (de l'ordre de 3 %).

La représentation de données non ajustées comprises dans le domaine d'ajustement n'a pas conduit à des résultats satisfaisants : les déviations observées ne sont pas systématiques : au sein d'une même série de données, les écarts varient entre 5 et 100 %. Pérez-Salado Kamps *et al.*, 2003 ont étendu ce modèle à l'étude de la solubilité des gaz acides dans le mélange de solvants eau-MDEA-pipérazine.

Ce modèle demeure complexe à utiliser vu le nombre élevé de paramètres à déterminer. La présence de paramètres ternaires limite ses capacités d'extrapolation.

c) Equation de Clegg-Pitzer

L'équation de Clegg-Pitzer (Clegg et Pitzer, 1992) a pour base l'équation de Pitzer dans laquelle les molécules de solvant sont considérées comme interactives. L'énergie de Gibbs d'excès est écrite comme la somme d'un terme rendant compte des effets à longue distance entre les espèces chargées (g^{DH}) et d'un terme de solvatation à courte distance entre les espèces moléculaires et les espèces ioniques (g^S) :

$$g^E = g^S + g^{DH} \qquad (91)$$

$$g^S = x_I \sum x_n \sum_c \sum_a F_c F_a W_{nca} + \sum_n \sum_{n'} x_n x_{n'} \left(A_{n'n} x_n + A_{nn'} x_{n'}\right) \qquad (92)$$

c correspond aux cations, a aux anions, n et n' aux espèces neutres. La fraction molaire totale des ions est donnée par :

$$x_I = 1 - \sum_n x_n \tag{93}$$

et les fonctions F_c et F_a sont définies par :

$$F_c = 2\frac{x_c}{x_I} \tag{94}$$

$$F_a = 2\frac{x_a}{x_I} \tag{95}$$

$A_{nn'}$ et $A_{n'n}$ sont les paramètres d'interaction entre molécules de solvant. W_{nca} définit les interactions entre les molécules et les espèces ioniques.

Les interactions à longue portée sont représentées par le terme de Debye-Hückel modifié par Pitzer (Clegg et Pitzer, 1992) et étendu à l'échelle des fractions molaires où intervient un paramètre d'interaction cation-anion, issu de l'interaction courte distance du modèle de Pitzer, 1973.

Li et Mather, 1994 ont mis en œuvre cette équation pour représenter les systèmes eau-MDEA-CO_2, eau-MEA-CO_2 et le mélange MDEA/MEA. Dans leur travail, l'eau et l'alcanolamine sont considérés comme des molécules de solvant. Par conséquent, la constante diélectrique du milieu est calculée à partir des constantes diélectriques de chaque composé pur et introduit dans le terme g^{DH}.

Toutes les constantes d'équilibre sont connues. Le fait de négliger la présence de gaz acide dissous a contraint les auteurs à étudier le domaine des taux de charge de gaz acide inférieurs à l'unité. Les résultats obtenus sur les systèmes eau-alcanolamine-CO_2 ont été utilisés pour décrire la solubilité du CO_2 dans un mélange eau-MDEA-MEA. Pour ce mélange de solvants, leur modèle présente des limitations (non prise en compte de gaz acide dissous).

Le même modèle a ensuite été utilisé par Qian *et al.*, 1995 pour décrire les systèmes eau-MDEA-sulfolane-gaz acide en utilisant les paramètres déterminés par Li et Mather, 1994.

Sur les systèmes quaternaires eau-MDEA-sulfolane-gaz acide, les paramètres $W_{sulfolane/c/a}$ ont été ajustés sur 63 points dans le cas du CO_2 (déviation de l'ordre de 5 %) et sur 22 points dans le cas de H_2S (déviation de 10 %). Ces résultats sont ensuite utilisés pour prédire la solubilité des 2 gaz acides dans un solvant eau-MDEA-sulfolane. Sur 30 points, les écarts sont de l'ordre de 15 %.

d) Modèle NRTL-Electrolyte

L'équation NRTL (Non Random Two Liquids) proposée par Renon et Prausnitz, 1968 introduit le concept de composition locale basée sur une répartition non aléatoire des molécules. Ce concept a été étendu aux solutions contenant des ions par Chen *et al.*, 1982 et par Chen et Evans, 1986.

L'énergie de Gibbs d'excès de la solution est présentée comme une somme de deux contributions : un terme de composition locale issue du formalisme NRTL $\left(g_{CD}^{E}\right)$ pour rendre compte des interactions à courte distance entre les espèces ioniques et les espèces moléculaires, et un terme lié aux interactions ioniques à longue distance $\left(g_{LD}^{E}\right)$. L'énergie de Gibbs d'excès molaire est donnée par :

$$g^{E} = g_{CD}^{E} + g_{LD}^{E} \tag{96}$$

Pour l'étude de mélange de solvants, l'expression de Born qui dépend de la constante diélectrique du mélange et de celle de l'eau pure est ajoutée pour assurer une cohérence au niveau des états de référence des ions.

La contribution à longue distance entre les espèces chargées est décrite par le terme Debye-Hückel modifié par Pitzer, 1980 :

$$\frac{g_{LD}^{E}}{RT} = \frac{g_{PDH}^{E}}{RT} = -\left(\sum_{k} x_k\right)\sqrt{\frac{1000}{M_m}}\left(\frac{4A_{\varphi}I_x}{\rho}\right)ln\left(1+\rho\sqrt{I_x}\right) \tag{97}$$

Dans cette expression, A_{ϕ} est le coefficient de Debye-Hückel, M_m est la masse moléculaire du solvant mixte (g/mol), ρ est le paramètre d'approche minimale fixé par Pitzer à 14,9 $\mathring{A}$ et I_x $\left(=\frac{1}{2}\sum_{i} x_i z_i^2\right)$ la force ionique dans l'échelle des titres molaires. Le coefficient A_{ϕ} est fonction de la masse volumique (ρ_s) et de la constante diélectrique du solvant (D_s) :

$$A_{\varphi} = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{2\pi\rho_s N}{1000}}\left(\frac{e^2}{D_s kT}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{98}$$

Dans cette expression, N est la constante d'Avogadro, e la charge élémentaire de l'électron et k la constante de Boltzmann.

La contribution de Born est calculée à partir de la constante diélectrique du solvant et de celle de l'eau (D_w). r_i est le rayon de l'ion i, x_i sa fraction molaire en phase liquide et z_i sa charge :

$$g_{BORN}^{E} = RT\left(\frac{e^2}{2kT}\right)\left(\sum_{i}\frac{x_i z_i^2}{r_i}\right)\left(\frac{1}{D_s}-\frac{1}{D_w}\right) \tag{99}$$

Pour la contribution à courte distance, Chen *et al.*, 1982 adoptent le concept de composition locale du modèle NRTL aux solutions contenant des ions. Dans leur théorie, la phase liquide est décomposée en trois types de cellules. Le premier type est centré autour d'une espèce moléculaire centrale, entourée d'autres molécules, d'anions et de cations, de manière à respecter l'hypothèse d'électroneutralité locale. Les deux autres types de cellules admettent respectivement un anion et un cation comme espèce centrale. L'hypothèse de répulsion entre

charges de même signe est respectée de sorte qu'au voisinage immédiat de l'espèce ionique centrale se trouvent des espèces moléculaires et des ions de signe opposé.

Les fractions molaires locales des espèces j et i au voisinage de la molécule centrale i, x_{ji} et x_{ii} sont reliées aux fractions molaires x_i et x_j par :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \right) \tag{100}$$

g_{ji} et g_{ii} sont respectivement les énergies d'interaction entre les paires d'espèces j-i et i-i et elles sont symétriques. Le terme α_{ji} est le facteur de répartition non aléatoire du modèle NRTL.

De manière identique, les fractions molaires locales des espèces j et k au voisinage de l'espèce ionique i sont reliées par :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ki}} = \frac{x_j}{x_k} \cdot \exp\left(-\alpha_{ji,ki} \frac{g_{ji} - g_{ki}}{RT} \right) \tag{101}$$

A cela s'ajoutent les équations relatives aux trois types de cellules définies ci-dessus :

Cellule centrée autour d'une molécule : $x_{cm} + x_{am} + x_{mm} = 1$

Cellule centrée autour d'un cation : $x_{mc} + x_{ac} = 1$

Cellule centrée autour d'un anion : $x_{ma} + x_{ca} = 1$

Le terme courte distance de l'expression de l'énergie de Gibbs d'excès est donnée par l'ensemble des relations :

$$\frac{g^E_{NRTL}}{RT} = \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_c X_c \sum_{a'} \frac{X_{a'} \sum_j G_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\left(\sum_{a''} X_{a''} \right) \left(\sum_k X_k G_{kc,a'c} \right)} + \sum_a X_a \sum_{c'} \frac{X_{c'} \sum_j G_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{\left(\sum_{c''} X_{c''} \right) \left(\sum_k X_k G_{ka,c'a} \right)}$$

$$G_{cm} = \frac{\sum_a X_a G_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} \qquad G_{am} = \frac{\sum_c X_c G_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}} \tag{102}$$

$$\alpha_{mc} = \alpha_{cm} = \frac{\sum_a X_a \alpha_{m,ca}}{\sum_{a'} X_{a'}} \qquad \alpha_{ma} = \alpha_{am} = \frac{\sum_c X_c \alpha_{m,ca}}{\sum_{c'} X_{c'}}$$

$X_j = x_j Z_j$ avec $C_j = Z_j$ pour les ions et $C_j = 1$ pour les molécules.

$$G_{jc,a'c} = \exp\left(-\alpha_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c} \right) \qquad G_{ja,c'a} = \exp\left(-\alpha_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a} \right)$$

$$G_{ca,m} = \exp\left(-\alpha_{ca,m} \tau_{ca,m} \right) \qquad G_{im} = \exp\left(-\alpha_{im} \tau_{im} \right) \tag{103}$$

$$\tau_{ma,ca} = \tau_{am} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \qquad \tau_{mc,ac} = \tau_{cm} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca}$$

m représente une molécule, *a* ,*a′* et *a″* représentent les anions, c, *c′* et *c″* représentent des cations.

Les paramètres ajustables du modèle NRTL-Electrolyte sont les paramètres binaires τ_{ij}. Si le mélange étudié ne contient que des espèces moléculaires, l'équation NRTL-Electrolyte se réduit à la forme originale du modèle NRTL. Les paramètres binaires pour les paires moléculaires peuvent être obtenus par traitement des mélanges correspondant avec le modèle NRTL.

Austgen *et al.*, 1989 et 1991 ont utilisé le modèle NRTL-Electrolyte associé à l'équation d'état Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) appliquée à la phase vapeur pour étudier les systèmes eau-alcanolamine-gaz acides (avec la MEA, la DEA et la MDEA).

Les paramètres d'interaction binaire τ_{ij} entre deux molécules sont ajustés sur les systèmes correspondants. Les coefficients de répartition non aléatoire α_{ij} sont fixés à une valeur par défaut selon la nature de la molécule impliquée et les paramètres $\tau_{paire\ d'ions\ /\ paire\ d'ions}$ ont été fixés à zéro (Chen et Evans, 1986). En considérant un solvant eau-alcanolamine, les paramètres d'interaction $\tau_{eau-paire\ d'ions}$ et leurs réciproques faisant intervenir les espèces ioniques prépondérantes ainsi que la constante de formation du carbamate ont été ajustés en fonction de la température sur les données de pression partielle de gaz acide des systèmes ternaires eau-alcanolamine-gaz acide. Pour les systèmes avec la MEA et la DEA, des erreurs systématiques sont observées à des températures supérieures à 373,15 K et aux faibles taux de charge. Les déviations sont de l'ordre de 20 %. La représentation des systèmes eau-alcanolamine-H_2S-CO_2 est prédictive, sans nouvel ajustement.

Les mélanges aqueux MDEA/DEA et MDEA/MEA en présence de CO_2 ont aussi été étudiés (Austgen *et al.*, 1991). Les paramètres additionnels pouvant affecter la représentation sont ajustés sur leurs propres valeurs expérimentales de pression partielle de CO_2. Compte tenu du faible nombre de données, les auteurs précisent qu'il ne peut s'agir que d'une première tendance et que leurs résultats sont donnés avec un faible degré de confiance. Des calculs de concentration des espèces en phase liquide ont montré la qualité du modèle à représenter les bonnes tendances, à savoir l'allure gaussienne de la courbe représentant la concentration en carbamate.

Posey *et al.*, 1997 ont repris le modèle de Austgen *et al.*, 1991 pour le système eau-MDEA-gaz acide en le modifiant et en ajoutant d'autres types de données dans la base de régression.

Tout d'abord, la non idéalité du binaire eau-MDEA est prise en compte en ajustant les paramètres du modèle NRTL. Ensuite, le paramètre $\tau_{MDEAH^+,OH^- - eau}$ a été ajusté sur une donnée de conductivité dans une solution aqueuse de MDEA à 50 % poids à 313,15 K (Posey, 1996).

De manière générale, la représentation a été améliorée par rapport au modèle d'Austgen *et al.*, 1991 en particulier à hautes températures et à bas de taux de charge de CO_2. Les systèmes eau-DEA-gaz acide ont été réajustés de la même manière.

Le mélange MDEA/DEA a été étudié par Posey, 1996. Les paramètres supplémentaires ne sont pas ajustés mais estimés à partir de ceux obtenus sur les systèmes ternaires en effectuant des analogies de comportement. Les pressions partielles de H_2S (Huang et Ng, 1995) sont bien représentées tandis que pour le CO_2 (4 jeux de données), la représentation n'est satisfaisante que pour des taux de charge supérieurs à 0,1. Ceci provient peut-être du fait que les paramètres $\tau_{DEAH^+,DEACOO^- - MDEA}$ et $\tau_{DEAH^+,DEACOO^- - DEA}$ ont été estimés en stipulant un comportement similaire des ions HCO_3^- et $DEACOO^-$.

Liu *et al.*, 1999 ont utilisé le modèle développé par Austgen *et al.*, 1989 pour simuler l'absorption et la désorption du CO_2 dans des solutions aqueuses de MEA. Ils se sont aperçus que la valeur de chaleur de désorption calculée par ce modèle était très élevée. Pour y remédier, deux modifications ont été effectuées. Tout d'abord, l'ajustement simultané des paramètres d'interaction du modèle et de la constante de formation du carbamate peut entraîner une surévaluation des pressions partielles. Ils proposent alors de découpler ces deux ajustements. Ensuite, dans leur modèle, Austgen *et al.*, 1989 définissent un solvant mixte eau-MEA mais utilisent la constante de Henry du CO_2 dans l'eau pure. Liu *et al.*, 1999 proposent d'obtenir une valeur de la constante de Henry dans la MEA pure par une méthode indirecte (l'analogie CO_2-N_2O proposée par Clarke, 1964).

Habchi Tounsi, 2003 a utilisé le modèle NRTL-Electrolyte pour exprimer les coefficients d'activité des espèces des systèmes eau-DEA-méthanol-gaz acide où la phase vapeur est décrite par l'équation d'état de Peng-Robinson, 1976.

Le solvant considéré dans ce travail est de l'eau pure. La procédure de modélisation est identique à celle de Austgen *et al.*, 1989 et 1991 : description des systèmes binaires, ternaires puis quaternaires. A chaque étape, l'ensemble des paramètres acquis précédemment est conservé. Les paramètres du modèle NRTL-Electrolyte faisant intervenir les espèces ioniques prépondérantes en interaction avec l'eau et la DEA ont été ajustés sur les systèmes eau-DEA-CO_2 et eau-DEA-H_2S. La qualité de la représentation des pressions partielles de gaz acide est très variable suivant les séries de données considérées, l'écart quadratique moyen variant de 15 à 40 %. Les paramètres $\tau_{Méthanol-DEAH^+,HS^-}$ et $\tau_{DEAH^+,HS^- - méthanol}$ ont été ajustés sur les pressions partielles de H_2S sur deux compositions du solvant eau-DEA-méthanol à 4 températures. L'écart quadratique moyen est de 45 %. Pour le système eau-DEA-méthanol-CO_2, en plus des paramètres $\tau_{Méthanol-DEAH^+,HCO_3^-}$, $\tau_{Méthanol-DEAH^+,DEACOO^-}$ et de leurs réciproques,

les paramètres $\tau_{Méthanol-CO_2}$ et $\tau_{CO_2-méthanol}$ ont été ajustés. L'écart quadratique moyen obtenu sur cinq compositions de solvant à des températures variant de 313,15 à 393,15 K est de 45 %. C'est à basse température et pour des taux de charge inférieurs à 0,4 que le modèle présente le plus de difficulté. Les calculs des profils de concentration ont pu mettre en évidence la spécificité de chaque solvant par rapport à leur concentration relative en eau, en DEA et en méthanol.

e) Conclusion

Les modèles d'énergie de Gibbs d'excès sont largement utilisés pour représenter la solubilité des gaz acides dans des solvants chimiques et dans des solvants mixtes eau-DEA-méthanol. La majorité des auteurs ont considéré un solvant eau + alcanolamine pour la définition des états de référence, ce qui induit l'ajout d'un terme de transfert d'énergie de Gibbs d'excès.

Un de ses inconvénients réside dans le fait que deux modèles sont nécessaires pour décrire chacune des phases. Cependant, ce choix est justifié par la dissymétrie même des systèmes : les espèces ioniques ne sont présentes qu'en phase liquide.

L'approche que nous allons suivre est celle développée par Habchi Tounsi, 2003 en l'étendant aux mélanges de gaz acides, aux mélanges d'alcanolamines et au solvant eau-DEA-méthanol afin d'améliorer la qualité de la représentation.

5.5 Etat de l'art des techniques de calcul des chaleurs d'absorption

Les procédés de traitement de gaz sont composés de 2 grandes étapes. La première est l'absorption des gaz acides par le solvant dont le paramètre clé est la connaissance des équilibres liquide-vapeur le long de la colonne. La deuxième étape du procédé consiste à régénérer le solvant chargé en gaz acides. Il s'agit d'une étape non négligeable car la qualité de la solution régénérée fixe les performances en tête d'absorbeur. Elle est aussi stratégique d'un point de vue économique car sa réalisation nécessite beaucoup d'énergie. En effet, l'énergie injectée doit être suffisante pour chauffer les fluides et ensuite pour inverser les réactions d'absorption : il s'agit donc de l'opposé de la chaleur dégagée pendant l'absorption. Une bonne connaissance de ce paramètre semble incontournable pour un dimensionnement correct de cette unité (Sakwattanapong *et al.*, 2005). Il existe des données expérimentales de chaleurs d'absorption de gaz acide dans des solutions aqueuses d'alcanolamine mesurées par méthode dynamique ou statique. Les travaux consacrés à leur modélisation demeurent peu nombreux par rapport à ce qui peut être trouvé pour les équilibres liquide-vapeur.

5.5.1 Mesure expérimentale de chaleur d'absorption

Deux méthodes peuvent être recensées pour déterminer des valeurs expérimentales de chaleurs d'absorption des gaz acides dans des solvants. La calorimétrie statique (Carson *et al.*, 2000) consiste à introduire une quantité de gaz acide dans le solvant et à mesurer la quantité de chaleur dégagée résultant de cette introduction. La quantité de solvant est déterminée au préalable par pesée et la quantité de gaz acide introduite est calculée à partir des valeurs de pression, température et volume avant et après l'injection. La calorimétrie à écoulement est une méthode dynamique de mesure. Le courant gazeux et le solvant sont amenés simultanément mais séparément dans le calorimètre. L'effet thermique résultant du mélange des deux fluides est mesuré aux pression, débit et composition constants pour différents ratios de débits des 2 fluides. Le tracé de l'enthalpie d'absorption en kJ / mole d'alcanolamine en fonction du taux de charge de gaz acide fait apparaître 2 zones distinctes séparées par le point limite de solubilité (figure 35).

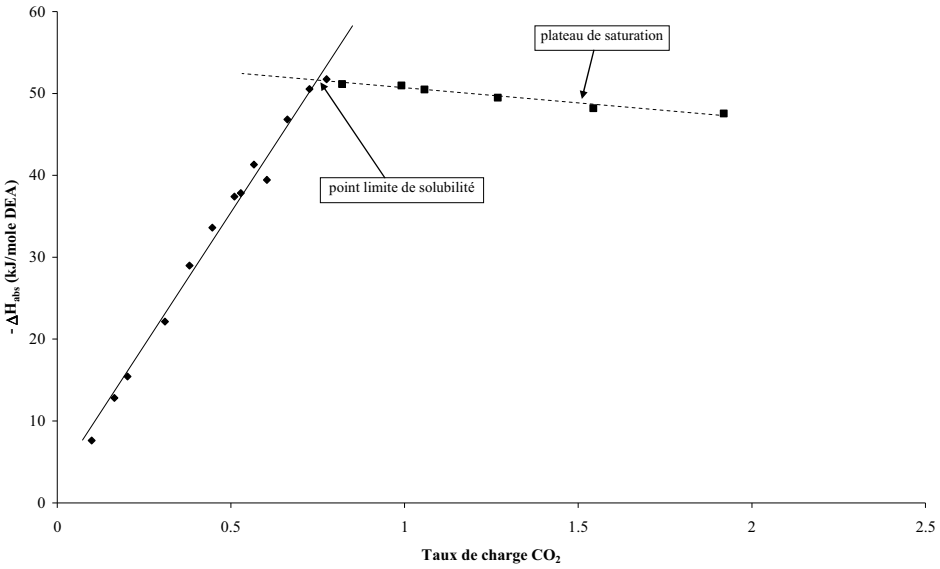

FIG. 35 *Enthalpies d'absorption expérimentales de CO_2 dans un solvant eau-DEA à 20,6 % poids. (T = 349,82 K, P = 1120 kPa). Oscarson et al., 1995*

De nombreuses mesures concernant l'absorption du dioxyde de carbone et de l'hydrogène sulfuré dans des solutions aqueuses d'alcanolamine proviennent de l'Université de Brigham Young (Merkley *et al.*, 1986, Helton *et al.*, 1987, Van Dam *et al.*, 1998, Oscarson *et al.*, 1995). Mathonat, 1995 a comparé ses mesures sur le système eau-MDEA-CO_2 avec celles obtenues par Merkley *et al.*, 1986 : la différence entre les deux auteurs est de 3 % sur le taux de charge à saturation et sur l'enthalpie d'absorption.

Les mesures de Carson *et al.*, 2000 sont très spécifiques puisqu'elles ont été réalisées à très bas taux de charge de CO_2 (entre 10^{-2} et 10^{-1}). Vu la complexité de telles mesures, une seule

température (298,15 K) a été étudiée pour la monoéthanolamine, la diéthanolamine et la méthyldiéthanolamine. L'erreur expérimentale est de l'ordre de 5 %.

5.5.2 Modélisation de l'enthalpie d'absorption

Par rapport aux nombreuses études traitant de l'aspect équilibre liquide-vapeur de l'absorption des gaz acides, peu de travaux sont consacrés à la modélisation de la chaleur d'absorption. La majorité des études recensées sur ce sujet repose sur l'application de la relation de Gibbs-Helmholtz pour calculer l'enthalpie différentielle à partir de données d'équilibre liquide-vapeur :

$$\frac{\Delta H_{diff}}{R} = -\left(\frac{\partial \ln P_{ga}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{x_{ga}} \tag{104}$$

P_{ga} est la pression partielle de gaz acide et x_{ga} sa fraction molaire en phase liquide.
Ensuite, la chaleur d'absorption globale qui correspond à la quantité de chaleur dégagée d'une solution passant d'un taux de charge nul à un taux de charge α est calculée par :

$$\Delta H_{globale}(\alpha, T) = \frac{1}{\alpha} \int_0^{\alpha} \Delta H_{diff}(\alpha') d\alpha' \tag{105}$$

Par exemple, Jou *et al.*, 1994, Mathonat, 1995, Posey, 1996, Rho *et al.*, 1997 et Gabrielsen *et al.*, 2005 ont appliqué cette méthode pour des solutions aqueuses de DEA ou de MDEA chargées en CO_2 ou en H_2S. Bien que Sherwood et Prausnitz, 1962 aient montré qu'il s'agissait d'une approximation, cette méthode demeure largement utilisée pour décrire les systèmes réactifs.
Oscarson *et al.*, 1995 ont développé une méthode plus rigoureuse et qui a inspiré notre développement. L'enthalpie d'absorption est obtenue en soustrayant l'enthalpie des réactifs à l'enthalpie des produits. Le coefficient d'activité est exprimé par le modèle de Pitzer modifié par Edwards *et al.*, 1978 où les interactions entre trois espèces ne sont pas considérées. Les enthalpies molaires partielles sont ensuite calculées par dérivation par rapport à la température. Les paramètres du modèle ont été ajustés sur ses propres données enthalpiques pour les systèmes suivants : eau-DEA-CO_2 eau-DEA-H_2S, eau-MDEA-CO_2 et eau-MDEA-H_2S. La phase vapeur est décrite par l'équation d'état de Nakamura *et al.*, 1976 pour laquelle les constantes et les paramètres relatifs aux alcanolamines ont été pris égaux à ceux de l'ammoniac. Les chaleurs d'absorption sont reproduites avec un écart relatif de 10 %.

5.6 Conclusion

La solubilité d'espèces moléculaires ou ioniques dans des solvants eau-alcanolamine-méthanol est un phénomène complexe à décrire du fait de la nécessité de prendre en compte les réactions chimiques dans des solvants plus ou moins dissociant. Le but de ce paragraphe était de brosser un tableau des techniques et approches thermodynamiques récentes pour décrire ces systèmes. Dans la plupart des cas, de faibles nombres de données et conditions opératoires sont utilisés pour ajuster les paramètres du modèle. Nous avons également discuté des manières de calcul des chaleurs d'absorption.

La figure 36 présente les deux techniques pouvant être utilisées pour résoudre l'équilibre chimique (Habchi Tounsi, 2003). Quelle que soit la méthode utilisée, stœchiométrique ou non stœchiométrique, les bilans de matière et les potentiels chimiques des espèces doivent être définis.

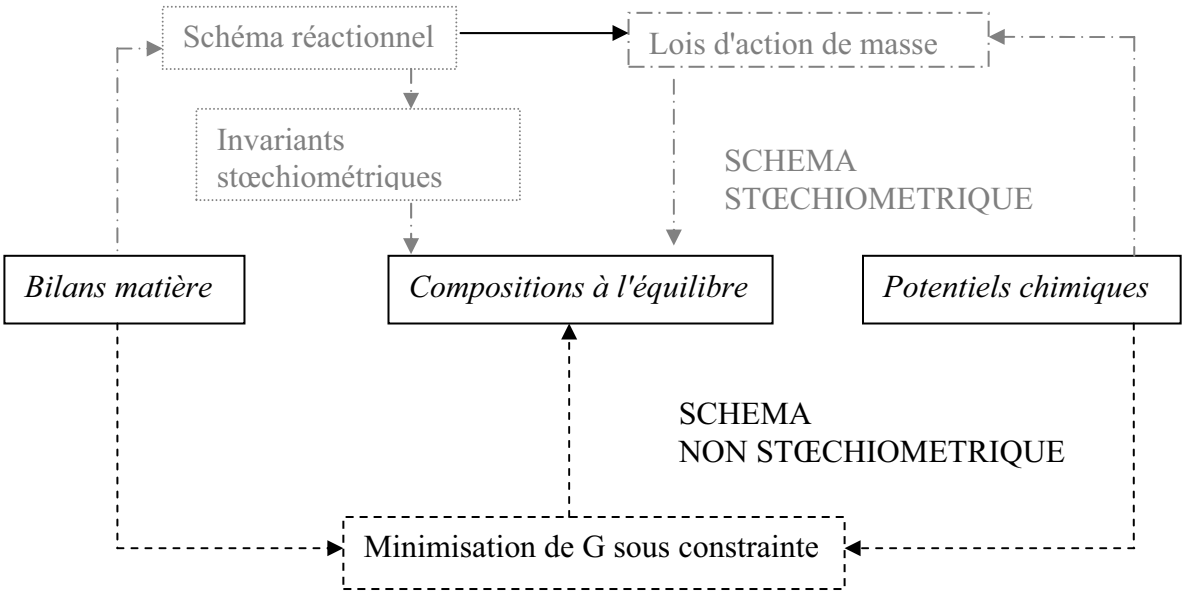

FIG. 36 *Principe des deux techniques de calcul de flash réactif*

A présent, nous allons détailler l'approche thermodynamique retenue.

6 Approche thermodynamique développée

Après avoir passé en revue les différentes méthodes de calcul des équilibres réactifs et les approches thermodynamiques présentées dans la littérature, nous nous intéressons à présent à celles retenues dans ce travail. Les propriétés des phases sont modélisées par l'approche hétérogène précédemment utilisée par Habchi Tounsi, 2003 : une équation d'état

(Peng Robinson, 1976) pour décrire la phase vapeur est associée à un modèle d'énergie de Gibbs d'excès, NRTL-Electrolyte (Chen *et al.*, 1982 Chen et Evans, 1986) pour représenter la non idéalité de la phase liquide. Cette approche est couplée à la méthode non stœchiométrique pour calculer les compositions à l'équilibre chimique en phase liquide pour ensuite déterminer l'équilibre de phases liquide-vapeur. Le modèle et les paramètres sont détaillés § 6.1. Le § 6.2 est dédié au développement de notre calcul de chaleur d'absorption d'un gaz acide. Enfin, avant de s'intéresser aux résultats, le protocole de modélisation est décrit § 6.3 : il permet d'ajuster les paramètres du modèle NRTL-Electrolyte sur les données de pression partielle de gaz acide seules ou combinées à des données de chaleur d'absorption.

6.1 Résolution de l'équilibre liquide-vapeur

L'équilibre liquide-vapeur est composé de deux équilibres étroitement liés : l'équilibre chimique et l'équilibre physique.

6.1.1 Résolution de l'équilibre chimique

Résoudre l'équilibre chimique, c'est déterminer la composition de toutes les espèces (ioniques et moléculaires) à l'état d'équilibre du système réactif. Dans ce travail, la méthode non stœchiométrique est mise en œuvre. La connaissance du potentiel chimique de chaque espèce est nécessaire pour le calcul de l'énergie de Gibbs du système :

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^{\#}\left(T, P_{réf}\right) + RT\ln\wp + RT\ln\frac{\gamma_i n_i}{n} \qquad (62)$$

où $\mu_i^{\#}\left(T, P_{réf}\right)$ est le potentiel chimique de référence, γ_i est le coefficient d'activité en phase liquide, n_i est le nombre de moles du composé i et n le nombre de moles total. $\wp$ est la correction de Poynting négligée dans ce travail en raison de la gamme restreinte de pression étudiée. Dans ce développement, la convention asymétrique pour les états de référence est utilisée et rappelée, le solvant est de l'eau pure :

- état de référence du solvant : corps pur à la même température T du système sous une pression de référence ;
- état de référence des solutés (ioniques et moléculaires) : état idéal extrapolé infiniment dilué dans l'eau à la température T de travail et sous la pression de référence.

Les coefficients d'activité exprimés selon cette convention sont marqués d'un astérisque (*).

a) Potentiels chimiques de référence

Dans la littérature (Barner et Scheuerman, 1978), les valeurs des potentiels chimiques de référence des espèces H^+, OH^-, H_2O, H_2S, HS^-, S^{2-}, CO_2, HCO_3^- et CO_3^{2-} sont disponibles pour une pression de référence de 100 kPa. Pour les autres espèces réactives définies dans ce travail (alcanolamine, H_3O^+, alcanolamine protonée et carbamate) et pour le méthanol, aucune information n'est disponible. Deux méthodes distinctes ont été mises en œuvre pour déterminer ces valeurs :

- Potentiels chimiques de référence des espèces réactives

La relation (106) permet de relier les potentiels chimiques de référence à K_r, la constante d'équilibre de la réaction *r* (l'effet de la pression est négligé) :

$$RT \ln K_r(T) = -\sum_i \nu_{i,r} \mu_i^{\#}(T) \qquad (106)$$

$\nu_{i,r}$ est le coefficient stœchiométrique de l'espèce *i* dans la réaction *r*.

Dans le cas d'une alcanolamine primaire ou secondaire, nous disposons de 7 équations pour déterminer 12 potentiels chimiques. En plus des valeurs issues de la littérature, nous fixons certains paramètres : par exemple, le potentiel chimique de référence de l'ion H_3O^+ est calculé à partir du potentiel chimique de H_2O et de l'ion H^+ disponibles dans les tables de Barner et Scheuerman, 1978. Celui des alcanolamines est pris égal à zéro. Dans le cas d'une alcanolamine tertiaire, le système est composé de 6 équations et 11 inconnues (absence de carbamate) : la procédure de calcul est identique au cas précédent.

Les valeurs des constantes d'équilibre des réactions (34) à (40) sont issues de la littérature et le tableau 28 récapitule les sources retenues.

Tableau 28 *Constantes d'équilibre des dissociations chimiques*

Réaction chimique	Température (K)	Source
(34)	273,15 – 573,15	Olofsson et Hepler, 1975
(35)	273,15 – 498,15	Edwards *et al.*, 1978
(36)	273,15 – 323,15	Peiper et Pitzer, 1982
(37)	273,15 – 573,15	Millero, 1986
(38)	298,15 – 423,15	Kryukov *et al.*, 1974
(39) DEA	298,15 – 423,15	Oscarson *et al.*, 1989
(39) MDEA	298,15 – 423,15	Oscarson *et al.*, 1989
(40) MEA	273,15 – 323,15	Kim *et al.*, 1987
(40) DEA	298,15 – 358,15	Chan et Danckwerts, 1981, Barth, 1984 et Aroua *et al.*, 1997
(40) MEA	298,15 – 348,15	Chan et Danckwerts, 1981 et Barth, 1984

- Potentiel chimique de référence du méthanol

Pour le méthanol, soluté neutre chimiquement, le potentiel chimique de référence en phase liquide est calculé à partir de sa constante de Henry dans l'eau et du potentiel chimique de référence à l'état gaz parfait $\mu^{\bullet}_{MeOH}\left(T,P^{\circ}\right)$.

$$\mu^{\#}_{MeOH}\left(T,P_{réf}\right)=\mu^{\bullet}_{MeOH}\left(T,P^{\circ}\right)+RT\,ln\frac{H^{P^{sat}_{w}}_{MeOH,w}\left(T\right)}{P^{\circ}} \qquad (107)$$

P° est la pression standard. $\mu^{\bullet}_{MeOH}\left(T,P^{\circ}\right)$ est calculé à partir des tables de Stüll *et al.*, 1987. La constante de Henry du méthanol dans l'eau (w) $H^{P^{sat}_{w}}_{MeOH,w}\left(T\right)$ est issue des travaux de Gupta *et al.*, 2000. L'expression du potentiel chimique de référence de chaque espèce en fonction de la température est donnée par la relation (108) et le tableau 29.

$$\mu^{\#}_{i}\left(kJ/mol\right)=aT^{3}+bT^{2}+cT+d \qquad (108)$$

Tableau 29 *Paramètres de l'équation exprimant la dépendance en température du potentiel chimique de référence (T/K et $\mu_i^{\#}$ /kJ/mol)*

Composé	a	b	c	d	Domaine de température (K)
H_2O	0	$-4{,}723.10^{-5}$	$19{,}205.10^{-2}$	$-29{,}0.10^{1}$	298,15 – 573,15
alcanolamine	0	0	0	0	298,15 – 573,15
CO_2	$32{,}997.10^{-8}$	$-6{,}21.10^{-4}$	$4{,}18.10^{-1}$	$-4{,}539.10^{2}$	298,15 – 498,15
H_2S	$-11{,}96.10^{-8}$	$28{,}096.10^{-6}$	$17{,}07.10^{-2}$	$-10{,}763.10^{1}$	298,15 – 573,15
méthanol	$-30{,}05.10^{-8}$	$41{,}08.10^{-5}$	$19{,}904.10^{-2}$	$-22{,}479.10^{1}$	298,15 – 423
OH^-	0	$37{,}192.10^{-5}$	$29{,}27.10^{-1}$	$-18{,}867.10^{1}$	298,15 – 573,15
HCO_3^-	0	$11{,}244.10^{-5}$	$32{,}343.10^{-2}$	$-6{,}8297.10^{2}$	298,15 – 573,15
CO_3^{2-}	$-4{,}4696.10^{-7}$	$9{,}454.10^{-4}$	$9{,}3832.10^{-2}$	$-6{,}181.10^{2}$	273,15 – 323,15
HS^-	0	$23{,}909.10^{-5}$	$7{,}3108.10^{-2}$	$-6{,}077.10^{1}$	298,15 – 573,15
S^{2-}	0	$19{,}119.10^{-5}$	$15{,}788.10^{-2}$	-5,644	298,15 – 343,15
$DEACOO^-$	0	$15{,}97.10^{-5}$	$15{,}82.10^{-2}$	$-41{,}48.10^{1}$	298,15 – 358,15
$MEACOO^-$	0	$15{,}97.10^{-5}$	$15{,}088.10^{-2}$	$-41{,}71.10^{1}$	298,15 – 348,15
H_3O^+	0	$-4{,}723.10^{-5}$	$22{,}529.10^{-2}$	$-29{,}01.10^{1}$	298,15 – 573,15
$DEAH^+$	$-4{,}62.10^{-8}$	$9{,}93.10^{-5}$	$-7{,}68.10^{-2}$	-35,146	298,15 – 423,15
$MEAH^+$	0	$11{,}38.10^{-6}$	$-19{,}01.10^{-3}$	$-4{,}93.10^{1}$	298,15 – 323,15
$MDEAH^+$	$-8{,}143.10^{-8}$	$17{,}499.10^{-5}$	$-12{,}85.10^{2}$	-23,706	298,15 – 423,15

b) Expression des coefficients d'activité par le modèle NRTL-Electrolyte

Le coefficient d'activité de chaque espèce (ionique et moléculaire) est calculé par la relation (109) où l'énergie de Gibbs d'excès est exprimée par le modèle NRTL-Electrolyte en convention asymétrique :

$$\ln \gamma_i^* = \left[\frac{\partial \left(n\, g^{E*} / RT \right)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j\neq i}} \tag{109}$$

L'équation NRTL-Electrolyte fait apparaître deux termes (§ 5.4.3) : le premier est lié aux interactions à courte distance (CD) et le deuxième rend compte des interactions coulombiennes à longue distance entre espèces chargées (LD) :

$$g^{E*} = g_{CD}^{E*} + g_{LD}^{E*} \tag{96}$$

La contribution à longue distance entre les espèces chargées est décrite par le terme Debye-Hückel modifié par Pitzer, 1980 (éq. 97) où intervient la masse volumique du solvant et la constante diélectrique relative du solvant, ici de l'eau (notée $D_{w,r}$). Leurs expressions sont données par les relations (110) et (111) issues de la DIPPR (T/K, ρ_s/mol.l^{-1}) valables entre 273,15 et 423 K.

$$\rho_s = \frac{4{,}9669}{0{,}27788^{\left[1+\left(1-\frac{T}{647{,}13}\right)^{0{,}1874}\right]}} \tag{110}$$

$$D_{w,r} = 88 + 3249\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{273{,}15}\right) \tag{111}$$

La contribution à courte distance décrit les interactions entre les molécules et les paires d'ions (éq. 102 et 103). Elle est issue du formalisme NRTL et étendue aux solutions ioniques par Chen *et al.*, 1982 et Chen et Evans, 1986. Son expression doit refléter le choix de la définition asymétrique des états de référence : la contribution locale de l'énergie de Gibbs d'excès en convention asymétrique $\left(g^{E*}_{NRTL}\right)$ est exprimée à l'aide de l'énergie de Gibbs d'excès en convention symétrique $\left(g^{E}_{NRTL}\right)$ décrite § 5.4.3 et des coefficients d'activité à dilution infinie γ_i^{∞}. *m* représente une molécule, *c* un cation et *a* un anion :

$$\frac{g^{E*}_{NRTL}}{RT} = \frac{g^{E}_{NRTL}}{RT} - \sum_{m \neq solvant} x_m \ln \gamma_m^{\infty} - \sum_c x_c \ln \gamma_c^{\infty} - \sum_a x_a \ln \gamma_a^{\infty} \tag{112}$$

Pour une solution aqueuse (eau pure, indice *w*) idéale à dilution infinie, les coefficients d'activité à dilution infinie sont exprimés par les relations (113) selon l'espèce considérée :

$$\begin{aligned} \ln\ \gamma_m^{\infty} &= \tau_{mw} + G_{mw}\tau_{mw} \\ \frac{1}{z_c}\ln\ \gamma_c^{\infty} &= G_{cw}\tau_{cw} + \frac{\sum_{a'} x_{a'}\tau_{wc,a'c}}{\sum_{a''} x_{a''}} \\ \frac{1}{z_a}\ln\ \gamma_a^{\infty} &= G_{aw}\tau_{aw} + \frac{\sum_{c'} x_{c'}\tau_{wa,c'a}}{\sum_{c''} x_{c''}} \end{aligned} \tag{113}$$

a' et a'' représentent les anions, c' et c'' représentent les cations.

Les expressions complètes des coefficients d'activité du modèle NRTL-Electrolyte en convention asymétrique pour l'ensemble des espèces sont présentées en annexe 2.

6.1.2 Résolution de l'équilibre physique

Résoudre l'équilibre physique, c'est calculer la répartition des espèces moléculaires volatiles entre les phases liquide et vapeur ici par la méthode hétérogène. La condition

d'équilibre liquide-vapeur est traduite par l'égalité des fugacités pour chaque espèce moléculaire *i* :

$$\begin{aligned} f_i^{\mathrm{L}} &= f_i^{\mathrm{V}} \\ f_i^{réf,\mathrm{L}} \cdot \gamma_i^* \cdot x_i &= P \cdot y_i \cdot \varphi_i \end{aligned} \tag{114}$$

où P est la pression totale du système, x_i et y_i sont respectivement la fraction molaire en phase liquide et la fraction molaire en phase vapeur de l'espèce moléculaire i. γ_i^* est le coefficient d'activité en convention asymétrique, φ_i est le coefficient de fugacité en phase vapeur et $f_i^{réf}$ est la fugacité de référence en phase liquide. La composition en phase liquide et la température sont connues : le problème consiste à déterminer la pression de bulle et la composition de la phase vapeur.

a) Fugacités de référence en phase liquide

De manière générale, la fugacité en phase liquide s'exprime selon la relation :

$$f_i^{\mathrm{L}} = \gamma_i\left(T,P,x\right) \cdot x_i \cdot f_i^{réf,\mathrm{L}}\left(T\right) \tag{115}$$

L'expression analytique de la fugacité de référence en phase liquide va dépendre de l'espèce considérée vu notre choix concernant la définition des états de référence (convention asymétrique) qui distingue l'espèce « solvant » des espèces « solutés ».

- <u>Espèce solvant (l'eau)</u>

Dans la convention adoptée, l'état de référence de l'espèce solvant *(s)* est le corps pur à l'état liquide sous la température T et la pression de référence $P_{réf}$ = P du mélange étudié. La fugacité en phase liquide s'exprime alors par :

$$f_s^{\mathrm{L}}\left(T,P\right) = x_s \cdot \gamma_s \cdot P_s^{sat}\left(T\right) \cdot \varphi_s^{sat} \cdot \exp\left[\int_{P_s^{sat}(T)}^{P} \frac{\bar{v}_s^{\mathrm{L},sat}}{RT} dP\right] \tag{116}$$

En supposant que le volume molaire liquide à saturation est indépendant de la pression, la fugacité en phase liquide du composé solvant est exprimée par :

$$f_s^{\mathrm{L}}\left(T,P\right) = x_s \cdot \gamma_s \cdot P_s^{sat}\left(T\right) \cdot \varphi_s^{sat} \cdot \exp\left[\bar{v}_s^{\mathrm{L},sat} \frac{P - P_s^{sat}\left(T\right)}{RT}\right] \tag{117}$$

Le coefficient de fugacité du solvant pur à saturation $\left(\varphi_s^{sat}\right)$ est calculé par l'équation d'état de Peng-Robinson, 1976. La pression de vapeur saturante de l'eau (en Pascal) est calculée par la relation (118) issue de la DIPPR et le volume molaire liquide à saturation par la relation (119) où ρ_s est donné par l'expression (110).

$$\ln P_s^{sat}(T) = 72{,}55 - \frac{7206{,}7}{T} - 7{,}1385 \ln T + 4{,}046 \cdot 10^{-6} T^2 \qquad (118)$$

$$\mathrm{T(K)} \in [273{,}15\,;\,647{,}15]$$

$$\bar{v}_s^{\mathrm{L},sat} = \frac{1}{\rho_s} \qquad (119)$$

- Espèce soluté (gaz acides, alcanolamine, méthanol)

Pour les solutés, l'état de référence adopté est un état idéal extrapolé infiniment dilué dans une solution aqueuse à la température T et la pression P du mélange étudié. On a alors :

$\gamma_i^* \to 1$ quand $x_i \to 0$

La fugacité de référence s'exprime alors par :

$$f_i^{réf,\mathrm{L}}(T) = H_{i,s}^{P}(\mathrm{T}) \qquad (120)$$

Nous avons à disposition les constantes de Henry des solutés dans le solvant *s* à sa pression de saturation $\left(H_{i,s}^{P_s^{sat}}(T)\right)$. L'effet de la pression sur la constante de Henry est donné par l'équation (121) :

$$\left(\frac{\partial \ln H_{i,s}}{\partial P}\right)_T = \frac{\bar{v}_{i,s}^{\infty}(T,P)}{RT} \qquad (121)$$

où $\bar{v}_{i,s}^{\infty}(T,P)$ est le volume molaire partiel liquide à dilution infinie dans le solvant *s*.

$$H_{i,s}^{P}(T) = H_{i,s}^{P_s^{sat}}(T) \exp\left[\int_{P_s^{sat}(T)}^{P} \frac{\bar{v}_{i,s}^{\infty}}{RT} dP\right] \qquad (122)$$

En supposant que le volume molaire partiel liquide à dilution infinie $\bar{v}_{i,s}^{\infty}$ est indépendant de la pression, la fugacité en phase liquide du composé soluté est donnée par :

$$f_i^{\mathrm{L}} = x_i \cdot \gamma_i^* \cdot H_{i,s}^{P_s^{sat}}(T) \cdot \exp\left[\frac{\bar{v}_{i,s}^{\infty}\left(P - P_s^{sat}(T)\right)}{RT}\right] \qquad (123)$$

La dépendance en température de la constante de Henry du soluté *i* dans l'eau à la pression de vapeur saturante de l'eau est :

$$ln\, H_{i,s}^{P_s^{sat}}(Pa) = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T \qquad (124)$$

Les valeurs des coefficients C_1, C_2, C_3 et C_4 sont fournies dans le tableau 30.

Tableau 30 *Paramètres de la dépendance en température de la constante de Henry (H/Pa et T/K)*

Soluté	C_1	C_2	C_3	C_4	Domaine de température (K)
H_2S	358,138	-13236,8	-55,0551	0,059565	273,15 – 423,15
CO_2	170,7126	-8477,711	-21,9574	0,005781	273,15 – 423,15
DEA	344,46	-23865,0	-49,452	0,04175	273,15 – 423,15
MDEA	764,68	-35823,89	-120,135	0,12864	273,15 – 423,15
MEA	79,819	-11349,23	-6,38	-0,00876	273,15 – 423,15
MeOH	22,0351	-5206,8	1	0	273,15 – 423

Le volume molaire partiel liquide à dilution infinie du soluté *i* dans l'eau s'exprime par l'expression (125) et le tableau 31 :

$$\bar{v}_{i,s}^{\infty} = A_{vol}T^2 + B_{vol}T + C_{vol} \qquad (125)$$

Tableau 31 *Paramètres de l'équation exprimant la dépendance en température du volume molaire partiel liquide à dilution infinie dans l'eau ($\bar{v}_{i,s}^{\infty}$ /cm^3.mol^{-1} et T/K)*

Soluté	A_{vol}	B_{vol}	C_{vol}	Domaine de température (K)
H_2S	0,0006	-0,325	78,70	273,15– 423
CO_2	0,00057	-0,309	74,32	273,15 – 423
DEA	0	0	173,6	273,15 – 423
MDEA	0	0	140,90	273,15 – 423
MEA	0	0	78,51	273,15 - 423
MeOH	0	0	53,0	273,15 - 423

b) Coefficients de fugacité en phase vapeur

Le coefficient de fugacité d'une espèce *i* est calculé par la relation (126) :

$$\ln\varphi_i^{V} = -\ln Z - \int_{\infty}^{V}\left[\left(\frac{\partial\left(P/RT\right)}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} - \frac{1}{V}\right]dV \qquad (126)$$

L'équation d'état de Peng-Robinson, 1976 décrit le comportement de la phase vapeur :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \tag{127}$$

b est le covolume, *a(T)* le paramètre d'attraction intermoléculaire et *v* le volume molaire.

Dans le cas des corps purs, ces 2 paramètres sont liés aux propriétés critiques par les relations (128) :

$$b_i = 0{,}0778\frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \qquad a_i(T) = 0{,}45724\frac{R^2T_{c,i}^2}{P_{c,i}}\alpha(T) \tag{128}$$

avec T_c la température critique et P_c la pression critique.

Dans le cas de mélange, les règles de mélange classiques sont appliquées :

$$a(T) = \sum_i \sum_j z_i z_j a_{i,j} \qquad b = \sum_i x_i b_i \qquad a_{i,j} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i a_j} \tag{129}$$

Dans l'expression de $a_{i,j}$, la fonction $\alpha(T)$ est exprimée par la relation (130) (Soave, 1972).

$$\alpha(T) = \left[1 + m\left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right]^2 \tag{130}$$

où le paramètre *m* est fonction du facteur acentrique ω :

$$\begin{aligned} \omega \le 0{,}49 \qquad & m = 0{,}37464 + 1{,}5422\omega - 0{,}26992\omega^2 \\ \omega > 0{,}49 \qquad & m = 0{,}379642 + 1{,}48503\omega - 0{,}164423\omega^2 + 0{,}016666\omega^3 \end{aligned} \tag{131}$$

Le paramètre d'interaction binaire k_{ij} associé à la règle de mélange est déterminé par ajustement des données expérimentales d'équilibre de phases des systèmes binaires. Le paramètre k_{eau-CO_2} a été pris égal à 0,18 (Dhima, 1998). Le paramètre $k_{H_2S-CO_2}$ a été ajusté pour l'étude des mélanges de gaz acides ($k_{H_2S-CO_2} = 0{,}0921$). Le paramètre $k_{H_2O-méthanol}$ a été pris égal à -0,085 suite à l'ajustement des données correspondantes. Tous les autres paramètres ont été considérés comme n'ayant pas d'influence sur les interactions en phase vapeur : des tests de sensibilité ont montré que ce choix ne modifiait pas la représentation des équilibres de phases.

Les grandeurs critiques des composés présents en phase vapeur sont indiquées dans le tableau 32.

Tableau 32 *Propriétés des corps purs (espèces moléculaires)*

Composé	T_c (K)	P_c (kPa)	ω	M (g. mol^{-1})
H_2O	647,37	22118,4	0,348	18,015
H_2S	373,5	8963	0,1	34,08
CO_2	304,206	7381,53	0,231	44,01
DEA	715,0	3270	1,046	105,14
MDEA	675,0	3880	1,1649	119,164
MEA	678,20	7124	0,44674	61,083
MeOH	512,6	8084,0	0,556	34,0

6.2 Calcul des enthalpies d'absorption

Le calcul des enthalpies d'absorption est un aspect important de ce travail. En effet, nous voulons établir une méthode de calcul rigoureuse comparée à l'approche de Gibbs-Helmholtz traditionnellement proposée dans la littérature : nous la rappellerons dans ce paragraphe avant de nous intéresser au développement de notre calcul.

6.2.1 Relation de Gibbs-Helmholtz

Les valeurs expérimentales issues de la littérature sont des enthalpies globales. Par conséquent, le calcul avec la relation de Gibbs-Helmholtz pour un taux de charge donné n'est pas direct puisqu'il est à chaque fois nécessaire de calculer les enthalpies différentielles à des taux de charge plus faibles (éq. 104) et ensuite d'intégrer numériquement ces valeurs (éq. 105). Par ailleurs, cette approche n'autorise pas un ajustement simple sur les données de chaleur d'absorption.

6.2.2 Bilan d'énergie interne

Pour s'affranchir des hypothèses de la méthode Gibbs-Helmholtz qui ne sont pas toujours vérifiées pour nos systèmes et des imprécisions inhérentes aux méthodes numériques, nous développons ici une approche plus rigoureuse pour estimer la quantité de chaleur dégagée au cours du phénomène d'absorption. Elle permet un calcul direct pour n'importe quelles conditions opératoires (taux de charge, température, pression, composition).

La méthode consiste à modéliser une expérience de calorimétrie en effectuant un bilan d'énergie interne pour un système ouvert dont l'état initial et l'état final sont indiqués sur la figure 37.

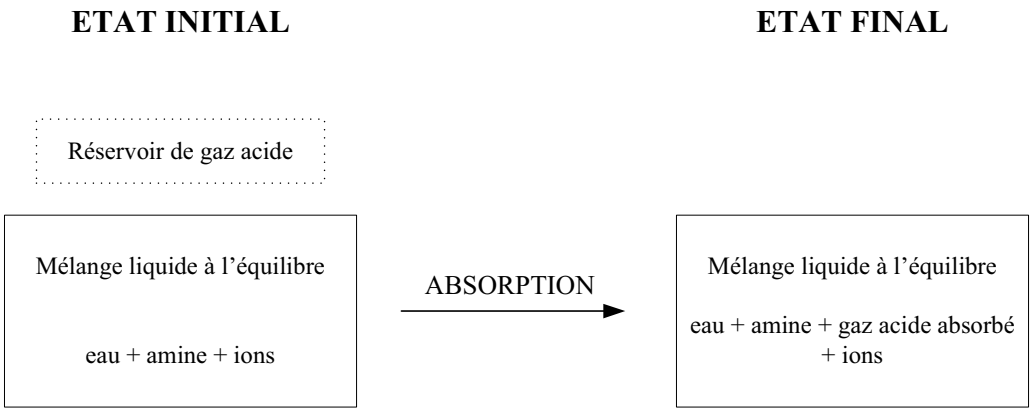

FIG. 37 *Définition de l'état initial et de l'état final pour le calcul de chaleur d'absorption*

A l'état initial, le système est formé de 2 réservoirs distincts :

- un réservoir de gaz acide à température et pression constantes considéré comme infini (pas de variations de température et de pression lors du transfert de gaz acide) ;
- une cellule fermée contenant le solvant et les espèces ioniques issues des dissociations élémentaires à température et pression imposées.

Une quantité de gaz acide est introduite du réservoir infini vers la cellule. Le gaz acide est absorbé par réaction chimique et de la chaleur est dégagée. Une fois l'équilibre atteint, à l'état final de notre système, le mélange liquide est composé des molécules de solvant, du gaz acide absorbé et des espèces ioniques produites par réaction chimique.

a) Expression de la chaleur d'absorption

Une variation infinitésimale de l'énergie interne entre l'état initial et l'état final pour un système pouvant échanger de la matière est donnée par :

$$dU = \delta q + \delta W + h_{ga}^{V} dn \qquad (132)$$

où δq et est la quantité élémentaire de chaleur échangée et δW la quantité élémentaire de travail. h_{ga}^{V} est l'enthalpie du gaz acide en phase vapeur et dn la quantité de matière élémentaire de gaz acide transférée du réservoir vers la cellule.

Dans notre cas particulier, notre système n'est soumis à aucun travail mécanique (δW = 0) mais échange de la chaleur et de la matière au cours de l'absorption. En intégrant entre l'état initial et l'état final l'équation (132), la chaleur totale dégagée au cours du phénomène d'absorption chimique est donnée par :

$$Q = U_F - U_I - \int_I^F h_{ga}^{\mathrm{V}} dn \tag{133}$$

Nous considérons que le réservoir de gaz acide demeure à la même pression et à la même température durant le transfert vers la phase liquide. Il en résulte que h_{ga}^{V} est supposée constante. En introduisant la fonction enthalpie, l'équation (133) devient :

$$Q = H_F - H_I - \left(P_F V_F - P_I V_I\right) - h_{ga}^{\mathrm{V}} \cdot n_{ga}^{total} \tag{134}$$

P est la pression totale et *V* le volume total ; leurs valeurs dépendent de l'état initial et de l'état final. n_{ga}^{total} est le nombre de moles total de gaz acide (= espèces ioniques + gaz acide non dissocié) en phase liquide.

Les enthalpies totales à l'état initial et à l'état final sont calculées à partir des enthalpies molaires partielles de chaque constituant :

$$H = \sum_i n_i \bar{h}_i \tag{135}$$

En substituant l'équation précédente appliquée à chaque état dans le bilan général, la quantité de chaleur dégagée par mole de gaz acide est donnée par l'expression (136) :

$$\frac{Q_{abs}}{n_{ga}^{total}} = \left(\sum_i \frac{n_i^F}{n_{ga}^{total}} \bar{h}_i^F \right) - \left(\sum_j \frac{n_j^I}{n_{ga}^{total}} \bar{h}_j^I + h_{ga}^{\mathrm{V}} \right) - \frac{1}{n_{ga}^{total}} \left(P_F V_F - P_I V_I\right) \tag{136}$$

où *i* représente l'espèce courante à l'état final et *j* l'espèce courante à l'état initial.

b) Enthalpies molaires partielles en phase liquide

Les enthalpies molaires partielles du constituant i à l'état initial $\left(\bar{h}_i^I\right)$ et à l'état final $\left(\bar{h}_i^F\right)$ en phase liquide sont calculées de manière classique par la relation (137) :

$$\bar{h}_i^{\mathrm{L}} = -RT^2 \left(\frac{\partial \mu_i^{\#} / RT}{\partial T} \right)_{P,n_i} - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^*}{\partial T} \right)_{P,n_i} = \bar{h}_i^{\#} + \bar{h}_i^{\mathrm{L,mélange}} \tag{137}$$

$\bar{h}_i^{\#}$ et $\bar{h}_i^{\mathrm{L,mélange}}$ sont respectivement l'enthalpie à l'état de référence et l'enthalpie de mélange. Le potentiel chimique de référence en phase liquide est exprimé par la relation (108) :

$$\mu_i^{\#}(T,P) = aT^3 + bT^2 + cT + d \tag{108}$$

L'enthalpie molaire partielle de mélange est calculée par dérivation du logarithme népérien du coefficient d'activité du composé *i* par rapport à la température. Son calcul dépend donc du modèle utilisé pour décrire la non idéalité de la phase liquide. Ici, il s'agit du modèle NRTL-Electrolyte. Le détail des calculs des dérivées est présenté en annexe 2.

c) Enthalpie molaire du gaz acide en phase vapeur

L'enthalpie molaire en phase vapeur s'exprime classiquement sous la forme du terme idéal et du terme résiduel :

$$h_{ga}^{\mathrm{V}}\left(T,P\right)=h_{ga}^{\bullet}\left(T,P\right)+h_{ga}^{rés}\left(T,P\right) \tag{138}$$

$h_{ga}^{\bullet}\left(T,P\right)$ est l'enthalpie molaire du gaz acide à l'état gaz parfait et $h_{ga}^{rés}$ est l'enthalpie molaire résiduelle du gaz acide. Dans notre approche, le gaz acide est considéré comme un soluté. Par conséquent, il est possible de substituer l'état de référence infiniment dilué dans l'eau à l'état de référence gaz parfait en introduisant la constante de Henry du gaz acide dans l'eau $H_{ga,w}^{P_w^{sat}}\left(T\right)$ et en négligeant la variation du volume molaire partiel liquide à dilution infinie dans l'eau en fonction de la pression :

$$h_{ga}^{\mathrm{V}}\left(T,P\right)=h_{ga}^{\#}\left(T,P^{\circ}\right)+RT^{2}\left[\left(\frac{\partial \ln H_{ga,w}^{P_w^{sat}}\left(T\right)}{\partial T}\right)_{P,n_i}-\left(\frac{\partial \ln \varphi_{ga}\left(T,P\right)}{\partial T}\right)_{P,n_i}\right] \tag{139}$$

L'utilisation de la relation (139) nous permet d'utiliser des données déjà définies au cours du travail. φ_{ga} est le coefficient de fugacité calculé à partir d'une équation d'état. Dans notre travail, il s'agit de l'équation d'état de Peng-Robinson.

d) Expansion de volume

Le terme d'expansion de volume du bilan général (136) dépend des volumes et des pressions à l'état initial et à l'état final. Les pressions totales sont calculées par le flash réactif. Une approche corrélative est utilisée pour estimer le volume de la solution chargée en gaz acide :

$$V_F=V_I+n_{ga}^{\mathrm{L}}\bar{v}_{ga} \tag{140}$$

Le volume initial *(V_I)* est le volume du solvant eau-alcanolamine déterminé par la corrélation proposée par Amararène *et al.*, 2003. $\bar{v}_{ga}$ est le volume molaire partiel du gaz acide dans le solvant considéré. Il a été estimé pour chaque gaz acide à partir de données de masse volumique de solutions aqueuses d'alcanolamine chargées en gaz acide (Rinker *et al.*, 2000 pour H_2S et Weiland *et al.*, 1998 pour CO_2).

Ce terme a été évalué pour les systèmes eau-DEA-H_2S et eau-DEA-CO_2. Il varie entre 0,1 et 1 kJ/mole gaz acide selon la température, la teneur en alcanolamine et le taux de charge de gaz acide. Il est sensiblement du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales. Par conséquent, il est préférable de ne pas le négliger.

Le calcul de la chaleur d'absorption (éq. 136) est directement intégré au calcul de flash réactif qui résout l'équilibre chimique par un schéma non stœchiométrique de minimisation de l'énergie de Gibbs et ensuite détermine la composition de la phase vapeur par un calcul de point de bulle. Par conséquent, les chaleurs d'absorption sont calculées pour n'importe quel taux de charge sans passer par les stades de dérivation et d'intégration numérique décrits pour la méthode utilisant la relation de Gibbs-Helmholtz.

6.3 Procédure d'optimisation

Nous venons de voir les méthodes de calcul et les modèles thermodynamiques adaptés à la représentation des systèmes réactifs. Nous décrivons maintenant comment est réalisé l'ajustement des paramètres du modèle.

6.3.1 Schéma d'optimisation

Le but de la modélisation est de fournir un modèle thermodynamique capable de représenter au final, de manière prédictive, les équilibres de phases du système eau-DEA-méthanol-H_2S-CO_2. La mise au point du modèle consiste à déterminer les paramètres d'interaction binaire τ_{ij} du modèle NRTL-Electrolyte qui sont les seuls paramètres ajustables de notre modèle. A cette fin, l'ajustement mis en œuvre sera graduel, c'est-à-dire que nous étudierons les systèmes de dimension inférieure avant de nous intéresser au système complet. La figure 38 illustre cette procédure dans le cas du système eau-DEA-méthanol-CO_2-H_2S.

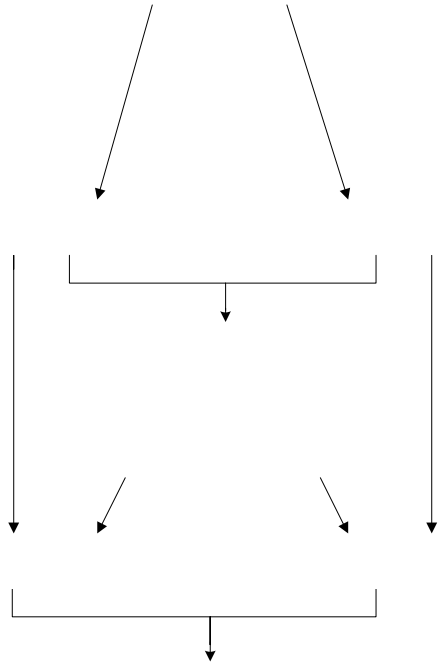

FIG. 38 *Procédure graduelle d'ajustement des paramètres du modèle NRTL-Electrolyte*

Chaque jeu de paramètres déterminé à l'étape *n* est utilisé à l'étape *n+1* lorsque les composés mis en jeu sont présents. Les paramètres τ_{ij} sont évalués par la méthode des moindres carrés.

La fonction objectif à minimiser est définie par :

$$F_{objectif} = \sum_i \left(\frac{Z^{exp} - Z^{cal}}{Z^{exp}} \right)_i^2 \tag{141}$$

où Z est la grandeur thermodynamique prise en compte.

Pour les systèmes binaires (eau-alcanolamine) et ternaires (eau-alcanolamine-méthanol) non réactifs, l'optimisation est réalisée sur les pressions de bulle. Lorsque que le système est réactif (solvant + gaz acide), l'optimisation est réalisée sur les pressions partielles de gaz acide. La figure 39 présente l'algorithme du schéma d'ajustement des paramètres.

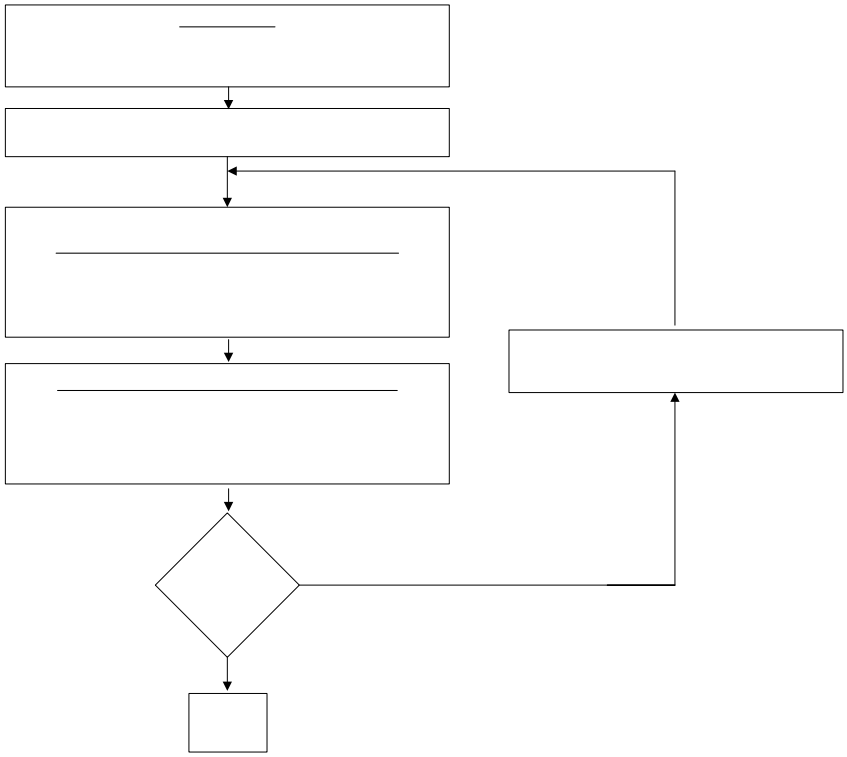

FIG. 39 *Algorithme d'optimisation pour les systèmes solvant + gaz acide*

L'algorithme de flash réactif et la procédure graduelle d'ajustement ont été testés pour 3 alcanolamines (la monoéthanolamine, la diéthanolamine et la méthyldiéthanolamine) et pour des mélanges d'alcanolamines.

Dans le cas des systèmes eau-DEA-CO_2 et eau-DEA-H_2S, nous avons également testé un ajustement couplé sur les pressions partielles de gaz acide et sur les chaleurs d'absorption. La fonction objectif est alors définie par :

$$F_{objectif} = \omega_1 \sum_i \left(\frac{P_i^{exp,ga} - P_i^{cal,ga}}{P_i^{exp,ga}} \right)_i^2 + (1-\omega_1) \sum_j \left(\frac{Q_{abs,j}^{exp} - Q_{abs,j}^{cal}}{Q_{abs,j}^{exp}} \right)_i^2 \tag{142}$$

où ω_l est le poids appliqué dans notre procédure d'optimisation. Le schéma d'optimisation (figure 39) est modifié : après le calcul de point de bulle, un bloc "calcul de la chaleur d'absorption" est ajouté.

6.3.2 Définition des paramètres

Il existe 3 types de paramètres d'interaction binaire dans le modèle NRTL-Electrolyte :

- paramètre d'interaction molécule-molécule $\tau_{mm'}$ et $\tau_{m'm}$ où m et m' sont 2 molécules ;
- paramètre d'interaction molécule-paire d'ions $\tau_{ca,m}$ et $\tau_{m,ca}$ où c est un cation et a est un anion ;
- paramètre d'interaction paire d'ions-paire d'ions $\tau_{ca,ca'}, \tau_{ca',ca}, \tau_{ca,c'a}$ et $\tau_{c'a,ca}$ où c et c' sont 2 cations $(c \neq c')$ et a et a' sont 2 anions $(a \neq a')$.

Ils dépendent de la température selon la loi :

$$\tau_{kl} = \tau_{kl}^{0} + \frac{\tau_{kl}^{1}}{T} \qquad (143)$$

- <u>Paramètres molécule-molécule</u>

Les différents paramètres liés aux espèces moléculaires sont ajustés sur les différents systèmes les caractérisant en utilisant la forme originale du modèle NRTL modifiée pour prendre en compte la convention asymétrique de définition des états de référence : les paramètres $\tau_{eau\text{-}alcanolamine}$ et $\tau_{alcanolamine\text{-}eau}$ ont ainsi été déterminés. Les paramètres utilisés pour le binaire eau-gaz acide sont issus du travail de Chen et Evans, 1986.

Aucune donnée expérimentale n'est recensée pour les systèmes alcanolamine-gaz acide. Des tests de sensibilité sur les systèmes eau-alcanolamine-gaz acide ont montré la faible influence de l'interaction alcanolamine-gaz acide par rapport à d'autres paramètres. Par conséquent, ces interactions sont ignorées.

- <u>Paramètres molécule-paire d'ions</u>

L'ajustement des paramètres molécule-paire d'ions est réalisé sur les systèmes ternaires et quaternaires réactifs. Des tests de sensibilité ont été menés afin d'isoler les paramètres influant à ajuster. Les paramètres non ajustés sont fixés aux valeurs par défaut proposées par Chen et Evans, 1986 et Mock *et al.*, 1986 (c est un cation et a est un anion) :

- $\tau_{eau,ca} = 8{,}0$;
- $\tau_{ca,eau} = -4{,}0$;
- $\tau_{molécule \neq eau,ca} = 15{,}0$;
- $\tau_{ca,molécule \neq eau} = 15{,}0$.

- Paramètres paire d'ions-paire d'ions

Chen et Evans, 1986 mentionnent que les paramètres d'interaction binaire entre 2 paires d'ions peuvent être fixés à zéro sans générer une influence importante sur la représentation des données d'équilibre liquide-vapeur. Austgen *et al.*, 1989 ainsi que Posey, 1996 ont utilisé la même hypothèse. Les tests réalisés ont permis d'aboutir à la même conclusion.

- Facteur de répartition non aléatoire

Les facteurs de répartition non aléatoire entre molécules ($\alpha_{mm'}$) et entre une paire d'ions et l'eau ($\alpha_{eau,ca}$ et $\alpha_{ca,eau}$) ont été fixés à 0,2 (Chen et Evans, 1986). Pour les binaires paire d'ions-alcanolamine et paire d'ions-gaz acide, la valeur de ce facteur propre au modèle NRTL a été fixé à 0,1 comme le suggèrent Mock *et al.*, 1986.

Pour le binaire alcanolamine-eau, nous utilisons une valeur (0,47) qui a été déterminée lors de développements antérieurs du modèle NRTL. Il en est de même pour le paramètre $\alpha_{DEA,MeOH}$ qui est fixé à 0,2495. Le méthanol étant traité comme l'alcanolamine, nous adoptons les valeurs suivantes pour le binaire eau-méthanol et paire d'ions-méthanol : $\alpha_{eau,MeOH} = 0,47$ et $\alpha_{ca,MeOH} = 0,1$. Nous rappelons ici que les facteurs de répartition non aléatoire sont supposés symétriques.

Les paramètres obtenus ne sont pas uniques. En effet, il existe pour un même mélange plusieurs combinaisons de paramètres donnant une représentation satisfaisante.

Les résultats de l'optimisation sont présentés sous la forme d'écarts quadratiques moyens (EQM) dont la formule est la suivante (n_{exp} est le nombre de données expérimentales) :

$$EQM(\%) = 100\sqrt{\frac{1}{n_{exp}}\sum_{i=1}^{n_{exp}}\left(\frac{Z^{exp} - Z^{cal}}{Z^{exp}}\right)_i^2} \qquad (144)$$

Pour les paramètres des systèmes ternaires et supérieurs déterminés dans ce travail, nous avons ajouté un calcul de confiance dans les paramètres ajustés en adaptant une approche développée pour des systèmes linéaires. L'écart type associé au paramètre de rang i $\left(\sigma_{e_i}\right)$ est calculé à partir de l'élément diagonal de la matrice covariance $\left(c_{ii}\right)$ et de l'écart type calculé sur l'ensemble des points $\left(s_y\right)$:

$$\sigma_{e_i} = c_{ii} \cdot s_y \qquad (145)$$

7 Résultats de la modélisation de la solubilité des gaz acides dans le solvant eau-diéthanolamine

La modélisation du système complet eau-DEA-méthanol-CO_2-H_2S requiert l'étude préalable des sous-systèmes sans méthanol. Les premiers systèmes réactifs sont constitués d'eau, de diéthanolamine et de gaz acide.

Nous rappelons que la convention asymétrique pour la définition des états de référence est adoptée. Le tableau 33 récapitule les états de référence des différentes espèces moléculaires.

Tableau 33 *État de référence des corps considérés*

Corps considéré	État de référence (convention asymétrique)
Eau	Solvant
Alcanolamine	Soluté
Dioxyde de carbone	Soluté
Hydrogène sulfuré	Soluté

Les paramètres d'interaction $\tau_{eau-diéthanolamine}$ et $\tau_{diéthanolamine-eau}$ du modèle NRTL sont ajustés sur les données binaires correspondantes. Cet ajustement a été réalisé par Habchi Tounsi, 2003 sur les données de Abedinzadegan Abdi et Meisen, 1999 et Horstmann *et al.*, 2002. Le domaine de pression de bulle s'étend de 0,4 à 31,86 kPa pour des températures allant de 309,05 à 405,35 K. Ces valeurs sont utilisées dans ce travail.

7.1 Système eau-diéthanolamine-CO_2

En phase liquide, 3 espèces moléculaires (H_2O, DEA et CO_2) coexistent avec 6 espèces ioniques (OH^-, H_3O^+, HCO_3^-, CO_3^{2-}, $DEAH^+$, $DEACOO^-$). Des tests de sensibilité ont permis de déterminer les paramètres considérés comme ajustables. Il s'agit des paramètres d'interaction binaires faisant intervenir les espèces majoritaires H_2O, DEA, CO_2, HCO_3^-, $DEAH^+$ et $DEACOO^-$. Ils sont ajustés en fonction de la température.

7.1.1 Ajustement des paramètres

Deux méthodes d'ajustement ont été présentées ; elles sont testées pour ce système. Dans la première méthode (Barreau *et al.*, 2006), la fonction objectif sur les pressions partielles a été utilisée. L'écart quadratique moyen obtenu est de 22 % pour une base de régression réunissant 227 points (tableau 34). Le tableau 35 présente les valeurs du jeu de paramètres ajusté et appelé *jeuLV*.

Tableau 34 *Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de CO_2 du système eau-DEA-CO_2. Fonction objectif sur les pressions partielles*

Auteur	Domaine Temp. (K)	Domaine P_{co_2} (kPa)	% massique DEA	Nbre de points	EQM (%)
Lee *et al.*, 1972	298,15 – 393,15	0,689 – 6894,7	5,24 – 20,55 35,3 - 49,63	135	23
Lawson et Garst, 1976	310,93 – 394,26	2 – 4186	25	29	18
Lal *et al.*, 1985	313,15	$9{,}8.10^{-3}$ – 1,13	20,55	15	26
Maddox *et al.*, 1987	298,15	8,4 – 2012	5,24 – 20,55	26	19
Maddox et Elizondo, 1989	299,82	$2{,}2.10^{-2}$ – 22,5	20 – 35 - 50	22	28

Tableau 35 *Paramètres ajustés sur les pressions partielles (jeuLV). Système eau-DEA-CO_2*

Paramètres ajustés	$\tau^{(0)}$	$\sigma_{\tau^{(0)}}$	$\tau^{(1)}$	$\sigma_{\tau^{(1)}}$
$\tau_{eau-DEAH^+,HCO_3^-}$	-9,1861	4.10^{-4}	-41,933	3.10^{-3}
$\tau_{DEAH^+,HCO_3^- - eau}$	-6,4923	2.10^{-4}	-394,76	3.10^{-2}
$\tau_{DEAH^+,HCO_3^- - DEA}$	20,99382	8.10^{-5}	37,854	1.10^{-3}
$\tau_{eau-DEAH^+,DEACOO^-}$	1,02875	5.10^{-5}	-52,336	3.10^{-3}
$\tau_{DEAH^+,DEACOO^- - eau}$	-5,27408	3.10^{-5}	-482,06	2.10^{-2}
$\tau_{DEAH^+,DEACOO^- - DEA}$	-0,19209	4.10^{-5}	37,195	4.10^{-3}

Nous avons ensuite mis en œuvre la seconde approche en réalisant un ajustement couplé sur les pressions partielles de gaz acide et les données de chaleur d'absorption. 18 données de chaleur d'absorption issues de Oscarson *et al.*, 1995 sont utilisées (T = 299,82 K, T = 349,82 K et T = 399,82 K). La base de données de pression partielle de gaz acide a également été étendue par rapport à celle présentée dans le tableau 34 en ajoutant des travaux récents. Le tableau 36 présente les résultats obtenus pour cette nouvelle base d'ajustement et les paramètres ajustés (*jeuLVH)* sont présentés dans le tableau 37.

Tableau 36 *Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de CO_2 du système eau-DEA-CO_2. Fonction objectif sur les pressions partielles et les chaleurs d'absorption*

Auteur	Domaine Temp. (K)	Domaine P_{CO_2} (kPa)	% massique DEA	Nbre de points	EQM (%)
Lee *et al.*, 1972	298,15 – 413,15	0,689 – 6894,7	5,24 – 20,55 35,3 - 49,63	158	26
Lawson et Garst, 1976	310,93 – 394,26	2 – 4186	25	29	23
Lal *et al.*, 1985	313,15	$9{,}8.10^{-3}$ – 1,13	20,55	15	28
Maddox *et al.*, 1987	298,15	8,4 – 2012	5,24 – 20,55	26	20
Rogers *et al.*, 1997	323	$3{,}4.10^{-4}$ - 0,5515	20,2	14	51
Sidi-Boumedine, 2003	298,13 – 348,07	0,4 – 4651,8	41,78	19	27
Ce travail	338,45 – 366,84	8,1 – 922,7	25	14	24

Tableau 37 *Paramètres ajustés sur les pressions partielles et les chaleurs d'absorption (jeuLVH). Système eau-DEA-CO_2*

Paramètres ajustés	$\tau^{(0)}$	$\sigma_{\tau^{(0)}}$	$\tau^{(1)}$	$\sigma_{\tau^{(1)}}$
$\tau_{eau-DEAH^+,HCO_3^-}$	0,10596	2.10^{-5}	-141,119	3.10^{-3}
$\tau_{DEAH^+,HCO_3^- - eau}$	-6,7054	5.10^{-4}	-189,505	7.10^{-3}
$\tau_{DEA-DEAH^+,HCO_3^-}$	14,9786	4.10^{-4}	-28,33	2.10^{-3}
$\tau_{DEAH^+,HCO_3^- - DEA}$	23,6181	8.10^{-4}	32,9843	6.10^{-4}
$\tau_{eau-DEAH^+,DEACOO^-}$	-1,44572	3.10^{-5}	21,8128	7.10^{-4}
$\tau_{DEAH^+,DEACOO^- - eau}$	-5,28286	6.10^{-5}	-260,007	6.10^{-3}
$\tau_{DEA-DEAH^+,DEACOO^-}$	44,113	5.10^{-4}	75,8138	6.10^{-4}
$\tau_{DEAH^+,DEACOO^- - DEA}$	-0,54928	1.10^{-5}	42,4971	2.10^{-4}

Sur 281 points de pression partielle de CO_2, l'EQM est égal à 27 %. Cette valeur plus élevée que précédemment (*jeuLV*) est due à la prise en compte dans la base de régression des données de Rogers *et al.,* 1997 qui possède des pressions partielles de CO_2 très faibles (écart

de 50 %). Pour ces données, nous pouvons définir un autre EQM plus significatif que le précédent aux très basses pressions :

$$EQM_{obj}(\%) = 100\sqrt{\frac{1}{n_{exp}}\sum_{i=1}^{n_{exp}}\left(\frac{P_{ga}^{exp} - P_{ga}^{cal}}{P_{ga}^{exp} + 0,01}\right)_i^2} \qquad (146)$$

Cet EQM_{obj} vaut 5 %.

En ce qui concerne les données de chaleur d'absorption, la restitution est identique à celle obtenue de manière prédictive sans ajustement (EQM ≈ 6 %).

En plus des valeurs des écarts entre valeurs expérimentales et valeurs calculées, la qualité d'un jeu de paramètres peut être évaluée par la matrice des corrélations. L'ajout de données enthalpiques a permis de diminuer les taux de corrélation et aussi de réduire le nombre de paramètres fortement corrélés de 20 % par rapport au jeu déterminé uniquement sur les données d'équilibre liquide-vapeur. Compte tenu de cette amélioration et du plus grand domaine exploré, nous avons décidé d'utiliser le jeu de paramètres déterminé par ajustement couplé pour la présentation des résultats et la suite des calculs.

7.1.2 Résultats obtenus sur les pressions partielles

La figure 40 présente les résultats d'ajustement en fonction de la température pour les données de Lawson et Garst, 1976 : le modèle tend à surestimer les pressions partielles de CO_2 à basses températures (T = 310,93 et 338,71 K) et à les sous-estimer à plus haute température (T = 366,48 et 394,26 K).

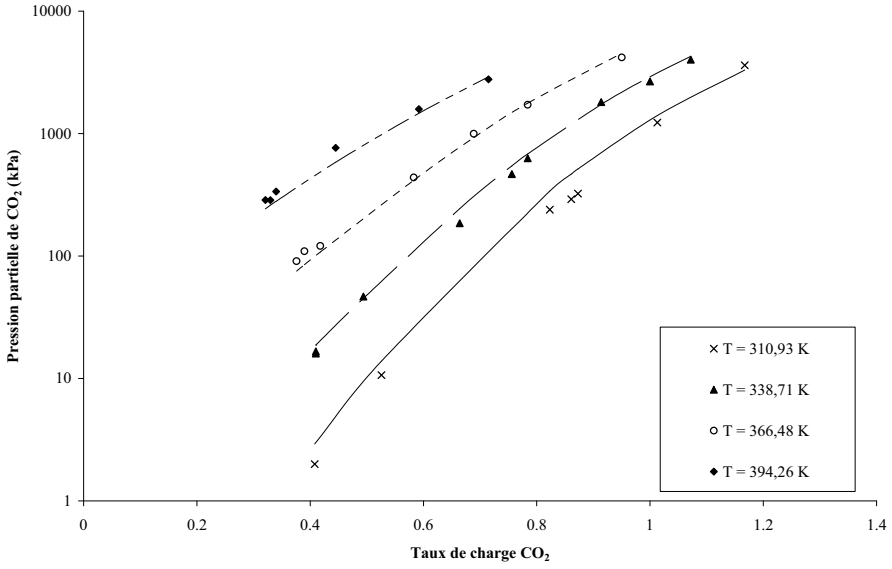

FIG. 40 *Système eau-DEA-CO_2 à 25 % poids de DEA : comparaison entre pressions partielles expérimentales de CO_2 (Lawson et Garst, 1976) et valeurs calculées avec le modèle*

Dans le cas des points expérimentaux de Lal *et al.*, 1985 (figure 41), nous constatons que le modèle sous-estime puis surestime les données expérimentales quand le taux de charge augmente. En revanche, les données de Rogers *et al.*, 1997 sont surestimées (figure 41).

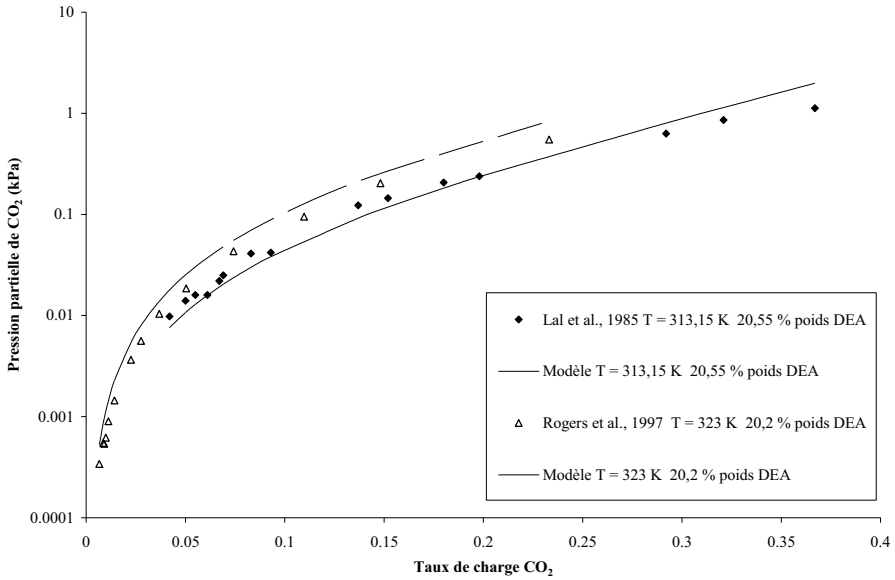

FIG. 41 *Système eau-DEA-CO_2 : comparaison entre pressions partielles expérimentales de CO_2 et valeurs calculées avec le modèle aux faibles taux de charge*

7.1.3 Restitution de la composition en phase liquide

La modélisation à l'aide d'un modèle de non idéalité de la phase liquide permet également d'estimer les profils de composition des différentes espèces.

L'évolution des espèces prédominantes (sauf l'eau) en fonction du taux de charge est donnée par la figure 42 à 298,15 K et la figure 43 à 348,15 K.

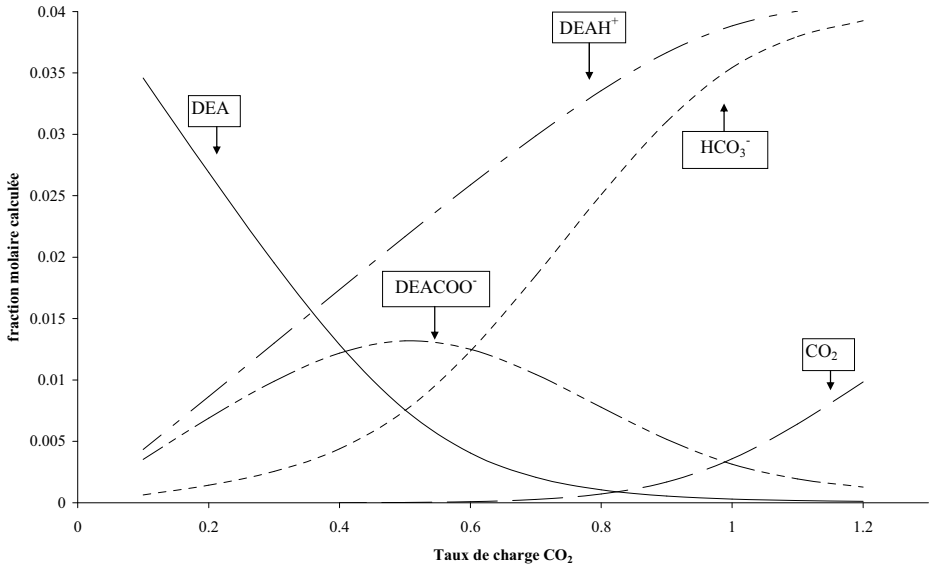

FIG. 42 *Profils de concentration des espèces dans le système eau-DEA-CO_2 (T = 298,15 K; 20,55 % poids DEA)*

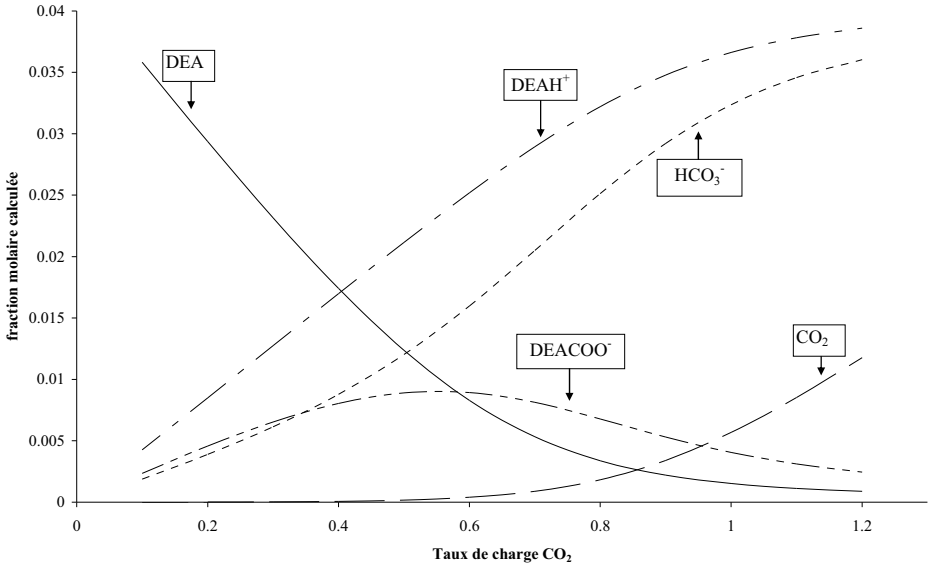

FIG. 43 *Profils de concentration des espèces dans le système eau-DEA-CO_2 (T = 348,15 K; 20,55 % poids DEA)*

Nous pouvons remarquer l'allure particulière de la courbe représentant l'évolution du titre en carbamate ($DEACOO^-$) en fonction du taux de charge : à basse température, jusqu'à un taux de charge voisin de 0,6, c'est la formation du carbamate qui est prépondérante et peu d'hydrogénocarbonates sont formés (figure 42). A plus haute température (figure 43), les deux anions sont formés en quantité quasi stœchiométrique. Quand le taux de charge dépasse 0,6, la teneur en carbamate diminue au profit de celle des ions hydrogénocarbonates avec une pente qui s'atténue lorsque la température augmente : ces anions sont formés par dissociation du carbamate, par hydrolyse du zwitterion et par la dissociation du CO_2 aqueux. Vu la stœchiométrie de la réaction (45) où une mole de CO_2 réagit avec 2 moles de DEA, on pourrait s'attendre à observer la décroissance de la courbe représentant le titre molaire en carbamate aux alentours de 0,5. Or, la réaction de l'hydrolyse du zwitterion (44) ainsi que la réaction (46) d'une mole de CO_2 avec une mole de DEA qui produit de la DEA protonée et des ions hydrogénocarbonates ont lieu simultanément. On comprend alors plus aisément que le changement de concavité s'opère pour un taux de charge supérieur à 0,5. Nous pouvons également remarquer que la formation d'ions hydrogénocarbonates n'est pas négligeable même à des taux de charge inférieurs à 0,5 comme l'ont supposé Gabrielsen *et al.*, 2005 pour développer leur modèle, en particulier à basse température.

Sidi-Boumedine, 2003 a déterminé par une technique infrarouge la fraction massique de CO_2 moléculaire en phase liquide. Il s'est également intéressé au carbamate mais, faute de pouvoir effectuer un étalonnage (il n'existe pas de solutions à des concentrations en carbamate fixées), seules les aires sous le pic caractéristique sont disponibles. Ces deux types de résultats sont

donnés à 15 % près. La figure 44 compare ces mesures expérimentales avec les valeurs calculées par notre modèle pour le CO_2 moléculaire.

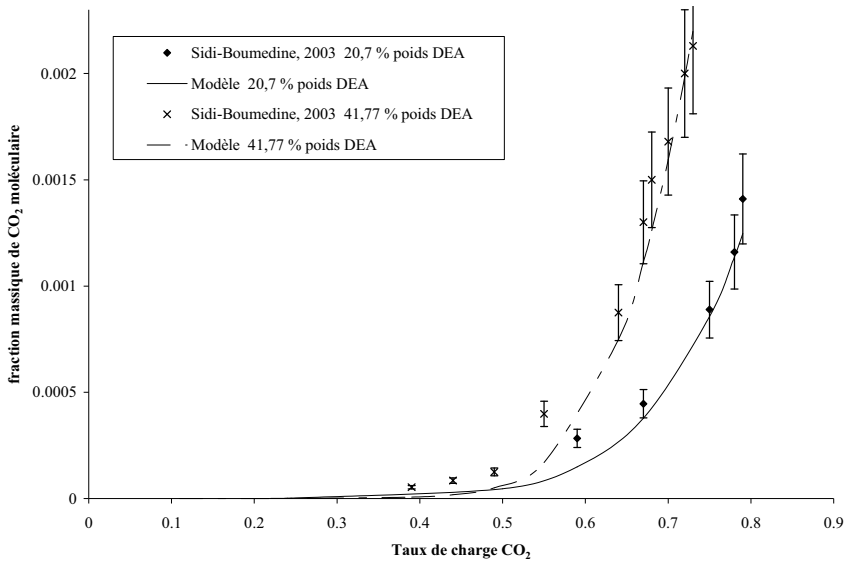

FIG. 44 *Comparaison entre les fractions massiques de CO_2 moléculaire en phase liquide expérimentales et calculées par notre modèle à 298,15 K. Système eau-DEA-CO_2*

L'écart quadratique moyen est de l'ordre de 40 %. Compte tenu de l'erreur expérimentale et des faibles concentrations, cet écart est assez satisfaisant. La figure 45 compare les aires sous le pic caractéristique du carbamate avec les fractions molaires calculées par notre modèle.

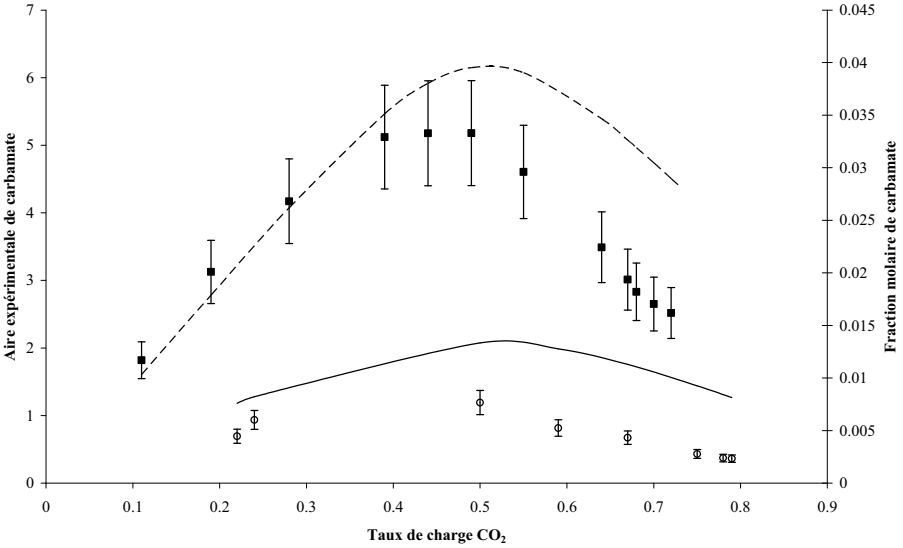

Fig. 45 *Aires expérimentales de carbamate (Sidi-Boumedine, 2003) et fractions molaires de carbamate calculées par notre modèle à 298,15 K. Système eau-DEA-CO_2 (■,— — —) % poids DEA = 41,77; (○,———) % poids DEA = 20,7*

L'allure gaussienne de la courbe représentant la composition de carbamate en phase liquide en fonction du taux de charge est restituée par notre modèle pour les deux compositions de solvant. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration en diéthanolamine a une influence

remarquable sur la variation de la quantité en carbamate en fonction du taux de charge par déplacement de l'équilibre de formation de carbamate.

Benamor et Aroua, 2005 ont déterminé expérimentalement les compositions en carbamate pour 2 solvants eau-DEA à 3 températures par une méthode de titration. Les auteurs estiment leur erreur expérimentale à 10 %. Ils ont également développé un modèle pour représenter leurs données. Le tableau 38 présente les écarts obtenus pour représenter les compositions de carbamate expérimentales de Benamor et Aroua, 2005 avec le modèle de ces auteurs d'une part et avec notre modèle d'autre part : les données de composition en carbamate font partie de la base de régression du modèle de Benamor et Aroua, 2005 tandis que notre modèle a été ajusté sur des données de pression partielle et de chaleur d'absorption.

Tableau 38 *Ecarts quadratiques moyens sur les compositions expérimentales de carbamate (Benamor et Aroua, 2005)*

Composition massique DEA	EQM (%) Benamor et Aroua, 2005	EQM (%) Ce travail
20,55 %		
T = 303 K	4	6
T = 313 K	11	13
T = 323 K	10	14
40,14 %		
T = 303 K	2	4
T = 313 K	3	6
T = 323 K	3	8

Les écarts entre notre modèle et celui de Benamor et Aroua, 2005 sont, dans l'ensemble, du même ordre de grandeur bien que pour notre part les données représentées ne fassent pas partie de la base d'ajustement. Ces résultats conduisent à valider le caractère extrapolable de notre modèle pour représenter un type de résultat expérimental (ici la composition en phase liquide) non pris en compte lors de l'ajustement des paramètres. La figure 46 présente les résultats dans le solvant contenant 20,55 % poids de DEA à T = 313 K.

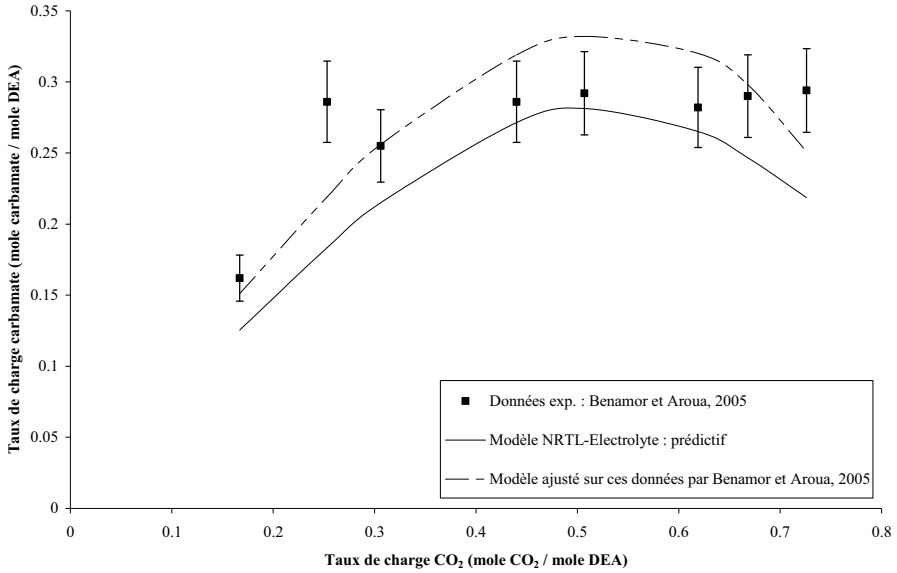

FIG. 46 *Composition de carbamate en phase liquide expérimentales et calculées dans le système eau-DEA-CO_2 à 313 K et à 20,55 % poids de DEA*

7.2 Système eau-diéthanolamine-H_2S

En phase liquide, en plus des trois espèces moléculaires (H_2O, DEA et H_2S), cinq espèces ioniques (OH^-, H_3O^+, HS^-, S^{2-}, $DEAH^+$) sont à prendre en compte pour calculer les équilibres réactifs. Comme pour le système précédent, les paramètres influant sont ceux faisant intervenir les espèces prépondérantes : H_2O, DEA, H_2S, HS^- et $DEAH^+$.

7.2.1 Ajustement des paramètres

Comme dans le cas du système eau-DEA-CO_2, les 2 méthodes d'ajustement ont été utilisées. L'EQM obtenu avec la fonction objectif utilisant les pressions partielles de gaz acide est de 24 % avec une base de régression réunissant 249 points (tableau 39) (Barreau *et al.*, 2006). Le tableau 40 présente les valeurs des paramètres ajustés et les écarts types associés.

Tableau 39 *Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de H_2S du système eau-DEA-H_2S. Fonction objectif sur les pressions partielles*

Auteur	Domaine Temp. (K)	Domaine P_{H_2S} (kPa)	% massique DEA	Nbre de points	EQM (%)
Lee *et al.*, 1973b	298,15 – 393,15	$6{,}9.10^{-2}$ – 2068,4	5,24 – 20,55 35,3 - 49,63	142	25
Lawson et Garst, 1976	310,93 – 380,37	$9{,}34.10^{-4}$ – 351	25	76	23
Huang et Ng, 1995	343,15 – 393,15	$1{,}03.10^{-2}$ – 3412	30 - 50	31	24

Tableau 40 *Paramètres ajustés sur les pressions partielles de H_2S (jeuLV). Système eau-DEA-H_2S*

Paramètres ajustés	$\tau^{(0)}$	$\sigma_{\tau^{(0)}}$	$\tau^{(1)}$	$\sigma_{\tau^{(1)}}$
$\tau_{eau-DEAH^+,HS^-}$	1,3073	4.10^{-4}	11,885	5.10^{-3}
τ_{DEAH^+,HS^--eau}	-4,195	1.10^{-3}	-68,18	2.10^{-2}
τ_{DEAH^+,HS^--DEA}	-8,601	2.10^{-3}	-92,03	2.10^{-2}

L'ajustement couplé sur les données de pression partielle de gaz acide et de chaleur d'absorption a été effectué en ajoutant à la base de données liquide-vapeur des données récentes (tableau 41) et 13 données de chaleur d'absorption (Oscarson *et al.*, 1995) à 3 températures (T = 299,82 K, T = 349,82 K et T = 399,82 K). Les nouveaux paramètres ainsi déterminés sont présentés dans le tableau 42. Avec cette nouvelle base d'ajustement, certains paramètres non pris en compte lors du précédent ajustement se sont avérés sensibles.

Sur 357 points d'équilibre, l'EQM est égal à 28 %. Cette valeur plus élevée que précédemment est due à la prise en compte dans la base de régression d'un nombre plus important de données à basse pression (Lal *et al.*, 1985). Pour ces derniers points, nous avons évalué l'EQM objectif (éq. 146) : il vaut 10 %.

En ce qui concerne les données enthalpiques, l'EQM a diminué grâce à l'ajustement (passage de 9 à 6 %). Nous présenterons ces résultats dans le paragraphe dédié à cette étude (§ 9.3).

Tableau 41 *Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de H_2S du système eau-DEA-H_2S. Fonction objectif sur les pressions partielles et les chaleurs d'absorption*

Auteur	Domaine Temp. (K)	Domaine P_{H_2S} (kPa)	% massique DEA	Nbre de points	EQM (%)
Lee *et al.*, 1973b	298,15 – 393,15	$6,9.10^{-2}$ –2068,4	5,24 – 20,55 35,3 - 49,63	160	29
Lawson et Garst, 1976	310,93 – 422,04	$9,34.10^{-4}$– 351	25	93	25
Lal *et al.*, 1985	313,15 – 373,15	$1,1.10^{-2}$ – 3,18	20,55	21	50
Huang et Ng, 1995	343,15 – 393,15	$1,03.10^{-2}$ – 3412	30 - 50	32	22
Sidi-Boumedine, 2003	313,17 – 373,01	1,2 – 1332,2	41,78	35	18
Ce travail	339,01	7,7 – 365, 0	25	16	21

Tableau 42 *Paramètres ajustés sur les pressions partielles de H_2S et les chaleurs d'absorption (jeuLVH). Système eau-DEA-H_2S*

Paramètres ajustés	$\tau^{(0)}$	$\sigma_{\tau^{(0)}}$	$\tau^{(1)}$	$\sigma_{\tau^{(1)}}$
$\tau_{eau-DEAH^+,HS^-}$	3,5749	9.10^{-4}	-874,3	2.10^{-1}
τ_{DEAH^+,HS^--eau}	-5,613	2.10^{-4}	427,18	7.10^{-2}
$\tau_{DEA-DEAH^+,HS^-}$	59,68	2.10^{-2}	-112,80	3.10^{-2}
τ_{DEAH^+,HS^--DEA}	-7,898	3.10^{-3}	-206,59	3.10^{-2}
$\tau_{H_2S-DEAH^+,HS^-}$	11,164	4.10^{-3}	33,41	1.10^{-2}
τ_{DEAH^+,HS^--H_2S}	1,8255	6.10^{-5}	151,507	9.10^{-3}

Comme dans le cas du système eau-DEA-CO_2, en plus des valeurs des écarts entre pression expérimentale et pression calculée pour l'ensemble des données ajustées, la qualité d'un jeu de paramètres peut être évaluée par la matrice des corrélations. Sur 78 valeurs de corrélation, la quantité de valeurs élevées a diminué de près de 80 % en introduisant des données enthalpiques dans la base d'ajustement. Les taux de corrélation sont aussi plus faibles. Compte tenu de cette amélioration et du plus large domaine exploré, nous avons décidé d'utiliser le jeu de paramètres déterminé par ajustement couplé pour la présentation des résultats et la suite des calculs.

Cette modélisation a permis également de valider une hypothèse de la partie expérimentale : nous avons supposé que le solvant eau-DEA était un pseudo-constituant qui suivait la loi de Raoult. Cette hypothèse a été vérifiée en évaluant l'écart entre la pression de bulle expérimentale et calculée : celui-ci n'excède pas 3 % même à forts taux de charge.

7.2.2 Résultats obtenus sur les pressions partielles

La figure 47 présente les écarts entre les valeurs de pression partielle expérimentale de Huang et Ng, 1995 et celles calculées avec notre modèle : quelle que soit la température, il y a une tendance à la surestimation. Toutefois, l'accord est satisfaisant.

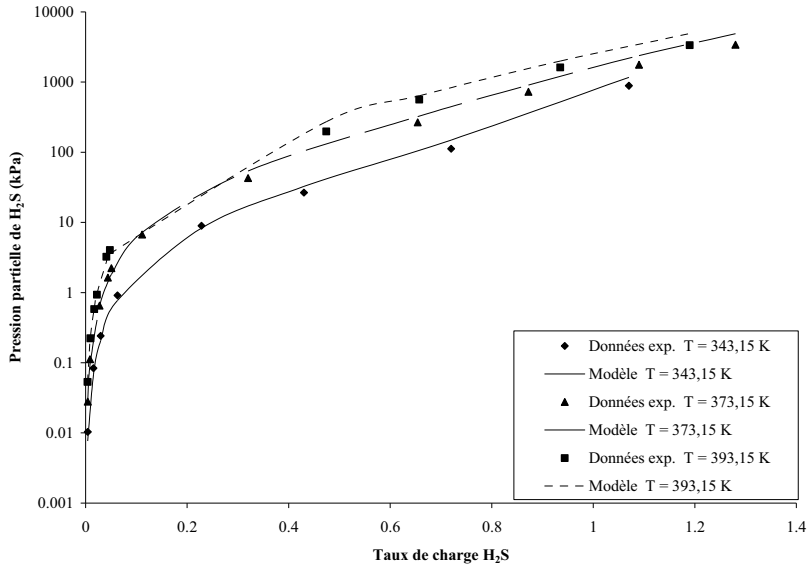

FIG. 47 *Système eau-DEA-H_2S à 30 % poids de DEA : comparaison entre pressions partielles expérimentales de H_2S (Huang et Ng, 1995) et valeurs calculées avec le modèle*

La figure 48 compare les valeurs calculées avec les valeurs expérimentales de pression partielle de H_2S mesurées par Sidi-Boumedine, 2003 et celles mesurées au cours de notre travail expérimental.

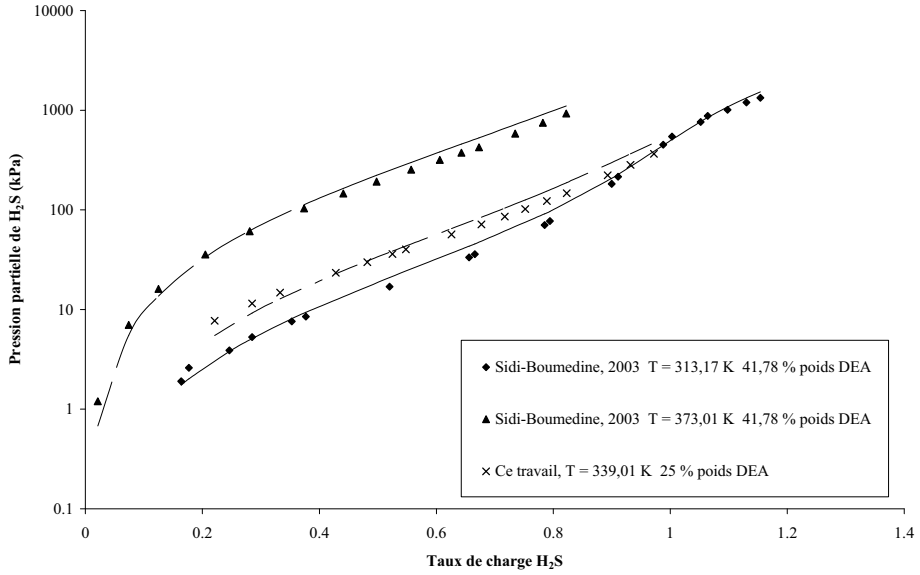

FIG. 48 *Système eau-DEA-H_2S : comparaison entre pressions partielles expérimentales de H_2S et valeurs calculées avec le modèle*

Nous pouvons remarquer un biais systématique sur les 3 séries de données : à bas taux de charge, les pressions partielles de H_2S sont sous-estimées et elles sont surestimées à plus forts taux de charge.

7.2.3 Calcul des concentrations en phase liquide

La figure 49 présente les variations des titres molaires des espèces prédominantes en phase liquide (sauf l'eau) en fonction du taux de charge pour une teneur en DEA de 20,55 % poids.

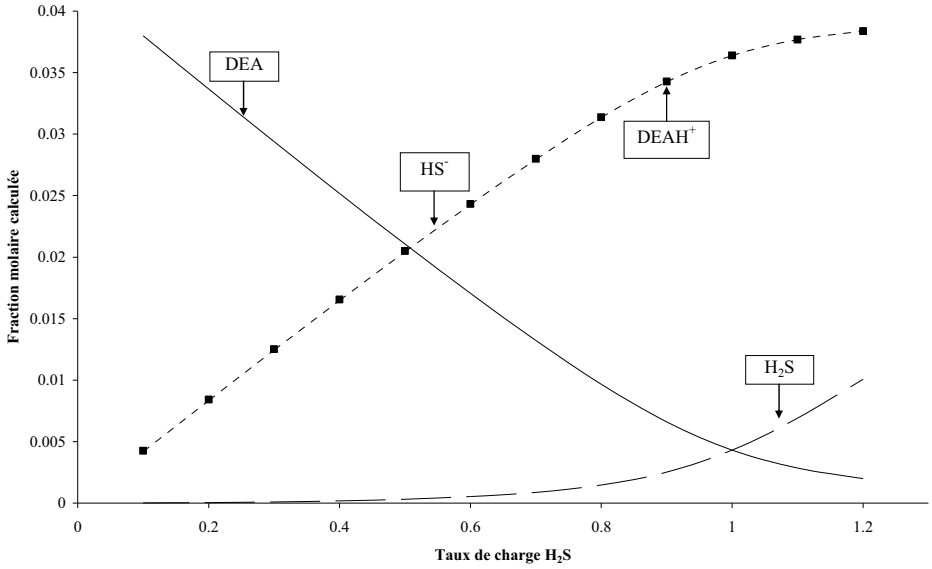

FIG. 49 *Profils de concentration des espèces dans le système eau-DEA-H_2S (T = 348,15 K; 20,55 % poids DEA)*

Les ions HS^- (trait pointillé) et $DEAH^+$ (carré) sont formés en quantité quasi stœchiométrique. Les ions S^{2-} sont formés en très faible quantité (de l'ordre de 10^{-5}) : négliger leur formation est une hypothèse justifiée pour le développement de modèles corrélatifs (Kent et Eisenberg, 1976).

7.2.4 Restitution de données non ajustées

Les données de Maddox *et al.*, 1987 non utilisées pour l'ajustement sont représentées avec un EQM de 25 %, valeur cohérente avec l'écart obtenu sur les données ajustées. La figure 50 présente les résultats obtenus pour le solvant à 50 % poids DEA.

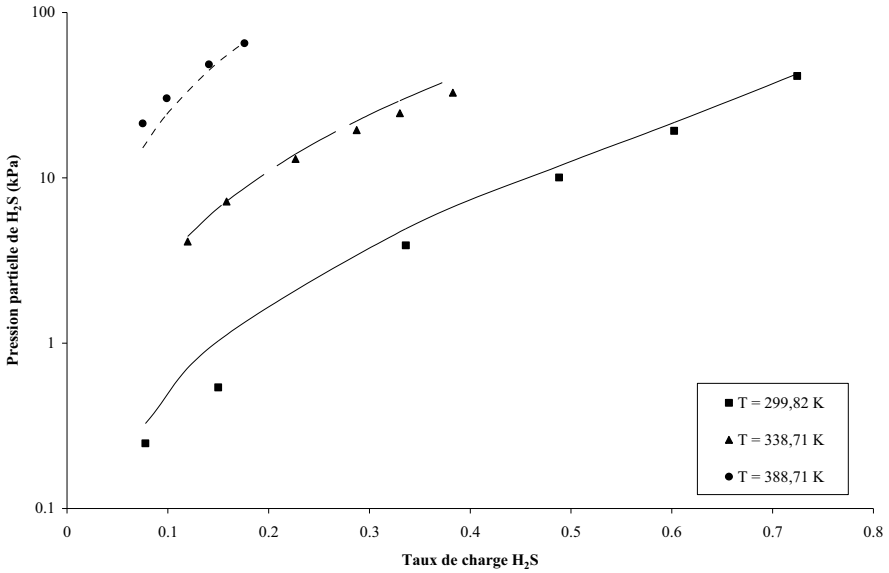

FIG. 50 *Système eau-DEA-H_2S à 50 % poids de DEA : comparaison entre pressions partielles expérimentales de H_2S (Maddox et al., 1987) et valeurs calculées avec le modèle*

7.3 Système eau-diéthanolamine-H_2S-CO_2

La présence conjointe de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré augmente significativement le nombre d'espèces et d'équilibres en solution : il y a donc 4 espèces moléculaires et 8 espèces ioniques (OH^-, H_3O^+, HCO_3^-, CO_3^{2-}, $DEACOO^-$, HS^-, S^{2-}, $DEAH^+$) reliées entre elles à travers 7 équilibres chimiques. Nous avons distingué 3 méthodes pour décrire ce système :

- utiliser les jeux de paramètres déterminés sur les systèmes inférieurs *(jeuLVH)* et décrire ce système de manière prédictive sans ajustement de paramètres supplémentaires ;
- ajuster les paramètres croisés où interviennent l'espèce moléculaire du premier gaz acide et une espèce ionique issue de la dissociation du second gaz (par exemple, $\tau_{H_2S-DEAH^+,DEACOO^-}$) ;
- ajuster les paramètres d'interaction conjointement sur les données de pression partielle de gaz acides des systèmes ternaires (eau-DEA-CO_2, eau-DEA-H_2S) et quaternaire (eau-DEA-CO_2-H_2S).

7.3.1 Restitution prédictive

Pour chaque système ternaire eau-DEA-gaz acide, un jeu de paramètres a été ajusté sur des données de pression partielle de gaz acide et de chaleur d'absorption *(jeuLVH)*. La capacité prédictive du modèle est testée sur 2 jeux de données de mélanges de gaz acides : Lee *et al.*, 1974a et Lawson et Garst, 1976 (tableau 43).

Tableau 43 *Données utilisées pour tester le modèle sur le système eau-DEA-CO_2-H_2S*

Auteur	Domaine Temp. (K)	Domaine pression partielle (kPa)	% massique DEA
Lee *et al.*, 1974a	323,15	CO_2 : 0,552 - 5765 H_2S : 3,85 - 600	20,55
Lawson et Garst, 1976	310,93 – 394	CO_2 : 1,46 – 5135 H_2S : 2,13 - 2186	25

Sur 91 données, l'EQM sur P_{CO_2} est de l'ordre de 48 % et celui sur P_{H_2S} est de l'ordre de 46 %. Ces écarts sont calculés pour un vaste domaine de pression allant de 0,5 à 5700 kPa et des températures comprises entre 310,93 et 394,26 K.

Les écarts relatifs pour les 2 gaz acides en fonction du taux de charge sont tracés sur la figure 51. Compte tenu de la complexité du système, ces résultats montrent que notre modèle permet, dans une certaine mesure, de restituer la solubilité des mélanges de gaz acides à partir de paramètres ajustés sur des systèmes binaires et ternaires. En effet, il ne faut pas oublier que le modèle ainsi utilisé ne prend pas en compte les interactions croisées entre un gaz acide et un anion issu de la dissociation du second gaz acide et l'interaction entre les 2 gaz acides dissous qui peut-être non négligeable aux forts taux de charge.

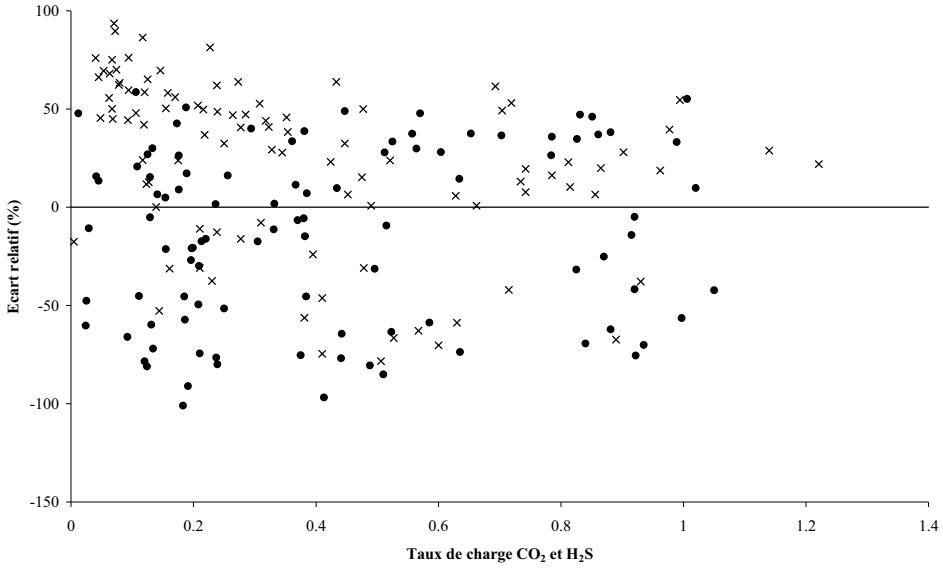

FIG. 51 *Restitution prédictive du système eau-DEA-CO_2-H_2S (Lee et al., 1974a, Lawson et Garst, 1976). CO_2 $(\times)$ et H_2S $(\bullet)$*

La figure 52 présente l'évolution des espèces présentes majoritairement (sauf l'eau) en phase liquide. Les taux de charge de chaque gaz acide évoluent de manière similaire $\left(\alpha_{CO_2} = \alpha_{H_2S}\right)$. Ces profils de concentration sont comparables à ceux obtenus pour les systèmes ternaires eau-DEA-CO_2 (figure 43) et eau-DEA-H_2S (figure 49).

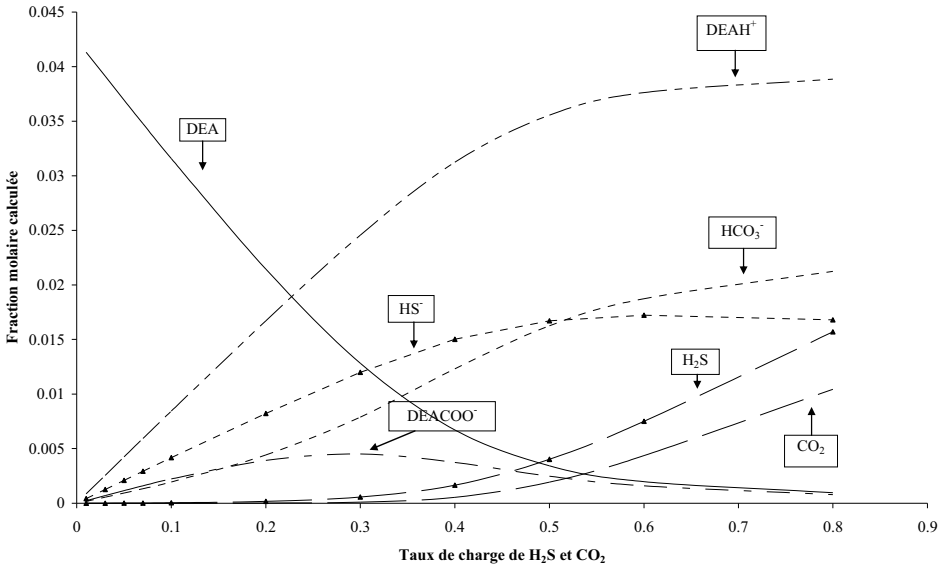

FIG. 52 *Profils de concentration des espèces dans le système eau-DEA-CO_2-H_2S (T = 348,15 K; 20,55 % poids DEA)*

La courbe de formation des ions $DEAH^+$ est identique à celle obtenue dans le cas d'un gaz acide seul. La formation des ions HS^- est 2 fois moins importante et atteint rapidement un palier dû à la formation en parallèle des anions hydrogénocarbonate et carbamate. Nous retrouvons le pic de formation du carbamate. Il est suivi d'un changement de concavité pour la courbe de formation des ions hydrogénocarbonates comme dans le cas du CO_2 seul. La seule différence est la valeur du taux de charge où ces phénomènes ont lieu : 0,3 au lieu de 0,5-0,6.
La figure 53 évalue l'effet de l'ajout d'hydrogène sulfuré sur la position du pic de formation du carbamate : la présence du second gaz acide, qui réagit avec la DEA, déplace les équilibres chimiques où intervient le dioxyde de carbone.

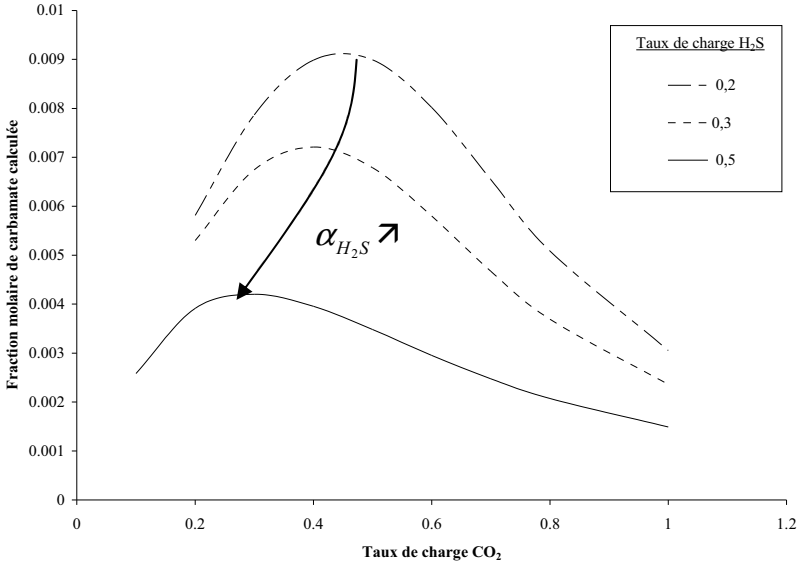

FIG. 53 *Système eau-DEA-CO_2-H_2S à 25 % poids de DEA à 338,9 K : fraction molaire de carbamate en fonction de l'ajout d'H_2S*

7.3.2 Ajustement des paramètres croisés

Les paramètres croisés sont les paramètres d'interaction binaire qui décrivent l'interaction entre l'espèce moléculaire du premier gaz acide et une paire d'ions constituée d'un anion issu de la dissociation du second gaz acide, par exemple $\tau_{H_2S-DEAH^+,HCO_3^-}$. Les paramètres réciproques sont aussi pris en compte. Ils sont ajustés sur les données de Lawson et Garst, 1976, Lee *et al.*, 1974a et Rogers *et al.*, 1997 (tableau 44) en utilisant le jeu de paramètres *jeuLVH* pour les systèmes ternaires. Les valeurs déterminées ainsi que les écarts types associés sont présentés dans le tableau 45. Nous avons par ailleurs remarqué la grande sensibilité des paramètres $\tau_{CO_2-H_2S}$ et $\tau_{H_2S-CO_2}$: nous les avons ajusté en même temps. Le gain sur l'EQM global sur la pression partielle de CO_2 est de 2 % et de 3 % pour H_2S.

Tableau 44 *Base de données du système eau-DEA-CO_2-H_2S pour ajuster les paramètres croisés*

Auteur	Domaine Temp. (K)	Domaine pression partielle (kPa)	% massique DEA
Lee *et al.*, 1974a	323,15	CO_2 : 0,552 - 5765 H_2S : 3,85 - 600	20,55
Lawson et Garst, 1976	310,93 – 394	CO_2 : 1,46 – 5135 H_2S : 2,13 - 2186	25
Rogers *et al.*, 1997	313,2 - 323	CO_2 : $3,4.10^{-4}$ – 0,89 H_2S : $2,8.10^{-3}$ – 9,477	20,2 – 20,3

Tableau 45 *Paramètres croisés ajustés sur les pressions partielles de gaz acides du système eau-DEA-CO_2-H_2S*

Paramètres ajustés	$\tau^{(0)}$	$\sigma_{\tau^{(0)}}$	$\tau^{(1)}$	$\sigma_{\tau^{(1)}}$
$\tau_{CO_2-H_2S}$	-9,395	1.10^{-3}	183,48	8.10^{-2}
$\tau_{H_2S-CO_2}$	-2,6853	6.10^{-4}	82,224	7.10^{-3}
$\tau_{H_2S-DEAH^+,HCO_3^-}$	123,67	3.10^{-2}	-92,189	7.10^{-3}
$\tau_{H_2S-DEAH^+,DEACOO^-}$	266,78	3.10^{-2}	-195,4	1.10^{-1}
$\tau_{DEAH^+,HCO_3^--H_2S}$	-11,0373	5.10^{-4}	-579,5	1.10^{-1}
$\tau_{DEAH^+,DEACOO^--H_2S}$	-19,339	2.10^{-3}	622,9	1.10^{-1}
τ_{DEAH^+,HS^--CO_2}	24,3415	8.10^{-5}	530,40	3.10^{-2}

En comparant la figure 54 avec la figure 51, nous remarquons une amélioration sur la restitution des pressions partielles des 2 gaz acides à moyens (0,6) et plus hauts taux de charge (supérieurs à 0,8).

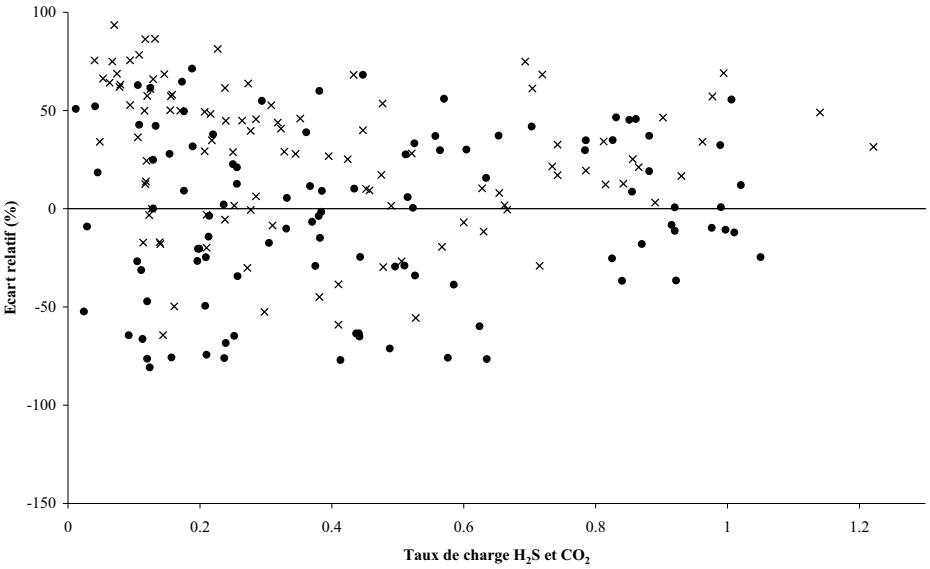

FIG. 54 *Système eau-DEA-CO_2-H_2S : écart relatif moyen avec ajustement des paramètres croisés (Lee et al., 1974a, Lawson et Garst, 1976). CO_2 $(\times)$ et H_2S $(\bullet)$*

7.3.3 Ajustement conjoint sur les systèmes ternaires et quaternaires

Dans le but d'obtenir un modèle le plus précis possible pour tester nos résultats expérimentaux, nous avons mis en œuvre un ajustement conjoint sur les pressions partielles de gaz acides des systèmes ternaires (eau-DEA-H_2S et eau-DEA-CO_2) et quaternaire eau-DEA-H_2S-CO_2. Le tableau 46 récapitule les données utilisées. Les paramètres croisés cités tableau 45 y compris les paramètres $\tau_{CO_2-H_2S}$ et $\tau_{H_2S-CO_2}$ n'ont pas été ajustés dans le but de

pouvoir utiliser ce nouveau jeu de paramètres pour calculer les systèmes ternaires. L'ajustement a été réalisé sur 421 points dont 143 points de mélange CO_2 + H_2S. Si nous nous référons aux données de Lawson et Garst, 1976 et Lee *et al.*, 1974a pour le système quaternaire eau-DEA-CO_2-H_2S, le gain sur les écarts quadratiques moyens est de 10 % pour les 2 gaz acides. En ce qui concerne les systèmes ternaires, les 2 EQM sont égaux à 25 %. Le tableau 47 présente les valeurs des paramètres ajustés et les écarts types associés ; la figure 55 présente graphiquement ces résultats.

Tableau 46 *Données utilisées pour l'ajustement conjoint des systèmes ternaires et du système quaternaire*

Auteur	Domaine Temp. (K)	Domaine pression partielle (kPa)	% massique DEA
Eau-DEA-CO_2			
Lawson et Garst, 1976	310,93 – 394,26	2 – 4186	25
Lal *et al.*, 1985	313,15	$9,8.10^{-3}$ – 1,13	20,55
Maddox *et al.*, 1987	298,15	8,4 – 2012	5,24 – 20,55
Rogers *et al.*, 1997	323	$3,4.10^{-4}$ - 0,5515	20,2
Sidi-Boumedine, 2003	298,13 – 348,07	0,4 – 4651,8	41,78
Ce travail	338,45 – 366,84	8,1 – 922,7	25
Eau-DEA-H_2S			
Lawson et Garst, 1976	310,93 – 422,04	$9,34.10^{-4}$– 351	25
Lal *et al.*, 1985	313,15 – 373,15	$1,1.10^{-2}$ – 3,18	20,55
Sidi-Boumedine, 2003	313,17 – 373,01	1,2 – 1332,2	41,78
Ce travail	339,01	7,7 – 365, 0	25
Eau-DEA-CO_2-H_2S			
Lee *et al.*, 1974a	323,15	CO_2 : 0,552 - 5765 H_2S : 3,85 - 600	20,55
Lawson et Garst, 1976	310,93 – 394	CO_2 : 1,46 – 5135 H_2S : 2,13 - 2186	25
Rogers *et al.*, 1997	313,2 - 323	CO_2 : $3,4.10^{-4}$ – 0,89 H_2S : $2,8.10^{-3}$ – 9,477	20,2 – 20,3
Ce travail	339	CO_2 : 156 - 604 H_2S : 29,2 - 323	25

Tableau 47 *Paramètres ajustés sur les pressions partielles de gaz acides des systèmes eau-DEA-H_2S, eau-DEA-CO_2 et eau-DEA-CO_2-H_2S*

Paramètres ajustés	$\tau^{(0)}$	$\sigma_{\tau^{(0)}}$	$\tau^{(1)}$	$\sigma_{\tau^{(1)}}$
$\tau_{eau-DEAH^+,HCO_3^-}$	-7,505	2.10^{-3}	-110,166	2.10^{-3}
$\tau_{DEAH^+,HCO_3^- - eau}$	-6,7057	2.10^{-4}	-233,73	3.10^{-2}
$\tau_{eau-DEAH^+,DEACOO^-}$	-1,44572	3.10^{-5}	-26,9848	1.10^{-4}
$\tau_{DEAH^+,DEACOO^- - eau}$	-5,2337	4.10^{-4}	-55,4235	4.10^{-4}
$\tau_{eau-DEAH^+,HS^-}$	3,219	4.10^{-3}	-874	3
$\tau_{DEAH^+,HS^- - eau}$	-9,41	6.10^{-2}	427,2	7.10^{-1}
$\tau_{DEA-DEAH^+,HCO_3^-}$	14,92217	4.10^{-5}	430,48	1.10^{-2}
$\tau_{DEAH^+,HCO_3^- - DEA}$	23,6181	4.10^{-4}	-558,44	2.10^{-2}
$\tau_{DEA-DEAH^+,DEACOO^-}$	56,825	3.10^{-3}	409,722	4.10^{-3}
$\tau_{DEAH^+,DEACOO^- - DEA}$	-1,24358	2.10^{-5}	42,497	1.10^{-3}
$\tau_{DEA-DEAH^+,HS^-}$	16,01	3.10^{-2}	-345,6	3.10^{-1}
$\tau_{DEAH^+,HS^- - DEA}$	-7,13	2.10^{-2}	-289,1	6.10^{-1}
$\tau_{H_2S-DEAH^+,HS^-}$	8,69	1.10^{-2}	33,41	8.10^{-2}
$\tau_{DEAH^+,HS^- - H_2S}$	0,932	1.10^{-3}	151,5	9.10^{-1}
$\tau_{DEAH^+,HCO_3^- - CO_2}$	1,3295	7.10^{-4}	non ajusté	/

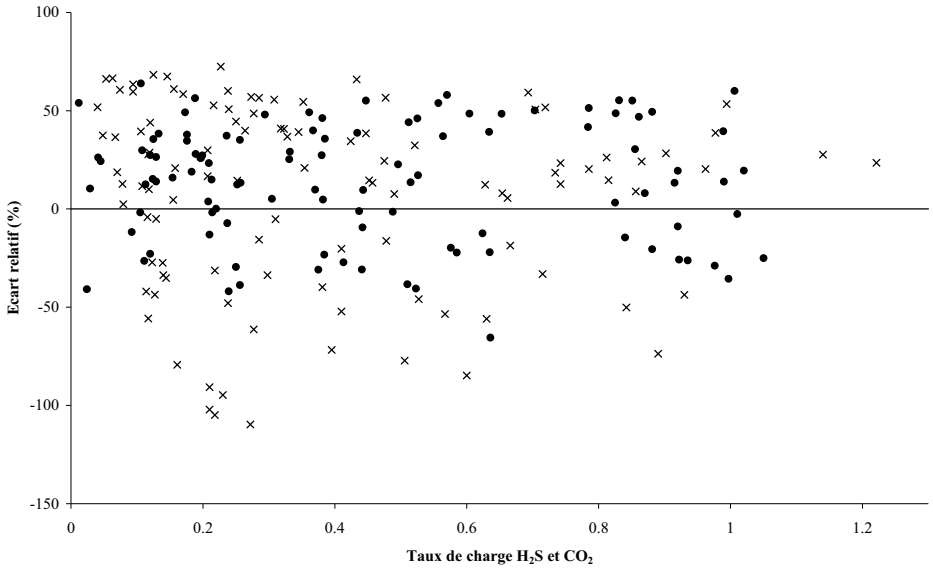

FIG. 55 *Système eau-DEA-CO_2-H_2S : écart relatif moyen avec ajustement sur les systèmes ternaires et quaternaire (Lee et al., 1974a, Lawson et Garst, 1976). CO_2 (×) et H_2S (•)*

En comparant la figure 55 avec la figure 54, nous remarquons une amélioration de la restitution des pressions partielles des 2 gaz acides à bas taux de charge (inférieurs à 0,2) et à plus hauts taux de charge (entre 0,4 et 0,8) pour le CO_2.

Pour conclure sur les 3 approches de calcul présentées, nous pouvons comparer la restitution de nos données de pression partielle de mélange de gaz acides suivant le jeu de paramètres considéré. Les diagrammes de parité pour le dioxyde de carbone (figure 56) et pour l'hydrogène sulfuré (figure 57) sont tracés pour les 3 jeux de paramètres évoqués dans ce paragraphe : *jeuLVH* sans paramètres croisés (§ 7.3.1), *jeuLVH* avec paramètres croisés (§ 7.3.2) et le jeu de paramètres issu de l'ajustement conjoint sur les pressions partielles de gaz acides des 2 systèmes ternaires et du système quaternaire (§ 7.3.3).

L'ajout de paramètres croisés a faiblement dégradé la représentation des pressions partielles de CO_2 (6 %) mais a nettement amélioré la restitution des pressions partielles de H_2S (gain de 15 %). Les faibles pressions partielles de H_2S sont les moins bien représentées, quel que soit le jeu de paramètres employé, ce qui pourrait nous amener à émettre des doutes sur leur précision expérimentale et à ne pas les valider.

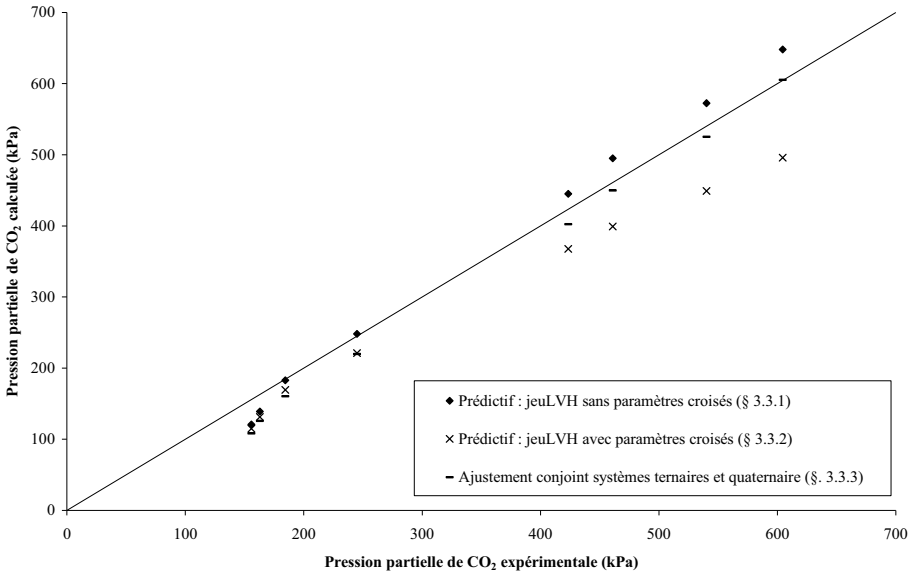

FIG. 56 *Comparaison pressions partielles de CO_2 calculées / expérimentales pour le système eau – DEA – CO_2 – H_2S à 338,91 K en fonction du jeu de paramètres. Ce travail*

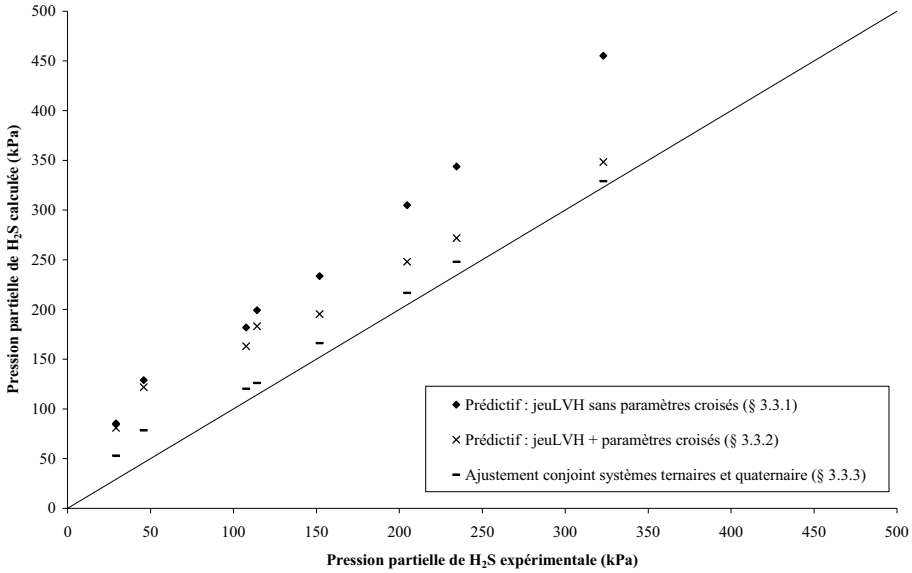

FIG. 57 *Comparaison pressions partielles de H_2S calculées / expérimentales pour le système eau – DEA – CO_2 – H_2S à 338,91 K en fonction du jeu de paramètres. Ce travail*

7.4 Conclusion

La modélisation du système eau-DEA-H_2S-CO_2 a été effectuée de manière graduelle : dans un premier temps, nous avons déterminé les paramètres entre 2 molécules sur les systèmes binaires lorsque c'était possible. Ensuite, nous nous sommes intéressés au système réactif eau-DEA-gaz acide. Pour ces derniers, nous avons mis en œuvre 2 méthodes d'optimisation. La première utilise uniquement les données de pression partielle du gaz acide tandis que la seconde les couple à des données de chaleur d'absorption. Le résultat en termes d'écart est quasiment identique mais le gain est indiqué par la diminution du nombre de couples de paramètres fortement corrélés. Le système eau-DEA-H_2S s'est avéré plus sensible à cette nouvelle méthode d'ajustement. La restitution des données en phase liquide pour le système eau-DEA-CO_2 (Sidi-Boumedine, 2003 et Benamor et Aroua, 2005) en utilisant un jeu de paramètres uniquement ajusté sur des données de pression partielle et de chaleur d'absorption est encourageante et montre le caractère extrapolable du modèle.

Le caractère prédictif du modèle a été mis en évidence lors de l'étude du système eau-DEA-CO_2-H_2S. Malgré la complexité de ce système par rapport aux 2 systèmes ternaires, notre modèle arrive à restituer les pressions partielles de H_2S et de CO_2 dans des ordres de grandeur satisfaisants. Nous avons par ailleurs constaté la sensibilité de certains paramètres dits croisés faisant intervenir des espèces issues de chaque gaz acide.

L'ajustement simultané des systèmes ternaires (eau-DEA-CO_2 et eau-DEA-H_2S) et du système quaternaire eau-DEA-CO_2-H_2S est nécessaire lorsqu'un modèle de représentation précis est souhaité. Cependant, pour la suite des calculs, les jeux de paramètres déterminés sur chaque

système ternaire (*jeuLVH*) seront plutôt considérés afin de vérifier si notre modèle est facilement extrapolable au quinaire eau-DEA-méthanol-H_2S-CO_2.

8 Extension à d'autres alcanolamines et à leurs mélanges : aspects équilibre de phases

Dans le but de tester notre calcul de flash réactif, nous avons étudié 2 autres alcanolamines utilisées industriellement : la méthyldiéthanolamine (MDEA) et la monoéthanolamine (MEA). Nous nous sommes aussi intéressés au mélange de solvants DEA + MDEA. Les états de référence indiqués tableau 33 sont toujours utilisés.

8.1 Système eau-MDEA-gaz acide

La méthyldiéthanolamine est une alcanolamine tertiaire. Elle ne participe donc pas à l'équilibre de formation du carbamate. D'un point de vue cinétique, elle réagit plus rapidement avec l'hydrogène sulfuré (échange de proton) qu'avec le dioxyde de carbone (mécanisme à trois molécules dans l'eau) : elle est donc très couramment utilisée pour l'absorption sélective de l'hydrogène sulfuré d'un courant gazeux contenant aussi du dioxyde de carbone même en très forte proportion (effluents des procédés de gazéification du charbon par exemple). Une étude bibliographique a été réalisée par Sidi-Boumedine, 2003 puis par Ettlili, 2004 afin d'étudier la cohérence de l'ensemble des données expérimentales des systèmes eau-MDEA-H_2S et eau-MDEA-CO_2 disponibles dans la littérature. Nous avons utilisé la base de données proposée par Ettlili, 2004 pour l'ajustement des paramètres du modèle NRTL-Electrolyte. Comme pour les systèmes contenant de la DEA, la modélisation est réalisée en ajustant au fur et à mesure les paramètres relatifs aux sous-systèmes binaires moléculaires pour lesquels il existe des données.
Les paramètres du modèle NRTL en convention asymétrique du binaire eau-MDEA ont été ajustés sur les données de Lemoine, 1995 et Xu *et al.,* 1991. Sur 41 points, l'écart quadratique moyen sur les pressions de bulle est de 0,01 %. Le domaine de température exploré s'étend de 326,25 à 374,82 K pour des niveaux de pression allant de 10 jusqu'à 101,7 kPa.

8.1.1 Système eau-MDEA-CO_2

En phase liquide, 3 espèces moléculaires (H_2O, MDEA et CO_2) coexistent avec les 5 espèces ioniques issues des réactions acido-basiques (OH^-, H_3O^+, HCO_3^-, CO_3^{2-}, $MDEAH^+$).

a) Ajustement des paramètres

Les paramètres d'interaction binaire considérés comme ajustables font intervenir les espèces majoritaires : H_2O, MDEA, CO_2, $MDEAH^+$ et HCO_3^- et ils sont ajustés en fonction de la température (tableau 48). Le tableau 49 fournit la base de données expérimentales utilisée pour la régression et les résultats obtenus. L'écart quadratique moyen sur l'ensemble des 189 points est de 26 %.

Tableau 48 *Paramètres ajustés sur les pressions partielles de CO_2 . Système eau-MDEA-CO_2*

Paramètres ajustés	$\tau^{(0)}$	$\sigma_{\tau^{(0)}}$	$\tau^{(1)}$	$\sigma_{\tau^{(1)}}$
$\tau_{eau-MDEAH^+,HCO_3^-}$	-5,3685	6.10^{-4}	577,53	6.10^{-2}
$\tau_{MDEAH^+,HCO_3^- - eau}$	-6,6389	5.10^{-4}	64,776	2.10^{-3}
$\tau_{CO_2-MDEAH^+,HCO_3^-}$	15,815	2.10^{-3}	-22,479	1.10^{-3}
$\tau_{MDEAH^+,HCO_3^- - CO_2}$	-5,2696	2.10^{-4}	-0,57735	1.10^{-5}
$\tau_{MDEA-MDEAH^+,HCO_3^-}$	15,527	2.10^{-3}	25,005	2.10^{-3}
$\tau_{MDEAH^+,HCO_3^- - MDEA}$	-9,5559	3.10^{-4}	213,61	2.10^{-2}

Tableau 49 *Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de CO_2 dans le système eau-MDEA-CO_2*

Auteur	Domaine Temp. (K)	Domaine P_{co_2} (kPa)	% massique DEA	Nbre de points	EQM (%)
Jou *et al.*, 1982	298,15 – 393,15	$3,1.10^{-3}$ - 4230	23,3	23	38
Maddox *et al.*, 1987	298,15 – 388,15	13,7 - 5865	11,8 – 20	55	18
Rho *et al.*, 1997	323,15 – 373,15	4,53 – 173,4	5 – 20,5	27	24
Rogers *et al.*, 1998	313,15 – 323,15	$1,4.10^{-4}$ – $8,0.10^{-1}$	23	10	27
Lemoine *et al.*, 2000	297,7	2.10^{-2} – 1,64	23,6	12	21
Sidi-Boumedine, 2003	298,08 – 338,17	0,01 - 3831	25,73	43	27

b) Comparaison avec la diéthanolamine

Une comparaison entre DEA et MDEA est présentée sur la figure 58 afin de mettre en évidence le lien entre la solubilité du CO_2 et la nature de l'alcanolamine. Les 2 solutions présentent la même fraction molaire en alcanolamine $\left(x_{alcanolamine} = 0,042\right)$.

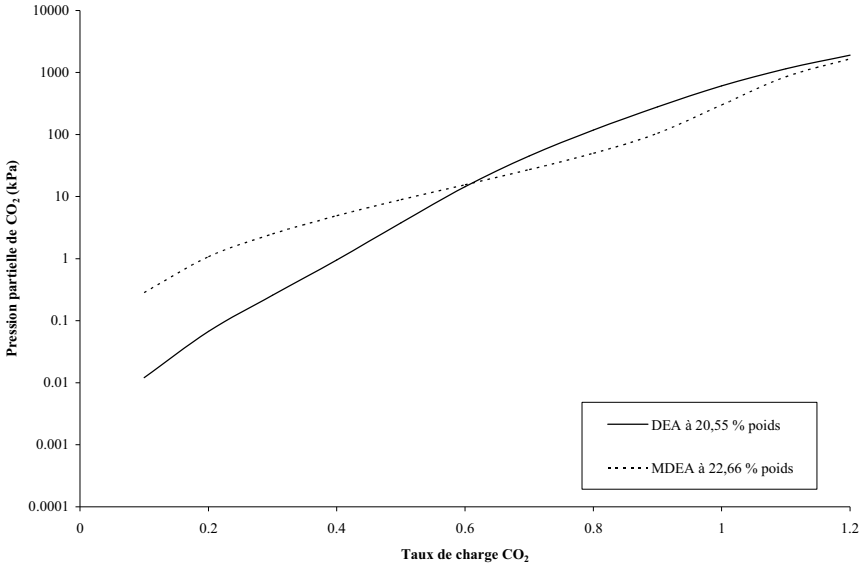

FIG. 58 *Solubilités de CO_2 calculées par le modèle dans une solution aqueuse de DEA et dans une solution aqueuse de MDEA à 298,15 K.*

La solubilité du CO_2 est plus élevée dans la solution aqueuse de DEA (pressions partielles plus faibles) que dans la solution aqueuse de MDEA lorsque les taux de charge sont inférieurs à 0,6. Cette tendance est inversée pour les taux de charge supérieurs. Ce comportement s'explique par le fait que la formation du carbamate n'intervient qu'avec la DEA et que ce phénomène est prépondérant jusqu'à des taux de charge de l'ordre de 0,6.

c) Calcul des profils de concentration en phase liquide

L'évolution des espèces prédominantes (sauf l'eau) est donnée sur la figure 59 où l'isotherme à 348,15 K est représentée par des traits et les profils à 298,15 K des ions $MDEAH^+$, HCO_3^- et CO_3^{2-} y figurent également sous la forme de motifs.

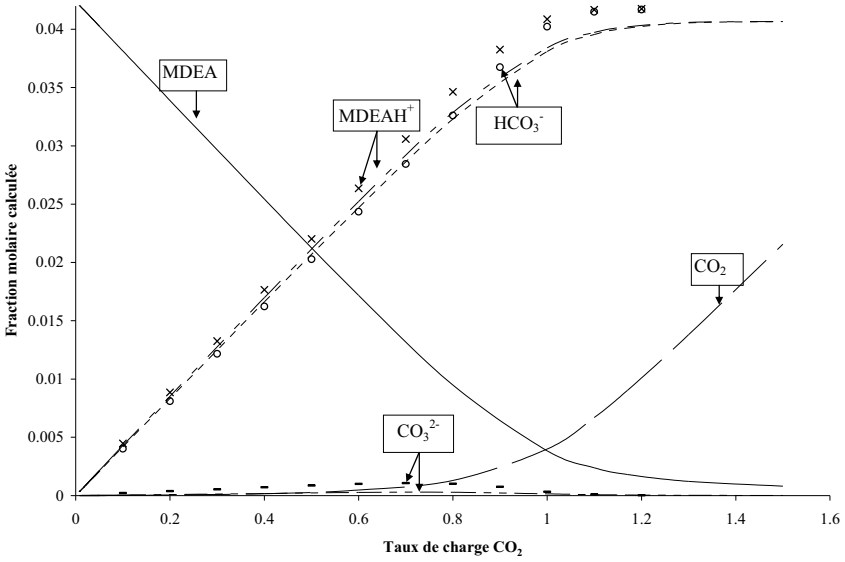

FIG. 59 *Profils de concentration des espèces dans le système eau-MDEA-CO_2 (22,66 % poids DEA; traits : 348,15 K; motifs : 298,15 K)*

Ces profils sont différents de ceux calculés pour le système eau-DEA-CO_2 et se rapprochent du comportement observé pour le système eau-DEA-H_2S (présence du même nombre d'espèces ioniques). Cependant, les ions HCO_3^- et $MDEAH^+$ ne sont pas formés en quantité stœchiométrique : jusqu'à un taux de charge de l'ordre de 0,8, ces anions sont transformés en ions carbonates de manière plus significative que dans un solvant eau-DEA.

Poplsteinova Jakobsen *et al.*, 2005 ont déterminé expérimentalement par une technique RMN les concentrations des espèces MDEA, $MDEAH^+$, HCO_3^- et CO_3^{2-} dans une solution aqueuse de MDEA à 23 % poids. La figure 60 compare les données expérimentales avec les valeurs calculées par notre modèle.

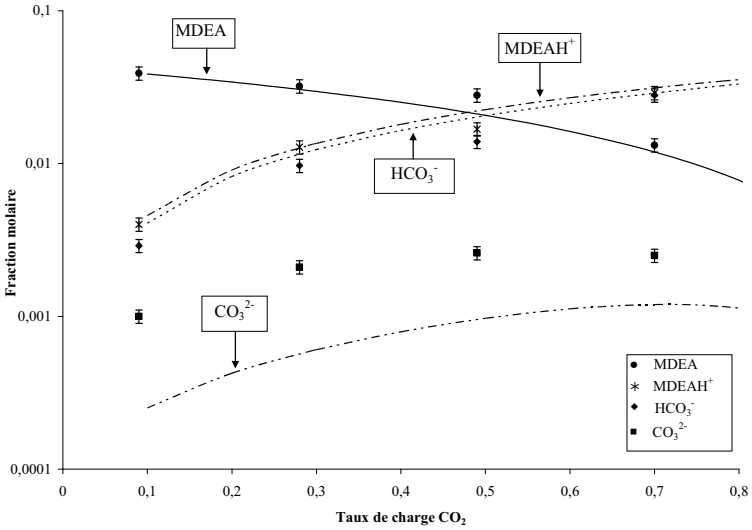

FIG. 60 *Profils de concentration des espèces à 293,15 K du système eau-MDEA-CO_2 à 23 % poids de MDEA calculés par le modèle. Données exp. : Poplsteinova Jakobsen et al., 2005*

Les erreurs expérimentales varient entre 5 et 10 %. Ils ont par ailleurs montré que la distinction entre les pics HCO_3^-/CO_3^{2-} et $MDEAH^+$/MDEA était difficile à cause des échanges rapides de proton qui avaient lieu. Compte tenu de ces incertitudes, notre modèle restitue de manière satisfaisante les tendances observées. Ce sont les ions carbonates, présents en plus faible quantité qui sont les moins bien représentés mais aussi pour lesquels les auteurs estiment une erreur expérimentale plus importante.

8.1.2 Système eau-MDEA-H_2S

Comme dans le cas de H_2S, 3 espèces moléculaires (H_2O, MDEA et H_2S) coexistent avec les 5 espèces ioniques issues des réactions acido-basiques (OH^-, H_3O^+, HS^-, S^{2-}, $MDEAH^+$).

a) Ajustement des paramètres

Les paramètres d'interaction binaire ajustés (tableau 50) font intervenir les espèces majoritaires H_2O, MDEA, H_2S, $MDEAH^+$ et HS^-. Le tableau 51 fournit la base de données expérimentales utilisée pour la régression. L'écart quadratique moyen obtenu sur l'ensemble des 136 points est de 24 %.

Tableau 50 *Paramètres ajustés sur les pressions partielles de H_2S. Système eau-MDEA-H_2S*

Paramètres ajustés	$\tau^{(0)}$	$\sigma_{\tau^{(0)}}$	$\tau^{(1)}$	$\sigma_{\tau^{(1)}}$
$\tau_{eau-MDEAH^+,HS^-}$	-3,858	2.10^{-3}	-65,58	6.10^{-2}
τ_{MDEAH^+,HS^--eau}	0,142	1.10^{-3}	540,6	8.10^{-1}
$\tau_{H_2S-MDEAH^+,HS^-}$	-0,1201	7.10^{-4}	5,931	3.10^{-3}
$\tau_{MDEA-MDEAH^+,HS^-}$	-1,719	1.10^{-3}	105,42	6.10^{-2}
τ_{MDEAH^+,HS^--MDEA}	-7,140	2.10^{-3}	181,6	1.10^{-1}

Tableau 51 *Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de H_2S dans le système eau-MDEA-H_2S*

Auteur	Domaine Temp. (K)	Domaine P_{H_2S} (kPa)	% massique DEA	Nbre de points	EQM (%)
Maddox *et al.*, 1987	298,15 – 388,71	13,23 – 1536,6	11,8 - 20	49	20
MacGregor et Mather, 1991	313,15	2,3 – 168	23,34	18	27
Li et Shen, 1993	313,15 – 373,15	3,33 – 295,5	29,82	24	22
Jou *et al.*, 1993	313,15 – 373,15	$1,41.10^{-2}$ – 301,7	35	16	28
Lemoine *et al.*, 2000	298,15 – 313,15	$4,0.10^{-2}$ – 1,47	11,83 – 23,63	18	30
Sidi-Boumedine, 2003	313,16 – 373,01	2,3 – 1034,5	46,78	25	20

b) Comparaison avec la diéthanolamine

La figure 61 compare la solubilité de l'hydrogène sulfuré dans une solution aqueuse de DEA et dans une solution aqueuse de MDEA contenant la même fraction molaire en alcanolamine.

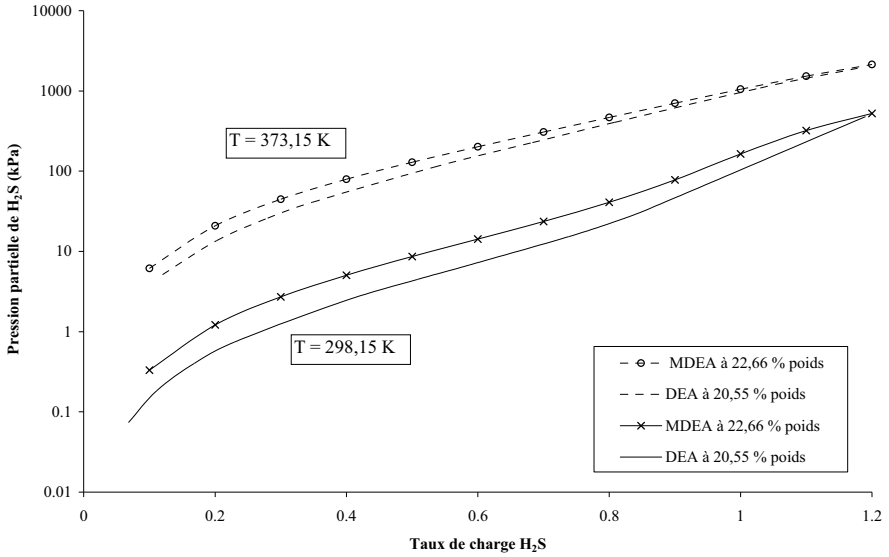

FIG. 61 *Solubilités de H_2S calculées avec le modèle (systèmes eau-MDEA-H_2S et eau-DEA-H_2S; $x_{MDEA} = x_{DEA}$)*

La solubilité de l'hydrogène sulfuré est plus élevée dans une solution aqueuse de DEA que dans une solution aqueuse de MDEA en particulier à basse température du fait de la plus forte basicité de la DEA ($pK_a^{DEA} = 8,8$ et $pK_a^{MDEA} = 8,6$ à 298,15 K).

c) Calcul des profils de concentration en phase liquide

Les variations des fractions molaires des espèces prédominantes en solution (sauf l'eau) en fonction du taux de charge sont tracées sur la figure 62.

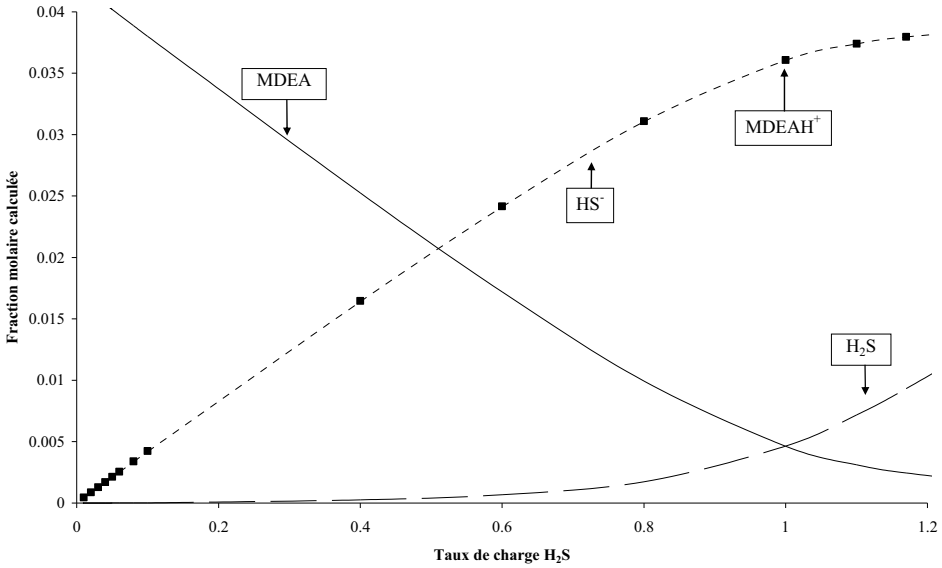

FIG. 62 *Profils de concentration des espèces dans le système eau-MDEA-H_2S (T = 348,15 K; 22,66 % poids MDEA)*

Les ions $MDEAH^+$ (courbe pointillée) et HS^- (carré) sont formés en quantité stœchiométrique comme pour la DEA, ce qui confirme un mécanisme rapide de transfert de protons.

8.1.3 Conclusion

L'étude des systèmes eau-MDEA-gaz acide a permis de vérifier l'applicabilité de notre méthode à une autre alcanolamine. L'utilisation de données récentes de composition en phase liquide (Poplsteinova Jakobsen *et al.*, 2005) a permis de valider les comportements sur le système eau-MDEA-CO_2. En ce qui concerne le système avec l'hydrogène sulfuré, les écarts obtenus sur les pressions partielles lors de l'ajustement sont corrects.

Les jeux de paramètres déterminés sur les 2 systèmes, combinés à ceux déterminés pour le solvant eau-DEA vont être utilisés pour décrire les systèmes eau-DEA-MDEA-gaz acide.

8.2 Système eau-DEA-MDEA-gaz acide

La diéthanolamine et la méthyldiéthanolamine sont actuellement les deux alcanolamines les plus utilisées dans l'industrie pour le traitement des gaz acides. Nous avons vu aux § 7 et § 8.1 les spécificités qui les distinguent : la méthyldiéthanolamine réagit avec le dioxyde de carbone à travers les mécanismes acido-basiques. La diéthanolamine est une amine secondaire qui en plus des schémas acido-basiques, réagit directement avec le dioxyde de carbone en formant un carbamate. La cinétique d'absorption est donc plus rapide avec une alcanolamine secondaire. Des travaux de simulation (Glasscock *et al.*, 1985) ont montré l'intérêt d'ajouter à la MDEA une amine primaire ou secondaire en moindre quantité : la vitesse d'absorption du dioxyde de carbone est ainsi améliorée sans toutefois augmenter significativement le coût énergétique du procédé.

Le but de ce travail est de tester la capacité du modèle tel qu'il est décrit au paragraphe 6 à résoudre ce type de système où les 2 alcanolamines sont considérées comme des solutés. Nous avons distingué 3 méthodes pour décrire ces systèmes. La première consiste à utiliser les jeux de paramètres déterminés sur les systèmes ne contenant qu'une seule alcanolamine et à fixer aux valeurs par défaut les nouveaux paramètres engendrés du type $\tau_{molécule-MDEAH^+,DEACOO^-}$ pour le dioxyde de carbone ou $\tau_{DEAH^+-HS^-,MDEA}$ pour l'hydrogène sulfuré.

La deuxième méthode consiste à prendre en compte ces nouvelles interactions par l'ajustement des paramètres correspondants sur les données eau-DEA-MDEA-gaz acide. Enfin, la troisième approche revient à procéder par analogie de comportement des espèces pour évaluer les valeurs de ces nouveaux paramètres.

Chaque système eau-DEA-gaz acide est représenté par le jeu de paramètres *jeuLVH* et les systèmes eau-MDEA-gaz acide par les jeux obtenus § 8.1.1 pour le CO_2 et § 8.1.2 pour l'H_2S.

8.2.1 Application au système eau-DEA-MDEA-CO_2

5 références expérimentales de solubilité de CO_2 dans des solutions aqueuses de DEA et MDEA ont été recensées (tableau 52).

Tableau 52 *Système eau-DEA-MDEA-CO_2 : données utilisées dans ce travail*

Auteur	Domaine Temp. (K)	Domaine P_{co_2} (kPa)	% massique DEA- MDEA	Nbre de points
Austgen *et al.*, 1991	313,15 – 353,15	0,136 – 309,3	20,14 – 22,83	29
Dawodu et Meisen, 1994	343,15 – 453,15	65 – 3807 224 - 3845	8,17 – 39,35 21,56 – 24,43	34 34
Huang et Ng, 1995	313,15 – 393,15 313,15 – 393,15	0,0215 – 5120 0,0176 - 5258	5 – 35 10 - 35	26 23
Sidi-Boumedine, 2003	298,12 – 348,07	1,20 - 4592	7,64 – 37,59	30
Rebolledo-Libreros *et al.*, 2004a	313,15 – 393,15	4,5 – 1973	12,5 – 39,35	26

a) Utilisation prédictive du modèle

La première représentation du système consiste à ne pas ajuster les nouveaux paramètres engendrés : ils sont fixés aux valeurs par défaut (§ 6.3.2) : on peut alors parler de version prédictive du modèle. Les résultats sont donnés dans le tableau 53.

Tableau 53 *Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de CO_2 dans le solvant eau-DEA-MDEA. Calcul prédictif*

Auteur	Temp. (K)	% massique DEA- MDEA	EQM (%)
Austgen *et al.*, 1991	313,15 – 353,15	20,14 – 22,83	> 100
Dawodu et Meisen, 1994	343,15 – 453,15	8,17 – 39,35 21,56 – 24,43	44 100
Huang et Ng, 1995	313,15 – 393,15 313,15 – 393,15	5 – 35 10 - 35	55 64
Sidi-Boumedine, 2003	298,12 – 348,07	7,64 – 37,59	59
Rebolledo-Libreros *et al.*, 2004a	313,15 – 393,15	12,5 – 39,35	+300

Les écarts diffèrent largement d'un auteur à l'autre. En particulier, les données de Rebolledo-Libreros *et al.*, 2004a sont très mal représentées. Par ailleurs, il est difficile de comparer ces données car les solvants ne sont pas rigoureusement identiques.

La figure 63 compare les compositions de carbamate expérimentales (Benamor et Aroua, 2005) avec celles calculées par notre modèle. Les compositions des solvants DEA-MDEA en % massique sont :

- solvant 1 : 5,2 – 17,7
- solvant 2 : 10,4 – 11,8
- solvant 3 : 15,2 – 5,7

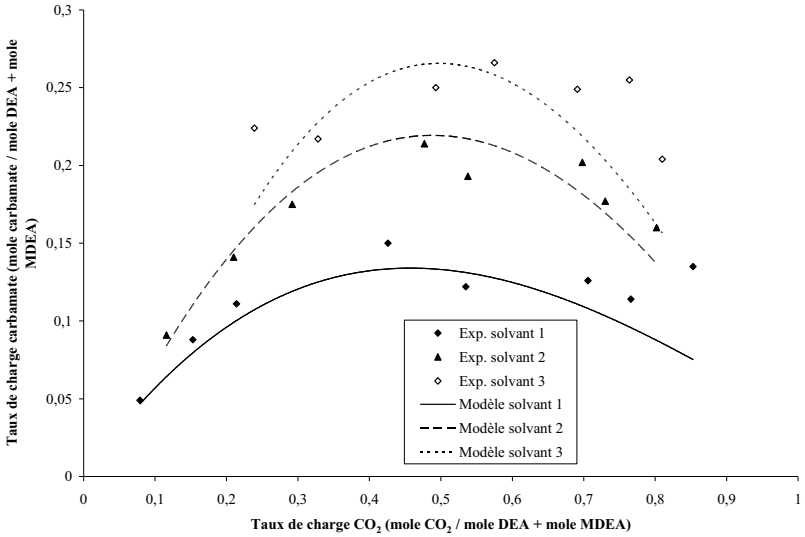

FIG. 63 *Composition de carbamate dans des solvants eau-DEA-MDEA à 303 K. Points expérimentaux : Benamor et Aroua, 2005; Traits : version prédictive du modèle*

Le modèle est capable de restituer l'allure gaussienne de la composition de carbamate pour les 3 compositions de mélanges. Les écarts calculés avec notre modèle en prédiction sont du même ordre de grandeur que ceux calculés avec le modèle développé par Benamor et Aroua, 2005 qui a été ajusté sur ces données de composition. Les résultats obtenus sont donc encourageants.

Les profils de concentration des espèces majoritaires (sauf l'eau) à 348 K sont tracés sur la figure 64. Les évolutions sont cohérentes avec celles obtenues pour les alcanolamines isolées, compte tenu de la composition du solvant (5 fois plus de MDEA que de DEA).

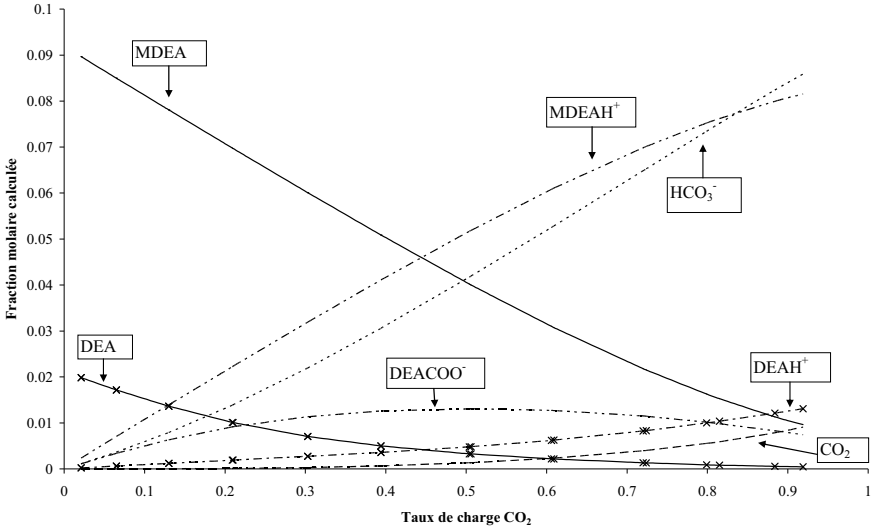

FIG. 64 *Profils de concentration des espèces dans le système eau-DEA-MDEA-CO_2 à 348 K calculés avec le modèle (eau + 7,63 % poids DEA + 37,6 % poids MDEA)*

b) Ajustement de paramètres

Certains paramètres d'interaction qui font intervenir une espèce provenant de chaque alcanolamine ont été ajustés (tableau 54). Le tableau 55 présente les données expérimentales utilisées et les résultats obtenus.

Tableau 54 *Paramètres ajustés sur les pressions partielles de CO_2. Solvant eau-DEA-MDEA*

Paramètres ajustés	$\tau^{(0)}$	$\sigma_{\tau^{(0)}}$
$\tau_{eau-MDEAH^+,DEACOO^-}$	-3,8	0,6
$\tau_{MDEAH^+,DEACOO^- - eau}$	-3	1
$\tau_{MDEA-DEAH^+,DEACOO^-}$	15	3
$\tau_{DEAH^+,DEACOO^- - MDEA}$	-16	3
$\tau_{DEAH^+,HCO_3^- - MDEA}$	0,8	0,6

Tableau 55 *Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de CO_2 dans le solvant eau-DEA-MDEA après ajustement de certains paramètres (tableau 54)*

Auteur	Domaine Temp. (K)	% massique DEA- MDEA	EQM (%)
Austgen *et al.*, 1991	313,15 – 353,15	20,14 – 22,83	32
Huang et Ng, 1995	313,15 – 393,15	10 - 35	39
Sidi-Boumedine, 2003	298,12 – 348,07	7,64 – 37,59	29

L'apport de la régression est significatif. Le tableau 56 présente les résultats obtenus avec ce nouveau jeu de paramètres pour les données non prises en compte pour l'ajustement.

Tableau 56 *Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de CO_2 dans le solvant eau-DEA-MDEA. Données non ajustées.*

Auteur	Domaine Temp. (K)	% massique DEA- MDEA	EQM (%)
Dawodu et Meisen, 1994	343,15 – 453,15	8,17 – 39,35 21,56 – 24,43	26 71
Huang et Ng, 1995	313,15 – 393,15	5- -35	41
Rebolledo-Libreros *et al.*, 2004a	313,15 – 393,15	12,5 – 39,35	> 300

La représentation des données a été améliorée sauf pour les données de Rebolledo-Libreros *et al.*, 2004a. Même si aucun détail sur leur méthode expérimentale ne peut amener à penser qu'elles présentent de fortes imprécisions, nous décidons de ne plus les prendre en compte par la suite.

La figure 65 illustre l'amélioration apportée par l'ajustement de ces paramètres croisés dans le cas des données de Dawodu et Meisen, 1994.

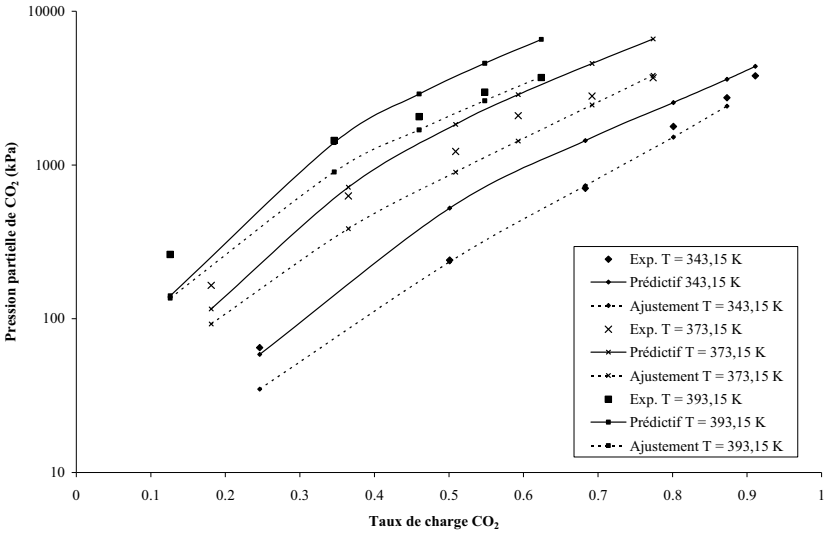

FIG. 65 *Solubilités de CO_2 dans le solvant eau-DEA (8,17 % poids)-MDEA(39,35 % poids). Points expérimentaux issus de Dawodu et Meisen, 1994*

La restitution des données de composition en carbamate a été légèrement dégradée par rapport au calcul prédictif (de l'ordre de 5 %). Mais notre modèle conduit toujours à une meilleure estimation de ces données que celui proposé par Benamor et Aroua, 2005 pourtant ajusté sur ces données de composition.

c) Analogie entre paramètres

Les écarts types associés aux valeurs des paramètres déterminées par ajustement sont assez élevés, ce qui peut remettre en cause leur validité malgré l'apport sur la représentation. Par ailleurs, nous avons mis en évidence la plus grande sensibilité des paramètres $\tau_{eau-MDEAH^+,DEACOO^-}$ et $\tau_{MDEAH^+,DEACOO^--eau}$: nous allons procéder par analogie pour fixer la valeur de ces paramètres sans les ajuster (Posey, 1996).

Nous supposons que l'ion $MDEAH^+$ se comporte comme l'ion $DEAH^+$ dans le solvant aqueux vis-à-vis du carbamate. Par conséquent, le paramètre $\tau_{eau-MDEAH^+,DEACOO^-}$ est fixé à la valeur obtenue pour le paramètre $\tau_{eau-DEAH^+,DEACOO^-}$ du jeu de paramètres *jeuLVH*. Il en est de même pour le paramètre $\tau_{MDEAH^+,DEACOO^--eau}$. Le tableau 57 présente les résultats obtenus avec cette méthode.

Tableau 57 *Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de CO_2 dans le solvant eau-DEA-MDEA. Calcul par analogie*

Auteur	Temp. (K)	% massique DEA- MDEA	EQM (%)
Austgen *et al.*, 1991	313,15 – 353,15	20,14 – 22,83	51
Dawodu et Meisen, 1994	343,15 – 453,15	8,17 – 39,35 21,56 – 24,43	28 35
Huang et Ng, 1995	313,15 – 393,15 313,15 – 393,15	5 – 35 10 - 35	47 66
Sidi-Boumedine, 2003	298,12 – 348,07	7,64 – 37,59	35

Les écarts sont fortement diminués par rapport au calcul prédictif et la qualité de restitution ainsi obtenue sur les données liquide-vapeur est identique à celle présentée avec un ajustement de paramètres : les 2 paramètres que nous avons ainsi isolés sont très influents, en particulier pour les systèmes où la MDEA est présente en forte proportion : une telle approche est donc applicable.

8.2.2 Application au système eau-DEA-MDEA-H_2S

3 références expérimentales de solubilité de l'hydrogène sulfuré dans des solutions aqueuses de DEA et de MDEA ont été recensées (tableau 58).

Tableau 58 *Système eau-DEA-MDEA-H_2S : données utilisées dans ce travail*

Auteur	Domaine Temp. (K)	Domaine P_{H_2S} (kPa)	% massique DEA-MDEA	Nbre de points
Huang et Ng, 1995	313,15 – 393,15 313,15 – 393,15	$4{,}76.10^{-3}$ – 3444 $8{,}22.10^{-3}$ - 1686	5 – 35 10 - 35	19 15
Sidi-Boumedine, 2003	313,16 – 373,01	0,6 - 1129	7,64 – 37,59	24
Rebolledo-Libreros *et al.*, 2004b	313,15 – 393,15	14,3 - 1036	12,5 – 39,35	22

Compte tenu des problèmes déjà rencontrés dans le paragraphe précédent, les données de Rebolledo-Libreros *et al.*, 2004b ne seront pas utilisées.

a) Représentation des pressions partielles

Les paramètres dits croisés sont fixés aux valeurs par défaut (§ 6.3.2) si bien que le système est décrit de manière prédictive (tableau 59). Les résultats sont satisfaisants compte tenu du nombre d'espèces présentes.

Tableau 59 *Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de H_2S dans le solvant eau-DEA-MDEA sans ajustement de paramètres (calcul prédictif)*

Auteur	Temp. (K)	% massique DEA- MDEA	EQM (%)
Huang et Ng, 1995	313,15 – 393,15 313,15 – 393,15	5 – 35 10 - 35	30 50
Sidi-Boumedine, 2003	313,16 – 373,01	7,64 – 37,59	27

Ensuite, les valeurs des paramètres $\tau_{DEA-MDEAH^+,HS^-}$ et $\tau_{MDEA-DEAH^+,HS^-}$ sont déterminés à partir des paramètres $\tau_{DEA-DEAH^+,HS^-}$ et $\tau_{MDEA-MDEAH^+,HS^-}$ en suivant la méthodologie proposée par Posey, 1996. Les paramètres réciproques τ_{MDEAH^+,HS^--DEA} et τ_{DEAH^+,HS^--MDEA} ont été déterminés de la même manière :

$$\tau_{DEA-MDEAH^+,HS^-} = \tau_{MDEA-DEAH^+,HS^-} = 28{,}98 - \frac{3{,}69}{T}$$

$$\tau_{MDEAH^+,HS^--DEA} = \tau_{DEAH^+,HS^--MDEA} = -7{,}519 - \frac{12{,}51}{T}$$

Les résultats obtenus avec cette méthode sont présentés dans le tableau 60. La différence sur les pressions partielles par rapport au calcul prédictif (tableau 59) est très faible et les tendances sont identiques.

Tableau 60 *Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de H_2S dans le solvant eau-DEA-MDEA. Calcul par analogie*

Auteur	Temp. (K)	% massique DEA- MDEA	EQM (%)
Huang et Ng, 1995	313,15 – 393,15	5 – 35	30
	313,15 – 393,15	10 - 35	48
Sidi-Boumedine, 2003	313,16 – 373,01	7,64 – 37,59	27

Enfin, l'ajustement de ces 4 paramètres n'a pas apporté une nette amélioration par rapport aux 2 approches précédemment utilisées : nous adoptons alors l'approche prédictive pour décrire ce système.

b) Calcul de la composition en phase liquide

Les figures 66 et 67 rapportent les profils de concentration des espèces prépondérantes (sauf l'eau) dans un mélange équimolaire en DEA et en MDEA à 298,15 et 348,15 K.

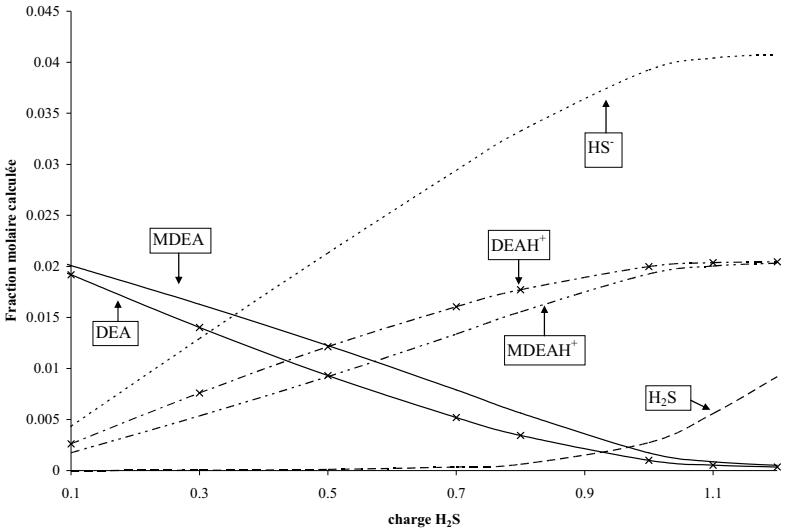

FIG. 66 *Profils de concentration des espèces dans le système eau-DEA-MDEA-H_2S (T = 298,15 K; solvant : eau + 10,4 % poids DEA + 11,8 % poids MDEA)*

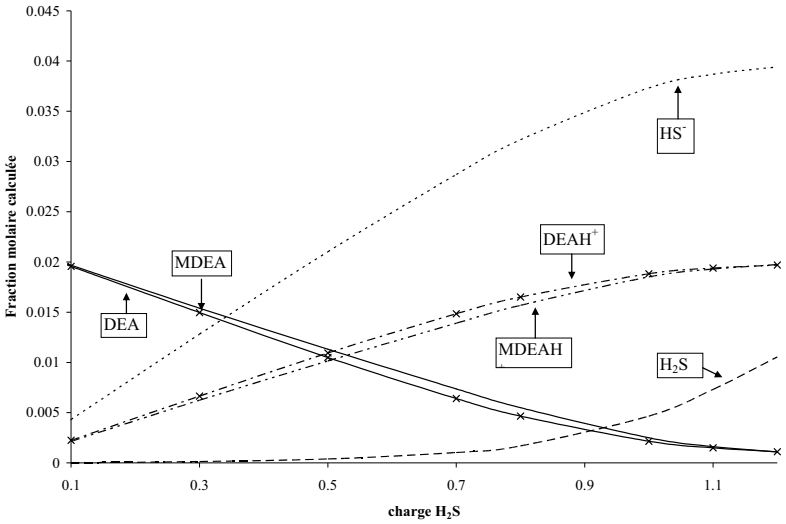

FIG. 67 *Profils de concentration des espèces dans le système eau-DEA-MDEA-H_2S (T = 348,15 K; solvant eau + 10,4 % poids DEA + 11,8 % poids MDEA)*

La DEA est la plus consommée dans un mélange équimolaire en DEA et en MDEA. Ce résultat est cohérent compte tenu de leur basicité relative. Quand la température augmente, l'effet des réactions chimiques est moindre : la différence s'atténue et les courbes représentant les consommations des espèces en fonction du taux de charge tendent à se confondre.

8.2.3 Conclusion

L'étude des systèmes eau-DEA-MDEA-gaz acide a permis de valider notre hypothèse selon laquelle les 2 alcanolamines peuvent être considérées comme des solutés en solvant aqueux.

Les résultats obtenus en calcul prédictif (pas de nouvel ajustement) sont satisfaisants dans le cas de l'hydrogène sulfuré : les pressions partielles sont représentées avec un écart quadratique moyen de l'ordre de 35 % et l'évolution de la composition des espèces en solution semble cohérente. L'existence de données de composition en phase liquide serait d'un grand intérêt pour valider ces tendances.

Le système eau-DEA-MDEA-CO_2 a montré des sensibilités diverses selon la méthode mise en œuvre (calcul prédictif, par ajustement ou par analogie). Le calcul des pressions partielles sans nouvel ajustement est médiocre comparé à ce que l'on peut obtenir par ajustement ou en procédant par analogie de comportement (gain de 50 % environ sur les écarts quadratiques moyens) : il semble qu'il est possible de travailler par analogie pour estimer les nouveaux paramètres où interviennent le carbamate et la MDEA protonée. Notre approche restitue également l'allure gaussienne de la courbe de composition du carbamate en fonction du taux de charge.

8.3 Système eau-MEA-gaz acide

La monoéthanolamine est une alcanolamine primaire. Elle participe aux mêmes schémas réactionnels que la diéthanolamine : réactions acido-basiques et réaction directe avec le dioxyde de carbone pour former l'ion carbamate. Plus réactive que la DEA $\left(pK_a^{DEA} = 8,8 \text{ et } pK_a^{MEA} = 9,5 \text{ à } 298,15\,K\right)$, elle est plus corrosive et les réactions sont plus exothermiques.

Une étudie bibliographique a été réalisée par Sidi-Boumedine, 2003 puis par Brévot, 2005 afin d'étudier la cohérence des données expérimentales des systèmes eau-MEA-CO_2 et eau-MEA-H_2S. La base de données proposée par Brévot, 2005 est utilisée ici pour ajuster les paramètres du modèle NRTL-Electrolyte. Comme pour les 2 systèmes précédents, la modélisation est graduelle en fonction de l'existence de données pour les systèmes binaires moléculaires. Les paramètres du modèle NRTL en convention asymétrique du binaire eau-MEA ont été ajustés sur les données de Nath et Bender, 1983, Touhara *et al.*, 1982 et Tochigi *et al.*, 1999.

8.3.1 Système eau-MEA-CO_2

En phase liquide, 3 espèces moléculaires (H_2O, MDEA et CO_2) coexistent avec 6 espèces ioniques issues des réactions acido-basiques (OH^-, H_3O^+, HCO_3^-, CO_3^{2-}, $MEAH^+$) et de la réaction directe du CO_2 avec le MEA ($MEACOO^-$). Nous allons tout d'abord ajuster les paramètres d'interaction sur une partie de la base de données.

a) Ajustement des paramètres

Le tableau 61 fournit la base de données utilisée et les résultats obtenus. L'écart quadratique moyen obtenu sur l'ensemble des 287 points est de 21 %. Les paramètres d'interaction binaire ajustés (tableau 62) font intervenir des espèces majoritaires mais aussi des espèces minoritaires comme l'ion OH^- pour lesquels les paramètres correspondants se sont avérés sensibles : ce constat peut-être justifié par le caractère plus basique de la MEA : les ions OH^- sont produits en plus grande quantité dans des solutions aqueuses de MEA que dans des solutions aqueuses de DEA ou de MDEA.

Tableau 61 *Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de CO_2 du système eau-MEA-CO_2*

Auteur	Domaine Temp. (K)	Domaine P_{CO_2} (kPa)	% massique MEA	Nbre de points	EQM (%)
Jones *et al.*, 1959	313,15 – 413,15	5,6 – 931,1	15,2	38	12
Lee *et al.*, 1974b	313,15 – 373,15	10,76 - 6616	15,3 – 30,7	38	26
Lee *et al.*, 1976	298,15 – 393,15	10 – 10000	6,12 – 15,3 – 23,0 - 30,7	138	21
Maddox *et al.*, 1987	298,15 – 353,15	18,19 - 6789	15,3	49	24
Huang et Ng, 1995	313,15 – 393,15	1,22 - 6293	20 - 30	23	21

Tableau 62 *Paramètres ajustés sur les pressions partielles de CO_2 dans le système eau-MEA-CO_2*

Paramètres ajustés	$\tau^{(0)}$	$\sigma_{\tau^{(0)}}$	$\tau^{(1)}$	$\sigma_{\tau^{(1)}}$
$\tau_{eau-MEAH^+,OH^-}$	1,6050	1.10^{-4}	213,29	2.10^{-2}
τ_{MEAH^+,OH^--eau}	179,77	4.10^{-2}	-964,1	2.10^{-1}
$\tau_{eau-MEAH^+,HCO_3^-}$	-102,47	1.10^{-2}	2338,1	3.10^{-1}
$\tau_{MEAH^+,HCO_3^--eau}$	33,030	6.10^{-3}	744,2	1.10^{-1}
$\tau_{eau-MEAH^+,CO_3^{2-}}$	20,219	3.10^{-3}	167,95	3.10^{-2}
$\tau_{MEAH^+,CO_3^{2-}-eau}$	90,476	6.10^{-3}	non ajusté	/
$\tau_{eau-MEAH^+,MEACOO^-}$	-3,7235	1.10^{-4}	861,8	4.10^{-1}
$\tau_{MEAH^+,MEACOO^--eau}$	-4,37	1.10^{-3}	298,2	1.10^{-1}
$\tau_{MEA-MEAH^+,OH^-}$	-175,990	5.10^{-3}	0,8716	5.10^{-4}
τ_{MEAH^+,OH^--MEA}	257,04	7.10^{-2}	non ajusté	/
$\tau_{MEA-MEAH^+,MEACOO^-}$	63,59	1.10^{-2}	non ajusté	/
$\tau_{MEAH^+,MEACOO^--MEA}$	-4,342	3.10^{-3}	2305,1	2.10^{-1}
$\tau_{CO_2-MEAH^+,OH^-}$	123,9	2.10^{-1}	-1,67	4.10^{-2}
$\tau_{H_3O^+,OH^--MEA}$	100,0	1.10^{-1}	-0,499	7.10^{-3}
$\tau_{MEAH^+,HCO_3^--MEA}$	22,574	3.10^{-3}	794,6	1.10^{-1}
$\tau_{MEAH^+,CO_3^{2-}-MEA}$	-4,745	2.10^{-3}	non ajusté	/

b) Vérification de la cohérence des paramètres sur des données non ajustées

Les données de Austgen *et al.*, 1991 et celles de Lawson et Garst, 1976 n'ont pas été utilisées pour l'ajustement des paramètres. Elles sont représentées avec un EQM de 22 %, valeur cohérente avec les résultats de l'optimisation. La figure 68 présente les résultats obtenus dans le cas de 3 températures.

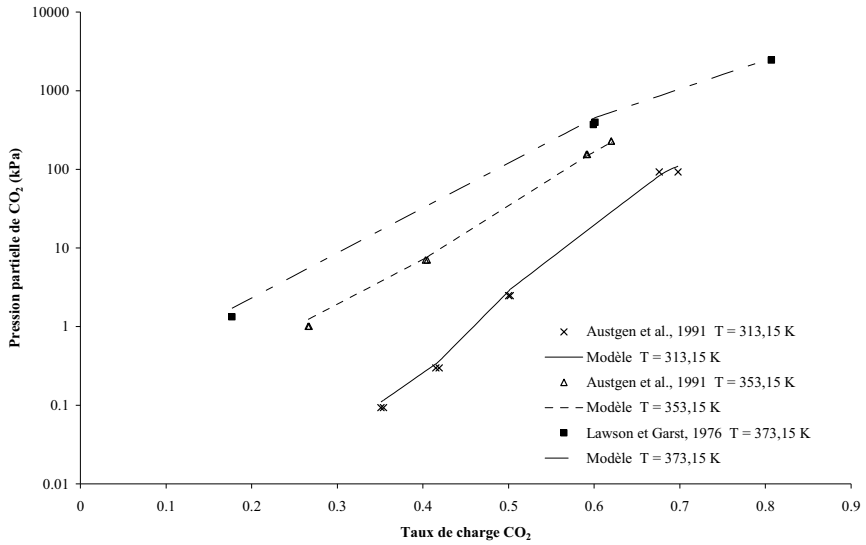

FIG. 68 *Système eau-MEA-CO_2 à 15,2 % poids de MEA : comparaison entre pressions partielles expérimentales de CO_2 et valeurs calculées avec le modèle*

Les données de Poplsteinova Jakobsen *et al.*, 2005 ont déjà été utilisées pour vérifier la cohérence des courbes de composition en phase liquide calculées par notre modèle pour le système eau-MDEA-CO_2 (figure 60). La figure 69 présente les résultats obtenus dans le cas du système eau-MEA-CO_2.

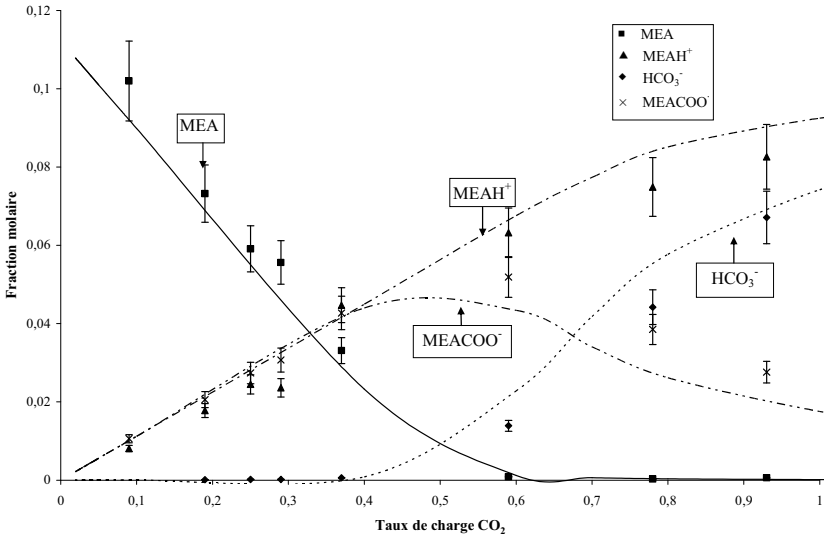

FIG. 69 *Profils de concentration des espèces à 293,15 K dans le système eau-MEA-CO_2 à 30 % poids de MEA calculés par le modèle. Données exp. : Poplsteinova Jakobsen et al., 2005*

Les allures des courbes sont en accord avec les mesures compte tenu des erreurs expérimentales (entre 5 et 10 %) : ces résultats encourageants soulignent le caractère extrapolable du modèle pour ce système.

c) Comparaison entre la MEA, la DEA et la MDEA

Les variations de la composition en ions carbamate et hydrogénocarbonate sont tracées sur la figure 70 pour une solution aqueuse de DEA et une solution aqueuse de MEA ayant la même fraction molaire en alcanolamine. La stabilité du carbamate diffère d'une alcanolamine à l'autre : la quantité maximale produite est 2 fois plus importante dans la solution aqueuse de MEA que dans la solution aqueuse de DEA.

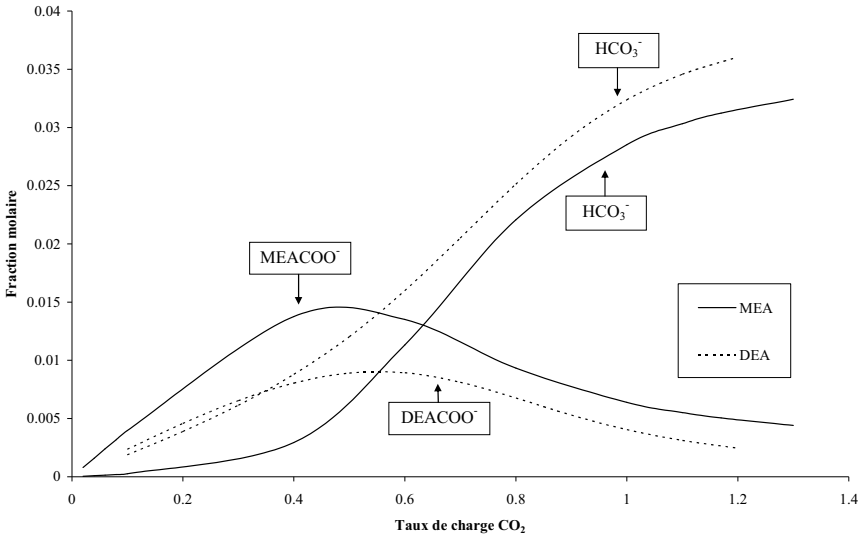

FIG. 70 *Profils de concentration des ions carbamate et hydrogénocarbonate à 348,15 K. (solution aqueuse de DEA à 20,55 % et solution aqueuse de MEA à 13,06 % poids)*

La figure 71 permet de mettre en évidence l'influence de la classe de l'alcanolamine sur la solubilité du dioxyde de carbone. Pour une même pression partielle de CO_2 dans la zone d'absorption chimique, la MEA peut-être chargée environ 3 fois plus que la MDEA et 1,25 fois plus que la DEA. Pour des taux de charge supérieurs à 0,6 (maximum de formation de carbamate), c'est la MDEA qui absorbe le plus mais les ordres de grandeur sont divisés par 2. L'influence des réactions chimiques sur les pressions partielles est particulièrement visible sur la courbe de la MEA où le point d'inflexion à $\alpha_{CO_2} \approx 0,6$ est plus marqué que dans le cas de la DEA.

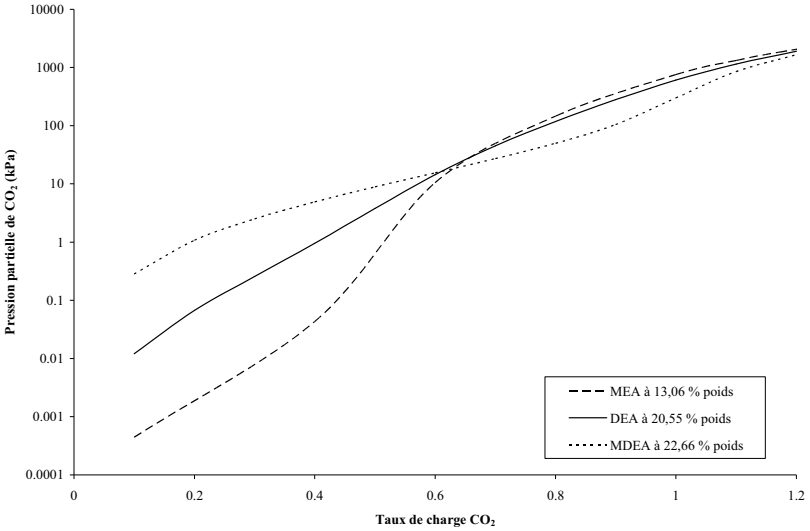

FIG. 71 *Solubilités de CO_2 dans des solutions aqueuses de MEA, DEA et MDEA à 298,15 K. Notre modèle*

8.3.2 Système eau-MEA-H_2S

Les espèces moléculaires et ioniques présentes dans le cas du système eau-MEA-H_2S sont identiques aux systèmes avec la DEA et la MDEA : 3 espèces moléculaires (eau, MEA, H_2S) et 5 espèces ioniques (OH^-, H_3O^+, HS^-, S^{2-}, $MEAH^+$).

a) Ajustement des paramètres

Le tableau 63 fournit la base de données expérimentales utilisée et les résultats obtenus. Le tableau 64 rapportent les valeurs des paramètres d'interaction binaire ajustés. L'écart quadratique moyen obtenu sur l'ensemble des 211 points est de 28 %.

Tableau 63 *Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de H_2S du système eau-MEA-H_2S*

Auteur	Domaine Temp. (K)	Domaine P_{H_2S} (kPa)	% massique MEA	Nbre de points	EQM (%)
Jones *et al.*, 1959	313,15 – 393,15	$1{,}28.10^{-1}$ – 112,9	15,3	33	17
Lee *et al.*, 1974b	313,15 – 393,15	7,24 - 4247	15,31	42	31
Lee *et al.*, 1976	298,15 – 393,15	1,79 - 2317	15,31 – 30,7	75	33
Lawson et Garst, 1976	313,15 – 413,15	$1{,}2.10^{-3}$ - 3853	15,2	43	25
Maddox *et al.*, 1987	298,15	9,51 - 1394	15,3	18	27

Tableau 64 *Paramètres ajustés sur les pressions partielles de H_2S. Système eau-MEA-H_2S*

Paramètres ajustés	$\tau^{(0)}$	$\sigma_{\tau^{(0)}}$	$\tau^{(1)}$	$\sigma_{\tau^{(1)}}$
$\tau_{eau-MEAH^+,OH^-}$	3,247	3.10^{-3}	0,91984	7.10^{-5}
τ_{MEAH^+,OH^--eau}	-4,0125	1.10^{-4}	0,1245	2.10^{-4}
$\tau_{eau-MEAH^+,HS^-}$	-6,207	2.10^{-3}	-3,045	6.10^{-3}
τ_{MEAH^+,HS^--eau}	2,25	1.10^{-2}	0,0859	1.10^{-4}
$\tau_{eau-MEAH^+,S^{2-}}$	5,484	4.10^{-3}	non ajusté	/
$\tau_{MEA-H_3O^+,S^{2-}}$	-1,859	6.10^{-3}	non ajusté	/
$\tau_{MEA-MEAH^+,OH^-}$	2,22	6.10^{-3}	non ajusté	/
$\tau_{MEA-MEAH^+,HS^-}$	-1,730	6.10^{-3}	1,644	5.10^{-3}
τ_{MEAH^+,HS^--MEA}	0,759	6.10^{-3}	1,5204	8.10^{-4}
$\tau_{H_2S-H_3O^+,OH^-}$	1,711	6.10^{-3}	non ajusté	/
$\tau_{H_2S-H_3O^+,HS^-}$	16,41	6.10^{-3}	non ajusté	/
$\tau_{H_2S-H_3O^+,S^{2-}}$	14,8	6.10^{-1}	non ajusté	/
$\tau_{H_3O^+,OH^--MEA}$	1,591	6.10^{-3}	non ajusté	/
τ_{MEAH^+,OH^--H_2S}	-11,01	1.10^{-2}	2,402	3.10^{-3}
τ_{MEAH^+,HS^--H_2S}	1,287	5.10^{-3}	non ajusté	/

b) Discussion des résultats

La figure 72 présente les résultats obtenus dans le cas des données de Jones *et al.*, 1959.

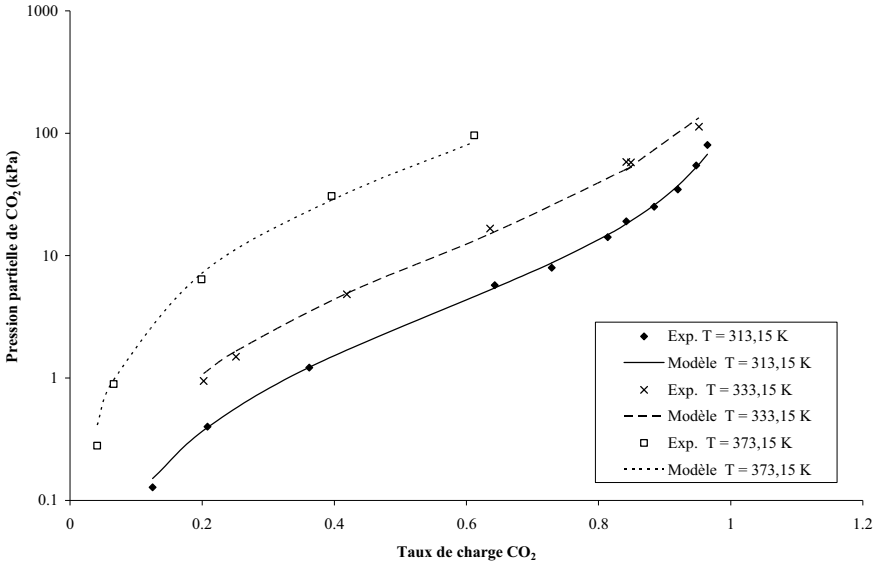

FIG. 72 *Solubilités du CO_2 dans une solution aqueuse à 15,3 % poids de MEA. Points exp. : Jones et al., 1959*

La figure 73 présente les variations des titres molaires des espèces prédominantes en phase liquide (sauf l'eau) en fonction du taux de charge. Les ions HS^- (trait pointillé) et $MEAH^+$ (carré) sont formés en quantité stœchiométrique comme dans le cas de la DEA et de la MDEA.

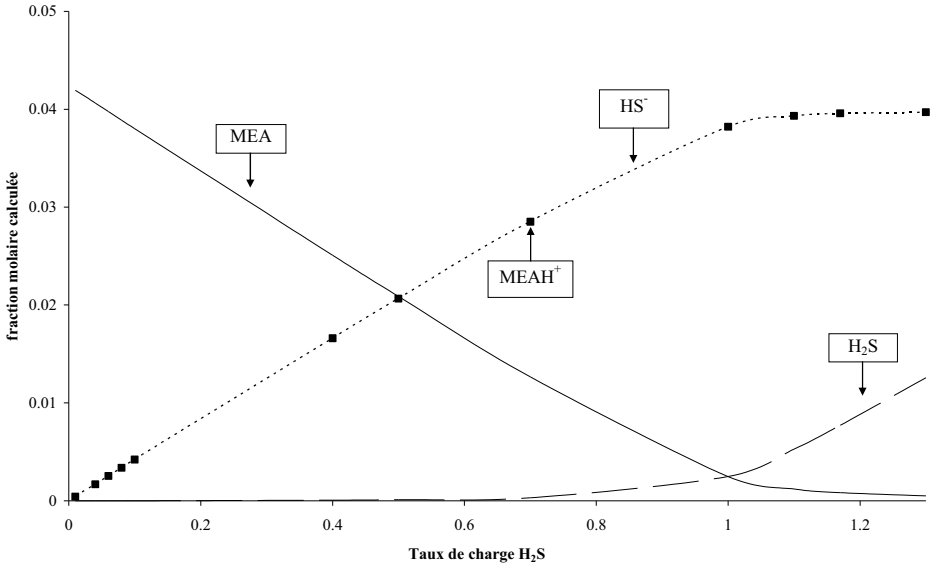

FIG. 73 *Profils de concentration des espèces dans le système eau-MEA-H_2S à 348,15 K (13,06 % poids MEA)*

c) Comparaison entre la MEA, la DEA et la MDEA

Les variations de la composition en H_2S moléculaire et du cation "alcanolamine protonée" sont portées sur la figure 74 pour des solutions aqueuses de MEA, de DEA et de MDEA contenant la même fraction molaire en alcanolamine : la différence de pKa est visible sur cette figure : la MEA (pKa = 9,5) est plus réactive que la DEA et la MDEA qui ont des pKa relativement proches (8,8 et 8,6 respectivement).

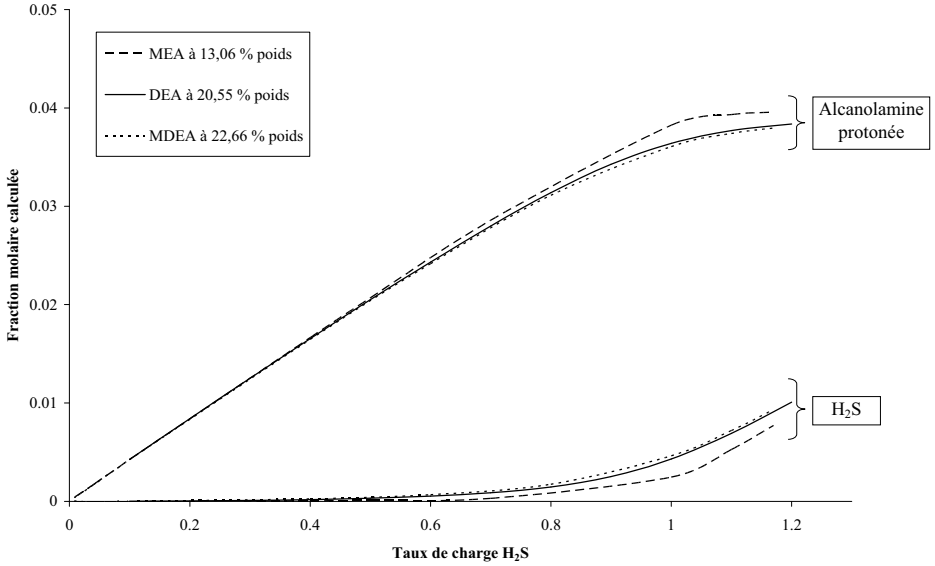

FIG. 74 *Comparaison des profils de concentration de H_2S et des alcanolamines protonées en phase liquide à 348,15 K dans diverses solutions aqueuses d'alcanolamine*

8.3.3 Conclusion

L'étude des systèmes eau-MEA-gaz acide a permis d'appliquer notre méthode à une alcanolamine beaucoup plus réactive. Les résultats sur les pressions partielles sont encourageants. Le caractère extrapolable est souligné par la restitution des données de composition pour le système eau-MEA-CO_2 (Poplsteinova Jakobsen *et al.*, 2005). La comparaison entre les 3 alcanolamines a permis de chiffrer leurs capacités d'absorption les unes par rapport aux autres : c'est la MEA qui permet de solubiliser le plus de gaz acide mais nous verrons lors de l'étude des aspects enthalpiques que sa mise en œuvre est plus coûteuse.

9 Calcul de la chaleur d'absorption et application aux systèmes eau-alcanolamine-gaz acide

Nous venons de voir dans les paragraphes précédents la modélisation des équilibres de phases des systèmes eau-alcanolamine-gaz acide. Nous avons mis en évidence pour les systèmes eau-DEA-CO_2 et eau-MDEA-CO_2 la capacité du modèle à calculer convenablement les concentrations des diverses espèces en solution, données pourtant non prises en compte dans la procédure d'ajustement. Nous allons à présent vérifier que le modèle est également capable de prédire les chaleurs d'absorption de gaz acide dans les solvant eau-alcanolamine suivant l'approche rigoureuse développée § 6.2.2 :

$$\frac{Q_{abs}}{n_{ga}^{total}} = \left(\sum_i \frac{n_i^F}{n_{ga}^{total}} \bar{h}_i^F \right) - \left(\sum_j \frac{n_j^I}{n_{ga}^{total}} \bar{h}_j^I + h_{ga}^V \right) - \frac{1}{n_{ga}^{total}} \left(P_F V_F - P_I V_I \right) \qquad (136)$$

La chaleur dégagée par mole de gaz acide correspond à la différence entre l'enthalpie finale et l'enthalpie initiale en tenant compte d'un terme d'expansion de volume.

Ce calcul rigoureux sera comparé aux résultats obtenus par application de la relation de Gibbs-Helmholtz (éq. 104) qui est l'approche la plus utilisée dans la littérature pour évaluer les effets enthalpiques liés à l'absorption des gaz acides (Jou *et al.*, 1994, Posey, 1996, Gabrielsen *et al.*, 2005) :

$$\Delta H_{diff} = -RT^2 \left(\frac{\partial P_{ga}}{\partial T} \right)_{P, x_{ga}} \qquad (104)$$

Cette relation permet de déterminer les enthalpies différentielles à partir des résultats issus de la modélisation des équilibres de phases. Pour comparer cette approche avec les valeurs expérimentales, il faut calculer la chaleur d'absorption globale par intégration des enthalpies différentielles sur l'ensemble de la courbe des taux de charge compris entre 0 et α.

Dans ce travail, les enthalpies différentielles sont évaluées par une différence finie du premier ordre (pas de dérivation = 0,1). Trois méthodes d'intégration sont testées pour déterminer l'enthalpie globale : la règle des Trapèzes, la règle de Simpson et une quadrature de Gauss-Legendre à 3 points.

Ensuite, les valeurs calculées à l'aide de notre méthode rigoureuse seront plus spécifiquement comparées avec les valeurs expérimentales disponibles pour les 3 alcanolamines étudiées (MEA, DEA et MDEA). Finalement, nous étudierons l'apport des données enthalpiques dans la procédure d'ajustement des paramètres du modèle des systèmes eau-DEA-gaz acide.

9.1 Comparaison des deux méthodes de calcul

Le but de ce paragraphe est de mettre en évidence certaines lacunes de la relation de Gibbs-Helmholtz et les améliorations que peut apporter notre développement rigoureux. Les calculs présentés ici sont considérés comme prédictifs vis à vis de la chaleur d'absorption puisque les paramètres du modèle utilisés proviennent de l'ajustement des seules données d'équilibre liquide-vapeur.

La première comparaison entre les 2 méthodes et les valeurs expérimentales est proposée sur la figure 75. Il s'agit du système eau-DEA-H_2S. Le calcul est effectué à 299,82 K pour une solution aqueuse de diéthanolamine à 30 % poids.

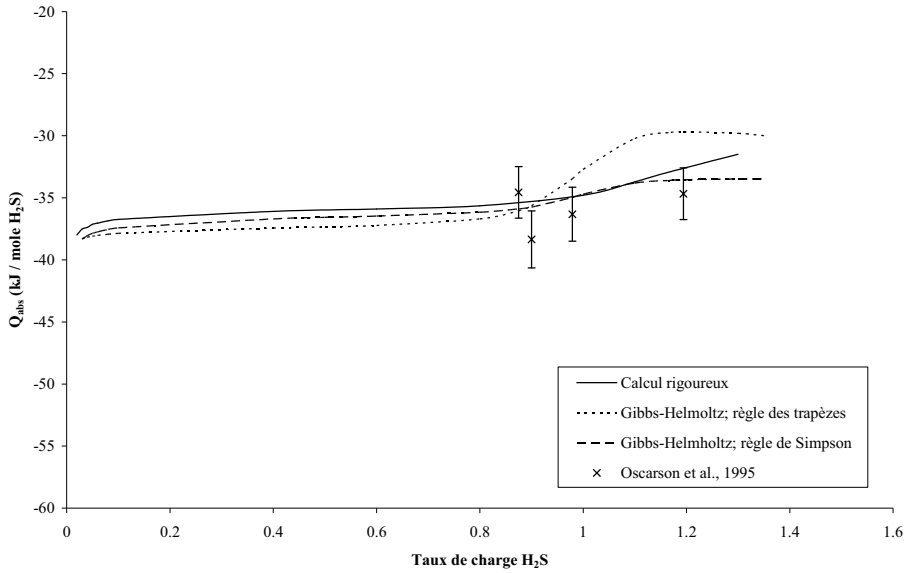

FIG. 75 *Chaleurs d'absorption de H_2S dans une solution aqueuse contenant 30 % poids de DEA à 299,82 K*

Nous pouvons remarquer une sensibilité vis à vis de la méthode d'intégration. La règle des Trapèzes plus simple à mettre en œuvre devient de moins en moins précise lorsque la courbe à intégrer présente de plus grandes variations entre 2 taux de charge (supérieurs à 0,9).

L'utilisation d'une méthode d'ordre 2 (régle de Simpson) permet une intégration plus fine dans cette zone : les écarts entre données expérimentales et valeurs calculées sont du même ordre de grandeur en utilisant notre calcul ou la relation de Gibbs-Helmhotlz associée à la règle de Simpson. Ces écarts sont 2 fois plus élevés avec la règle des Trapèzes.

Le même comportement est visible pour le système eau-DEA-CO_2 (figure 76) pour lequel la chaleur d'absorption présente de plus fortes variations en fonction du taux de charge : l'intégration par une règle d'ordre 2 est au minimum nécessaire.

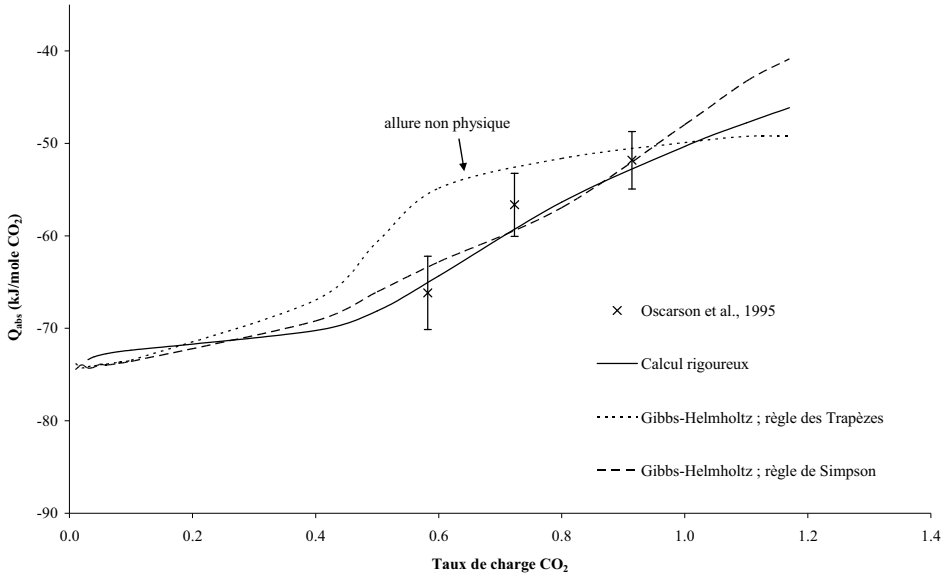

FIG. 76 *Chaleurs d'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse contenant 35,4 % poids de DEA à 299,82 K*

La figure 77 permet d'estimer le comportement en température des 3 méthodes de calcul pour le système eau-DEA-H_2S à 399,82 K.

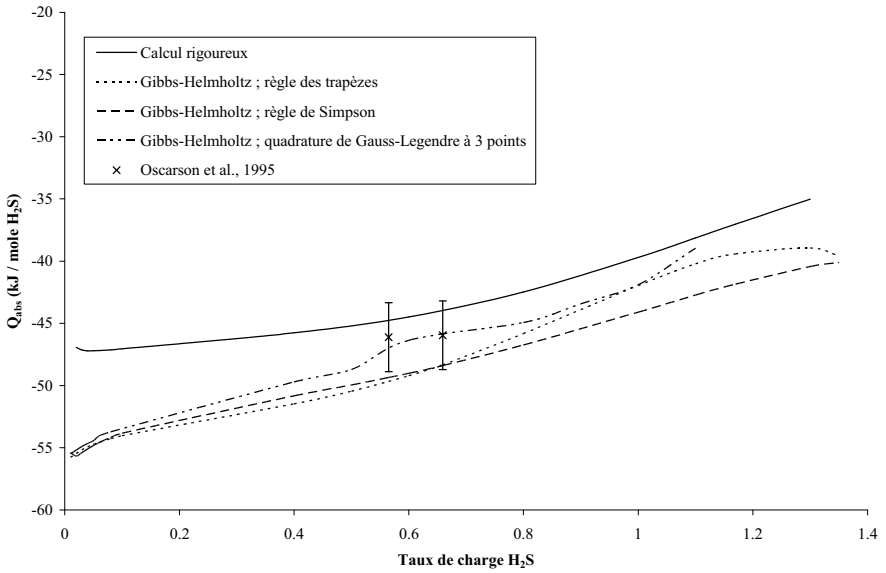

FIG. 77 *Chaleurs d'absorption de H_2S dans une solution aqueuse contenant 30 % poids de DEA à 399,82 K*

La relation de Gibbs-Helmohltz, déjà approximative, présente de plus fortes imprécisions avec l'augmentation du niveau de pression. Les écarts calculés avec la règle de Simpson sont 4 fois plus importants que ceux calculés avec notre approche rigoureuse. L'intégration numérique avec une quadrature de Gauss-Legendre permet de mieux représenter les données expérimentales mais nécessite des calculs plus longs et la courbe résultante présente des variations non régulières.

Le système eau-MDEA-CO_2 calculé par les 2 méthodes est représenté sur la figure 78 où figurent également des données mesurées à très bas taux de charge de CO_2 (Carson *et al.*, 2000).

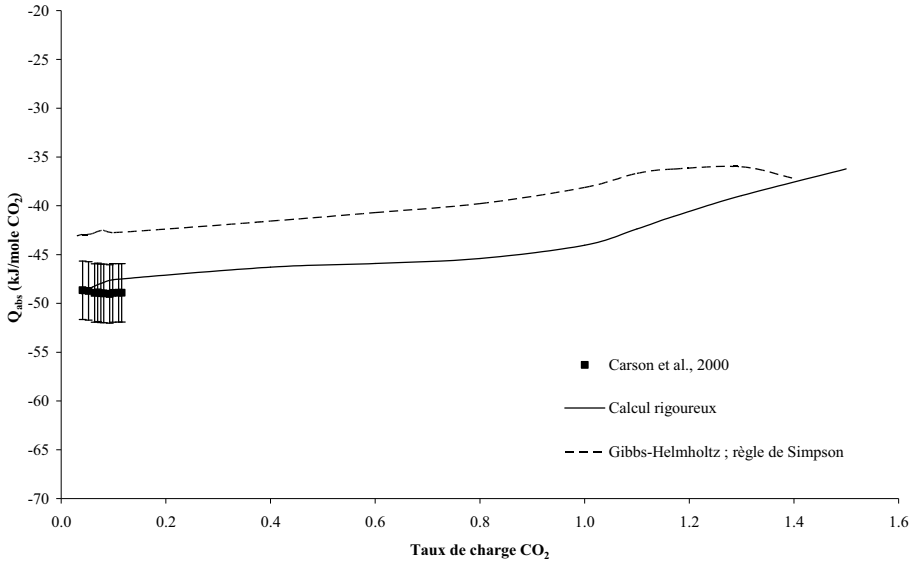

FIG. 78 *Chaleurs d'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse contenant 20 % poids de MDEA à 298,15 K*

Les valeurs expérimentales à bas taux de charge (compris entre 10^{-2} et 10^{-1}) sont restituées par notre calcul rigoureux avec un écart de 3 %. La relation de Gibbs-Helmholtz présente toujours des imprécisions (écart supérieur à 10 %).

Grâce à ces comparaisons, nous avons pu mettre en évidence le fait que la relation de Gibbs-Helmhotlz peut-être seulement utilisée à basse température à condition d'intégrer avec une règle d'ordre 2 au minimum. Lorsque la température augmente, les incertitudes dues à l'approximation de cette relation appliquée aux systèmes réactifs sont plus fortes. Le calcul rigoureux permet de mieux restituer les données de chaleur d'absoprtion sur une gamme étendue de taux de charge.

Nous allons maintenant comparer les effets enthalpiques liés à l'absorption de gaz acide pour la MEA, la DEA et la MDEA.

9.2 Etude de l'absorption des gaz acides dans des solutions aqueuses d'alcanolamine à travers leur comportement enthalpique

Le but de ce paragraphe est d'approfondir la comparaison entre les valeurs calculées par notre approche rigoureuse et les valeurs expérimentales de chaleur d'absorption. Les résultats présentés permettront, notamment, de mettre en évidence des comportements déjà observés à partir de l'étude des équilibres liquide-vapeur. Comme dans le paragraphe précédent, tous les calculs présentés sont considérés comme prédictifs car les paramètres du modèle NRTL ont été déterminés uniquement à partir des seules données d'équilibre liquide-vapeur.

9.2.1 Application au dioxyde de carbone

La figure 79 présente les calculs obtenus pour 3 solutions aqueuses de DEA à 299,82 K.

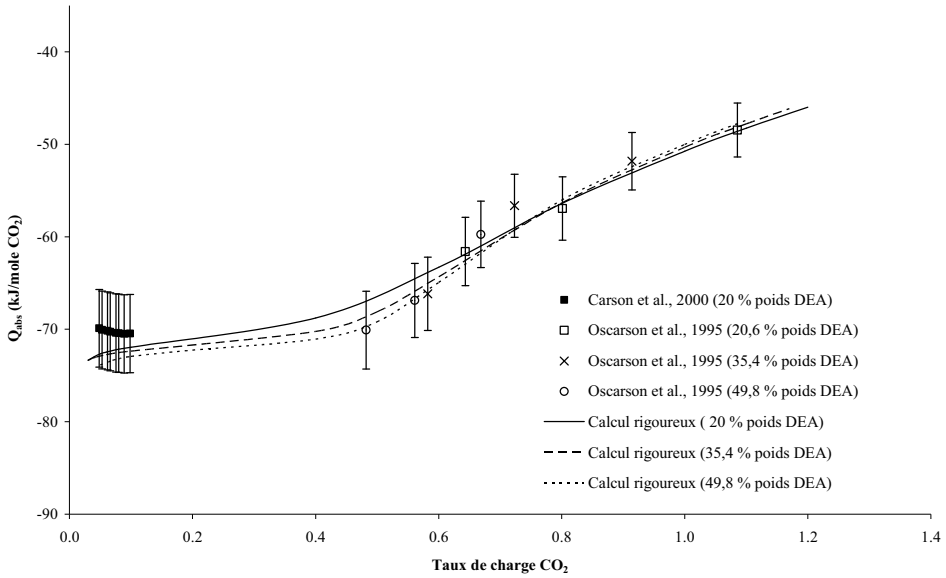

FIG. 79 *Chaleurs d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de DEA à 299,82 K*

Le modèle restitue les données sur toute la gamme des taux de charge avec un écart relatif moyen de l'ordre de 1,5 %. Pour des taux de charge supérieurs à 0,8, la chaleur d'absorption semble être indépendante de la composition du solvant. En régime chimique, même si les courbes à diverses concentrations en DEA paraissent distinctes, nous pouvons remarquer que l'écart entre les chaleurs d'absorption dans les systèmes aqueux à 20 % poids et à 49,8 % poids de DEA est inférieur à l'incertitude expérimentale (3 kJ / mole CO_2) : il est donc possible de négliger l'influence de la teneur en DEA à cette température et à ces taux de charge.

L'analyse des profils de concentration discutés au § 7.1.3 peuvent expliquer ce phénomène. A bas taux de charge, c'est le régime chimique qui prédomine : la diéthanolamine est

consommée pour former des ions hydrogénocarbonates et des ions carbamates. La formation des ions carbamates est une fonction croissante de la quantité en diéthanolamine présente en solution : la chaleur dégagée dans cette zone pour un même taux de charge est donc plus importante en valeur absolue pour une solution contenant 49,8 % poids de diéthanolamine. Pour des taux de charge supérieurs à l'unité, toute la diéthanolamine a été consommée et le gaz acide est absorbé physiquement par la solution liquide : la chaleur dégagée est identique pour les 3 solvants.

Chaque alcanolamine possède des capacités d'absorption de gaz acide qui ont été mises en évidence lors de l'étude des équilibres liquide-vapeur : pour un taux de charge et une température donnés, la MEA absorbe plus de gaz acide que la DEA et que la MDEA. La figure 80 présente les courbes enthalpiques pour 3 solvants aqueux contenant la même fraction molaire d'alcanolamine $\left(x_{alcanolamine} = 0,068\right)$.

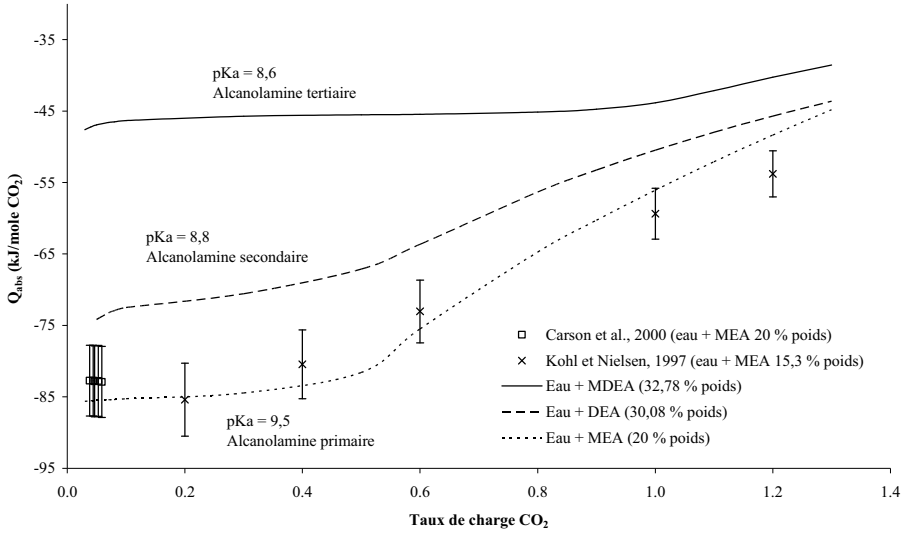

FIG. 80 *Chaleurs d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de DEA, de MDEA et de MEA à 298,15 K*

La présence d'une espèce supplémentaire (le carbamate) au sein des équilibres chimiques a un effet sur la chaleur dégagée au cours de l'absorption : les courbes calculées pour la MEA et la DEA dépendent fortement du taux de charge dans la zone d'absorption chimique : la chaleur dégagée dans une solution de MEA est augmentée de 15 % en valeur absolue par rapport à une solution de DEA et de 50 % par rapport à la MDEA. A plus hauts taux de charge, la différence est principalement dûe à la nature du composé basique. Pour la MDEA, la courbe ressemble à celle calculée pour l'hydrogène sulfuré (figure 75) car la nature des espèces est identique. Ces observations montrent que l'ajout de MDEA à un solution aqueuse de DEA ou

de MEA permet de réduire la quantité de chaleur dégagée tout en conservant une qualité d'absorption similaire.

La comparaison de la courbe calculée pour la MEA avec les données à bas taux de charge (Carson *et al.*, 2000) souligne la capacité du modèle à restituer ce type de données de manière prédictive. Cette tendance est également confirmée par la comparaison de la courbe calculée avec les données de Kohl et Nielsen, 1997.

La chaleur d'absorption à diverses températures est tracée sur la figure 81 pour le système eau-MDEA-CO_2 et sur la figure 82 pour le système eau-DEA-CO_2.

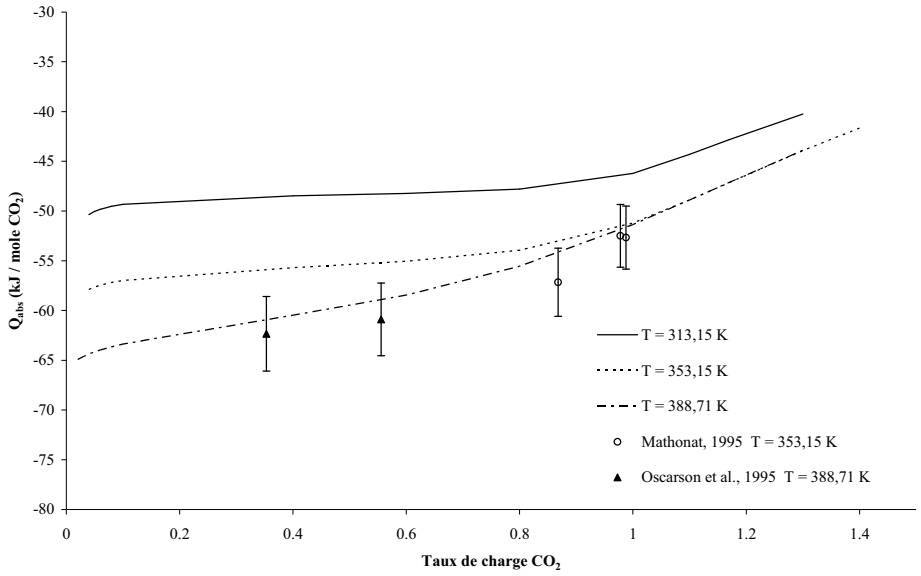

FIG. 81 *Chaleurs d'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA à 30 % poids. Comparaison entre courbes calculées et valeurs expérimentales*

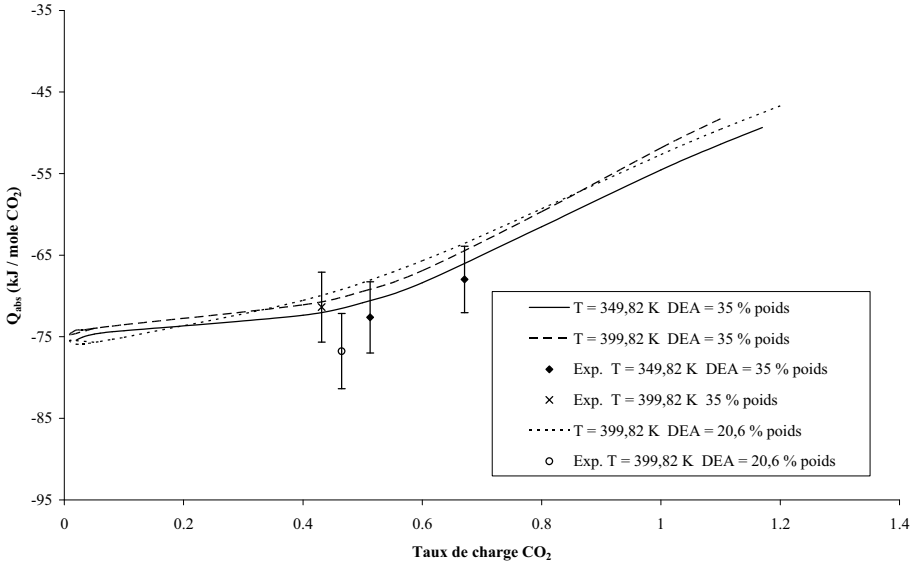

FIG. 82 *Chaleurs d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de DEA. Comparaison entre courbes calculées et valeurs expérimentales*

Pour le système eau-DEA-CO_2, la courbe à 349,82 K est en accord avec les 2 valeurs expérimentales (écart de 4,5 %) mais la courbe à 399,82 K se positionne de manière inattendue au-dessus de la courbe à plus basse température quelle que soit la composition du solvant (20,6 ou 35 % poids). De plus, les écarts avec les données expérimentales sont plus importants (8 %).

Ces anomalies peuvent provenir du manque de précision de certaines constantes d'équilibre à haute température à cause d'un manque de données expérimentales :

- domaine de validité de la constante de décomposition du carbamate : 298,15-358,15 K ;
- domaine de validité de la constante de la 2nde dissociation du CO_2 : 273,15 et 323,15 K. Cependant des essais d'extrapolation sur des données expérimentales ont montré sa validité jusqu'à 423,15 K.

Lors de l'étude des équilibres liquide-vapeur, de tels écarts n'ont pas été observés (figure 40 par exemple). Cette lacune de notre modèle affecte plus particulièrement le calcul des enthalpies molaires partielles nécessitant l'évaluation des dérivées des coefficients d'activité. Pour y remédier, nous pourrions considérer la constante de décomposition du carbamate comme un paramètre ajustable du modèle mais ceci modifierait nos hypothèses de départ qui supposent connu l'ensemble des constantes d'équilibre.

9.2.2 Application à l'hydrogène sulfuré

Les équilibres chimiques des systèmes eau-alcanolamine-H_2S sont identiques quelle que soit l'alcanolamine mise en jeu. La seule différence réside dans leur basicité respective qui leur confère des propriétés d'absorption bien spécifiques.

Les courbes de chaleur d'absorption de chaque système sont tracées sur la figure 83 où la fraction molaire d'alcanolamine est identique dans chaque solution $\left(x_{alcanolamine} = 0,042\right)$.

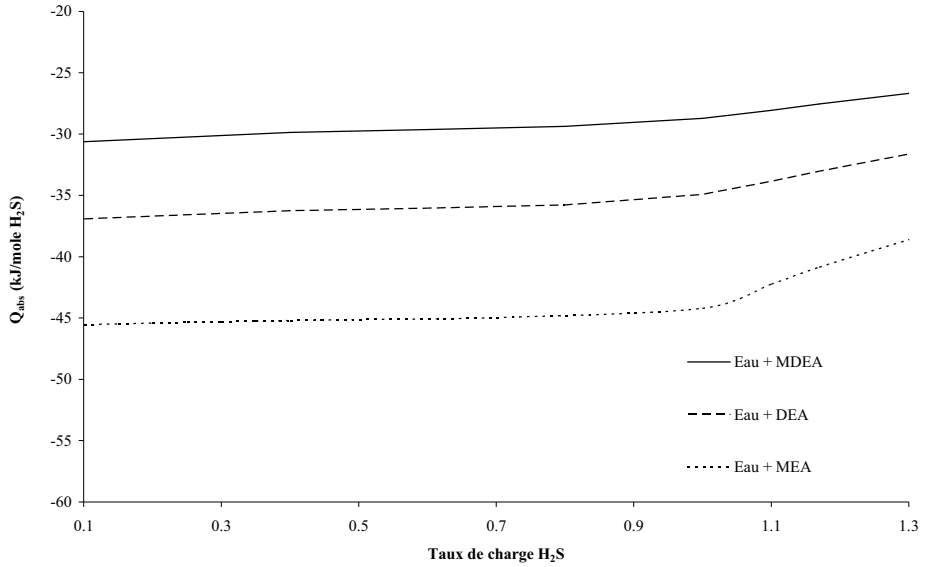

FIG. 83 *Chaleurs d'absorption de H_2S dans des solutions aqueuses de DEA, de MDEA et de MEA à 298,15 K*

L'allure des courbes en fonction du taux de charge est identique pour les 3 alcanolamines. Les écarts qui les séparent sont de l'ordre d'une dizaine de kJ/mole H_2S alors que pour le CO_2, de plus grandes différences, jusqu'à 30 kJ/mole de CO_2, sont observées (figure 80).

Les chaleurs d'absorption à diverses températures sont présentées sur la figure 84 pour le système eau-MDEA-H_2S. Les données à 349,82 K sont relativement bien restituées. A 299,82 K, la comparaison est plus délicate car les seules données disponibles sont fortement dispersées.

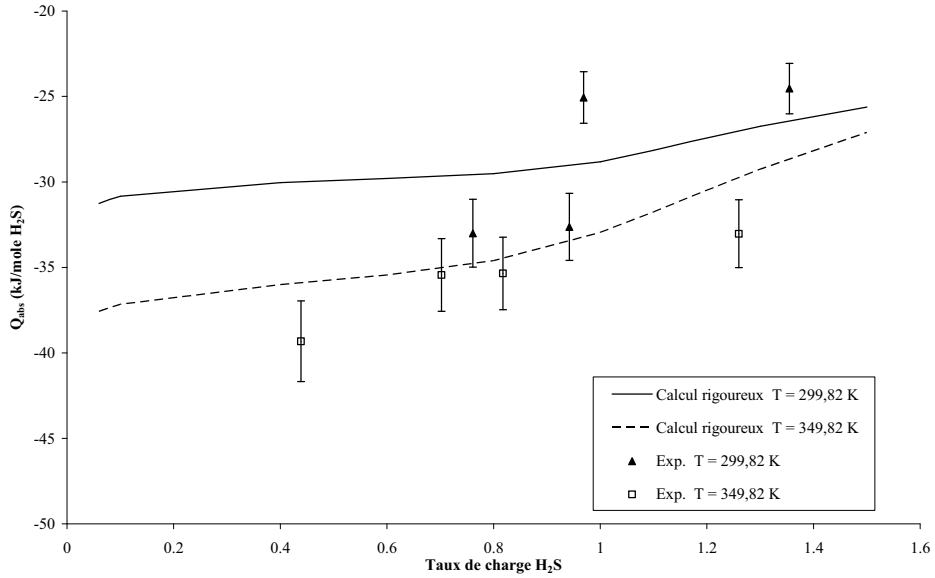

FIG. 84 *Chaleurs d'absorption de H_2S dans une solution aqueuse contenant 20 % poids de MDEA. Points exp. : Oscarson et al., 1995*

9.3 Ajustement des paramètres sur les données de pression partielle et de chaleur d'absorption pour les systèmes eau-DEA-gaz acide : résultats et discussions

Le dernier paragraphe de cette partie propose de revenir plus spécifiquement sur les résultats de l'ajustement simultané sur les données d'équilibre liquide-vapeur et de chaleur d'absorption pour les systèmes eau-DEA-CO_2 et eau-DEA-H_2S et de discuter de l'apport d'un tel ajustement sur la représentation des courbes enthalpiques.

9.3.1 Système eau-DEA-CO_2

Les paramètres déterminés par l'ajustement couplé sur les données d'équilibre liquide-vapeur et enthalpiques ont déjà été présentés dans le tableau 37. Le gain de ce nouvel ajustement s'est essentiellement traduit par une diminution du taux de corrélation des paramètres, la restitution des données enthalpiques étant alors identique à celle calculée de manière prédictive. L'utilisation de données expérimentales de chaleur d'absorption à 399,82 K n'a pas permis d'améliorer le calcul enthalpique à cette température.

9.3.2 Système eau-DEA-H_2S

Pour ce système, les valeurs des paramètres déterminées par ce processus d'optimisation sont indiquées dans le tableau 42. En plus de la diminution du taux de corrélation des paramètres, cet ajustement a conduit, dans ce cas, à une meilleure restitution des chaleurs d'absorption.

La figure 85 illustre l'influence du jeu de paramètres sur la méthode de calcul de la chaleur d'absorption. L'utilisation des paramètres ajustés sur les données d'équilibre liquide-vapeur et enthalpiques (indiquée par "avec ajustement" sur la figure) permet de mieux calculer les chaleurs d'absorption, aussi bien dans le cas de la méthode rigoureuse que dans le cas de la relation de Gibbs-Helmholtz. Ainsi, l'ajustement couplé sur les 2 types de données permet de calculer des grandeurs dérivées avec plus de confiance.

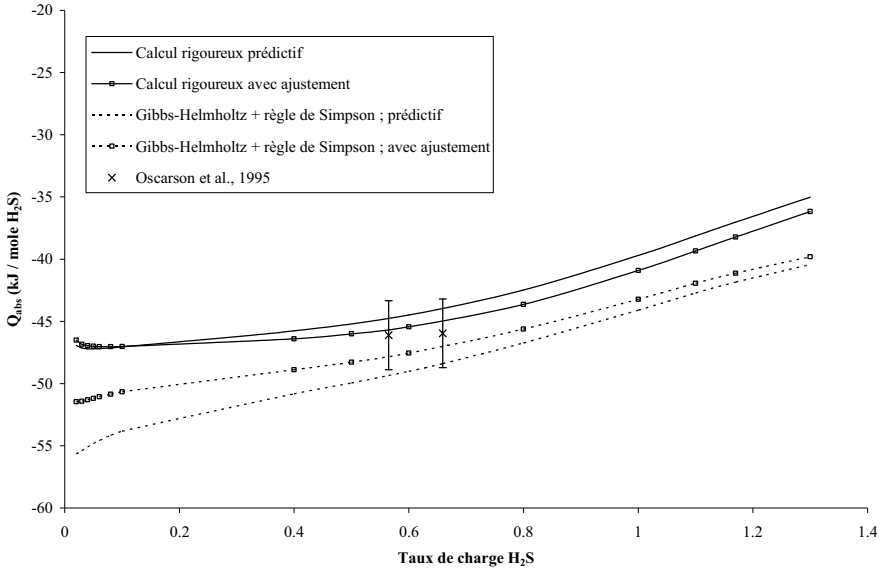

FIG. 85 *Chaleurs d'absorption de H_2S dans une solution aqueuse contenant 30 % poids de DEA à 399,82 K. Calculs pour diverses méthodes*

Les données de Van Dam *et al.*, 1998 n'ont pas été intégrées dans la base d'ajustement. La figure 86 les compare avec notre méthode rigoureuse et les données de Oscarson *et al.*, 1995.

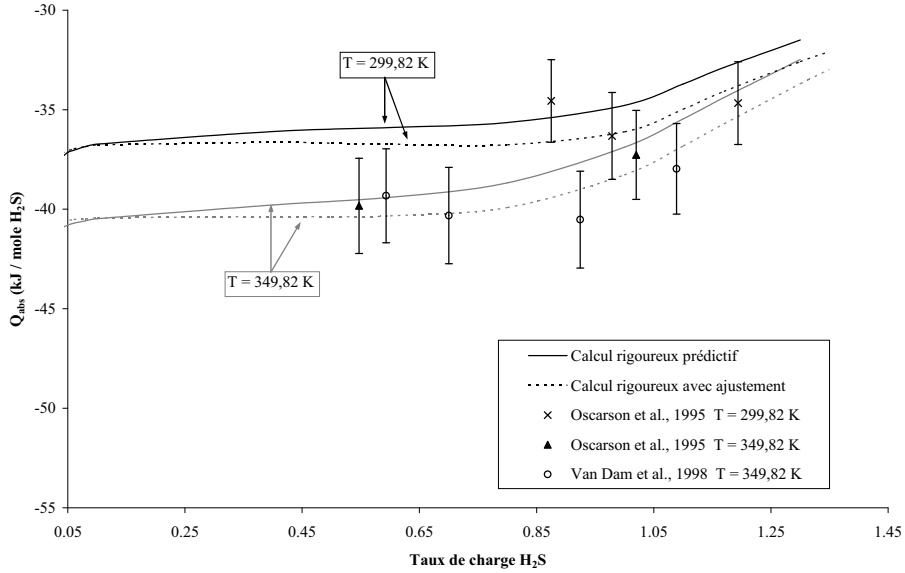

FIG. 86 *Chaleurs d'absorption de H_2S dans une solution aqueuse contenant 30 % poids de DEA. Comparaison entre valeurs expérimentales et calcul rigoureux suivant la méthode d'optimisation*

9.4 Conclusion

Le développement d'un calcul enthalpique rigoureux a été réalisé dans l'optique de mettre en œuvre un ajustement couplé sur les données d'équilibre de phases et enthalpiques pour les systèmes eau-DEA-gaz acide : en effet, l'ajout de grandeurs dérivées avait déjà

permis de décorréler les paramètres du modèle NRTL (Pappa *et al.*, 2006) et d'obtenir une meilleure confiance pour une utilisation prédictive dans le cas de systèmes moléculaires.
Cette étude a par ailleurs été l'occasion de recenser les données enthalpiques dont nous pouvions disposer. En comparaison avec les données d'équilibre liquide-vapeur, il y en a moins et l'incertitude liée à leur mesure est plus élevée, ce qui peut expliquer leur plus grande dispersion.
Le calcul rigoureux développé dans ce travail décrit avec plus de précision les données expérimentales que la relation de Gibbs-Helmohltz, pourtant largement utilisée dans la littérature malgré ses faiblesses. Cette dernière relation peut-être utilisée à basse température associée à une règle d'intégration d'ordre 2 au minimum pour prendre en compte les variations de la courbe en fonction du taux de charge. Les calculs sont plus longs par rapport à une règle des Trapèzes mais le résultat gagne en précision.
Le caractère prédictif de notre approche a encore été démontré pour décrire des données enthalpiques sur toute la gamme des taux de charge avec un jeu de paramètres uniquement déterminé sur des données liquide-vapeur : les écarts calculés sont dans l'ensemble inférieurs à 10 %. Nous avons pu mettre en évidence la forte influence de la réactivité chimique sur la quantité de chaleur dégagée : le système eau-MDEA-CO_2 a le même comportement que le système eau-DEA-H_2S à une dizaine de kJ/mole près. En revanche il s'éloigne fortement du système eau-DEA-CO_2 par l'allure de la courbe d'une part et par la quantité de chaleur dégagée d'autre part (différence de 20 kJ/mole).
L'ajustement couplé sur les données enthalpiques et d'équilibre s'est traduit pour les 2 systèmes étudiés (eau-DEA-CO_2 et eau-DEA-H_2S) par une diminution du taux de corrélation des paramètres. Dans le cas de l'hydrogène sulfuré, la restitution des données enthalpiques a été améliorée.
D'un point de vue industriel, la MEA a de bonne qualité d'absorption mais les niveaux de chaleur dégagée sont élevés comparés aux 2 autres alcanolamines : il s'avère donc plus intéressant de l'utiliser en mélange dans de la MDEA par exemple pour réduire le coût énergétique de l'étape de régénération du solvant.

10 Modélisation du système eau-DEA-méthanol-CO_2-H_2S

L'ajout de méthanol au solvant eau-DEA entraîne des modifications des propriétés des différentes espèces en solution. Théoriquement, il existe 2 voies pour introduire le méthanol dans le calcul des équilibres. La première consiste à considérer le méthanol comme soluté (Habchi Tounsi, 2003), l'eau étant le seul solvant pris en compte : par l'ajustement des

paramètres du modèle NRTL-Electrolyte, ce sont les coefficients d'activité qui doivent prendre en compte la présence de méthanol. La deuxième consiste à définir un pseudo solvant eau-méthanol, comme l'a appliqué Pérez-Salado Kamps, 2005 pour des systèmes réactifs simples (eau-méthanol-NaCl). La figure 87 compare ces 2 approches. La différence réside dans la définition des états de référence et par conséquent le calcul des potentiels chimiques de référence. En particulier, il n'existe pas de données de constantes d'équilibre des réactions considérées dans le solvant eau-méthanol ce qui nécessite la définition et l'ajustement de ces nouveaux paramètres en plus des coefficients d'activité.

Dans l'ensemble du travail décrit jusqu'à présent, nous avons considéré un solvant constitué d'eau pure. Nous allons la mettre en œuvre pour décrire le système complet eau-DEA-méthanol-CO_2-H_2S pour vérifier son applicabilité. L'approche alternative consisterait à ajuster les paramètres d'interaction binaire et les potentiels chimiques de référence engendrant un grand nombre de paramètres sans doute couplés.

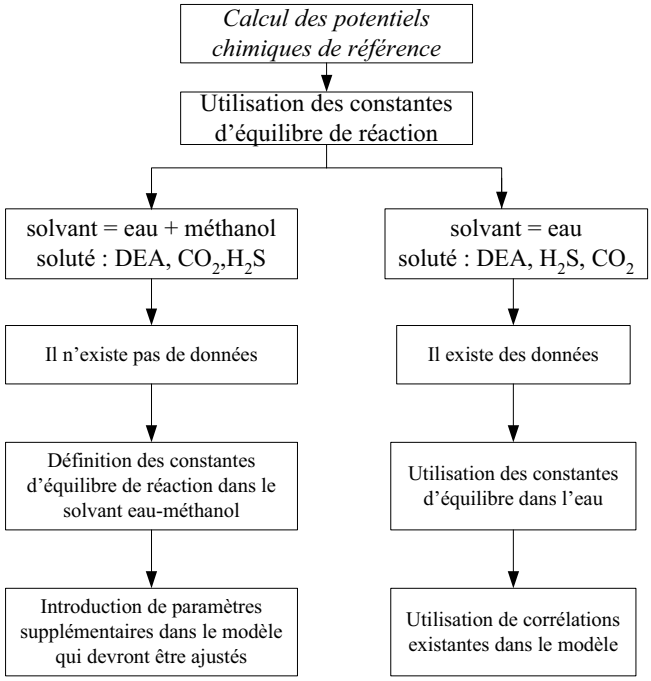

FIG. 87 *Introduction théorique du méthanol : modification des états de référence*

La procédure d'ajustement des paramètres est toujours graduelle : le maximum de paramètres moléculaires est ajusté sur des binaires ou ternaires non réactifs. Les systèmes eau-DEA-CO_2 et eau-DEA-H_2S sont décrits par le jeu de paramètres ajustés sur les données de pression partielle et de chaleur d'absorption (*jeuLVH* unique à chaque système).

Les nouveaux paramètres NRTL engendrés par l'ajout de méthanol sont :

- paramètres binaires moléculaires $\tau_{méthanol-molécule}$ et $\tau_{molécule-méthanol}$;
- paramètres binaires $\tau_{méthanol-paire\ d'ions}$ et $\tau_{paire\ d'ions-méthanol}$.

Le méthanol étant considéré comme un soluté, l'information de modification des effets de solvatation sera reportée sur les paramètres de composition locale NRTL qui sont ajustés sur les données de pression partielle de gaz acide des systèmes eau-DEA-méthanol-gaz acide.

10.1 Systèmes moléculaires non réactifs

Il existe 4 systèmes moléculaires pour lesquels il est nécessaire d'ajuster les paramètres d'interaction binaire : eau-méthanol, diéthanolamine-méthanol, dioxyde de carbone-méthanol et hydrogène sulfuré-méthanol.

Les paramètres d'interaction $\tau_{eau-méthanol}$, $\tau_{DEA-méthanol}$ et leurs réciproques ont été ajustés sur le système eau-DEA-méthanol par Habchi-Tounsi, 2003 sur les données de Horstmann *et al.*, 2001 et ses propres données. Le domaine de pression de bulle s'étend de 6,347 à 236,6 kPa pour des températures allant de 313,15 à 493,15 K. Ces valeurs sont utilisées dans ce travail.

Les paramètres d'interaction $\tau_{H_2S-méthanol}$ et $\tau_{méthanol-H_2S}$ sont ajustés sur des données internes du système ternaire eau-méthanol-H_2S. Elles sont représentées avec un EQM de 6,5 % pour $T(K) \in [293,35 - 403,15]$ (figure 88) :

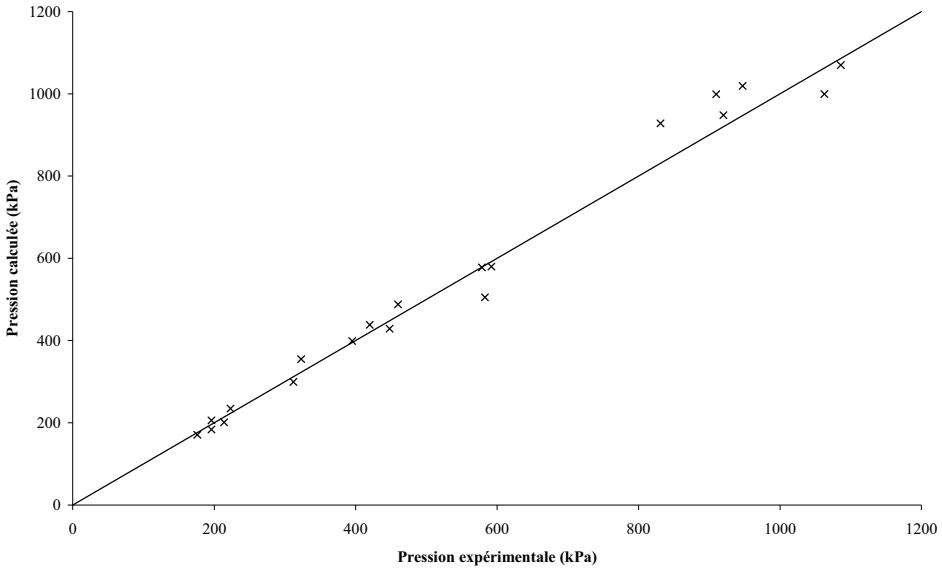

FIG. 88 *Résultats de l'ajustement du système eau-méthanol-H_2S*

Il existe également des données pour le système eau-méthanol-CO_2 mais la proportion d'eau en phase liquide est faible : elles ne sont donc pas compatibles avec la définition asymétrique adoptée où l'eau est le solvant (et donc l'espèce majoritaire) : les paramètres $\tau_{CO_2-méthanol}$ et $\tau_{méthanol-CO_2}$ sont directement ajustés sur le système eau-DEA-méthanol-CO_2.

Pour simplifier les notations, les solvants mixtes seront nommés par un chiffre romain. Les compositions sont détaillées dans le tableau 65.

Tableau 65 *Composition des solvants eau-diéthanolamine-méthanol*

Solvant	% poids eau	% poids diéthanolamine	% poids méthanol
I	50	30	20
II	10	30	60
III	40	40	20
IV	40	20	40
V	20	40	40

10.2 Système eau-DEA-méthanol-H_2S

En phase liquide, à l'équilibre, 4 espèces moléculaires (eau, DEA, méthanol et H_2S) coexistent avec 5 espèces ioniques (OH^-, H_3O^+, HS^-, S^{2-} et $DEAH^+$).
La base de données à notre disposition est constituée des 5 solvants présentés dans le tableau 65. Afin de mettre en évidence la spécificité de chaque solvant, chaque composition est étudiée séparément. Ensuite, l'ensemble des données est rassemblé pour déterminer un jeu unique de paramètres.

10.2.1 Ajustement spécifique à chaque composition

Les solvants mixtes étudiés diffèrent largement entre eux par les quantités relatives en eau, en diéthanolamine et en méthanol. En étudiant chaque composition séparément, nous allons mettre en évidence des comportements spécifiques. Les résultats obtenus sont détaillés dans le tableau 66 et les valeurs des paramètres ajustés pour chaque composition sont présentées dans le tableau 67. Les écarts quadratiques moyens (EQM) sont équivalents pour les 5 solvants (entre 21 et 27 %).

Tableau 66 *Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de H_2S du système eau-DEA-méthanol-H_2S. Ajustement spécifique à chaque composition*

Solvant	Auteurs	Domaine P_{H_2S} (kPa)	Domaine Temp. (K)	Nbre de points	EQM (%)
I	Fischer et Richon, 1996 Ce travail	4,52 - 1257	313,15 – 373,15	104	27
II	Fischer et Richon, 1996	12,8 - 1945	313,15 – 373,15	94	22
III	Horstmann *et al.*, 2001	0,03 - 1663	313,29 – 373,20	46	24
IV	Ce travail	12,8 – 650,2	312,57 – 372,65	25	21
V	Horstmann *et al.*, 2001	2,13 - 1022	313,19 – 373,13	46	24

Tableau 67 *Paramètres ajustés sur les pressions partielles de H_2S du système eau-DEA-méthanol-H_2S. Ajustement spécifique à chaque composition*

	$\tau^{(0)}_{méthanol-DEAH^+,HS^-}$	$\tau^{(1)}_{méthanol-DEAH^+,HS^-}$	$\tau^{(0)}_{DEAH^+,HS^--méthanol}$	$\tau^{(1)}_{DEAH^+,HS^--méthanol}$
Solvant I	6,25	-5232	-6,594	999,9
Solvant II	4,358	-261,284	-8,088	0,0
Solvant III	7,39	-4388	-7,402	660
Solvant IV	14,90	7,101	-9,03	-4,386
Solvant V	3,77	-12,3	-8,05	-11,6

Nous pouvons distinguer 3 groupes dans lesquels les valeurs des paramètres ajustés sont semblables :

- le groupe des solvants I et III (20% poids de méthanol) ;
- le groupe des solvants IV et V (40 % poids de méthanol) ;
- le groupe du solvant II seul (60 % poids de méthanol).

Cette classification suggère l'existence de similitude de comportement. Ainsi, si au sein de chaque groupe, le jeu de paramètres ajustés sur le premier solvant est appliqué pour repésenter les pressions partielles du second solvant et vice-versa, l'écart obtenu est de l'ordre de 40 % : ces résultats montrent que l'information sur les effets de solvatation est bien contenue dans les paramètres ajustés et qu'ils sont spécifiques à chaque solvant. Le solvant II est à part car il se distingue par une très forte proportion de méthanol (60 % poids) et une faible quantité d'eau (10 % poids). Ces jeux de paramètres spécifiques à chaque solvant vont nous permettre d'étudier le comportement des espèces en phase liquide.

a) Effet du méthanol sur la quantité de gaz acide absorbée

Le méthanol est une espèces neutre qui ne participe pas aux équilibres chimiques. Il intervient néanmoins en modifiant la solvatation des espèces et donc leur réactivité. Pour s'en rendre compte, la fraction molaire en H_2S moléculaire est tracée sur la figure 89 pour 4 solvants mixtes eau-DEA-méthanol et pour un solvant chimique (solution aqueuse de DEA).

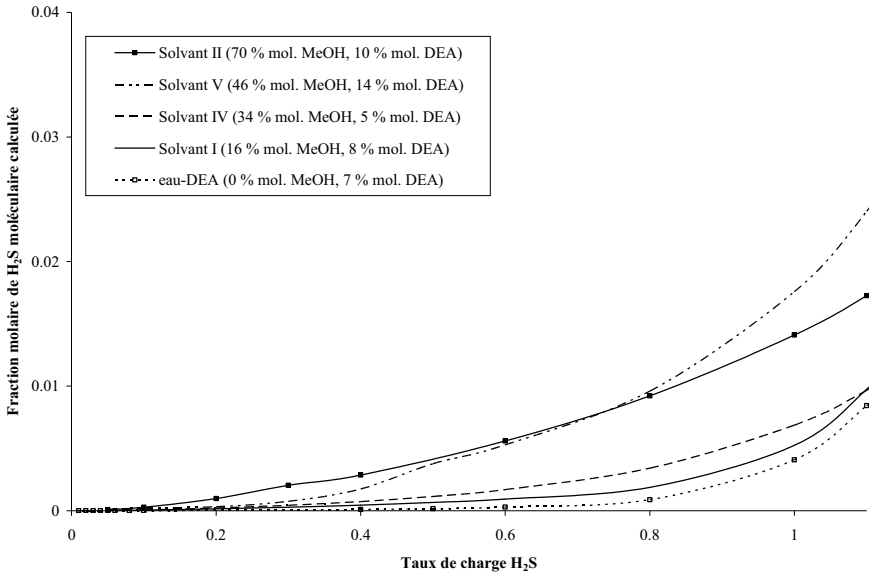

FIG. 89 *Fraction molaire de H_2S moléculaire en phase liquide : effet de la présence de méthanol à 313,15K. Courbes calculées par notre modèle*

Sur cette figure, les solvants ayant les fractions molaires en méthanol les plus élevées (solvants II et V) se détachent nettement des solvants I et IV : Le rapport entre les fractions molaires du solvant V et du solvant I vaut 18 pour $\alpha = 0,4$ et 3,3 pour $\alpha = 0,8$. Pour les solvant I et IV, les quantités de H_2S absorbées sont similaires à celles obtenues dans le solvant eau-DEA à la différence près que l'absorption physique débute plus tôt en taux de charge $(\alpha \approx 0,3-0,4)$ contre $\alpha \approx 0,7$ pour le solvant eau-DEA.

b) Effet du méthanol sur la formation des espèces ioniques

La figure 90 compare le profil de l'ion HS^- pour un solvant chimique et un solvant mixte ayant la même fraction molaire en DEA : l'ajout de méthanol se traduit par des quantités de HS^- formé plus faibles et donc par des réactions de dissociation moins complètes.

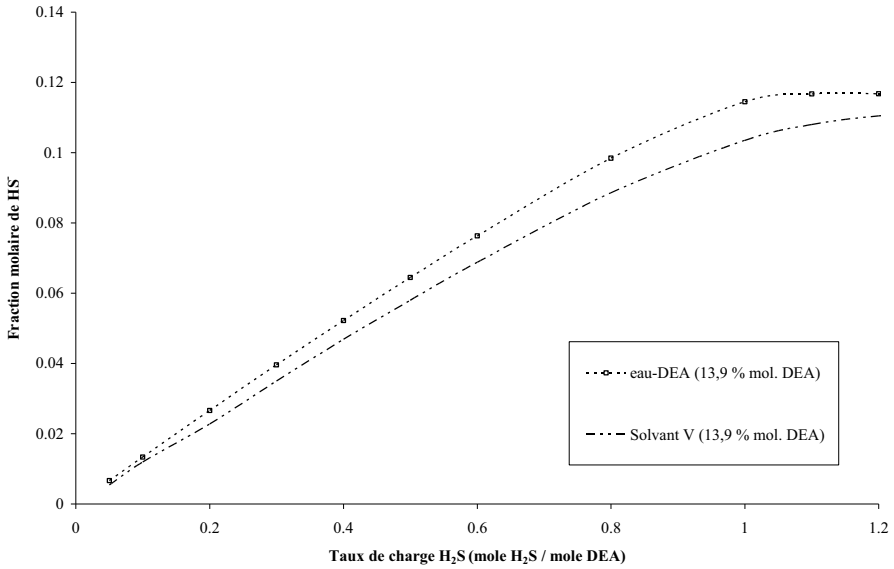

FIG. 90 *Formation d'ions HS^- en fonction du taux de charge pour 2 solvants à 313,15 K. Courbes calculées avec le modèle*

Cet ajustement spécifique à chaque composition de solvant mixte a permis de mettre en évidence certaines tendances de solvatation préférentielle.Dans l'optique d'effectuer des calculs systématiques, une telle approche ne peut-être utilisée facilement : nous décidons alors de déterminer un jeu unique de paramètres ajusté sur les solvants I, III, IV et V qui ont une base aqueuse majoritaire.

10.2.2 Détermination d'un jeu unique de paramètres

Le but de notre travail est de fournir un modèle thermodynamique pour décrire différents solvants eau-DEA-méthanol : les paramètres du modèle doivent être ajustés sur le maximum de composition du solvant mixte. Nous venons de voir à travers l'étude séparée de chaque solvant leur spécificité à travers les valeurs des paramètres NRTL ajustés. Trouver un jeu de paramètres décrivant de manière satisfaisante l'ensemble des compositions s'avère donc difficile. Le tableau 68 présente les valeurs des paramètres ajustés et les résultats sont indiqués dans le tableau 69.

Tableau 68 *Paramètres ajustés sur les pressions partielles de H_2S du système eau-DEA-méthanol-H_2S sur les solvants I, III, IV et V*

Paramètre ajusté	$\tau^{(0)}$	$\sigma_{\tau^{(0)}}$	$\tau^{(1)}$	$\sigma_{\tau^{(1)}}$
$\tau_{méthanol-DEAH^+,HS^-}$	9,465	2.10^{-3}	-4334,6	2.10^{-1}
$\tau_{DEAH^+,HS^--méthanol}$	-8,3475	4.10^{-4}	752,7	2.10^{-1}

Tableau 69 *Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de H_2S du système eau-DEA-méthanol-H_2S. Ajustement réalisé sur les solvants I, III, IV et V*

Solvant	Auteurs	Nbre de points	EQM (%)
I	Fischer et Richon, 1996 Ce travail	104	37
III	Horstmann *et al.*, 2001	46	32
IV	Ce travail	25	45
V	Horstmann *et al.*, 2001	46	23

Sur 221 points regréssés, l'EQM est de 35 %. Les écarts sont différents selon le solvant considéré (de l'ordre de 20 % pour le solvant V et jusqu'à 45 % pour le solvant IV) : le nombre de points représentant chaque solvant intervient dans la qualité d'ajustement.

a) Discussion des résultats

La figure 91 compare les solubilités expérimentales de H_2S dans le solvant III avec celles calculées au moyen de notre modèle. A 353 K et 373,2 K, le modèle restitue convenablement les valeurs expérimentales (écart maximal de 45 %). A basse température, les écarts sont plus importants, jusqu'à 50 %.

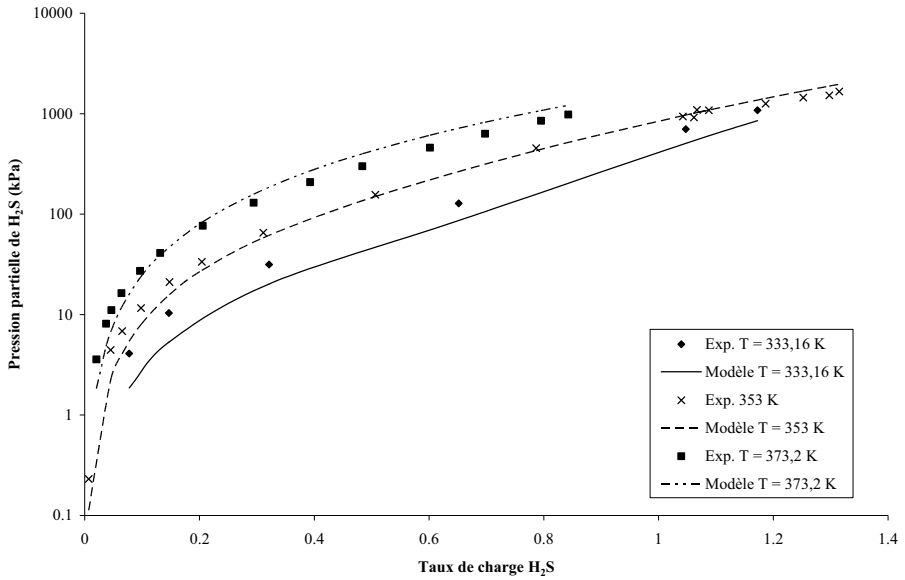

FIG. 91 *Solubilités de H_2S dans le solvant eau-DEA-méthanol n°III à diverses températures. Comparaison entre valeurs expérimentales (Horstmann et al., 2001) et courbes calculées*

Sur la figure 92, nous remarquons que le modèle a le même comportement quelle que soit la composition du mélange eau-DEA-méthanol et que les écarts entre les points expérimentaux et notre modèle sont acceptables.

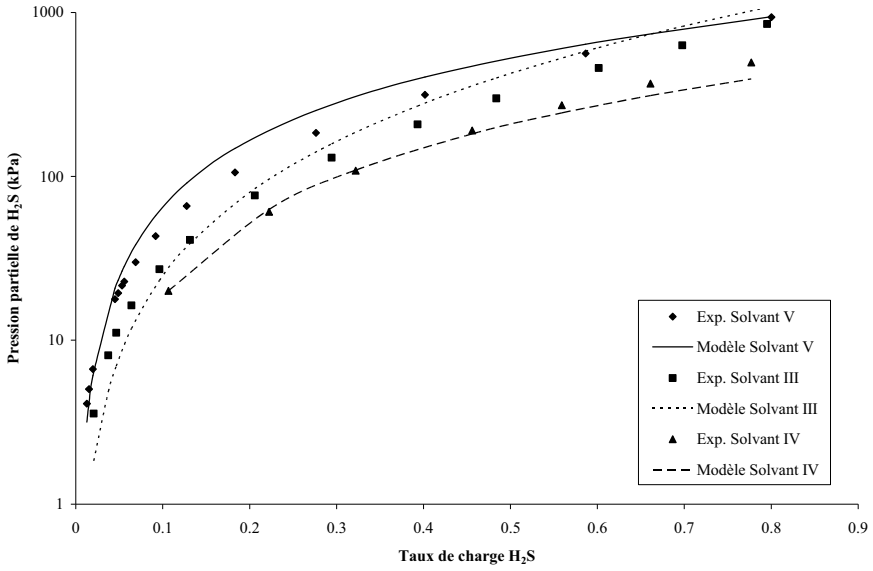

FIG. 92 *Solubilités de H_2S dans différents solvants eau-DEA-méthanol à 373 K. Comparaison entre valeurs expérimentales et courbes calculées*

Dans la partie expérimentale, nous avons supposé que le solvant eau-DEA-méthanol était un pseudo-constituant qui suivait la loi de Raoult. De ce fait la dissociation des espèces moléculaires due à l'ajout de gaz acide n'était pas prise en compte pour le traitement des données expérimentales. Le tableau 70 présente les écarts entre la pression de bulle mesurée expérimentalement et celle calculée qui prend en compte les dissociations chimiques.

Tableau 70 *Vérification de la validité de l'hypothèse solvant = pseudo-constituant utilisée dans la méthode expérimentale*

Taux de charge H_2S	Ecart relatif moyen sur les pressions de bulle (%)
0,232	0,3
0,49	1,1
0,749	2,8
0,875	3,7
0,996	4,7
1,11	5,6

Ces calculs montrent que notre hypothèse est valable dans le domaine de taux de charge considéré expérimentalement.

b) Vérification du caractère interpolable sur des données non ajustées

Les données de Amararène, 2003 n'ont pas été utilisées pour l'ajustement. Acquises pour des compositions de solvant différentes de celles utilisées pour l'ajustement, elles vont nous permettre de vérifier le caractère interpolable du modèle.

Tableau 71 *Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de H_2S. Données non ajustées (Amararène, 2003). Système eau-DEA-méthanol-H_2S*

Solvant	Composition (% mass.) eau-DEA-MeOH	Nbre de points	EQM (%)
VII	40 - 30 - 30	31	48
VIII	30 - 40 - 30	30	33
IX	20 - 30 - 50	25	37

Les EQM obtenus sur les données de Amararène, 2003 sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus sur les données ajustées.

10.2.3 Conclusion

Ce travail a permis de tester la capacité du modèle à représenter le système eau-DEA-méthanol-H_2S dans la configuration solvant = eau. Ce fut tout d'abord un test pour la méthode non-stœchiométrique : le méthanol était uniquement défini par son potentiel chimique et il a été considéré comme une espèce neutre.

La première approche de calcul a consisté à ajuster un jeu de paramètres pour chaque composition de solvant. Elle a pu mettre en évidence la solvatation spécifique de chaque composition de solvant à travers les valeurs de paramètres mais aussi à travers la qualité de restitution des pressions partielles. Par exemple, l'utilisation du jeu de paramètres ajusté spécifiquement sur les données d'équilibre du solvant IV restitue les données du solvant III avec un écart élevé : les paramètres NRTL sont très fortement contraints et peu flexibles pour s'adapter à d'autres compositions.

La détermination d'un jeu unique de paramètres par régression des données expérimentales relatives à 4 compositions de solvant mixte pour lesquelles notre hypothèse est vérifiée (solvants I, III, IV et V) a conduit à un résultat relativement satisfaisant (35 %) surtout si on considère l'écart obtenu pour le système ternaire eau-DEA-H_2S (28 %). Les basses pressions sont les moins bien représentées car c'est dans ces domaines où la solvatation des espèces, différente d'un solvant à un autre, joue un rôle important. Malgré cette limitation, c'est ce jeu de paramètres que nous utiliserons pour décrire le quinaire eau-DEA-méthanol-CO_2-H_2S. De plus, le calcul en interpolation des pressions partielles de H_2S de compositions de solvant mixte différentes de celles utilisées pour l'ajustement permet aussi de valider ce choix.

10.3 Système eau-DEA-méthanol-CO_2

En phase liquide, à l'équilibre, 4 espèces moléculaires (eau, DEA, méthanol et CO_2) coexistent avec 6 espèces ioniques (OH^-, H_3O^+, HCO_3^-, CO_3^{2-}, $DEAH^+$, $DEACOO^-$). La base de données à notre disposition est constituée des 5 solvants présentés dans le tableau 65.

10.3.1 Ajustement spécifique à chaque composition

Ce type d'ajustement a l'avantage de mettre en évidence des sensibilités uniques à chaque composition. Les paramètres $\tau_{méthanol-CO_2}$ et $\tau_{CO_2-méthanol}$ ont montré une très grande sensibilité pour les solvants contenant 40 % et 60 % de méthanol. Les paramètres influant sont les paramètres $\tau_{méthanol-paire\ d'ions}$ et $\tau_{paire\ d'ions-méthanol}$ où la paire d'ions fait intervenir des espèces majoritaires ($DEAH^+$, HCO_3^- et $DEACOO^-$).
Dans le souci d'intégrer l'ensemble des auteurs, certaines compositions sont présentes plusieurs fois. S'agissant de sources différentes (appareillage et modes de calcul uniques), c'est une manière de prendre en compte les incertitudes expérimentales dans le calcul.

Tableau 72 *Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de CO_2 du système eau-DEA-méthanol-CO_2. Ajustement spécifique à chaque composition*

Solvant	Auteurs	Domaine P_{CO_2} (kPa)	Domaine Temp. (K)	Nbre de points	EQM (%)
I	Fischer et Richon, 1997 Bonne et Peytavy, 2003 Habchi Tounsi, 2003	3.10^{-3} - 1469	313,15 – 373,15	140	25
II	Fischer et Richon, 1997	3,84 - 1432	313,15 – 373,15	154	26
III	Bonne et Peytavy, 2003 Habchi Tounsi, 2003	1.10^{-2} - 2880	323,05 – 392,95	39	38
IV	Bonne et Peytavy, 2003 Habchi Tounsi, 2003	2.10^{-2} – 1986	323,05 – 353,15	25	26
V	Bonne et Peytavy, 2003 Habchi Tounsi, 2003	5.10^{-3} - 1527	313,05 – 373,15	40	35

Le tableau 72 présente des résultats obtenus avec des jeux de paramètres optimaux pour la représentation des pressions partielles de CO_2 : la représentation est assez uniforme. Les écarts élevés (solvants III et V) sont dus à la prise en compte de données à basse pression partielle. L'application de ces jeux de paramètres pour représenter la phase liquide n'est pas convaincante : les valeurs de coefficient d'activité du carbamate sont très élevées, entraînant

des valeurs de titre molaire de l'espèce inférieures à celles de l'ion carbonate. L'analyse de l'ajustement a mis en évidence la forte influence du paramètre $\tau_{DEAH^+,DEACOO^- - méthanol}$: ne pas l'ajuster entraîne une meilleure représentation de la composition en carbamate mais dégrade celle de l'ion $DEAH^+$. L'écart sur les pressions partielles de CO_2 est alors de 50 %. Le fait de l'ajuster (résultats présentés dans le tableau 72) améliore l'écart sur les pressions partielles mais dégrade le calcul de la concentration de l'ion carbamate.

Les figures 93 et 94 permettent de se rendre compte de l'influence de ce paramètre sur les profils de concentration en phase liquide pour le solvant I.

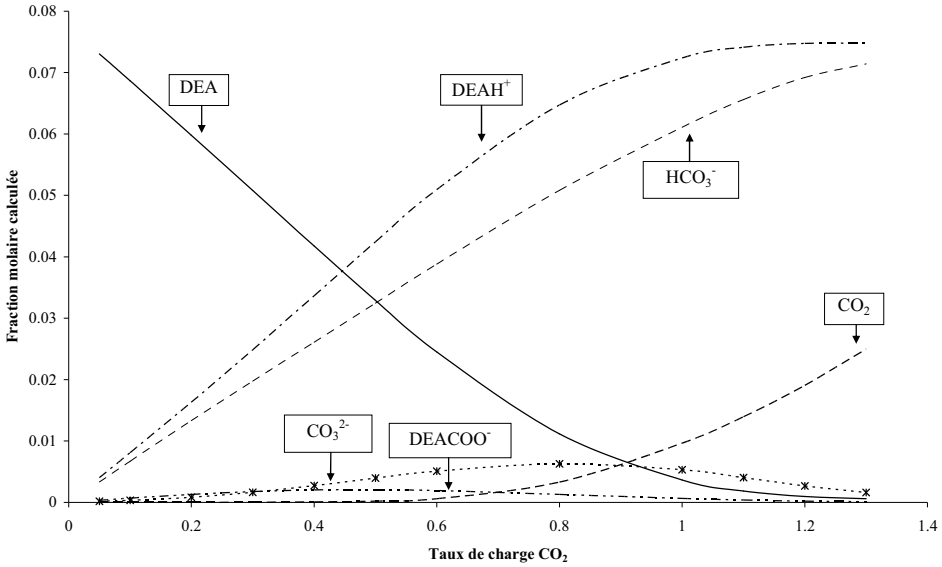

FIG. 93 *Profils de concentration dans le système eau-DEA-méthanol-CO_2 (T = 313,15 K; solvant I) avec ajustement du paramètre* $\tau_{DEAH^+,DEACOO^- - méthanol}$

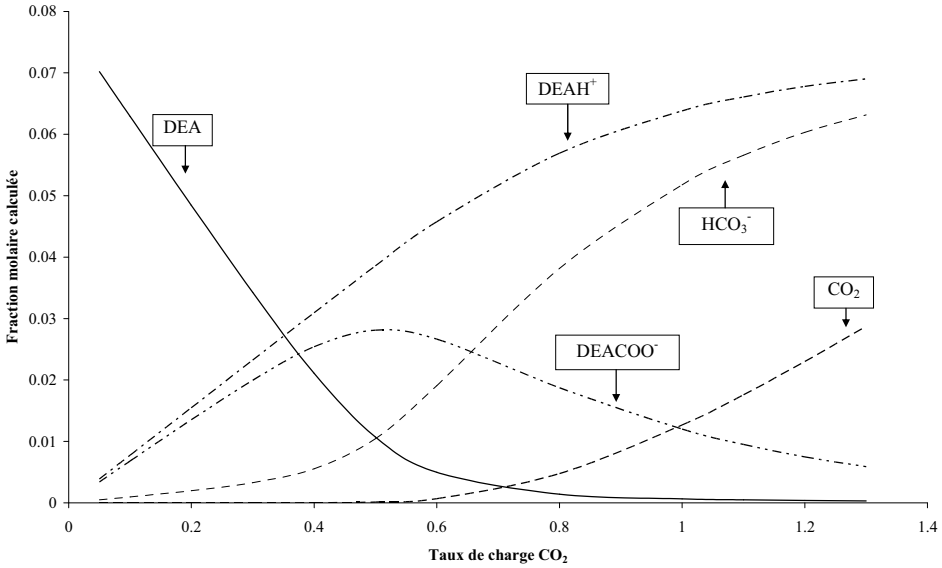

FIG. 94 *Profils de concentration des espèces dans le système eau-DEA-méthanol-CO_2 (T = 313,15 K; solvant I) sans ajustement du paramètre* $\tau_{DEAH^+,DEACOO^- - méthanol}$

Des calculs prédictifs de concentration en phase liquide ont été réalisés par Vallée, 1998 et ont abouti à la conclusion que la présence de méthanol stabilisait l'équilibre de formation du carbamate (fraction molaire maximale de 10^{-2}). Nos calculs suggèrent le contraire : il est difficile de conclure sur ces tendances sans valeurs expérimentales de composition en phase liquide.

Comme dans le cas de l'hydrogène sulfuré, notre but est de déterminer un jeu unique de paramètres sur l'ensemble des compositions. Le solvant II étant trop éloigné de notre configuration où le solvant est supposé être composé exclusivement d'eau, nous décidons de ne pas l'intégrer dans la base d'ajustement.

10.3.2 Détermination d'un jeu unique de paramètres

Dans cette configuration, l'ajustement a été réalisé sur les solvants I, III, IV et V. Les paramètres $\tau_{méthanol-CO_2}$ et $\tau_{CO_2-méthanol}$ sont ajustés en même temps que les paramètres $\tau_{méthanol-paire\ d'ions}$ et $\tau_{paire\ d'ions-méthanol}$ (tableau 73). Les résultats sont présentés dans le tableau 74.

Tableau 73 *Paramètres ajustés sur les pressions partielles de CO_2 du système eau-DEA-méthanol-CO_2 sur les solvants I,III, IV et V*

Paramètres ajustés	$\tau^{(0)}$	$\sigma_{\tau^{(0)}}$	$\tau^{(1)}$	$\sigma_{\tau^{(1)}}$
$\tau_{méthanol-CO_2}$	-1,24	0,02	-747	5
$\tau_{CO_2-méthanol}$	-0,78	0,01	862	4
$\tau_{méthanol-DEAH^+,HCO_3^-}$	21,1	0,2	-937	2
$\tau_{DEAH^+,HCO_3^--méthanol}$	-11,23	0,05	-129,3	0,1
$\tau_{méthanol-DEAH^+,DEACOO^-}$	9,7	0,2	-4,1	0,9
$\tau_{DEAH^+,DEACOO^--méthanol}$	-13,87	0,03	426	8

Tableau 74 Ecarts quadratiques moyens sur les pressions partielles de CO_2 du système eau-DEA-méthanol-CO_2. Ajustement sur les solvants I, III, IV et V

Solvant	Auteurs	Nbre de points	EQM (%)
I	Fischer et Richon, 1997 Bonne et Peytavy, 2003 Habchi Tounsi, 2003	140	26
III	Bonne et Peytavy, 2003 Habchi Tounsi, 2003	39	43
IV	Bonne et Peytavy, 2003 Habchi Tounsi, 2003	25	28
V	Bonne et Peytavy, 2003 Habchi Tounsi, 2003	40	35

Pour l'ensemble des 244 points considérés pour l'ajustement, l'EQM est égal à 31 %. Ce résultat est satisfaisant compte tenu de la diversité des solvants et des conditions de pression étudiées.

a) Discussion des résultats

La figure 95 compare les solubilités expérimentales de CO_2 dans le solvant I mesurées par Fischer et Richon, 1997 avec celles calculées au moyen de notre modèle.

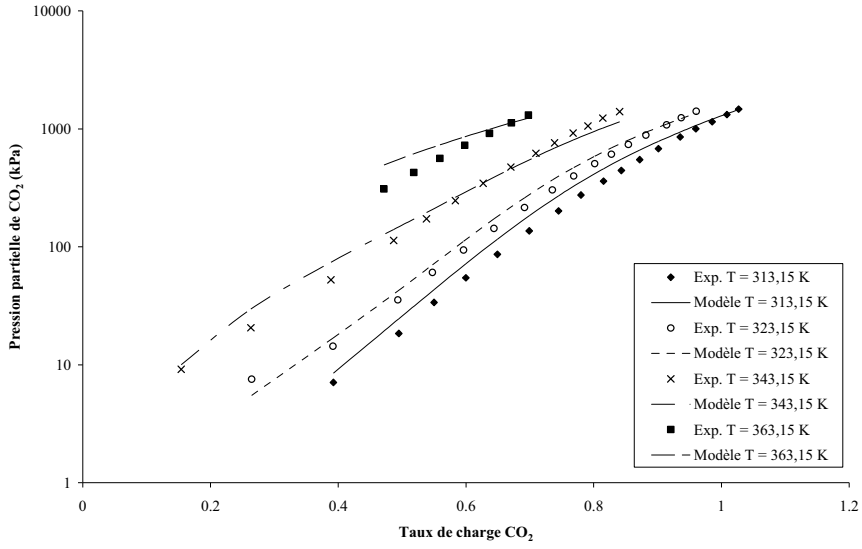

FIG. 95 *Solubilités de CO_2 expérimentales (Fischer et Richon, 1997) dans le solvant I et calculées par notre modèle.*

Les pressions partielles à 313,15 et 323,15 K et à bas taux de charge sont bien représentées (écart moyen de 25 %). A plus haute température (T = 363,15 K), c'est le régime d'absorption physique qui prédomine sur les réactions chimiques : il est possible que nous atteignons

certaines limites du modèle dans la configuration solvant = eau. Néanmoins, la représentation pour ce type d'approche peut être considérée comme satisfaisante.

Les données de Bonne et Peytavy, 2003 contiennent des taux de charge relativement faibles (entre 10^{-3} et 10^{-2}). La figure 96 rend compte des capacités du modèle à régresser des données à des niveaux de pression différents.

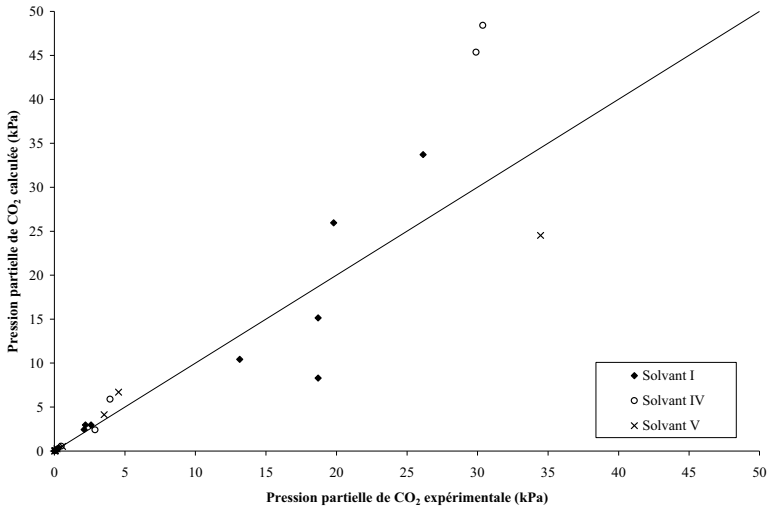

FIG. 96 *Comparaison pressions partielles de CO_2 calculées / expérimentales (Bonne et Peytavy, 2003) dans 3 solvants eau-DEA-méthanol. Faibles taux de charge*

Le jeu de paramètres déterminé calcule des coefficients d'activité de carbamate élevés. Ce problème ne semble pas avoir d'influence sur les tendances de l'évolution de la quantité de CO_2 moléculaire absorbée en phase liquide : pour un taux de charge donné, c'est une fonction croissante de la quantité de méthanol (figure 97).

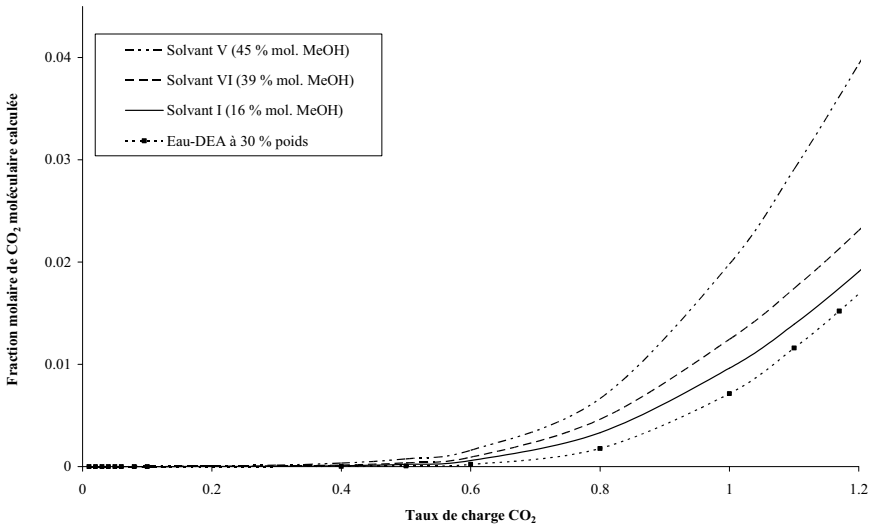

FIG. 97 *Fractions molaires de CO_2 moléculaire dans divers solvants eau-DEA-méthanol à 313,15K calculées par notre modèle*

b) Vérification du caractère interpolable sur une composition non ajustée

Le calcul des pressions partielles de CO_2 dans le solvant VI (30% poids d'eau, 30 % poids de DEA, 40 % poids de méthanol) non utilisées pour l'ajustement est présenté sur la figure 98.

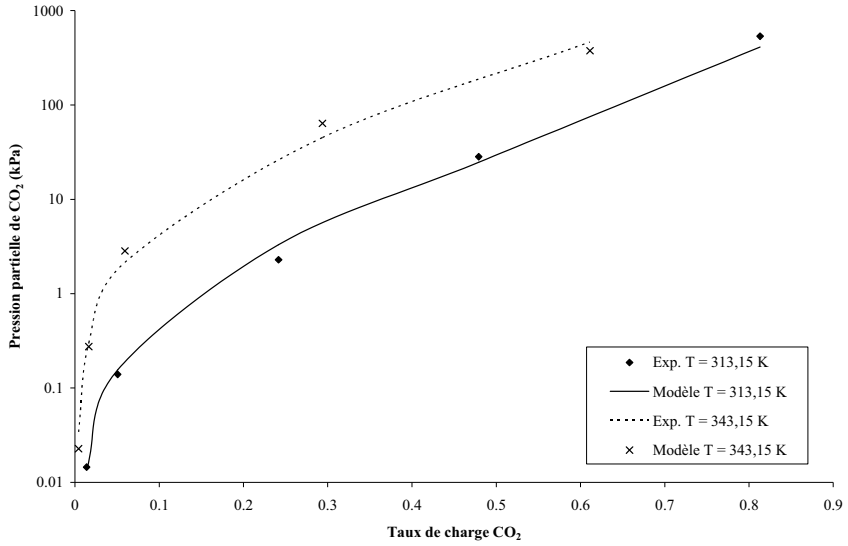

FIG. 98 *Solubilités de CO_2 expérimentales (Bonne et Peytavy, 2003) dans le solvant VI et calculées par notre modèle*

Près de 5 décades de pression sont représentées avec un EQM de 28 %. Ceci montre que notre modèle possède des capacités d'interpolation dans la plage de composition de solvants considérée.

10.3.3 Conclusion

Le système eau-DEA-méthanol-CO_2 s'avère plus délicat à modéliser que le système homologue contenant de l'hydrogène sulfuré à cause notamment de la présence d'une espèce supplémentaire, le carbamate. La méthode non stœchiométrique a fonctionné puisque le méthanol, uniquement défini par son potentiel chimique de référence, a effectivement été considéré comme une espèce neutre pour le calcul des équilibres chimiques.

L'étude de ce système a mis en évidence la grande sensiblité d'un paramètre $\left(\tau_{DEAH^+,DEACOO^- - méthanol}\right)$ sur la représentation des équilibres chimiques et des équilibres de phases. Dans la configuration où le solvant est constitué d'eau pure, le modèle semble ne pas décrire de manière satisfaisante la solvatation de la paire d'ions $DEAH^+$,$DEACOO^-$ ce qui ne permet pas une bonne représentation simultanée des équilibres chimiques et des équilibres de phases. L'ajout dans le modèle de valeurs de composition en phase liquide serait un atout pour améliorer l'ajustement du modèle.

Malgré le problème affectant le calcul des propriétés du carbamate en phase liquide, le jeu de paramètres ajusté sur l'ensemble des compositions arrive à restituer l'effet du méthanol sur la composition de CO_2 moléculaire en phase liquide : nous allons l'utiliser pour décire le système eau-DEA-méthanol-CO_2-H_2S.

10.4 Système eau-DEA-méthanol-CO_2-H_2S

L'étape finale du travail de modélisation consiste à vérifier le caractère prédictif du modèle présenté dans ce travail sur le système eau-DEA-méthanol-CO_2-H_2S. Les valeurs expérimentales utilisées sont issues de notre travail (1ère partie).

Les paramètres moléculaires déterminés tout au long de ce travail sont inchangés. Le tableau 75 récapitule les jeux de paramètres déterminés sur chaque sous-système réactif et utilisés pour décrire le système complet.

Tableau 75 *Jeux de paramètres utilisés pour décrire le système eau-DEA-méthanol-CO_2-H_2S*

Système	Jeu de paramètres
eau-DEA-CO_2	*ajusté sur données liquide-vapeur et enthalpiques* tableau 37
eau-DEA-H_2S	*ajusté sur données liquide-vapeur et enthalpiques* tableau 42
eau-DEA-méthanol-CO_2	tableau 73
eau-DEA-méthanol-H_2S	tableau 68

Les comparaisons entre valeurs expérimentales et calculées des pressions partielles des 2 gaz acides sont données sur les figures 99 à 101 pour les 3 compositions de solvant étudiées. Pour le solvant I (figure 99), il y a une déviation systématique du modèle : quand les pressions partielles d'un gaz acide sont sur-estimées, les pressions partielles du second gaz acide sont sous-estimées (EQM de l'ordre de 20 % pour chaque gaz acide).

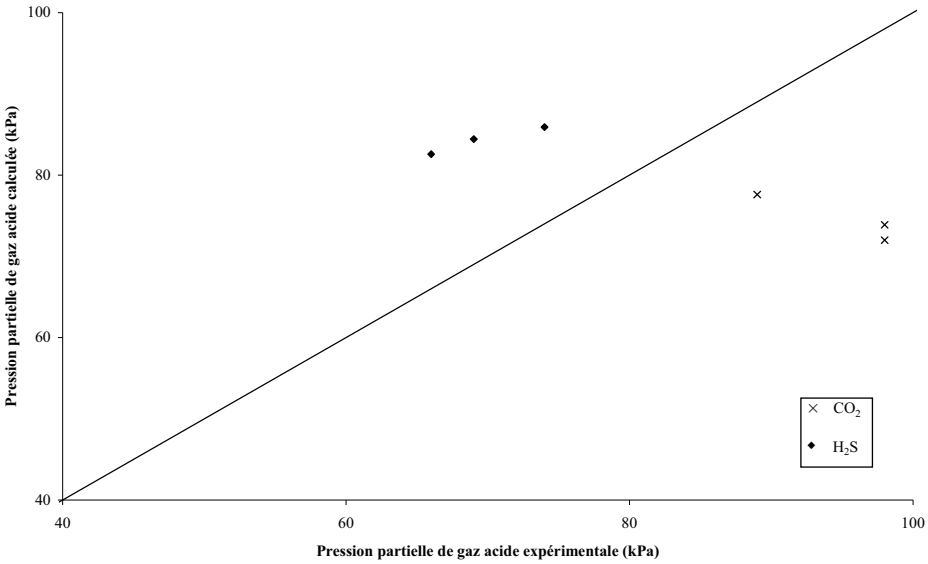

FIG. 99 *Système eau-DEA-méthanol-CO_2-H_2S. Comparaison pressions partielles de gaz acide calculées / expérimentales dans le solvant n°I à 343,15 K*

Pour le solvant IV (figure 100), les pressions partielles des 2 gaz acides sont sous-estimées mais bien représentées (écart quadratique moyen de l'ordre de 30 %).

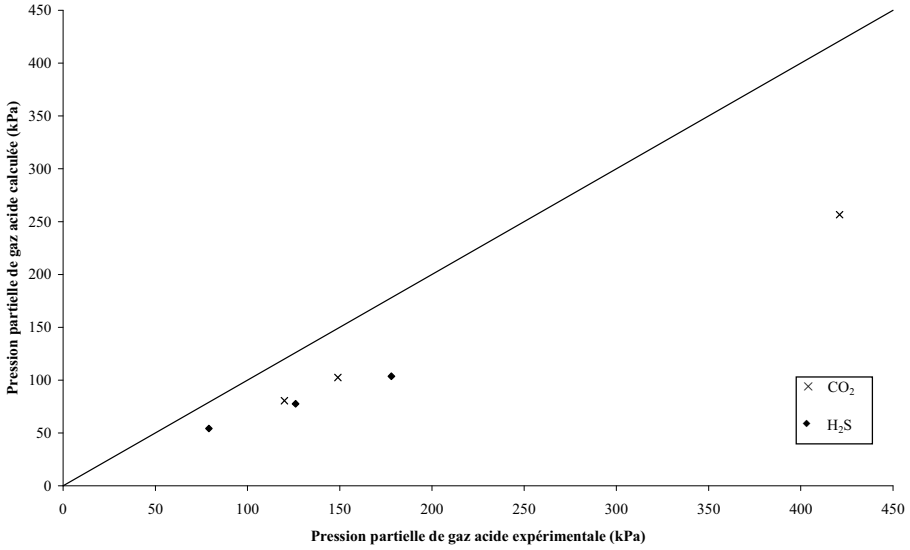

FIG. 100 *Système eau-DEA-méthanol-CO_2-H_2S. Comparaison pressions partielles de gaz acide calculées / expérimentales dans le solvant n°IV à 343,15 K*

Pour le solvant VII (composition massique relative : 40 % eau–30 % DEA–30 % méthanol), 2 séries de mesures ont été réalisées (figure 101). Les pressions partielles de H_2S sont mieux représentées (EQM inférieur à 20 %) que les pressions partielles de CO_2 (EQM de l'ordre de 50 %). Ce solvant ne figure pas dans la base d'ajustement pour les systèmes eau-DEA-méthanol-gaz acide seul alors que les données des 2 autres solvants ont été régressées sur les pressions partielles de gaz acide seul.

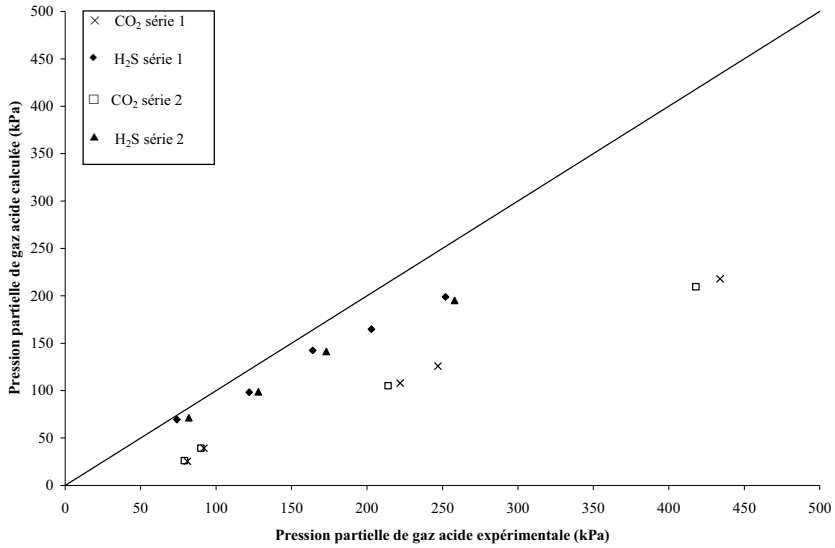

FIG. 101 *Système eau-DEA-méthanol-CO_2-H_2S. Comparaison pressions partielles de gaz acide calculées / expérimentales dans le solvant n°VII à 343,15 K*

Les tests réalisés sont encourageants : la réponse du modèle est satisfaisante en tenant compte de la complexité du système étudié mais aussi des erreurs expérimentales $(\sim 6\%)$. Les ordres de grandeur des EQM sont cohérents (entre 20 et 40 %) avec les résultats obtenus sur les gaz acides seuls et sur les systèmes eau-DEA-H_2S-CO_2 : notre approche, bien que limitée, continue à représenter correctement les équilibres.

10.5 Conclusion

Le but de cette étude était de tester la configuration "solvant = eau" pour décrire les systèmes eau-DEA-méthanol-gaz acide(s) et aussi de valider la démarche graduelle d'ajustement des paramètres. Nous en avons tiré certains enseignements :

- cette configuration est applicable dans le cas de l'hydrogène sulfuré : les résultats obtenus lors de l'étude de chaque solvant ont mis en évidence la possibilité d'intégrer les phénomènes de solvatation par le seul ajustement des paramètres NRTL-Electrolyte. Le jeu unique permet une représentation encourageante de l'ensemble des compositions (EQM de 35 % pour 221 points régressés représentant 4 combinaisons de solvant mixte) ;
- dans le cas du dioxyde de carbone, le résultat obtenu sur les données de pression partielle de CO_2 de 4 compositions de solvant simultanément est satisfaisant (EQM de 31 % sur 244 points). L'existence de données expérimentales de concentration en phase liquide serait un atout pour valider la description de l'ion carbamate par le modèle.

- les résultats obtenus sur le quinaire sont intéressants et encourageants. Ils mettent en évidence la possibilité de représenter un système en ajustant les paramètres sur les sous-systèmes.

Conclusion générale et perspectives

Le travail de thèse présenté se place dans la perspective de développement de procédé original pour l'élimination du dioxyde de carbone et de l'hydrogène sulfuré contenu dans le gaz naturel. Le solvant mixte étudié contient de l'eau, de la diéthanolamine (DEA) et du méthanol. Avant de s'intéresser au dimensionnement d'unités, il est indispensable de connaître et de maîtriser les équilibres mis en jeu entre les gaz acides et le solvant à travers, notamment, l'acquisition de données expérimentales et le développement d'un modèle thermodynamique.
Dans la littérature ouverte, la solubilité des gaz acides dans des solutions aqueuses d'alcanolamine a été largement étudiée pour la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA) et la méthyldiéthanolamine (MDEA) autant d'un point de vue expérimental que d'un point de vue modélisation. En revanche, il n'existe que très peu d'informations sur les systèmes gaz acides-solvant mixte. Le but de cette étude est d'essayer de remédier à ce manque d'information en proposant :

- une méthode expérimentale pour déterminer la solubilité des 2 gaz acides dans le solvant eau-DEA-méthanol ;
- un travail de modélisation pour représenter ces systèmes de manière progressive, c'est-à-dire en ajustant les paramètres du modèle sur les sous-systèmes.

Ces 2 aspects sont étroitement liés puisque les données expérimentales recensées et acquises au cours du travail vont servir pour le développement et la vérification du modèle thermodynamique.

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude expérimentale de la solubilité des gaz acides dans des solutions aqueuses de diéthanolamine et dans des solvants mixtes eau-DEA-méthanol. L'appareillage utilisé avait déjà été mis en œuvre par Habchi Tounsi, 2003 pour l'étude du CO_2. Dorénavant, il est opérationnel pour mesurer la solubilité des mélanges de gaz acides CO_2 + H_2S dans divers solvants grâce à l'installation du circuit de l'hydrogène sulfuré et au développement d'un système d'échantillonnage et d'une méthode analytique pour

analyser la phase vapeur. Il est principalement constitué d'une cellule d'équilibre, des réserves de gaz acides et de la boucle d'analyse. L'acquisition des données se fait par injections croissantes de gaz acides dans la cellule.

Dans le cas de la solubilité d'un gaz acide seul, la connaissance des différents volumes et des conditions d'équilibre suffisent pour déterminer la pression partielle et le taux de charge de gaz acide (nombre de moles de gaz acide par nombre de moles de diéthanolamine). On parle alors de méthode synthétique dont les hypothèses ont été vérifiées lors du travail de modélisation. Cette procédure a été étendue à l'étude des mélanges de gaz : aux paramètres précédents s'ajoute la quantité relative des 2 gaz acides déterminée par analyse chromatographique. Ainsi, des données originales de solubilité de mélange de gaz acides CO_2 + H_2S ont été acquises pour 3 compositions du solvant eau-DEA-méthanol avec une incertitude expérimentale moyenne de 6 %.

Une amélioration possible à apporter à notre dispositif concerne l'analyse de la phase vapeur. En effet, il serait intéressant de déterminer de manière absolue la composition de la phase vapeur afin de s'affranchir des hypothèses et incertitudes liées à l'utilisation de la méthode synthétique (*i.e.* idéalité du solvant et calculs numériques). Néanmoins, la configuration développée ici a l'avantage de s'adapter à n'importe quel type de solvant (seule la quantité relative des 2 gaz acides est mesurée).

L'ajout de méthane est une perspective intéressante pour parfaire ce travail expérimental afin de se rapprocher des systèmes réels : industriellement, l'absorption se fait en présence d'une forte pression partielle d'hydrocarbures. En utilisant l'approche d'analyse relative développée ici, cette initiative est facilement applicable car elle ne nécessitera qu'une étape de calibration (CO_2 / CH_4 par exemple) en plus de l'étalonnage CO_2 / H_2S déjà réalisé.

L'ensemble des données acquises nous a permis de compléter la base de données établie auparavant en vue du développement d'un modèle thermodynamique basé sur une approche hétérogène.

La seconde partie de ce travail est dédiée à la modélisation des systèmes eau-alcanolamine-gaz acides et eau-DEA-méthanol-gaz acides. Ces systèmes sont des solutions d'électrolytes faibles au sein desquelles coexistent des espèces ioniques et moléculaires liées entre elles par des équilibres chimiques. Les interactions à longue distance entre espèces chargées et à courte distance entre une molécule et une paire d'ions leur confèrent un caractère fortement non idéal. Ce caractère complexe augmente lorsqu'une espèce neutre chimiquement comme le méthanol est ajoutée.

L'approche retenue permet de représenter conjointement les équilibres chimiques et les équilibres de phases. Elle nécessite une excellente représentation des potentiels chimiques des

espèces dans les différentes phases. Pour cela, nous avons retenu l'approche hétérogène dans laquelle la phase vapeur est représentée par l'équation d'état de Peng-Robinson et la forte non idéalité de la phase liquide est décrite par le modèle d'énergie de Gibbs d'excès NRTL-Electrolyte prenant en compte la présence d'espèces ioniques.

L'introduction du méthanol dans un tel formalisme n'est pas simple. En effet, le calcul de la composition à l'équilibre en phase liquide par la méthode non stœchiométrique requiert la connaissance des potentiels chimiques de référence. Ils sont calculés à partir de valeurs issues de la littérature et des corrélations de constantes d'équilibre de réaction définies dans un solvant constitué d'eau pure. Considérer le méthanol comme un solvant au même titre que l'eau et ainsi travailler avec des solvants eau-méthanol implique la redéfinition des états de référence et l'introduction de paramètres supplémentaires. En revanche, considérer le méthanol comme un soluté au même titre que les gaz acides et la diéthanolamine est en accord avec les données expérimentales pour le calcul de potentiel chimique de référence. Nous avons donc choisi de vérifier la cohérence de cette dernière approche et de tester ses limites en l'appliquant plus particulièrement aux solvants eau-DEA-méthanol et eau-DEA-MDEA.

La méthode d'ajustement des paramètres d'interaction binaire du modèle NRTL-Electrolyte est graduelle, c'est-à-dire que nous ajustons le maximum de paramètres sur les systèmes inférieurs. A chaque étape, l'ensemble des paramètres déterminés précédemment est conservé.

Un aspect important pourtant rarement examiné dans la littérature concerne le calcul des chaleurs d'absorption. Dans la plupart des travaux recensés, la chaleur dégagée lors de l'absorption des gaz acides est évaluée par la relation de Gibbs-Helmholtz qui n'est pas forcément adaptée aux systèmes réactifs. Une méthode rigoureuse de calcul des enthalpies d'absorption dans les solvants eau-alcanolamine a été développée à partir de notre modèle thermodynamique. L'extrapolation à ce type de grandeur est globalement satisfaisante sachant que les paramètres du modèle n'ont été ajustés que sur des données d'équilibre liquide-vapeur.

Nous avons également ajusté les paramètres à la fois sur les données d'équilibre liquide-vapeur et de chaleur d'absorption dans le cas des 2 systèmes eau-DEA-gaz acide (pour lesquels un nombre suffisant de données enthalpiques était disponible). La procédure a permis de diminuer le taux de corrélation entre les paramètres du modèle. Ces nouveaux paramètres sont désormais utilisés pour l'ensemble des calculs.

Dans le cas des systèmes eau-MDEA-gaz acide et eau-MEA-gaz acide, un ajustement sur les seules pressions partielles a été réalisé.

La représentation des pressions partielles de gaz acide dans les 3 solvants eau-alcanolamine est satisfaisante (écart moyen de 25 %). Le calcul en extrapolation et la comparaison avec des valeurs expérimentales de composition en phase liquide sont très encourageants.

L'étude des mélanges de gaz acides dans le solvant eau-DEA a mis en évidence la sensiblité des paramètres décrivant l'interaction l'interaction entre une molécule d'un gaz acide et une espèce ionique issue de la dissociation de l'autre gaz acide : leur ajustement a amélioré la qualité de restitution.

L'extension au solvant eau-DEA-MDEA a montré, dans le cas du CO_2, la possiblité d'éviter l'ajustement des nouveaux paramètres engendrés par la présence conjointe des 2 amines en résonnant par analogie de comportement. Pour l'hydrogène sulfuré, un calcul en extrapolation (sans nouvel ajustement de paramètres) donne de bons résultats dans les conditions étudiées. L'ensemble des paramètres nécessaires pour décrire ces 2 systèmes sont présentés en annexe 3.

L'étude des systèmes eau-DEA-méthanol-gaz acide(s) a été l'occasion de vérifier dans quelles mesures la configuration "solvant = eau pure" était applicable.

La modélisation des phénomènes de solvatation dus à l'ajout de méthanol à travers le seul ajustement des paramètres du modèle NRTL-Electrolyte est délicate : nous avons rencontré des difficultés à les représenter de manière uniforme sur l'ensemble des compositions de solvant au moyen d'un jeu unique de paramètres. Cependant, l'étude spécifique de chaque composition de solvant a montré la capacité du modèle à prendre en compte les phénomènes de solvatation à travers le seul ajustement des paramètres NRTL.

Dans le cas du dioxyde de carbone, nous avons été confronté à une difficulté du modèle à représenter simultanément les pressions partielles de CO_2 et la solvation de la paire d'ions $DEAH^+$,$DEACOO^-$ car le paramètre $\tau_{DEAH^+,DEACOO^- - méthanol}$ est apparu extrêmement sensible et difficile à maîtriser. Faute de données expérimentales de composition en phase liquide, nous ne pouvons pas valider la tendance observée, à savoir que la formation de carbamate est destabilisée par le méthanol.

Un jeu unique de paramètres à l'ensemble des compositions a été utilisé pour calculer les pressions partielles de CO_2 et de H_2S dans le solvant eau-DEA-méthanol. Les résultats sont encourageants (30 valeurs de pression partielle de gaz acide et des écarts compris entre 20 et 40 %). Ils confirment aussi la validité de la méthode graduelle d'ajustement des paramètres. Les paramètres utilisés pour représenter ce systèmes sont récapitulés en annexe 3.

Pour une possible application "procédé", il est évident que les résultats obtenus ici pour le solvant eau-DEA-méthanol doivent être améliorés. Il faudrait donc essayer de mettre en œuvre des approches plus complexes pour essayer de mieux maîtriser ces solvatations

spécifiques. La première consisterait à prendre en compte les interactions entre paires d'ions jusqu'ici négligées. En effet, comme le méthanol réduit la solvatation des ions, ceux-ci peuvent plus facilement former des paire d'ions par rapport à un solvant eau-DEA. Dans la seconde approche, le méthanol deviendrait un cosolvant de l'eau nécessitant l'intégration dans le modèle d'un terme de transfert pour assurer une cohérence au niveau des états de référence (les constantes d'équilibre ne sont connues que dans l'eau pure). L'adaptation de l'approche développée par Pérez-Salado Kamps, 2005 est envisageable mais nécessiterait l'acquisition de toutes les constantes d'équilibre dans le solvant méthanol.

L'amélioration du modèle passe aussi par une activité expérimentale plus soutenue en vue d'obtenir une base de données contenant un nombre plus important de solubilité de gaz acides dans diverses compositions de solvant mixte. Il serait également fort intéressant de s'intéresser à l'acquisition de données de composition en phase liquide.

Références bibliographiques

ABEDINZADEGAN ABDI, M., MEISEN, A. (1999) A novel process for diethanolamine recovery from partially degraded solutions. Process description and phase equilibria of the DEA-BHEP-THEED-Hexadecane system, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3096 - 3104.

AMARARÈNE, F. (2003) Absorption de composés soufrés par des solvants à base d'alcanolamines, *Thèse*, Ecole des Mines de Paris, Paris.

AMARARÈNE, F., BALZ, P., BOUALLOU, C., CADOURS, R., LECOMTE, F., MOUGIN, P., RICHON, D. (2003) Densities of hybrid solvents: diethanolamine+water+methanol and N-methyl-diethanolamine+water+methanol at temperature ranging 283.15 to 353.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 1565-1570.

ANGUS, S., REUCK, K. M., AMSTRONG, B. (1973) *International Thermodynamic Tables of the fluid state-6 Carbon dioxide*, Pergamon Press.

AROUA, M.K., BENAMOR, A., HAJI-SULAIMAN, M.Z. (1997) Temperature dependency of the equilibrium constant for the formation carbamate from diethanolamine, *J. Chem. Eng. Data.*, **42**, 692-696.

AUSTGEN, D.M., ROCHELLE, G.T., PENG, X., CHEN, C-C. (1989) Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems using the Eletrolyte-NRTL equation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1060-1073.

AUSTGEN, D.M., ROCHELLE, CHEN, C-C. (1991) Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems. 2. Representation of H_2S and CO_2 solubility in aqueous MDEA and CO_2 solubility in aqueous mixtures of MDEA with MEA or DEA, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 543-555.

BALL, F.X., PLANCHE, H., FÜRST, W., RENON, H. (1985) Representation of deviation from ideality in concentrated aqueous solutions of electrolytes using a mean spherical approximation molecular model, *AIChE J.*, **31**, 1233-1240.

BARBOSA D., DOHERTY, M.F. (1987) A new set of composition variables for the representations for two-phase reactive systems, *Proc. R. Soc. Lond.*, A413, 459.

BARNER, H.E., SCHEUERMAN, R.V. (1978) *Handbook of thermochemical data for compounds and aqueous species*, John Wiley & Sons, New York, USA.

BARREAU, A., BLANCHON LE BOUHELEC, E., HABCHI TOUNSI, K.N., MOUGIN, P., LECOMTE, F. (2006) Absorption of H_2S and CO_2 in alkanolamine aqueous solution: experimental data and modeling with the Electrolyte-NRTL model, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, **61**, 345-361.

BARTH, D. (1984) Mécanismes des réactions du gaz carbonique avec des amino-alcools en solutions aqueuses : étude cinétique et thermodynamique, *Thèse*, Université de Nancy I, Nancy.

BENAMOR, A., AROUA, M.K. (2005) Modeling of CO_2 solubility and carbamate concentration in DEA, MDEA and their mixtures using the Deshmukh-Mather model, *Fluid Phase Equilib.*, **231**, 150-162.

BLOUET, C. (2005) Utilisation d'une méthode électrochimique pour la détermination simultanée de coefficients d'activité et d'énergies de transfert dans des solutions non-aqueuses d'électrolytes et dans des mélanges de solvants, *Thèse*, Ecole des Mines de Paris. Paris.

BONNE, J.P., PEYTAVY, J.L. (2003) Mesures d'équilibre de gaz acides dans des solvants eau-DEA-méthanol, *Rapport interne,* TOTAL.

BOTTOMS, R.R. (1930) U.S. Patent n° 1783901, Re 1933, 18, 958.

BOYNTON, F.P. (1960) Chemical equilibrium in multicomponent polyphase systems, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1880-1881.

BREVOT, J-C. (2005) Modélisation thermodynamique des systèmes eau-monoéthanolamine-gaz acide, aspects équilibre de phases, *Rapport de Master*, INPL-ENSIC-LTMP, Nancy.

BULLIN, J.A., DAVISON, R.R., ROGERS, W.J. (1997) The collection of VLE data for acid gas-alkanolamine system using Fourrier transform infrared spectroscopy, GPA Project 911, *Gas Processors Association Report n°165*.

CARSON, J.K., MARSH, K.N., MATHER, A.E. (2000) Enthalpy of solution of carbon dioxide in (water+monoethanolamine or diethanolamine, or N-methyldiethanolamine) and (water+monoethanolamine+N-methyldiethanolamine) at T = 298.15 K, *J. Chem. Therm.*, **32**, 1285-1296.

CHAN, H.M., DANCKWERTS, P.V. (1981) Equilibrium of MEA and DEA with bicarbonate and carbamate, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 229-230.

CHEN, C.C., BRITT, H.I., BOSTON, J.F., EVANS, L.B. (1982) Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems, *AIChE J.*, **28**, 588-596.

CHEN, C.C., EVANS, L.B. (1986) A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems, *AIChE J.*, **32**, 444-454.

CHUNXI, L., FÜRST, W. (2000) Representation of CO_2 and H_2S solubility in aqueous MDEA solutions using an electrolyte equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 2975-2988.

CLARKE, J.K. (1964) Kinetics of absorption of carbon dioxide in monoethanolamine solutions at short contact times, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **3**, 239-245.

CLEGG, S.L., PITZER, K.S. (1992) Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: generalized equations for symmetrical electrolytes, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3513-3520.

DAWODU, O.F., MEISEN, A. (1994) Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of alkanolamines, *J. Chem. Eng. Data*, **39**, 548-552.

DAWODU, O.F., MEISEN, A. (1996) Degradation of alkanolamine blends by carbon dioxide, *Can. J. Chem. Eng. Data*, **74**, 960-966.

DAYHOFF, M.O., LIPPINCOTT, E.R., ECK, R.V., (1964) Thermodynamic equilibrium in prebiological atmospheres, *Science*, **146**, 1461-1464.

DAYHOFF, M.O., LIPPINCOTT, E.R., ECK, R.V., NAGARAJAN, G. (1967*) Thermodynamic equilibrium in prebiological atmospheres of C, H, O, N, P, S and Cl*. Nasa Report. Wahsington D.C.

DHIMA, A. (1998) Solubilité des gaz naturels dans l'eau à pression élevée, *Thèse*, Université de Lyon I. Lyon.

EDWARDS, T.J., MAURER, G., NEWMAN, J.M., PRAUSNITZ, J.M. (1978) Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes, *AIChE J.*, **24**, 966-976.

ETTLILI, N. (2004) Modélisation thermodynamique des systèmes eau-méthyldiéthanolamine-gaz acides. Aspect équilibre de phases, *Rapport de DEA*, INPL-ENSIC-LTMP, Nancy.

FISCHER, K., RICHON, D. (1996) The solubility of H_2S in two mixtures containing water, methanol and diethanolamine and test measurements with CO_2, *Final report ARMINES*.

FISCHER, K., RICHON, D. (1997) The solubility of CO_2 in two mixtures containing water, methanol and diethanolamine and the influence of methane and a methane-propane mixture on its solubility, *Final report ARMINES*.

FRAZIER, E.F. (1993) Acid gas-diethanolamine vapor-liquid equilibrium data by Fourier transform infrared spectroscopy, *PhD Dissertation,* University of Texas, Austin, USA.

FÜRST, W., RENON, H. (1993) Representation of Excess Properties of Electrolyte Solutions Using a New Equation of State, *AIChE J.*, **39**, 335-343.

GABRIELSEN, J., MICHELSEN, M.L., STENBY, E.H., KONTOGEORGIS, G.M. (2005) A model for estimating CO_2 solubility in aqueous alkanolamines, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3348-3354.

GAUTAM, R., SEIDER, W. (1979) Computation of phase and chemical equilibrium, *AIChE J.*, **25**, 991-1015.

GLASSCOCK, D.A., CRITCHFIELD, J.E., ROCHELLE, G.T. (1991) CO_2 absorption/desorption in mixtures of methyldiethanolamine with monoethanolamine or diethanolamine, *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 2829-2845.

GOODWIN, R.D. (1983) *Hydrogen Sulfide Provisional Thermophysical Properties from 188 to 700 K at Pressures to 75 MPa*, NBSIR 83-1694, National Bureau of Standards.

GUILBOT, P., VALTZ, A., LEGENDRE, H., RICHON, D. (2000) Rapid on-line sampler-injector: a reliable tool for HT-HP sampling and on-line GC analysis, *Analusis*, **28**, 426-431.

GUPTA, A.K., TEJA, A.S., CHAI, X.S., ZHU, J.Y. (2000) Henry's constants of n-alkanols (methanol through n-hexanol) in water at temperatures between 40°C and 90°C, *Fluid Phase Equilib.*, **170**, 183-192.

HABCHI TOUNSI K.N. (2003) Modélisation thermodynamique de l'absorption des gaz acides dans un solvant mixte (eau-diéthanolamine-méthanol), *Thèse,* université d'Aix Marseille II, Marseille.

HABCHI TOUNSI K.N., BARREAU, A., LE CORRE, E., MOUGIN, P., NEAU, E. (2005) Measurement of carbon dioxide solubility in a solution of diethanolamine mixed with methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 9239-9243.

HELTON, R., CHRISTENSEN, J.J., IZATT, R.M. (1987) Enthalpies of solution of CO_2 in aqueous diethanolamine solutions, GPA Project 821, *Gas Processors Association Report n°108*.

HENNI, A., MATHER, A.E. (1995) Solubility of carbon dioxide in methyldiethanolamine + methanol + water, *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 493-495.

HO, B.S., EGUREN, R.R. (1988) Solubility of acidic gases in aqueous DEA and MDEA solutions, *Presented at the AIChE Spring National Meeting*.

HORSTMANN, S., KAMPS, P., LAUE, S., MEIER, I., WOLLMANN, R., FISCHER, K. (2001) Solubility of H_2S, CH_4 and CH_3SH in mixtures of methanol + water + diethanolamine, *Final report*, Laboratory for Thermophysical Properties GmbH, Oldenburg, Germany.

HORSTMANN, S., MOUGIN, P., LECOMTE, F., FISCHER, K., GMELHING, J. (2002) Phase equilibrium and excess enthalpy data for the system methanol + 2,2' diethanolamine + water, *J. Chem. Eng. Data*, **47**, 1496-1501.

HUANG, S.H., NG, H.-J. (1995) Solubility of H_2S and CO_2 in alkanolamines, GPA Project 911, *Gas Processors Association Report n°115*.

JANE I-S., LI, M-H. (1997) Solubilities of mixtures of carbon dioxide and hydrogen sulfide in water + diethanolamine + 2-amino-2-methyl-1-propanol, *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 98-105.

JONES, J.H., FRONING, H.R., CLAYTOR, E.E. (1959) Solubility of acidic gases in aqueous monoethanolamine, *J. Chem. Eng. Data.,* **4**, 85-92.

JOU, F-Y., MATHER, A.E., OTTO, F.D. (1982) Solubility of H_2S and CO_2 in aqueous methyldiethanolamine solutions, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **21**, 539-544.

JOU, F-Y., CARROLL, J.J., MATHER, A.E., OTTO, F.D. (1993) The solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in a 35 wt% aqueous solution of methyldiethanolamine*, Can. J. Chem. Eng.*, **71**, 264-267.

JOU, F-Y., OTTO, F.D., MATHER, A.E. (1994) Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine and methyldiethanolamine, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2002-2005.

KENNARD, M.L., MEISEN, A. (1984) Solubility of carbon dioxide in aqueous diethanolamine solutions at elevated temperatures and pressures, *J. Chem. Eng. Data*, **29**, 309-312.

KENT, R.L., EISENBERG, B. (1976) Better data for amine treating, *Hydro. Proc.*, **55**, 87-90.

KIM, J-H., DOBROGOWSKA, C., HEPLER, L. (1987) Thermodynamics of ionization of aqueous alkanolamines, *Can. J. Chem.*, **65**, 1726-1728.

KOHL, A.L., NIELSEN, R.B. *Gas purification fifth edition*, Gulf Publishing Company, Houston, USA.

KRYUKOV, P.A., STAROSTINA, L.I., TARASENKO, S.Y., PRIMANCHUK, M.P. (1974) Second ionization constant of hydrogen sulfide at temperatures up to 150°C, *Geochemistry International*, **11**, 4, 688-698.

LAL, D., OTTO, F.D., MATHER, A.E. (1985) The solubility of H_2S and CO_2 in a diethanolamine solution at low partial pressures, *Can. J. Chem. Eng. Data*, **63**, 681-685.

LAWSON, J.D., GARST, A.W. (1976) Gas sweetening data: equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous monoethanolamine and aqueous diethanolamine solutions, *J. Chem. Eng. Data*, **21**, 20-30.

LEE, J.I, OTTO, F.D., MATHER, A.E. (1972) Solubility of carbon dioxide in aqueous diethanolamine solutions at high pressures, *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 465-468.

LEE, J.I., OTTO, F.D., MATHER, A.E. (1973a) Solubility of hydrogen sulfide in aqueous diethanolamine solutions at high pressures, *J. Chem. Eng. Data*, **18**, 71-73.

LEE, J.I. OTTO, F.D., MATHER, A.E. (1973b) Partial pressures of hydrogen sulfide over aqueous diethanolamine solutions, *J. Chem. Eng. Data*, **18**, 420.

LEE, J.I., OTTO, F.D., MATHER, A.E. (1974a) The solubility of mixtures of carbon dioxide and hydrogen sulfide in aqueous diethanolamine solutions, *Can. J. Chem. Eng. Data*, **52**, 125-127.

LEE, J.I., OTTO, F.D., MATHER, A.E. (1974b) The solubility of H_2S and CO_2 in aqueous monoethanolamine solutions, *Can. J. Chem. Eng. Data.*, **52**, 803-805.

LEE, J.I., OTTO, F.D., MATHER, A.E. (1976) Equilibrium in hydrogen sulfide-monoethanolamine-water system*, J. Chem. Eng. Data.*, **21**, 207-208.

LEMOINE, B. (1995) Absorption de gaz acides par des solutions aqueuses de MDEA. Acquisition de données et de paramètres cinétiques et thermodynamiques en vue d'applications industrielles, *Thèse*, Ecole des Mines de Paris, Paris.

LEMOINE, B., LI, Y.G., CADOURS, R., BOUALLOU, C., RICHON, D. (2000) Partial vapor pressure of CO_2 and H_2S over aqueous methyldiethanolamine solutions, *Fluid Phase Equilib.*, **172**, 261-277.

LI, M-H., SHEN, K-P. (1993) Solubility of hydrogen sulfide in aqueous mixtures of monoethanolamine with N-methyldiethanolamine, *J. Chem. Eng. Data*, **38**, 105-108.

LI, Y-G., MATHER, A.E. (1994) Correlation and prediction of the solubility of carbon dioxide in a mixed alkanolamine solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2006-2015.

LIU, Y., ZHANG, L., WATANASIRI, S. (1999) Representing vapor-liquid equilibrium for an aqueous MEA-CO_2 system using the Electrolyte Nonrandom-Two Liquid model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2080-2090.

MACGREGOR, R.S., MATHER, A.E. (1991) Equilibrium solubility of H_2S and CO_2 and their mixtures in a mixed solvent, *Can. J. Chem. Eng. Data,* **69**, 1357-1366.

MADDOX, R.N., BHAIRI, A.H., DIERS, J.R., THOMAS, P.A. (1987) Equilibrium solubility of carbon dioxide or hydrogen sulfide in aqueous solutions of monoethanolamine, diglycolamine, diethanolamine and methydiethanolamine, GPA Project 841, *Gas Processors Association Report n°104.*

MADDOX, R.N., ELIZONDO, E.M. (1989) Equilibrium solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of diethanolamines at low partial pressures, GPA Project 841, *Gas Processors Association Report n°124*.

MATHONAT, C. (1995) Calorimétrie de mélange, à écoulement, à températures et pressions élevées. Application à l'étude de l'élimination du dioxyde de carbone à l'aide de solutions aqueuses d'alcanolamines, *Thèse*, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.

MCDONALDS, C., FLOUDAS, C. (1995) Global optimisation for the phase and chemical equilibrium problem: Application to the NRTL equation, *Computers Chem. Eng.*, **19**, 1111-1139.

MERKLEY, K.E., CHRISTENSEN, J.J., IZATT, R.M. (1986) Enthalpies of solution of CO_2 in aqueous methyldiethanolamine solutions, GPA Project 821, *Gas Processors Association Report n°102*.

MILLERO, F.J. (1986) The thermodynamics and kinetics of the hydrogen sulfide system in natural waters, *Marine Chemistry*, **18**, 121-147.

MOCK, B.L., EVANS, L.B., CHEN, C.C. (1986) Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems, *AIChE J.*, **32**, 1655-1664.

NAKAMURA, R., BREEDVELD, G.J.F., PRAUSNITZ, J.M. (1976) Thermodynamic properties of gas mixtures containing common polar and nonpolar components, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **15**, 557-564.

NATH, A., BENDER, E. (1983) Isothermal vapor-liquid equilibria of binary and ternary mixtures containing alcohol, alkanolamine, and water with a new static device, *J. Chem. Eng. Data*, **28**, 370-375.

OLOFSSON, G., HEPLER, L.G. (1975) Thermodynamic of ionization of water over wide ranges of temperature and pressure, *J. Sol. Chem.*, **4**, 127-143.

OSCARSON, J.L., WU, G., FAUX, P.W., IZATT, R.M., CHRISTENSEN, J.J. (1989) Thermodynamics of protonation of alkanolamines in aqueous solutions to 325°C, *Thermochimica Acta*, **154**, 119-127.

OSCARSON, J.L., CHEN, X., IZATT, R.M. (1995) A thermodynamically consistent model for the prediction of solubilities and enthalpies of solution of acid gases in aqueous alkanolamine solutions, GPA Project 821, *Gas Processors Association Report n°130*.

PAPPA, G.D., ANASTASI, C., VOUTSAS, E.C. (2006) Measurement and thermodynamic modeling of the phase equilibrium of aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions, *Fluid Phase Equilib.*, **243**, 193-197.

PARK, S.H., LEE, K.B., HYUN, J.C., KIM, S.H. (2002) Correlation and prediction of the solubility of carbon dioxide in aqueous alkanolamine and mixed alkanolamine solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1658-1665.

PASARELLO, J.P., FÜRST, W. (1996) Representation of the equilibrium properties of the H_2O-HNO_3-N_2O_5 system using the MSA electrolyte model, *Fluid Phase Equilib.*, **116**, 177-184.

PEIPER, J.C., PITZER, K.S. (1982) Thermodynamics of aqueous carbonate solutions including mixtures of sodium carbonate, bicarbonate and chloride, *J. Chem. Therm.*, **14,** 613-638.

PENG, D.-Y., ROBINSON, D.B. (1976) A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59-64.

PÉREZ-SALADO KAMPS, A., BALABAN, A., JÖDECKE, M., KURANOV, G., SMIRNOVA, N., MAURER, G. (2001) Solubility of single gases carbon dioxide and hydrogen sulfide in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine at temperatures from 313 to 393 K and pressures up to 7.6 MPa: new experimental data and model extension, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 696-706.

PÉREZ-SALADO KAMPS, A., XIA, J., MAURER, G. (2003) Solubility of CO_2 in (H_2O + piperazine) and in (H_2O + MDEA + piperazine), *AIChE J.*, **49**, 2662-2670.

PÉREZ-SALADO KAMPS, A. (2005) Model for the Gibbs excess energy of mixed-solvent (chemical-reacting and gas-containing) electrolytes systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 201-225.

PITZER, K.S. (1973) Thermodynamics of electrolytes.I.Theoretical basis and general equations, *J. Phys. Chem.*, **77**, 268-277.

PITZER, K.S. (1980) Electrolytes. From dilute solutions to fused salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2902-2906.

POPLSTEINOVA JAKOBSEN, J., KRANE, J., SVENDSEN, H.F. (2005) Liquid-phase composition determination in CO_2-H_2O-alkanolamine systems: an NMR study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 9894-9903.

POSEY, M.L. (1996) Thermodynamic model for acid gas loaded aqueous alkanolamine solutions, *PhD Dissertation,* University of Texas, Austin, USA

POSEY, M.L., TAPPERSON, K.G., ROCHELLE, G.T. (1996) A simple model for predictions of acid gas solubilities in alkanolamines, *Gas. Sep. Purif.*, **10**, 181-186.

POSEY, M.L., ROCHELLE, G.T. (1997) A thermodynamic model of methyldiethanolamine-CO_2-H_2S-water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3944-3953.

QIAN, W-M., LI, Y-G., MATHER, A.E. (1995) Correlation and prediction of the solubility of CO_2 and H_2S in aqueous solution of methyldiethanolamine and sulfolane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2545-2550.

REBOLLEDO-LIBREROS, M.E., TREJO, A. (2004a) Gas solubility of CO_2 in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and diethanolamine with 2-amino-2-methyl-1-propanol, *Fluid Phase Equilib.*, **218**, 261-267.

REBOLLEDO-LIBREROS, M.E., TREJO, A. (2004b) Gas solubility of H_2S in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and diethanolamine with 2-amino-2-methyl-1-propanol at 313, 343 and 393 K in the range 2.5-1036 kPa, *Fluid Phase Equilib.*, **224**, 83-88.

RENON, H., PRAUSNITZ, J.M. (1968) Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.*, **14**, 135-144.

RHO, S-W., YOO, K-P., LEE, J.S., NAM, S.C., SON, J.E., MIN, B-M. (1997) Solubility of CO_2 in aqueous methyldiethanolamine solution, *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 1161-1164.

RINKER, E.B., COLUSSI, A.T., MCKNIGHT, N.L., SANDALL, O.C. (2000) Effect of hydrogen sulfide loading on the density and viscosity of aqueous solutions of methyldiethanolamine, *J. Chem. Eng. Data*, **45**, 254-256.

ROGERS, W.J., BULLIN, J.A., DAVISON, R.R. (1998) FTIR measurements of acid-gas-methyldiethanolamine systems, *AIChE J.*, **44**, 2423-2430.

ROGERS, W.J., BULLIN, J.A., DAVISON, R.R., FRAZIER, R.E., MARSH, K.N. (1997) FTIR method for VLE measurements of acid gas-alkanolamine systems, *AIChE J.*, **43**, 3223-3231.

SAKWATTANAPONG, R., AROONWILAS, A., VEAWAB, A. (2005) Behavior of reboiler heat duty for CO_2 capture plants using regenerable single and blended alkanolamines, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 4465-4473.

SCHWARTZENTRUBER, J., RENON, H., WATANASIRI, S. (1989) Development of a new cubic equation of state for phase equilibrium calculations, *Fluid Phase Equilib.*, **52**, 127-134.

SHERWOOD, A.E., PRAUSNITZ, J.M. (1962) The heat of solution of gases at high pressure, *AIChE J.*, **8**, 519-521.

SIDI-BOUMEDINE, R. (2003) Etude des systèmes gaz acide/alcanolamine/eau: mesures couplées de composition de la phase liquide et de solubilité, *Thèse*, École des Mines de Paris, Paris.

SIDI-BOUMEDINE, R. HORSTMANN, S., FISCHER, K., PROVOST, E., FÜRST, W., GMEHLING, J. (2004a) Experimental determination of carbon dioxide solubility data in aqueous alkanolamine solutions, *Fluid Phase Equilib.*, **218**, 85-94.

SIDI-BOUMEDINE, R. HORSTMANN, S., FISCHER, K., PROVOST, E., FÜRST, W., GMEHLING, J. (2004b) Experimental determination of hydrogen sulfide solubility data in aqueous alkanolamine solutions, *Fluid Phase Equilib.*, **218**, 149-155.

SOAVE, G. (1972) Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197-1203.

STÜLL, R., WESTRUM, E.F., SINKE, G.C. (1987) *The chemical thermodynamics of organic compounds*, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, USA.

TOCHIGI, K., AKIMOTO, K., OCHI, K., LIU, F., KAWASE, Y. (1999) Isothermal vapor-liquid equilibria for water + 2-aminoethanol + dimethyl sulfoxide and its constituent three binary systems, *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 588-590.

TOUHARA, H., OKAZAKI, S., OKINO, F., TANAKA, H., IKARI, K., NAKANISHI, K. (1982) Thermodynamic properties of aqueous mixtures of hydrophilic compounds 2. aminoethanol and its methyl derivatives, *J. Chem. Thermodynamics*, **14**, 145-146.

UNG, S., DOHERTY, M. (1995) Vapor-Liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions, *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 23-48.

VALLÉE, G. (1998) Caractérisation expérimentale et modélisation par une équation d'état de systèmes électrolytiques complexes, *Thèse*, École des Mines de Paris, Paris.

VALTZ, A., HEGARTY, M., RICHON, D. (2003) Experimental determination of the solubility of aromatic compounds in aqueous solutions of various amines, *Fluid Phase Equilib.*, **210**, 257-276.

VAN DAM, R., CHRISTENSEN, J.J., IZATT, R.M., OSCARSON, J.L. (1988) Enthalpies of solution of H_2S in aqueous diethanolamine solutions, GPA Project 821, *Gas Processors Association Report n°114*.

WEILAND, R.H., DINGMAN, J.C., CRONIN, D.B., BROWNING, G.J. (1998) Density and viscosity of some partially carbonated aqueous alkanolamine solutions and their blends, *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 378-382.

WHITE, W.B., JOHNSON, S.M., DANTZIG, G.B. (1958) Chemical equilibrium in complex mixtures, *J. Chem. Phy.*, **28**, 751-755.

WONG, D.S.H., SANDLER, S.I. (1992) A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state, *AIChE J.*, **38**, 671-680.

XU, S., QING, S., ZHEN, Z., ZHANG, C., CARROLL, J.J. (1991) Vapor pressure measurements of aqueous N-methyldiethanolamine solutions, *Fluid Phase Equilib.*, **67**, 197-201.

XU, H-J., ZHANG, C-F., ZHENG, Z-S. (2002) Solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in a solution of methyldiethanolamine mixed with ethylene glycol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6175-6180.

ZUO, Y-X., FÜRST, W. (1997) Prediction of vapor pressure for nonaqueous electrolyte solutions using an electrolyte equation of state, *Fluid Phase Equilib.*, **138**, 87-104.

Annexes

Annexe 1 : Calcul des incertitudes expérimentales dans le cas d'un seul gaz acide

Les calculs sont présentés pour un solvant eau-DEA-méthanol. Ils sont valables pour le solvant eau-DEA en enlevant les termes relatifs au méthanol.

- Pression partielle de gaz acide

Les dérivées de la pression partielle par rapport l'ensemble des variables exceptées les variables pression de la cellule, pression de bulle du solvant et masse ne dépendent que de la dérivée partielle du nombre de moles de gaz acide en phase liquide par rapport à ces mêmes variables :

$$\frac{\partial P_{ga}}{\partial x_i} = \frac{\frac{m_{eau}}{M_{eau}} + \frac{m_{DEA}}{M_{DEA}} + \frac{m_{MeOH}}{M_{MeOH}}}{\left(\frac{m_{eau}}{M_{eau}} + \frac{m_{DEA}}{M_{DEA}} + \frac{m_{MeOH}}{M_{MeOH}} + n_{ga}^{\mathrm{L}} \right)^2} P_{solvant}^{bulle} \frac{\partial n_{ga}^{\mathrm{L}}}{\partial x_i}$$

Pour la variable pression de la cellule :

$$\frac{\partial P_{ga}}{\partial P} = 1 + \frac{\frac{m_{eau}}{M_{eau}} + \frac{m_{DEA}}{M_{DEA}} + \frac{m_{MeOH}}{M_{MeOH}}}{\left(\frac{m_{eau}}{M_{eau}} + \frac{m_{DEA}}{M_{DEA}} + \frac{m_{MeOH}}{M_{MeOH}} + n_{ga}^{L} \right)^2} P_{solvant}^{bulle} \frac{\partial n_{ga}^{\mathrm{L}}}{\partial P}$$

Pour la variable pression de bulle du solvant :

$$\frac{\partial P_{ga}}{\partial P_{solvant}^{bulle}} = -\frac{\frac{m_{eau}}{M_{eau}} + \frac{m_{DEA}}{M_{DEA}} + \frac{m_{MeOH}}{M_{MeOH}}}{\frac{m_{eau}}{M_{eau}} + \frac{m_{DEA}}{M_{DEA}} + \frac{m_{MeOH}}{M_{MeOH}} + n_{ga}^{\mathrm{L}}} + \frac{\frac{m_{eau}}{M_{eau}} + \frac{m_{DEA}}{M_{DEA}} + \frac{m_{MeOH}}{M_{MeOH}}}{\left(\frac{m_{eau}}{M_{eau}} + \frac{m_{DEA}}{M_{DEA}} + \frac{m_{MeOH}}{M_{MeOH}} + n_{ga}^{\mathrm{L}} \right)^2} P_{solvant}^{bulle} \frac{\partial n_{ga}^{\mathrm{L}}}{\partial P_{solvant}^{bulle}}$$

Pour la variable masse (exemple de l'eau) :

$$\frac{\partial P_{ga}}{\partial m_{eau}} = -\frac{P_{solvant}^{bulle}}{M_{eau}} \frac{1}{\frac{m_{eau}}{M_{eau}} + \frac{m_{DEA}}{M_{DEA}} + \frac{m_{MeOH}}{M_{MeOH}} + n_{ga}^{\mathrm{L}}} + \frac{\frac{m_{eau}}{M_{eau}} + \frac{m_{DEA}}{M_{DEA}} + \frac{m_{MeOH}}{M_{MeOH}}}{\left(\frac{m_{eau}}{M_{eau}} + \frac{m_{DEA}}{M_{DEA}} + \frac{m_{MeOH}}{M_{MeOH}} + n_{ga}^{\mathrm{L}} \right)^2} P_{solvant}^{bulle} \left(\frac{1}{M_{eau}} + \frac{\partial n_{ga}^{\mathrm{L}}}{\partial m_{eau}} \right)$$

- Taux de charge de gaz acide

La dérivée partielle du taux de charge par rapport à toutes les variables exceptée la variable masse en DEA dépend de la dérivée partielle du nombre de moles de gaz acide en phase liquide par rapport à ces mêmes variables selon l'expression suivante :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial x_i} = \frac{M_{DEA} \dfrac{\partial n_{ga}^{L}}{\partial x_i}}{m_{DEA}}$$

Pour la variable masse en DEA :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial m_{DEA}} = \frac{M_{DEA} \dfrac{\partial n_{ga}^{L}}{\partial m_{DEA}}}{m_{DEA}} - \frac{M_{DEA} n_{ga}^{L}}{m_{DEA}^{2}}$$

Annexe 2 : Expression des coefficients d'activité du modèle NRTL-Electrolyte et de leurs dérivées premières par rapport à la température

PDH = Pitzer-Debye-Hückel
NRTL = Non-Random Two Liquids

- Coefficients d'activité

Espèces moléculaires

$$\ln \gamma_m^{*} = \ln\left(\frac{\gamma_m^{PDH} \cdot \gamma_m^{NRTL}}{\gamma_m^{\infty}} \right)$$

avec : $\ln \gamma_m^{PDH} = \sqrt{\frac{1000}{M_s}} A_\phi \frac{2 I_x \sqrt{I_x}}{1 + \rho \sqrt{I_x}}$

$$\ln \gamma_m^{NRTL} = \left[\begin{array}{l} \dfrac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_{m'} \dfrac{X_{m'} G_{mm'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \left[\tau_{mm'} - \dfrac{\sum_k X_k G_{km'} \tau_{km'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \right] + \\ \sum_c \sum_{a'} \dfrac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \dfrac{X_c G_{mc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \left[\tau_{mc,a'c} - \dfrac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right] + \\ \sum_a \sum_{c'} \dfrac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \dfrac{X_a G_{ma,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \left[\tau_{ma,c'a} - \dfrac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right] \end{array} \right]$$

$$\ln \gamma_m^{\infty} = \tau_{wm} + G_{mw} \tau_{mw}$$

Espèces anioniques

$$\ln \gamma_a^* = \ln\left(\frac{\gamma_a^{PDH} \cdot \gamma_a^{NRTL}}{\gamma_a^{\infty}} \right)$$

$$\text{avec :} \quad \ln \gamma_a^{PDH} = -\sqrt{\frac{1000}{M_s}} A_\phi \left[\left(\frac{2z_a^2}{\rho} \right) \ln\left(1 + \rho\sqrt{I_x}\right) + \frac{z_a^2 \sqrt{I_x} - 2I_x^{\frac{3}{2}}}{1 + \rho\sqrt{I_x}} \right]$$

$$\frac{1}{z_a} \ln \gamma_a^{NRTL} = \left[\begin{array}{l} \displaystyle\sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\displaystyle\sum_{c''} X_{c''}} \frac{\displaystyle\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\displaystyle\sum_k X_k G_{ka,c'a}} + \sum_m \frac{X_m G_{am}}{\displaystyle\sum_k X_k G_{km}} \left[\tau_{am} - \frac{\displaystyle\sum_k X_k G_{km} \tau_{km}}{\displaystyle\sum_k X_k G_{km}} \right] + \\ \displaystyle\sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\displaystyle\sum_{a''} X_{a''}} \frac{X_c G_{ac,a'c}}{\displaystyle\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \left[\tau_{ca,c'a} - \frac{\displaystyle\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\displaystyle\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right] \end{array} \right]$$

$$\ln \gamma_a^{\infty} = z_a \left(G_{aw} \tau_{aw} + \frac{\displaystyle\sum_{c'} x_{c'} \tau_{wa,c'a}}{\displaystyle\sum_{c''} x_{c''}} \right)$$

Espèces cationiques

$$\ln \gamma_c^* = \ln\left(\frac{\gamma_c^{PDH} \cdot \gamma_c^{NRTL}}{\gamma_c^{\infty}} \right)$$

$$\text{avec :} \quad \ln \gamma_c^{PDH} = -\sqrt{\frac{1000}{M_s}} A_\phi \left[\left(\frac{2z_c^2}{\rho} \right) \ln\left(1 + \rho\sqrt{I_x}\right) + \frac{z_c^2 \sqrt{I_x} - 2I_x^{\frac{3}{2}}}{1 + \rho\sqrt{I_x}} \right]$$

$$\frac{1}{z_c} \ln \gamma_c^{NRTL} = \left[\begin{array}{l} \displaystyle\sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\displaystyle\sum_{a''} X_{a''}} \frac{\displaystyle\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\displaystyle\sum_k X_k G_{kc,a'c}} + \sum_m \frac{X_m G_{cm}}{\displaystyle\sum_k X_k G_{km}} \left[\tau_{cm} - \frac{\displaystyle\sum_k X_k G_{km} \tau_{km}}{\displaystyle\sum_k X_k G_{km}} \right] + \\ \displaystyle\sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\displaystyle\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a G_{ca,c'a}}{\displaystyle\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \left[\tau_{ca,c'a} - \frac{\displaystyle\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\displaystyle\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right] \end{array} \right]$$

$$\ln \gamma_c^{\infty} = z_c \left(G_{cw} \tau_{cw} + \frac{\displaystyle\sum_{a'} x_{a'} \tau_{wc,a'c}}{\displaystyle\sum_{a''} x_{a''}} \right)$$

- <u>Dérivées premières par rapport à la température des logarithmes népériens des coefficients d'activité</u>

Dans tout ce qui suit, nous utilisons le formalisme suivant : $A' = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{P,n_i}$

Définition de fonctions intermédiaires

$$U_m = \sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm} \qquad U'_m = \sum_j X_j \left(G'_{jm} \tau_{jm} + G_{jm} \tau'_{jm} \right)$$

$$V_m = \sum_j X_j G_{jm} \qquad V'_m = \sum_j X_j G'_{jm}$$

$$U_{ca} = \sum_j X_j G_{jc,ac} \tau_{jc,ac} \qquad U'_{ca} = \sum_j X_j \left(G'_{jc,ac} \tau_{jc,ac} + G_{jc,ac} \tau'_{jc,ac} \right)$$

$$V_{ca} = \sum_j X_j G_{jc,ac} \qquad V'_{ca} = \sum_j X_j G'_{jc,ac}$$

$$U_{ac} = \sum_j X_j G_{ja,ca} \tau_{ja,ca} \qquad U'_{ac} = \sum_j X_j \left(G'_{ja,ca} \tau_{ja,ca} + G_{ja,ca} \tau'_{ja,ca} \right)$$

$$V_{ac} = \sum_j X_j G_{ja,ca} \qquad V'_{ac} = \sum_j X_j G'_{ja,ca}$$

$$W_a = \sum_a X_a \text{ et } W_c = \sum_c X_c$$

Espèce moléculaire

Terme NRTL

$$\frac{d \ln \gamma_m^{NRTL}}{dT} = \left[\begin{array}{l} \dfrac{U'_m}{V_m} - \dfrac{U_m \cdot V'_m}{V_m^2} \\ + \displaystyle\sum_{m'} X_{m'} \left[\frac{G'_{mm'}}{V_{m'}} \left(\tau_{mm'} - \frac{U_{m'}}{V_{m'}} \right) - \frac{G_{mm'} \cdot V'_m}{V_{m'}^2} \left(\tau_{mm'} - \frac{U_{m'}}{V_{m'}} \right) + \frac{G_{mm'}}{V_{m'}} \left(\tau'_{mm'} - \frac{U'_{m'}}{V_{m'}} + \frac{U_{m'} \cdot V'_{m'}}{V_{m'}^2} \right) \right] + \\ \displaystyle\sum_c \sum_a \frac{X_a}{W_a} X_c \left[\begin{array}{l} \dfrac{G'_{mc,ac}}{V_{ca}} \left(\tau_{mc,ac} - \dfrac{U_{ca}}{V_{ca}} \right) - \dfrac{G_{mc,ac} \cdot V'_{ca}}{V_{ca}^2} \left(\tau_{mc,ac} - \dfrac{U_{ca}}{V_{ca}} \right) + \\ \dfrac{G_{mc,ac}}{V_{ca}} \left(\tau'_{mc,ac} - \dfrac{U'_{ca}}{V_{ca}} + \dfrac{U_{ca} \cdot V'_{ca}}{V_{ca}^2} \right) \end{array} \right] + \\ \displaystyle\sum_a \sum_c \frac{X_c}{W_c} X_a \left[\begin{array}{l} \dfrac{G'_{ma,ca}}{V_{ac}} \left(\tau_{ma,ca} - \dfrac{U_{ac}}{V_{ac}} \right) - \dfrac{G_{ma,ca} \cdot V'_{ac}}{V_{ac}^2} \left(\tau_{ma,ca} - \dfrac{U_{ac}}{V_{ac}} \right) + \\ \dfrac{G_{ma,ca}}{V_{ac}} \left(\tau'_{ma,ca} - \dfrac{U'_{ac}}{V_{ac}} + \dfrac{U_{ac} \cdot V'_{ac}}{V_{ac}^2} \right) \end{array} \right] \end{array} \right]$$

Terme PDH

Il n'y a que le coefficient A_ϕ qui dépend de la température : voici l'expression de la dérivée valable pour toutes les espèces :

$$\frac{dA_\phi}{dT} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2\pi N}{1000}} \left(\frac{e^2}{k} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{\rho_s'}{2\sqrt{\rho_s}} \cdot (D_s T)^{-\frac{3}{2}} - \frac{3}{2} D_s' \sqrt{\rho_s} (D_s T)^{-\frac{5}{2}} \right]$$

Terme à dilution infinie

$$\frac{d\ln\gamma_m^{\infty}}{dT}=\left[\tau'_{wm}+G'_{mw}\cdot\tau_{mw}+G_{mw}\cdot\tau'_{mw}\right]$$

Espèce anionique

Terme NRTL

$$\frac{1}{z_a}\frac{d\ln\gamma_a^{NRTL}}{dT}=\left[\begin{array}{l}\sum_c\frac{X_c}{W_c}\left[\frac{U'_{ac}}{V_{ac}}-\frac{U_{ac}}{V_{ac}^2}\cdot V'_{ac}\right]\\+\sum_m X_m\left[\frac{G'_{am}}{V_m}\cdot\left(\tau_{am}-\frac{U_m}{V_m}\right)-\frac{G_{am}}{V_m^2}\cdot V'_m\cdot\left(\tau_{am}-\frac{U_m}{V_m}\right)+\frac{G_{am}}{V_m}\cdot\left(\tau'_{am}-\frac{U'_m}{V_m}+\frac{U_m}{V_m^2}\cdot V'_m\right)\right]\\+\\\sum_c\sum_{a'}\frac{X_{a'}}{W_a}X_c\left[\begin{array}{l}\frac{G'_{ac,a'c}}{V_{ca'}}\cdot\left(\tau_{ac,a'c}-\frac{U_{ca'}}{V_{ca'}}\right)-\\\frac{G_{ac,a'c}\cdot V'_{ca'}}{V_{ca'}^2}\cdot\left(\tau_{ac,a'c}-\frac{U_{ca'}}{V_{ca'}}\right)+\frac{G_{ac,a'c}}{V_{ca'}}\cdot\left(\tau'_{ac,a'c}-\frac{U'_{ca'}}{V_{ca'}}+\frac{U_{ca'}}{V_{ca'}^2}\cdot V'_{ca'}\right)\end{array}\right]\end{array}\right]$$

Terme à dilution infinie

$$\frac{d\ln\gamma_a^{\infty}}{dT}=z_a\left[G'_{aw}\cdot\tau_{aw}+G_{aw}\cdot\tau'_{aw}+\frac{1}{\sum_c x_c}\sum_c x_c\tau'_{wa,ca}\right]$$

Espèce cationique

Terme NRTL

$$\frac{1}{z_c}\frac{d\ln\gamma_c^{NRTL}}{dT}=\left[\begin{array}{l}\sum_a\frac{X_a}{W_a}\left[\frac{U'_{ca}}{V_{ca}}-\frac{U_{ca}}{V_{ca}^2}\cdot V'_{ca}\right]\\+\sum_m X_m\left[\frac{G'_{cm}}{V_m}\cdot\left(\tau_{cm}-\frac{U_m}{V_m}\right)-\frac{G_{cm}}{V_m^2}\cdot V'_m\cdot\left(\tau_{cm}-\frac{U_m}{V_m}\right)+\frac{G_{cm}}{V_m}\cdot\left(\tau'_{cm}-\frac{U'_m}{V_m}+\frac{U_m}{V_m^2}\cdot V'_m\right)\right]\\+\\\sum_a\sum_{c'}\frac{X_{c'}}{W_c}X_a\left[\begin{array}{l}\frac{G'_{ca,c'a}}{V_{ac'}}\cdot\left(\tau_{ca,c'a}-\frac{U_{ac'}}{V_{ac'}}\right)-\\\frac{G_{ca,c'a}\cdot V'_{ac'}}{V_{ac'}^2}\cdot\left(\tau_{ca,c'a}-\frac{U_{ac'}}{V_{ac'}}\right)+\frac{G_{ca,c'a}}{V_{ac'}}\cdot\left(\tau'_{ca,c'a}-\frac{U'_{ac'}}{V_{ac'}}+\frac{U_{ac'}}{V_{ac'}^2}\cdot V'_{ac'}\right)\end{array}\right]\end{array}\right]$$

Terme à dilution infinie

$$\frac{d\ln\gamma_c^{\infty}}{dT}=z_c\left[G'_{cw}\cdot\tau_{cw}+G_{cw}\cdot\tau'_{cw}+\frac{1}{\sum_a x_a}\sum_a x_a\tau'_{wc,ac}\right]$$

Annexe 3 : Tableaux récapitulatifs des paramètres NRTL-Electrolyte pour décrire les systèmes eau-DEA-MDEA-gaz acide et eau-DEA-méthanol-H_2S-CO_2

Les paramètres non cités sont pris à leur valeur par défaut.

- Eau-DEA-MDEA-CO_2 : les paramètres croisés influant sont fixés par analogie

Tableau 76 *Jeux de paramètres pour décrire le système eau-DEA-MDEA-CO_2*

Paramètres ajustés	$\tau^{(0)}$	$\tau^{(1)}$
$\tau_{eau-DEA}$	6,347	-1945,3
$\tau_{DEA-eau}$	-4,543	1297,4
$\tau_{eau-MDEA}$	0,44097	-382,97
$\tau_{MDEA-eau}$	0,4478	0,0
$\tau_{eau-CO_2} = \tau_{CO_2-eau}$	10,064	-3268,14
$\tau_{eau-H_2S} = \tau_{H_2S-eau}$	-3,674	1155,9
$\tau_{eau-DEAH^+,HCO_3^-}$	0,10596	-141,119
$\tau_{DEAH^+,HCO_3^--eau}$	-6,7054	-189,505
$\tau_{eau-DEAH^+,DEACOO^-}$	-1,44572	21,8128
$\tau_{DEAH^+,DEACOO^--eau}$	-5,28286	-260,007
$\tau_{eau-MDEAH^+,HCO_3^-}$	-5,3685	577,53
$\tau_{MDEAH^+,HCO_3^--eau}$	-6,6389	64,776
$\tau_{DEA-DEAH^+,HCO_3^-}$	14,9786	-28,33
$\tau_{DEAH^+,HCO_3^--DEA}$	23,6181	32,9843
$\tau_{DEA-DEAH^+,DEACOO^-}$	44,113	75,8138
$\tau_{DEAH^+,DEACOO^--DEA}$	-0,54928	42,4971
$\tau_{MDEA-MDEAH^+,HCO_3^-}$	15,527	25,005
$\tau_{MDEAH^+,HCO_3^--MDEA}$	-9,5559	213,61
$\tau_{CO_2-MDEAH^+,HCO_3^-}$	15,815	-22,479
$\tau_{MDEAH^+,HCO_3^--CO_2}$	-5,2696	-0,57735
$\tau_{eau-MDEAH^+,DEACOO^-}$	-1,44571	21,8128
$\tau_{MDEAH^+,DEACOO^--eau}$	-5,28286	-260,007

- Eau-DEA-MDEA-H_2S : les paramètres croisés sont fixés aux valeurs par défaut

Tableau 77 *Jeux de paramètres pour décrire le système eau-DEA-MDEA-H_2S*

Paramètres ajustés	$\tau^{(0)}$	$\tau^{(1)}$
$\tau_{eau-DEA}$	6,347	-1945,3
$\tau_{DEA-eau}$	-4,543	1297,4
$\tau_{eau-MDEA}$	0,44097	-382,97
$\tau_{MDEA-eau}$	0,4478	0,0
$\tau_{eau-CO_2} = \tau_{CO_2-eau}$	10,064	-3268,14
$\tau_{eau-H_2S} = \tau_{H_2S-eau}$	-3,674	1155,9
$\tau_{eau-DEAH^+,HS^-}$	3,5749	-874,18
τ_{DEAH^+,HS^--eau}	-5,613	427,18
$\tau_{eau-MDEAH^+,HS^-}$	-3,858	-65,58
τ_{MDEAH^+,HS^--eau}	0,142	540,6
$\tau_{DEA-DEAH^+,HS^-}$	59,68	-112,80
τ_{DEAH^+,HS^--DEA}	-7,898	-206,59
$\tau_{MDEA-MDEAH^+,HS^-}$	-1,719	105,42
τ_{MDEAH^+,HS^--MDEA}	-7,140	181,6
$\tau_{H_2S-DEAH^+,HS^-}$	11,164	33,41
τ_{DEAH^+,HS^--H_2S}	1,8522	151,507
$\tau_{H_2S-MDEAH^+,HS^-}$	-0,1201	5,931

- Eau-DEA-méthanol-CO_2-H_2S

Tableau 78 *Jeux de paramètres pour décrire le système eau-DEA-méthanol-CO_2-H_2S*

Paramètres ajustés	$\tau^{(0)}$	$\tau^{(1)}$
$\tau_{eau-DEA}$	6,347	-1945,3
$\tau_{DEA-eau}$	-4,543	1297,4
$\tau_{eau-méthanol}$	3,71	-824,36
$\tau_{méthanol-eau}$	-0,142	-77,40
$\tau_{eau-CO_2} = \tau_{CO_2-eau}$	10,064	-3268,14
$\tau_{eau-H_2S} = \tau_{H_2S-eau}$	-3,674	1155,9
$\tau_{méthanol-DEA}$	-0,561	325,01
$\tau_{DEA-méthanol}$	-20,36	6750,7

Tableau 79 *Jeux de paramètres pour décrire le système eau-DEA-méthanol-CO_2-H_2S : suite et fin*

Paramètres ajustés	$\tau^{(0)}$	$\tau^{(1)}$
$\tau_{méthanol-CO_2}$	-1,24	-747
$\tau_{CO_2-méthanol}$	-0,78	862
$\tau_{méthanol-H_2S}$	-15,99	4186
$\tau_{H_2S-méthanol}$	-0,796	-32,65
$\tau_{eau-DEAH^+,HCO_3^-}$	0,10596	-141,119
$\tau_{DEAH^+,HCO_3^--eau}$	-6,7054	-189,505
$\tau_{eau-DEAH^+,DEACOO^-}$	-1,44572	21,8128
$\tau_{DEAH^+,DEACOO^--eau}$	-5,28286	-260,007
$\tau_{eau-DEAH^+,HS^-}$	3,5749	-874,3
τ_{DEAH^+,HS^--eau}	-5,613	427,18
$\tau_{DEA-DEAH^+,HCO_3^-}$	14,9786	-28,33
$\tau_{DEAH^+,HCO_3^--DEA}$	23,6181	32,9843
$\tau_{DEA-DEAH^+,DEACOO^-}$	44,113	75,8138
$\tau_{DEAH^+,DEACOO^--DEA}$	-0,54928	42,4971
$\tau_{DEA-DEAH^+,HS^-}$	59,68	-112,80
τ_{DEAH^+,HS^--DEA}	-7,898	-206,59
$\tau_{H_2S-DEAH^+,HS^-}$	11,164	33,41
τ_{DEAH^+,HS^--H_2S}	1,8255	151,507
$\tau_{méthanol-DEAH^+,HCO_3^-}$	21,1	-937
$\tau_{DEAH^+,HCO_3^--méthanol}$	-11,23	-129,3
$\tau_{méthanol-DEAH^+,DEACOO^-}$	9,7	-4,1
$\tau_{DEAH^+,DEACOO^--méthanol}$	-13,87	426
$\tau_{méthanol-DEAH^+,HS^-}$	9,465	4334,6
$\tau_{DEAH^+,HS^--méthanol}$	-8,3475	752,7

Valorisation des Compétences

-

"un nouveau chapitre de la thèse"

Réalisée avec le concours de l'Association Bernard Grégory
Mentor : Pascale Thiebaut

****

1. Pourquoi avoir choisi de faire une thèse ?

La rencontre avec la Chimie et plus généralement les Sciences s'est faite assez tardivement (au lycée) grâce à des professeurs passionnés et passionnants. J'y prends goût et m'oriente, après un Bac scientifique, vers des classes préparatoires aux Grandes Ecoles de Chimie et de Physique. Les résultats aux concours me laissent le choix de mon Ecole d'Ingénieur. Je choisis l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques à Nancy, spécialisée dans les procédés. Le mot "procédé" était encore mystérieux à ce moment. C'était la diversité de l'enseignement qui m'intéressait (la Chimie et la Physique) et les liaisons existantes entre chaque discipline.
J'ai effectué mon stage "ingénieur" entre la 2ème et la 3ème année à l'Institut Français du Pétrole (IFP) dans le département où je suis maintenant en thèse. Le sujet portait sur la contribution à l'étude thermodynamique d'un procédé pour le traitement du gaz naturel. Pendant ces 6 mois de stage, j'ai pu me rendre compte du caractère intéressant de la thermodynamique appliquée aux procédés. Les nombreuses discussions avec mes responsables, la participation à des soutenances de thèse et à des réunions d'avancement de travaux m'ont donné envie de découvrir de l'intérieur la Recherche dans le cadre industriel.
A l'issue de mon stage, mes responsables m'ont fait part de l'ouverture d'un sujet de thèse l'année qui suivait dans la même thématique (thermodynamique appliquée aux procédés de traitement de gaz naturel). Le sujet proposé était précis et recouvrait les aspects expérimentaux et de modélisation. C'est l'ensemble, recherche appliquée à l'industrie associée aux deux volets, qui m'a poussée à déposer ma candidature.

2. Cadre général, enjeux et présentation de la thèse

- **Résumé**

Dans les années à venir, pour faire face à la demande mondiale de gaz naturel, de nouvelles ressources seront mises en production. La qualité de ces ressources dites non conventionnelles est différente des réserves conventionnelles actuellement en production pour lesquelles les unités de traitement ont été développées.
Les ressources non conventionnelles contiennent de plus grandes quantités d'impuretés comme le dioxyde de carbone et l'hydrogène sulfuré (appelés gaz acides) : environ 10 fois plus. Leur élimination du gaz naturel avant son transport et son utilisation est primordiale autant d'un point de vue environnemental (toxicité de l'hydrogène sulfuré) qu'économique (corrosion des conduites, augmentation du volume à transporter). À cette fin, des spécifications sur la quantité résiduelle de gaz acide (de l'ordre du ppm) sont établies pour le gaz naturel traité.

Le traitement du gaz naturel a lieu à son extraction sur champ. Les procédés actuellement utilisés pour la désacidification (élimination des gaz acides) utilisent des solvants liquides dont les interactions thermodynamiques et la cinétique sont bien connues. Cependant, compte tenu des plus grandes quantités de gaz acides à traiter, ils ne permettront pas d'atteindre les spécifications tout en restant économiquement rentable : il faut donc développer de nouveaux solvants et/ou améliorer les procédés existants.
Ce type de développement nécessite dans un premier temps des études théoriques pour comprendre le comportement thermodynamique (équilibres), cinétique (vitesse de réaction) et hydrodynamique (mise en œuvre dans une colonne d'absorption avec circulation d'un courant liquide et d'un courant gazeux) et s'assurer de sa viabilité. Ce travail de thèse porte sur l'aspect thermodynamique et se divise en deux parties. Une partie expérimentale pour acquérir des données d'équilibre entre les gaz acides et le solvant et une deuxième partie où ces données et d'autres sont utilisés pour développer un modèle thermodynamique. Ce modèle apporte l'information sur le comportement thermodynamique pour réaliser ensuite le dimensionnement des unités de désacidification.

- **Enjeux du sujet**

  - *Au niveau de la recherche énergétique*

Ce projet s'inscrit dans le développement d'un nouveau solvant pour la désacidification du gaz naturel. En tant que consommateur d'énergie primaire, ce projet peut avoir une finalité lointaine avec un impact fort : augmenter la production de gaz naturel. En effet, la diversification énergétique est favorable au gaz naturel (source d'énergie fossile qui émet moins de gaz à effet de serre que le charbon par exemple lors de la combustion). L'augmentation de la demande contraint les pétroliers à mettre en production des réserves non encore utilisées jusqu'à présent qui ont des caractéristiques relativement défavorables (fortes concentrations d'impuretés comme les gaz acides par exemple) dont le traitement à l'heure actuelle avec les technologies existantes est coûteux.

  - *Internes au laboratoire*

La thématique "gaz acide" est très présente dans le laboratoire de thermodynamique de l'IFP. Les enjeux de la thèse sont importants car ils permettront d'acquérir un nouveau savoir-faire expérimental. En effet, l'appareillage expérimental que j'utilise n'était opérationnel que pour l'étude du dioxyde de carbone. Il a été étendu au cours de ma thèse à l'utilisation de l'hydrogène sulfuré et à d'autres types de mesures.
Pour le volet de modélisation, le but est d'améliorer un modèle thermodynamique de recherche en améliorant les résultats et en intégrant un nouveau type de calcul pour essayer d'acquérir une connaissance plus précise du comportement des systèmes étudiés pour une finalité scientifique d'une part (comment réagissent ces systèmes, comment peut-on les modéliser, quelles hypothèses pouvons nous faire pour simplifier les calculs... ?) et une finalité industrielle d'autre part (disposer d'un modèle simple développé à partir de modèles théoriques pouvant être intégré dans un simulateur à partir de modèles complexes ayant une base théorique).

- **Place de la thèse dans le projet global de l'équipe**

Le projet sur lequel je travaillais lorsque j'ai débuté ma thèse s'intitulait Hybrisol. Hybrisol est le nom d'un procédé breveté par l'IFP dans les années 1995 pour le traitement du gaz naturel. Le procédé est novateur par rapport aux procédés actuels et le solvant utilisé (appelé nouveau solvant dans ce document) aussi. Un industriel s'est associé au développement de ce procédé vers le début de l'année 2000.

Il s'agit d'un projet entièrement piloté par l'IFP : j'effectue l'ensemble de mes travaux à l'IFP, encadrée par 2 promoteurs ingénieurs de recherche. Mon directeur de thèse est à Nancy (laboratoire universitaire où est rattachée mon école doctorale).

Ma thèse est le dernier maillon d'un travail qui a débuté à la fin des années 90. Les deux volets (volet expérimental et volet modélisation) étaient déjà largement présents. En effet, comme le solvant étudié est novateur, aucune référence expérimentale n'est disponible dans la littérature.
- Aspect expérimental : l'équipement expérimental que j'utilise a été construit à la fin des années 90. Sa première grande utilisation a été réalisée au cours d'une thèse qui a débuté en 2000 et soutenue en 2003. Ce fut l'époque des premiers "tests" expérimentaux ; les premières valeurs expérimentales d'équilibre entre le dioxyde de carbone et le nouveau solvant ont été acquises. Des mesures expérimentales du même type ont été également acquises dans des universités dans le cadre de partenariat.
- Aspect modélisation : Le code de calcul que j'utilise a commencé à être écrit en 1997 ; il a été ensuite amélioré lors de travaux post-doctoraux. Les premières applications pour résoudre les équilibres thermodynamiques datent de 1998-1999.
Lors de la thèse précédente, ce code de calcul a été utilisé pour établir une première représentation des équilibres entre les gaz acides et le nouveau solvant.
Le projet Hybrisol pour développer ce nouveau procédé a été arrêté en 2004-2005 : une première étude technico-économique a montré que ce nouveau procédé permettait de traiter plus facilement les charges contenant de grandes quantités de gaz acides par rapport aux procédés actuels. Il y avait un gain en coût mais il était insuffisant, à ce moment-là, pour investir (passage au stade de l'unité pilote à court terme et construction des unités à plus long terme) : le projet a été abandonné et l'industriel s'est retiré.
Cet abandon n'a pas eu de répercussion directe sur le contenu de mon travail : nous avons continué avec les mêmes objectifs sur les deux volets. En ce qui concerne ma motivation, il est clair que j'ai été déçue de ne pas pouvoir prendre part au projet à travers mes résultats et aux études qui allaient venir. J'aurais apprécié de voir le travail fait passer du plan de la recherche à celui de la production, de la théorie au plan économique. D'un autre côté, ce que je fais pourra être utilisé plus tard si les changements économiques et énergétiques sont favorables à une reconsidération de ce procédé. C'est cette idée qui m'a motivée : malgré la frustration, j'ai maintenu un niveau d'exigence élevé.

- **Compétences mises à la disposition du projet**

J'ai eu accès à l'ensemble des ressources informatiques aussi bien pour le calcul (code informatique) que pour la recherche bibliographique (accès à des bases de données bibliographiques puissantes). A cela s'ajoutent la connaissance et le savoir-faire scientifiques des mes promoteurs IFP, de mon directeur de thèse et de l'ensemble des ingénieurs du laboratoire à l'IFP. Au niveau technique, l'appareillage expérimental que j'utilise existait déjà. J'ai profité des compétences et savoir-faire des techniciens expérimentés qui m'ont formée.

- **Résultats attendus sur les deux volets**

1) expérimental
A l'issue de la thèse, l'appareillage expérimental doit être opérationnel pour utiliser un gaz acide toxique (hydrogène sulfuré) et pour étudier les mélanges de gaz acides par l'ajout d'une nouvelle procédure expérimentale.

2) modélisation
Les résultats se mesurent en terme d'amélioration du code de calcul : tester une approche en essayant d'obtenir de meilleurs résultats, introduire d'autres types de solvant et développer un calcul pour évaluer l'effet thermique de la désacidification.

3. Déroulement, gestion et coût de votre projet

- **Préparation et cadrage du projet**

  - *Evaluation des facteurs de succès et de risques et stratégies envisagées*

Cette évaluation a été réalisée par mes promoteurs IFP. Au moment du dépôt du sujet (2002), une thèse sur le même sujet était en cours (soutenue en 2003) : il s'agissait dont ce poursuivre ce sujet autant d'un point de vue expérimental que modélisation.
Pour la modélisation, il n'y avait aucun risque car le code de calcul avait déjà été utilisé plusieurs fois et son amélioration ne devait pas poser de problèmes (codage d'équations thermodynamiques).
Pour l'aspect expérimental, il y avait un risque à la fois sécuritaire et technique du fait de l'installation de l'hydrogène sulfuré (gaz mortel en cas d'inhalation même à des doses infimes) et de la mise en place du nouvel appareillage analytique.
Le risque majeur au niveau des appareillages est la fuite en pression. D'un point de vue sécurité tout d'abord, une fuite d'hydrogène sulfuré peut entraîner la mort en cas d'exposition prolongée. D'un point de vue scientifique ensuite, s'il y a des fuites, les résultats acquis sont à remettre en cause. L'ensemble des compétences et savoir-faire des techniciens qui m'encadraient ont été un facteur de succès pour la réalisation de ces actions.

Nous avons dû faire face à un imprévu quelques mois après le début de la thèse ; des travaux de mise en conformité du bâtiment dans lequel se trouve le laboratoire étaient programmés. Ces travaux de grande envergure nécessitaient l'immobilisation du laboratoire. Des décisions concernant le déroulement de la thèse et plus particulièrement l'activité expérimentale devaient être prises. Une première solution consistait à déménager l'appareillage dans un autre bâtiment pour la durée des travaux. Cette solution nous convenait mais désavantageait le travail d'un autre doctorant pour qui l'appareillage ne pouvait être déménagé : il a donc été privilégié et les travaux ont été repoussés au dernier trimestre 2005.
Nous avons donc réorienté notre activité expérimentale. Les conséquences étaient plus facilement gérables dans notre cas : par exemple, au lieu d'utiliser une méthode d'analyse délicate et longue à mettre en application (mais qui permet une détermination absolue de l'ensemble des constituants), mes responsables ont proposé une autre technique de détermination relative nécessitant une étape de calcul.
J'en ai tiré l'enseignement que tout projet gagne à être préparé avec soin avant le démarrage afin d'étudier les différents risques qui peuvent l'affecter, à en évaluer les impacts afin de prévoir des alternatives. C'est cette méthode (évaluation des risques, des impacts et des solutions) que j'ai appliqué pour écrire les protocoles liés à l'utilisation du gaz mortel.

  - *Gestion de la confidentialité et de la propriété industrielle et intellectuelle*

Au cours de la précédente thèse et au début de la mienne, un partenaire industriel était présent, rendant difficile la publication des résultats afin de garder le secret vis-à-vis de la concurrence. Par exemple, les résultats expérimentaux pouvaient être publiés dans des revues à comité de lecture mais sous une forme qui ne permettait pas leur exploitation par le lecteur : la non précision d'une condition de température par exemple, la présentation des résultats expérimentaux sous la forme de graphique et non sous la forme de tableaux comme le souhaite la plupart des éditeurs. Nous avons conservé cette démarche une fois le partenaire

retiré car d'autres laboratoires étaient en collaboration et la confidentialité devait être préservée.

- **Conduite de projet**

  - *Principales étapes*

Le volet expérimental a marqué les temps forts de la thèse. Il peut-être découpé en sept parties. Le travail de modélisation s'intercalait naturellement pendant les périodes d'attente.

1) novembre 2003 – février 2004
Lors de la prise en main de l'appareillage, des travaux ont été réalisés par rapport à la configuration initiale qui fonctionnait à la fin de la thèse soutenue en 2003. Nous avons été confronté à des problèmes de fuite en pression dès la réception de la nouvelle configuration. Pour y remédier, nous avons travaillé avec l'atelier et le bureau d'étude qui a conçu l'appareillage. Après diverses réunions, il a été mis en évidence que le problème était indépendant de nous (problème mécanique). Ce fut l'occasion de connaître les différents métiers et les procédures nécessaires à la réalisation de travaux par exemple. J'ai aussi donné mon point de vue en tant qu'utilisatrice et mes attentes en termes de travaux de résolution (délais...). J'ai également compris la patience et la rigueur nécessaires à la réalisation des tests de fuite en pression qui se déroulaient sur plusieurs jours.

2) mars 2004 – novembre 2004
Une fois l'appareillage testé et validé en pression, les travaux pour la mise en place de l'hydrogène sulfuré ont débuté (par exemple, installation d'un détecteur spécifique à ce gaz). J'ai par ailleurs réalisé les tests de pression des lignes où transite ce gaz : première mise en situation de confiance car ces tests, je les ai réalisé seule. Je devais donc faire confiance au travail réalisé c'est-à-dire me faire confiance. Parallèlement, j'ai acquis la confiance des mes responsables à travers ma méthode de travail et ma rigueur dans cette tâche : nous n'avons jamais eu de problème de fuite depuis.

3) novembre 2004 – mars 2005
Période d'attente : délai de livraison assez long pour une partie du nouveau matériel d'analyse : même si j'ai essayé de prévoir au mieux les actions, il peut toujours y avoir des aléas. De manière plus générale, dans un travail d'équipe, tout le monde n'avance pas à la même vitesse : la prise en compte de cette dimension dans la préparation du projet est importante. J'ai profité de ce temps d'attente pour effectuer l'étalonnage d'appareils de mesure (nécessaire pour la procédure qualité).

4) mars 2005 – mai 2005
Installation du matériel d'analyse sur l'appareillage expérimental. Nous avons encore essuyé des problèmes de fuite en pression sur ce nouvel matériel : le dialogue avec les concepteurs (non IFP) nous a permis de résoudre le problème : la configuration dans laquelle nous testions ce matériel n'était pas adéquate. De plus, la procédure de réglage que nous réalisions n'était pas fiable : à travers ces "échecs", nous avons acquis un nouveau savoir-faire.

5) juin 2005 – novembre 2005
Une fois l'ensemble prêt, j'ai acquis les points de mesure innovants où les deux gaz acides sont présents simultanément. Le temps imparti était court (3 mois) car le déménagement était prévu : j'ai donc ciblé les points clés à réaliser. J'ai également travaillé en juillet et août de manière autonome : acquisition de confiance.

6) novembre 2005 – avril 2006
Immobilisation de l'appareillage (déménagement). Cette période a été difficile au départ car l'activité expérimentale est motivante et occupe à plein temps. J'ai repris le travail de modélisation et j'ai commencé à rédiger la thèse (février 2006) car nous pensions pouvoir refaire quelques campagnes de mesure dès la réception des travaux. Ce fut aussi une période de questionnement sur ce que je voulais faire et c'est à ce moment-là que j'ai entrepris ma recherche d'emploi.

7) depuis avril 2006
Il y a eu un mois de retard pour la réception des travaux. Nous avons décidé, en concertation avec mes responsables IFP de ne pas faire de nouvelles mesures pour ma thèse mais d'utiliser l'équipement pour d'autres applications. J'ai donc eu la chance de pouvoir former une technicienne. C'est une activité très intéressante car il est indispensable d'expliquer clairement et efficacement ce que je fais de manière systématique à quelqu'un qui découvre l'équipement et qui n'a pas forcément la même façon de travailler que moi. J'ai aussi pu juger de l'efficacité de la démarche rigoureuse avec laquelle je consignais toutes mes actions dans le cahier de laboratoire pour être claire dans les explications et aussi pour me remémorer les procédures.

- *Mode de fonctionnement au long du travail de recherche*

1) Une réunion mensuelle avec production d'un rapport avait lieu avec mes promoteurs IFP. Lorsque les réunions abordaient les points expérimentaux, les techniciens travaillant sur le projet étaient aussi conviés. Nous discutions des problèmes et succès rencontrés dans mon travail. Nous décidions de la marche à suivre pour le mois qui suivait et des réorientations éventuelles.

2) Nous rencontrions deux fois par an mon directeur de thèse. Entre deux rencontres, je le tenais au courant de l'avancement du travail et des axes que nous pensions poursuivre. Il jouait le rôle, très important, de veille théorique : il vérifiait notre démarche scientifique et nous donnait des pistes de réflexion. Pour la relecture des rapports et publications, je profitais de son expérience (tournure des phrases, vocabulaire, connaissances théoriques...)

3) Deux fois par an, une présentation informelle était réalisée pour informer le personnel du laboratoire à l'IFP de mes travaux. En plus de l'information scientifique, nous évoquions, par exemple, les démarches de sécurité réalisées dans le laboratoire pour manipuler l'hydrogène sulfuré. A cela s'ajoute la soutenance de mi-thèse (d'ordre plus académique) nécessitant la production d'un rapport et une présentation orale devant une commission d'examen.

- **Coût du projet**

Le tableau 1 fournit l'ensemble des ressources humaines mises à la disposition de ma thèse.

Tableau 80 ***Ressources humaines, temps passé et coûts associés***

Personne	Fonction professionnelle	Fonction dans la thèse	Temps passé sur 3 ans	Coût brut sur 3 ans (k€)
Pascal	ingénieur IFP	promoteur	15 %	21
Alain	ingénieur IFP	promoteur	15 %	27
Fabrice	ingénieur IFP	Chef de projet	5 %	7,5
Isabelle	Technicien	Aide technique	30 %	21,6
Dominique	Technicien	Aide technique	15 %	16
Roland	Professeur	Directeur de thèse	15 %	23
Emilie	Thésarde	Thésarde	100 %	66
Nabil	Etudiant Master	Stagiaire	15 %	0
Jean-Christophe	Etudiant Master	Stagiaire	15 %	0

Total coût humain sur 3 ans : 182 k€

Les dépenses techniques liées à l'activité expérimentale sont :

- Dispositif expérimental dans son ensemble : environ 100 k€

(pendant les 3 ans, ce coût était destiné à ma thèse car j'étais la seule à l'utiliser)

- Achat de produits chimiques : 2500 €
- Consommables laboratoires : 4500 €
- Réparation / intervention : 1500 €

Total matériel sur 3 ans : environ 109 k€.

J'ai eu la chance de participer à deux congrès à l'étranger (réalisation de posters rendant compte de mes travaux de recherche) et à un séminaire en France (communication orale) :

- Participations à congrès : 2000 € (50 % de l'IFP, 50 % du laboratoire à Nancy)
- réalisation de posters : 760 €

Les déplacements pour rencontrer mon directeur de thèse et les deux stagiaires Master :

- voyage : 1000 €

Coût total : environ 295 k€ pour les 3 ans.

4. Compétences, savoir-faire, qualités professionnelles et personnelles

- **Domaines d'expertise dans lequel j'ai évolué**

  - *Scientifique*

Le domaine dans lequel je travaille est la thermodynamique des électrolytes. Cette discipline n'est jamais abordée dans le cursus « universitaire » (faute de temps imparti à l'enseignement de cette matière) : il s'agit alors d'une spécialité de la thermodynamique.

  - *Technique*

L'utilisation d'un appareillage expérimental complexe, n'est pas facile, encore moins son développement et sa maintenance. Lors des travaux pratiques en Ecole d'ingénieur, je ne faisais qu'utiliser de manière automatique les montages expérimentaux. Je n'ai pas vraiment utilisé de connaissance pour apprendre à travailler sur l'équipement : l'apprentissage est passé par la pratique (sertissage de tube en inox, procédure pour mener des tests de fuite, utilisation des appareils d'analyse...) et par l'accompagnement des professionnels plus expérimentés.

- **Connaissances acquises dans le champ de la discipline et dans d'autres domaines**

  - Avant de travailler dans **le domaine du traitement du gaz naturel**, je ne savais pas que le gaz naturel était traité pour enlever des impuretés. Ce projet de recherche m'a permis de découvrir de vastes domaines en énergétique à partir de mes acquis de base. Pendant les trois années de thèse, j'ai beaucoup appris sur les différentes méthodes de traitement, les composés qui étaient enlevés (il n'y a pas que les gaz acides) et la dimension économique de ce sujet. Ces aspects sont directement liés aux enjeux de la recherche (besoin de mesures expérimentales et développement d'un modèle thermodynamique) que j'ai pu pratiquer.

  - **Le domaine de la technique expérimentale** est un métier à part entière. Ce que j'ai appris en utilisant l'appareillage est infime comparé à l'ensemble des champs d'expertise technique. J'ai découvert une grande diversité d'activités liées à l'utilisation d'un équipement comme les procédures de suivi qualité (tenue du cahier de laboratoire, procédures d'étalonnage) ou encore la communication avec divers interlocuteurs (collègues, service de Sécurité) lors de la mise en place du gaz mortel par exemple.

  - Travailler dans une discipline **(thermodynamique des Electrolytes)** jamais abordée auparavant nécessite des efforts de recherche bibliographique afin de connaître les équipes qui travaillent sur ce thème, les différentes approches de résolution... Cela a ouvert et développé ma curiosité et mon goût de participer à l'avancement des connaissances sur ma thématique de recherche. Par exemple, lors d'un congrès, j'ai rencontré un doctorant qui travaillait sur un sujet très proche du mien mais dont l'application était différente : ces enjeux et sa manière de travailler différaient donc : nous avons pu échanger nos points de vue de façon enrichissante.

  - **La participation à des séminaires** a été une expérience forte intéressante : apprentissage scientifique, rencontres…. J'ai eu l'occasion de faire une communication orale de mon travail de thèse lors d'un séminaire consacré à l'Energie. L'auditoire était varié, ce qui demandait un effort de communication : il fallait que je présente mon sujet avec des termes non scientifiques. A la même occasion, j'ai découvert et appris beaucoup de choses sur les autres formes d'énergie et sur l'évolution du contexte énergétique. Ce fut l'occasion de replacer mon sujet dans le contexte général de l'Energie.

  - Enfin, dans le cadre de la formation doctorale à l'IFP, nous avons des stages de formation obligatoire de manière à avoir une **vue d'ensemble sur la chaîne du pétrole et du gaz**. Le premier que j'ai fait concernait l'étude de la chaîne du raffinage du pétrole, le second portait sur les moteurs. Ces formations ont l'avantage d'être techniquement pointues tout en essayant de montrer les applications au quotidien. La formation sur les moteurs m'a permis de mieux comprendre la technologie moteur et les efforts faits dans la technique de traitement des échappements par rapport aux enjeux environnementaux. D'un point de vue pratique, j'ai appris quelle huile moteur utiliser pour ma voiture !

- **Compétences**

  - Le développement d'un modèle thermodynamique nécessite une **méthode** dans l'écriture du programme : il doit répondre à des critères de clarté et de fonctionnalité pour qu'il soit facilement utilisable.
    L'utilisation d'un appareillage expérimental nécessite **l'élaboration de protocoles** (réalisés en collaboration avec les techniciens). Par exemple, pour la mise en place du gaz mortel, nous avons identifié les sources de risque (où peut-il y avoir une fuite ?) et déterminer les actions de prévention (mise en place d'un détecteur, différents niveaux de détection avec alarme sonore).

  - La **gestion du temps** était un des points clés pour une bonne réalisation du travail. Par exemple, une fois la date du déménagement fixée, l'objectif était de profiter au maximum de l'équipement expérimental. Il fallait aussi prévoir les campagnes de mesure et les besoins pour la gestion des consommables et fournitures. De manière générale, la programmation de l'activité expérimentale orientait le reste du travail : les temps d'inactivité dus à des réparations ou à des résolutions de fuite en pression étaient dédiés au travail de modélisation ou de rédaction.

  - J'ai appris à prendre des **responsabilités,** en particulier sur l'activité expérimentale. Au début, je demandais l'avis des techniciens ou de mes responsables avant de réaliser une action (de n'importe quel niveau d'importance). Voyant qu'ils me faisaient confiance, j'ai commencé à prendre des responsabilités et davantage de décisions.

  - La réalisation du travail expérimental est le résultat d'un **travail d'équipe** constructif avec les techniciens qui m'ont formée. Il en est de même avec mes responsables IFP et mon directeur de thèse pour le travail de modélisation. Les réunions à date fixe ont permis de mener à bien ce travail d'équipe. Pendant la période de pré déménagement (juin à octobre 2005), le travail devait être efficace et rigoureux pour maximiser le temps d'utilisation de l'appareillage.

  - **Communiquer** a été nécessaire et instructif lors de la mise en place du gaz mortel sur l'appareillage expérimental. Dans un premier temps, avec le service Sécurité, nous avons élaboré les dispositions liées à cette installation (détecteur dans le laboratoire, asservissement des différents appareils à cette détection en cas de fuite...). Ensuite, je devais informer le personnel qui travaillait dans les bureaux adjacents des actions de sécurité menées. Enfin, pour éviter les problèmes en dehors des heures de présence en particulier avec les équipes de nettoyage qui passent le soir, nous avons instauré avec le responsable une règle d'interdiction de pénétrer dans le laboratoire (la poubelle était placée à l'extérieur). J'ai aussi directement dialogué avec le personnel impliqué en leur expliquant les raisons de ce changement et un panneau « interdiction d'entrée » a été apposé sur la porte.

- **Savoir-faire autres**

  - D'un point de vu **administratif,** faire sa thèse en entreprise est une expérience différente par rapport au contexte universitaire. En discutant avec des doctorants en université, l'entreprise impose parfois plus de contraintes : une gestion plus rigoureuse autant sur le plan administratif (obligation de justifier toute absence) que sur le plan de la sécurité (impossibilité de travailler en laboratoire si l'on n'est pas à portée de voix d'un collègue "permanent"). J'ai aussi appris une culture d'entreprise et son mode de fonctionnement : procédure qualité, sécurité... Pour chaque besoin, il est nécessaire de

dialoguer avec une autorité de tutelle. Par exemple, nous devons avertir le service de Sécurité des quantités de gaz toxique et mortel stockées.
L'IFP a une structure matricielle : les centres de résultat R&D et les laboratoires de recherche communiquent par le biais d'un chef de projet qui dirige les actions de recherche dans les différents laboratoires. En discutant avec ces derniers, j'ai pu identifier le cœur de leur fonction et m'imprégner de certaines qualités nécessaires : écoute, planification des compétences (besoin de faire un certain type de calcul ou un certain type de mesure : demande au laboratoire/personne compétent), gestion du temps, de la dimension humaine et des moyens financiers (présentation de l'avancement d'un projet aux autorités de tutelle par exemple).

- L'**organisation** relève de la mise en œuvre efficace des moyens à sa disposition mais aussi une question de projection dans le temps et de planification : l'élaboration de planning permet de visualiser le temps et les personnes à disposition pour mieux appréhender les aléas : lorsque la date du déménagement a été repoussée au mois de novembre 2005, j'ai mis en place un planning pour les mois de juillet, août et septembre pour utiliser au maximum l'appareillage.

- La participation à des congrès internationaux (préparation et présentation de poster) et la rédaction de publication pour des revues scientifiques anglo-saxonnes m'ont permis de parfaire mon **anglais** et d'obtenir un score TOEIC de 920. Grâce à cette pratique j'ai pu passer des entretiens d'embauche en anglais sereinement ce qui est un plus pour les recruteurs.

- **Mise en valeur de qualités personnelles**

  - J'ai eu l'occasion d'**encadrer** successivement deux stagiaires basés à l'extérieur. Avec le premier, je me suis rendue compte que j'aurai dû mieux planifier le travail pour une meilleure organisation (j'ai quelquefois perdu du temps). Cette première expérience m'a permis de cerner les points importants pour mieux gérer le second stagiaire. J'ai, en particulier, intégré des moments-clés pour faire le point sur l'avancement du travail (élaboration d'un rapport, envoi des fichiers de résultats et discussion par téléphone).

  - **Adaptabilité morale** : malgré l'abandon du projet de développement du procédé à partir des résultats issus de la recherche, j'ai continué à travailler avec le même degré d'exigence. J'ai développé de la force de caractère et de la persévérance en tenant bon sur cette durée longue de 3 ans pour mener à bien un projet de recherche passionnant et faire face aux imprévus techniques, décisionnels, politiques…et aux fluctuations inévitables des relations, de la motivation et de l'énergie pour moi et chacun au sein de l'équipe !

  - Participer à des congrès demande **un travail d'analyse et de synthèse** : le but d'un poster est de présenter l'essentiel avec un niveau de détail suffisant de manière concise et rigoureuse. La préparation d'une communication orale pour un auditoire de domaines scientifiques variés demande des qualités d'analyse (isoler les idées clés) et d'expression (les exprimer en termes compréhensifs scientifiques ou non).

  - J'ai pu voir l'importance **des relations "extra thèse"**, en particulier à travers la participation à des séminaires ou congrès. Par exemple, à la suite du séminaire sur l'Energie, un groupe de dialogue sur internet a été mis en place pour y indiquer des dates d'évènements importants (conférences...) et des informations à caractère générale sur l'Energie.

5. Résultats et impacts de la thèse

- **Pour le laboratoire**

Les résultats obtenus et les impacts relèvent essentiellement de l'acquisition de méthodes et de techniques sur les deux volets (expérimental et modélisation).
Le travail expérimental a permis de rendre opérationnel l'équipement pour de nouvelles mesures. Il est dorénavant utilisé pour d'autres projets ce qui permet au groupe d'enrichir leur environnement de travail (nouveaux partenariats...).
Pour le volet de modélisation, le travail réalisé a permis de mieux appréhender les systèmes étudiés et de connaître les limites de l'approche utilisée. Pratiquement, nous avons développé un calcul permettant d'évaluer la chaleur dégagée au cours des réactions entre le gaz acide et le solvant. Ce calcul va être simplifié et implanté dans un simulateur industriel pour améliorer les résultats. Ce travail de modélisation a aussi montré l'importance de l'activité expérimentale et la nécessité d'acquérir de nouvelles données expérimentales pour tester et améliorer les approches.

- **Pour moi**

Sur un plan plus personnel, ces trois années à l'IFP m'ont permis de découvrir le domaine du pétrole et du gaz naturel, dans ses aspects de recherche en lien avec la production et les procédés industriels. En effet, en plus d'être un centre de recherche, l'IFP est aussi un centre de diffusion des connaissances. Nous avons accès à des ressources en information abondantes (bibliothèques, présentations de stage / thèse, comptes-rendus de séminaires internationaux...). En réalisant cette thèse, j'ai découvert la pratique de la Recherche à travers mon propre travail mais aussi à travers les discussions avec les chefs de projet et les ingénieurs de recherche.

L'IFP a une hiérarchie très structurée : ce type d'environnement m'a plu dans le sens où on sait à qui se référer pour tel besoin ou telle question. Dans le monde professionnel, il me parait important et nécessaire de pouvoir identifier les personnes, les rôles qu'elles ont dans la société et les lieux de fixation des objectifs et de prise de décision. D'un autre côté, une telle structure peut aussi "pénaliser" le travail : par exemple, toute demande d'achat doit passer à travers un organigramme de signature, augmentant ainsi les délais de livraison. La structuration hiérarchique des niveaux d'expertise et de prise d'initiative ou degré d'autonomie des professionnels peut être source de réactivité, d'efficacité et de développement des compétences et motivations des salariés ou au contraire les freiner…
Au cours de cette expérience professionnelle, j'ai développé mes capacités et mon goût pour l'observation de l'environnement de travail dans tous ses dimensions scientifiques, organisationnelles, relationnelles, stratégiques et aussi mes capacités d'analyse et de prise en compte de la complexité du management de l'activité et des hommes dans ce contexte.

Le dialogue avec mes responsables a changé au fur et à mesure de la thèse : au début, j'étais considérée comme une étudiante qui avait beaucoup de chose à apprendre. A la fin de la thèse, ils me considèrent comme une "professionnelle" ayant des compétences dans le domaine dans lequel j'ai évolué pendant ces 3 années : c'est dans cette perspective qu'ils m'ont donné l'opportunité de former et d'encadrer en grande partie une technicienne sur l'équipement expérimental. C'est aussi une sorte de reconnaissance professionnelle du travail réalisé. D'autre part, cela est riche en enseignement au niveau pédagogique et de l'encadrement de l'activité de professionnels ; ce sont ces domaines, tant la formation que l'animation d'équipe vers lesquels je souhaite évoluer. Cela correspond également à une

motivation et ce vers quoi mon activité professionnelle évoluera peut-être après 3 à 5 ans centrés sur l'expertise.

La qualité des relations entretenues avec ses collègues joue sur la qualité du travail réalisé en favorisant la collaboration. J'ai compris que l'animation d'équipe ne relève pas seulement de l'attribution des tâches à faire. C'est aussi écouter les gens, comprendre dans quels domaines ils seront plus particulièrement compétents au regard des objectifs globaux et spécifiques qui leurs sont impartis.
Je suis assez fière du travail d'équipe qui a abouti à la mise en place du gaz mortel et du nouveau matériel d'analyse sur l'équipement expérimental. Cette expérience a été très constructive et m'a permis de voir à quel point un climat positif de travail organisé et coordonné peut donner de bons résultats. Dans cette équipe je suis passée du stade de "novice" à celui de "professionnelle" et de chef de projet en charge de coordonner les différents aspects de la recherche engagée, avec des résultats satisfaisants et en respectant les délais. De plus, les méthodes et les techniques utilisées ont évolué en prenant en compte mes demandes "d'utilisatrice" de l'appareillage.

Mes démarches pour définir des offres de service et chercher du travail pendant la thèse
Avec mes responsables, nous avions convenu de la date de soutenance assez tôt (en janvier 2006). Cette organisation m'a permis, lors de ma recherche d'emploi, de donner une date de disponibilité relativement précise.
J'ai commencé cette recherche d'emploi dès février 2006 sans trop savoir où aller si ce n'est que je voulais trouver du travail et qu'il me paraissait important d'anticiper la fin du contrat de travail ! Par conséquent, je n'avais pas vraiment de préférence pour le secteur d'activité ni pour le type de poste occupé. A ce moment là, mes recherches étaient larges et j'étais ouverte à toute proposition pourvu que le sujet m'intéresse d'un point de vue scientifique et qu'il puisse être réalisé dans des conditions optimales avec en particulier un travail d'équipe coopératif. Sans le savoir, je commençais à me fixer mes premiers critères de choix et à expliciter les secteurs et fonctions qui correspondaient plus particulièrement à type d'engagement professionnel. Je cherchais également à intégrer un grand groupe qui pouvait me permettre de garder une mobilité professionnelle en essayant de rester en France pour que mon mari puisse me suivre facilement dans un premier temps.

Ne sachant pas en début de thèse vers quel métier j'irai, j'ai ainsi peu à peu découvert des métiers, des professionnels témoignant de leur vécu, des entreprises « généralistes », scientifiques, industrielles. Ce travail de recherche d'information et de prise de contact est devenu plus intense en fin de thèse et pendant ce travail de réflexion.
Les 3 pistes professionnelles vers lesquelles j'ai ciblé peu à peu mes choix et mes démarches sont les suivantes :

- 1/ Management de projet dans le secteur industriel ou des études
- 2/ Expertise technique en privilégiant des grands groupes ou start up offrant des conditions de travail, de mobilité professionnelle et un mode de management en rapport avec mes attentes prioritaires
- 3/ Enseignement/formation en centre de formation d'entreprise comme l'IFP qui a un centre interne de formation dispensant des cours destinés aux professionnels.

A l'occasion d'un forum spécifique au secteur de la chimie et des procédés j'ai découvert ce que certains grands groupes proposaient pour recruter. Procter & Gamble met en place un séminaire de recrutement pour les futurs docteurs. J'ai été très étonnée d'entrer dans leurs critères de sélection car je réalisai une thèse dans le domaine du gaz naturel ! En participant à ce séminaire j'ai compris que le sujet de thèse n'était pas décisif. Il recherche avant tout des

personnalités qui ont fait preuve de qualités à travers ces 3 années et des gens qui ont un potentiel intellectuel et de savoir faire de gestion de projet leur permettant d'agir efficacement dans de nombreux domaines. La découverte des « plus » que représente le niveau de formation et d'expérience d'une thèse a été très encourageante et valorisante pour moi. De plus, le dialogue avec des ingénieurs exerçant différents métiers m'a donné envie de me focaliser sur un métier orienté sur l'expertise technique.
J'ai également postulé pour Arkema. Les différents entretiens réalisés et la manière dont les valeurs de l'entreprise ont été présentées ainsi que la meilleure connaissance de mes compétences et satisfactions m'ont plutôt orientés cette fois-ci vers un métier ayant une dimension généraliste de management de projet. Si le processus avec Shell (entreprise qui m'a embauchée) n'avait pas abouti, j'aurai relancé ces deux contacts et j'aurai également visé une autre société spécialisée dans la commercialisation d'unités de traitement de gaz filiale, de l'IFP.

Le recrutement chez Shell
J'ai enfin postulé pour cette entreprise car j'ai trois amis qui y travaillent et qui ont l'air de s'y sentir bien (qualités du travail, qualités des relations au sein de l'équipe et avec la "hiérarchie", possibilités d'évolutions…). A ma grande satisfaction j'y ai été embauchée !
Le processus d'embauche s'est fait en 4 étapes et a contribué à la maturation de mes projets professionnels et de ma communication en situation de recrutement.
Il y a eu un questionnaire sur internet pour juger la personnalité et apprécier son adéquation avec les valeurs "Shell", un entretien "RH" (description du CV, question de culture générale...) et enfin la journée de recrutement où le candidat est mis à l'épreuve pour développer des compétences comme l'analyse et la synthèse d'informations non scientifiques et également des compétences techniques. Des qualités de communication (clarté, enthousiasme mis au service d'un projet de recherche stimulant, rigueur) en anglais étaient aussi demandées.
Cette journée a aussi été l'occasion de rencontrer des salariés d'anciennetés diverses pour discuter très ouvertement des différents métiers. Cet échange m'a également confirmé la qualité des échanges relationnels au sein du groupe. Au cours de cette journée et de manière générale à travers les discussions et divers entretiens, il m'a semblé que cette entreprise répondait à des critères importants pour moi : travail d'équipe coopératif, sens des responsabilités, communication, gestion de projet ayant une finalité à la fois motivante et orientée vers l'action, travail de terrain sur des thématiques larges.

Le poste sur lequel j'ai été embauchée est un poste d'ingénieur procédé : suivre la production (performances des unités), assurer la liaison avec les centres de recherche, participer aux projets de modification des procédés...
Je ne commencerai pas directement sur ce poste : je débuterai par une mission de 1 an au sein du service sécurité procédés. Elle consiste à élaborer les plans de prévention des risques technologiques pour l'ensemble de la raffinerie. Ce poste nécessite d'être organisée et apte à mettre en place différents niveaux de communication (avec les opérateurs, avec la société prestataire et enfin avec la DRIRE, autorité de tutelle). Cette mission sera l'occasion de me familiariser avec le côté technique de mon futur métier.
Au final, le poste que j'occuperai recoupe mes deux critères de choix "métier" à savoir l'expertise technique et le management de projet. Etant débutante, il n'intègre pas l'aspect formation mais je ne perds pas de vue que d'ici quelques années, je formerai à mon tour en commençant par accueillir des stagiaires par exemple et pourquoi pas passer ensuite à une activité orientée vers le management d'équipe et la formation de professionnels débutants ou non. Cependant, je ne perds pas de vue le goût que j'ai pour des activités de recherche, des opportunités et des choix personnels me conduiront peut être à réaliser de telles missions.

6. Conclusion

Ce travail de réflexion a débuté peu après la réalisation des différents entretiens d'embauche présentés (l'ensemble du processus Shell était terminé) : il m'a donc permis de faire un point sur mes compétences : je me suis rendue compte que, dans l'ensemble, j'avais réussi à les cerner pour les entretiens d'embauche. En revanche, je manquais de vocabulaire professionnel pour les qualifier plus justement. Ce travail va donc me servir dans ma future carrière professionnelle.