

N° Série : 2020/2021

Université Kasdi Merbah Ouargla



Faculté des hydrocarbures énergies renouvelables et science de la terre et de l'univers

Département de production des hydrocarbures

MÉMOIRE

Pour obtenir le Diplôme de Master

Option : Production

Présenté Par :

MAZOUZI Mohammed, SAIDI Youcef

-THEME-

Étude comparative des systèmes contenant des gaz acides

Jury :

Président: MILOUDI Mustapha	MAA	Univ. Ouargla
Rapporteur: SIDROUHOU H Med	MAA	Univ. Ouargla
Examineur : HADJADJ Sadok	MCB	Univ. Ouargla

Remerciement

*Voici venu le temps de mettre un point final à ce manuscrit et à ces années de travaux de recherche effectués au sein du Laboratoire de chimie de l'université Kasdi merbah, sous la direction de Mr. Nom de l'encadreur **SID ROUHOU HADJ MED**, pour la confiance dont il a toujours fait preuve à mon égard et pour ses perpétuels encouragements.*

*Je tiens à remercier Mr **MILOUDI Mustapha**, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Je présente également ma profonde reconnaissance à Mr **HADJADJ Sadok**. Qui ont accepté d'examiner mon travail.*

*Mes sincère gratitude va aussi à **BENYAHYA Rachid***

***Enfin**, dans ces dernières lignes je tiens à remercier mes parents, mes sœurs et mes frères, les conseils et les encouragements qu'ils m'ont toujours prodigués ainsi que pour leur soutien tant moral que financier. Sans eux, je ne serais pas où j'en suis et ce que je suis.*

Merci encore à tous. . . .

Résumé :

Comme la connaissance de la conduite des mélanges contenant des acides gaz (CO_2 et H_2S) avec hydrocarbures et / ou l'eau devient plus essentielle, une croissance besoin émerge. Ces besoins sont actuellement bien identifiés dans le domaine de l'acide gaz injection pour une meilleure hydrocarbure production et / ou de se conformer à l'environnement des contraintes.

Le descriptif de la conduite de fluide des mélanges de (a injecté gaz + hydrocarbures en lieu + aquifère) en injection conditions est particulièrement importante pour le processus de configuration. En outre, la capacité de ces gaz à produire des acides solutions dans un aqueuse environnement peut avoir d'importantes implications pour les matériaux utilisés dans le but d'éviter la corrosion des problèmes. Cette recherche est basée sur la comparaison d'études antérieures dans ce domaine pour arriver à une image plus claire des comportements des gaz acides.

MOTS CLÉS : gaz acides, CO_2 , H_2S , hydrocarbures, injecté gaz, l'eau.

Abstract: As the behaviour of mixtures containing acid gases ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$) with hydrocarbons and/or water increases, these needs are now well defined in the field of gas injection to improve hydrocarbons production and comply with environmental constraints. Description of fluid behaviours (injected gas + hydrocarbons inside the well + groundwater) in injection conditions is particularly important for the progress of the process. In addition, the ability of these gases to produce acidic communities in the presence of water can have important implications in identifying the materials used to reduce the problem of corrosion. This research is based on comparing previous studies in this area to come up with a clearer picture of acidic gas behaviours.

KEYWORDS: acid gases, CO_2 , H_2S , hydrocarbons, injected gas, water.

المخلص: ومع تزايد الحاجة لمعرفة سلوك الخلائط التي تحتوي على غازات حمضية (ثاني أكسيد الكربون + H_2S) مع الهيدروكربونات و/أو المياه، وهذه الاحتياجات محددة حالياً بشكل جيد في مجال حقن الغاز لتحسين إنتاج المحروقات والامتثال لقيود البيئة. وصف سلوك السوائل (الغاز المحقون + المحروقات داخل البئر + المياه الجوفية) في ظروف الحقن مهم بشكل خاص لتقدم العملية. وبالإضافة إلى ذلك فإن قدرة هذه الغازات على إنتاج أوساط حمضية في وجود المياه يمكن أن يكون له آثار هامة في تحديد المواد المستخدمة وذلك للحد من مشكلة التآكل. يقوم هذا البحث على مقارنة دراسات سابقة في هذا المجال للخروج بصورة أوضح لسلوكيات الغازات الحمضية.

الكلمات المفتاحية: ثاني أكسيد الكربون، الهيدروكربونات، المياه، الغاز المحقون، الغازات حمضية، H_2S .

TABLE DES MATIERES

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles et abréviations

Introduction générale 1

CHAP I: Revue bibliographique de l'étude expérimentale des systèmes eau-dea-méthanol-gaz acides

I-1 Introduction : 3

I-2 Base de données d'équilibre des systèmes eau-diéthanolamine-gaz acides : 4

I-2-1 Techniques expérimentales pour l'étude de ces systèmes 4

I-2-2 Données d'équilibre en présence de CO₂ 6

I-2-3 Données d'équilibre en présence de H₂S 7

I-2-4 Données d'équilibre en présence du mélange de gaz H₂S + CO₂ 11

I-3 Base de données des systèmes eau-diéthanolamine-méthanol-gaz acides 14

I-3-1 Système eau-diéthanolamine-méthanol-CO₂ 15

I-3-2 Système eau-diéthanolamine-méthanol-H₂S 16

CHAP II: Technique expérimentale utilisée pour la détermination de la solubilité des gaz acides dans des solvants eau-diéthanolamine- methanol

II-1 Introduction : 18

II-2 Description du dispositif expérimental 18

II-2-1 Actions menées pour la manipulation de l'hydrogène sulfuré 21

II-3 Protocole expérimental 23

II-3-1 Avant introduction du gaz acide 23

II-3-2 Introduction du gaz acide : 24

II-4 Traitement des données par la méthodesynthétique 25

II-4-1 Etude de la solubilité d'un seul gaz acide 25

II-4-2 Etude de la solubilité du mélange CO₂ + H₂S 27

II-5 Étalonnages et calcul des incertitudes expérimentales 28

II-5-1 Application à la solubilité d'un seul gaz acide	30
II-5-2 Application à la solubilité du mélange CO ₂ + H ₂ S	30

CHAP III: contexte de l'étude

III-1 Présentation de la problématique	31
III-2 Présentation des systèmes	33
III-3 Modèles thermodynamiques pour la modélisation des systèmes eau- alcanolamine-gaz acides avec ou sans méthanol	36

CHAP IV: Résultats et discussion

IV-1 Système eau-diéthanolamine-CO ₂	38
IV-1-1 Résultats obtenus sur les pressions partielles.	38
IV-1-2 Restitution de la composition en phase liquide	40
Conclusion générale	45
References bibliographiques	47

Liste des figures

FIGURES I- 1 Solubilité de H ₂ S dans une solution aqueuse à 25 % poids de diéthanolamine.	8
FIGURES I- 2 Solubilité de H ₂ S à faible taux de charge dans une solution aqueuse de diéthanolamine (environ 20 % poids.) Diverses températures	9
FIGURES I- 3 Solubilité de H ₂ S dans des solutions aqueuses de diéthanolamine à 35 et 50 % poids.	10
FIGURES I- 4 Solubilité de H ₂ S dans des solutions aqueuses de diéthanolamine à 338,71 K.	11
FIGURES I- 5 Solubilité de H ₂ S 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 autre., 1997	13
FIGURES I- 6 Solubilité de H ₂ S 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.	13
FIGURES II- 1 Schéma du dispositif expérimental Hybrisol	19
FIGURES II- 2 Cellule d'équilibre	20
FIGURES II- 3 Dispositif expérimental Hybrisol	20
FIGURES II- 4 L'échantillonneur ROLSI®	22
FIGURES II- 5 Montage du dispositif capillaire-échantillonneur-vanne 4 voies	23
FIGURES III- 1 Coefficient d'activité moyen d'une solution aqueuse de NaBr à 298,15 K. Blouet, 2005.	31
FIGURES III- 2 Évolution de la constante diélectrique du solvant eau-méthanol en fonction de la quantité de méthanol.	32
FIGURES III- 3 Équilibres physique et chimique au sein du système eau-alcanolamine-méthanol-CO ₂ - H ₂ S	33
FIGURES IV- 1 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	39
FIGURES IV- 2 Système eau-DEA-CO ₂ : comparaison entre pressions partielles expérimentales de CO ₂ et valeurs calculées avec le modèle aux faibles taux de charge	39
FIGURES IV- 3 Profils de concentration des espèces dans le système eau-DEA-CO ₂ (T = 298,15 K; 20,55 % poids DEA)	40
FIGURES IV- 4 Profils de concentration des espèces dans le système eau-DEA-CO ₂ (T = 348,15 K; 20,55 % poids DEA)	40
FIGURES IV- 5 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	42
FIGURES IV- 6 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	42
FIGURES IV- 7 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	44

Liste des tableaux

TABLEAUX I- 1	Techniques expérimentales pour l'étude des systèmes eau-DEA-gaz acides	4
TABLEAUX I- 2	Présentation de l'ensemble des données d'équilibre liquide vapeur relatives au système eau-DEA-CO ₂	6
TABLEAUX I- 3	Présentation de l'ensemble des données d'équilibre liquide-vapeur relatives au système eau-DEA-H ₂ S	7
TABLEAUX I- 4	Présentation de l'ensemble des données d'équilibre liquide-vapeur relatives au système eau-DEA-CO ₂ -H ₂ S	12
TABLEAUX I- 5	Définition des solvants eau-diéthanolamine-méthanol	14
TABLEAUX I- 6	Données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur relatives au système eau-diéthanolamine-méthanol-CO ₂	15
TABLEAUX I- 7	Données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur relatives au système eau-diéthanolamine-méthanol-H ₂ S	16
TABLEAUX II- 1	Grandeurs physiques mesurées et incertitudes expérimentales associées	29
TABLEAUX II- 2	Volumes moyens étalonnés des différentes parties du dispositif expérimental	30
TABLEAUX III- 1	Alcanolamines et leurs dérivées : désignation et formule semi-développée	34
TABLEAUX IV- 1	État de référence des corps considérés	38
TABLEAUX IV- 2	Ecart quadratique moyen sur les compositions expérimentales de carbamate (Benamor et Aroua, 2005)	43

Liste des symboles et abréviations

a : Le taux de charge (sans unité)

CM³ : Centimètre cube

CO₂ : Dioxyde de carbone

DEA : Diéthanolamine

H₂S : L'hydrogène sulfuré

IFP : Institut Français de pétrole

K : Kelvin

KPA : Kilo pascal

M : La masse molaire (g/moles)

m : La masse (g)

n : Le nombre des moles (mole)

PVT : Pression Volume et Température (P = KPA et V = CM³ et T = K)

ρ : La masse volumique (g/l)

R : Constant des gaz parfaits (J·mole⁻¹·K⁻¹)

RMN : Résonance magnétique nucléaire

TEMP : Température (K)

\bar{v}_{ga} : Le volume molaire (L/mole)

y : La fraction molaire en phase vapeur (sans unité)

Z : Le facteur de compressibilité (sans unité)

INTRODUCTION GENERALE

Dans les années à venir, motivée par la nécessité d'utiliser des sources d'énergie plus respectueuse 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. [01]

Les enjeux industriels, économiques et techniques de l'utilisation du gaz naturel résident principalement dans son traitement. Le gaz naturel issu des gisements peut contenir des gaz acides (CO₂, H₂S) 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 et que les normes sur les compositions résiduelles pour le transport ou le stockage sont drastiques et demeurent inchangées.

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.

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.

L'objectif de ce travail de thèse est double :

- Acquérir des données de solubilité des mélanges de gaz acides CO₂ + H₂S dans les solvants eau-DEA-méthanol.

Le premier chapitre se concentre sur les données actuellement disponibles, aussi bien en ce qui concerne les équilibres de phases que les propriétés volumétriques. De nombreuses données binaires sont disponibles, dans des conditions de pression relativement modérées. Cependant, peu de mesures d'enveloppes de phases de systèmes réels ont été acquises, en particulier de mesures de point de rosée eau. Par ailleurs, bien qu'il soit connu que les systèmes avec CO₂ peuvent former des

équilibres liquide-liquide à haute pression, ce phénomène n'a pas été recensé pour l'hydrogène sulfuré.

Dans le 2^{ème} chapitre, 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.

Les chapitres 3 et 4 traitent 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.

En terminant ce mémoire par une conclusion et recommandation.

CHAPITRE I

***REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'ÉTUDE
EXPÉRIMENTALE DES SYSTÈMES EAU-DEA-
MÉTHANOL-GAZ ACIDES***

I-1 INTRODUCTION :

Le développement d'un modèle thermodynamique et plus précisément l'optimisation de ses paramètres ne peut se concevoir sans une base de données expérimentales fiable et précise. 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 [02] 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, a_{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 ou spectroscopie infrarouge. Le taux de charge de gaz acide en phase liquide est mesuré par titration acido-basique, méthode potentiométrique l'utilisé, spectroscopie infrarouge ou par chromatographie en phase gazeuse.

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 [03].

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.

I-2 Base de données d'équilibre des systèmes eau-diéthanolamine-gaz acides :

Il existe une large gamme de données expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone ou de l'hydrogène sulfuré dans des solutions aqueuses de diéthanolamine. Ces données ont été largement étudiées auparavant. Il y a une autre étude intéressée uniquement aux systèmes eau-DEA- CO2.

En ce qui concerne les données de solubilité des mélanges de gaz H2S + CO2, il en existe beaucoup moins : du fait du caractère beaucoup plus complexe de ces systèmes, peu d'auteurs ont entrepris un travail de comparaison.

I-2-1 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 CH I- 1 Techniques expérimentales pour l'étude des systèmes eau-DEA-gaz acides

Methods	Appareillage	Auteurs
Synthétique	Statique	Kennard et Meisen, 1984 Maddox et autre., 1987 Maddox et Elizondo, 1989 Dawodu et Meisen, 1994 Huang et Ng, 1995 Sidi-Boumedine et autre., 2004a et b Habchi Tounsi et autre., 2005
	Dynamique	Huang et Ng, 1995
Analytique	Statique	Lee et autre., 1972 Lawson et Garst, 1976 Ho et Eguren, 1988
	Dynamique	Lee et autre., 1973 a et b Lee et autre., 1974 a Lal et autre., 1985 Rogers et autre., 1997 Bullin et autre., 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 démontrée. 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, il y a un travail qui a déterminé les concentrations de CO₂ moléculaire et de carbamate par spectroscopie infrarouge. Et autre travail qui a déterminé les concentrations de l'amine, du CO₂ moléculaire et de certaines espèces ioniques par une technique RMN. Enfin, un travail qui a amélioré le technique de titration pour déterminer la composition du CO₂ 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, une erreur était estimée de 20 % sur les pressions partielles de CO₂ 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.

Il y a des chercheurs indiquent une erreur sur leurs tests de répétabilité de $\pm 1,5$ % sur les pressions partielles de CO₂.

Pour la phase liquide, une erreur était estimée sur le taux de charge entre 3 à 5 % pour une pression partielle de H₂S donnée. Pour une autre étude, l'erreur dépend du composé analysé : 5 % pour le CO₂ moléculaire et 10 % pour le carbamate [03].

Pour vérifier la cohérence des données expérimentales, des chercheurs ont analysé l'évolution de la pression partielle de gaz acide en fonction du taux de charge. A la première approche, Il 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 d'alcanolamine a été consommée et l'absorption est de nature physique. Le rapport devient constant.

I-2-2 Données d'équilibre en présence de CO₂

Les données expérimentales de solubilité du système eau-DEA-CO₂ couvrent un domaine de température allant de 273,15 à 413,15 K pour des pressions partielles de CO₂ variant de 3.10⁻⁴ à 6895 kPa (tableau 2).

Tableau CH I- 2 Présentation de l'ensemble des données d'équilibre liquide vapeur relatives au système eau-DEA-CO₂

Auteur	Temp. (K)	Nombre d'isothermes	% massique de DEA	Pression partielle CO ₂ (kPa)	Taux de charge CO ₂	Nombre de point
Lee et autre., 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 autre., 1985	313,15 – 373,15	2	20,55	0,0026 – 3,34	0,005 – 0,367	44
Maddox et autre., 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 autre., 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

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 $a < 0,1$ et $a > 1$ 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 différents 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 [04], pour un même taux de charge, 2 valeurs de pressions partielles différentes de CO_2 sont indiquées.

I-2-3 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).

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

Auteur	Temp. (K)	Nombre d'isothermes	% massique de DEA	Pression partielle H_2S (kPa)	Taux de charge H_2S	Nombre de point
Lee et autre., 1973 a	298,15 – 393,15	5	20,55 / 35,33	0,83 - 2105	0,064 – 1,55	119
Lee et autre., 1973 b	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 autre., 1985	313,15 – 373,15	2	20,55	0,007 – 3,2	0,007 – 0,189	27
Maddox et autre., 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 autre., 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

Le domaine exploré est plus hétérogène que celui du système eau-DEA-CO₂. 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 ([05]et[06]) ayant étudié spécifiquement ce domaine. La figure 1 met en évidence la cohérence interne des données [07]: à un taux de charge et une concentration de DEA donnée, la pression partielle de H₂S est une fonction croissante de la température.

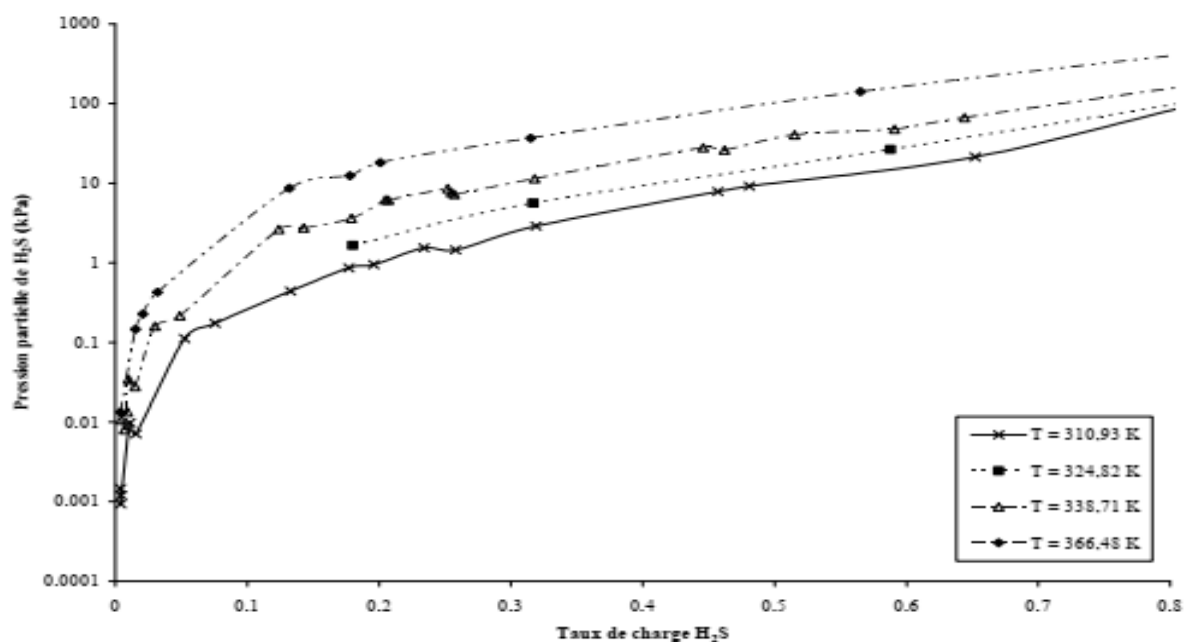


FIGURE CH I- 1 Solubilité de H₂S dans une solution aqueuse à 25 % poids de diéthanolamine.

Sur la figure 2 sont portés les points des travaux [08]et [05] ainsi que l'isotherme déterminée [09] pour différentes températures à des teneurs en diéthanolamine comparables (environ 20 % poids).

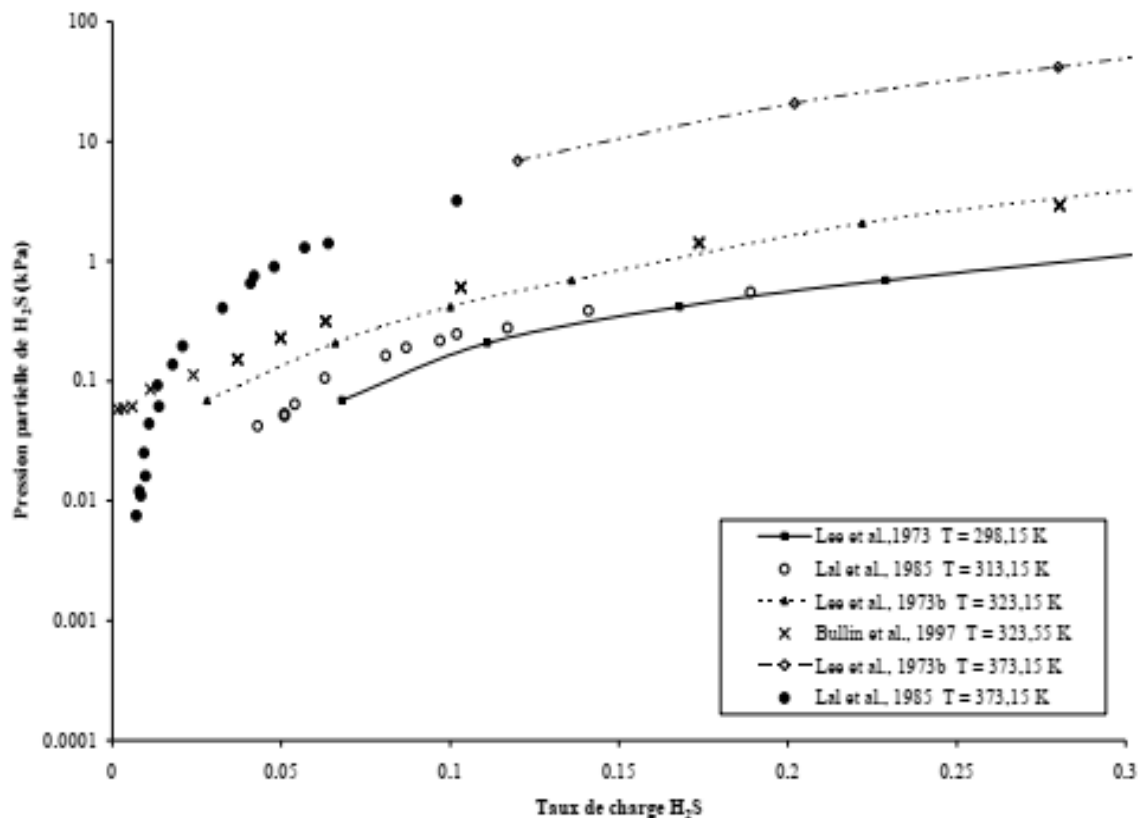


FIGURE CH I- 2 Solubilité de H₂S à faible taux de charge dans une solution aqueuse de diéthanolamine (environ 20 % poids.) Diverses températures

La concordance entre les différentes séries de données est difficilement estimable. Néanmoins, nous pouvons remarquer les points mesurés à bas taux de charge ($\alpha < 0,05$) tendent vers une constante non nulle.

La figure 3 compare les données [04] à 299,82 K avec les données [08] 298,15 K. Nous pouvons remarquer qu'à 299 K, la teneur en diéthanolamine a une très faible influence sur la pression partielle de H₂S.

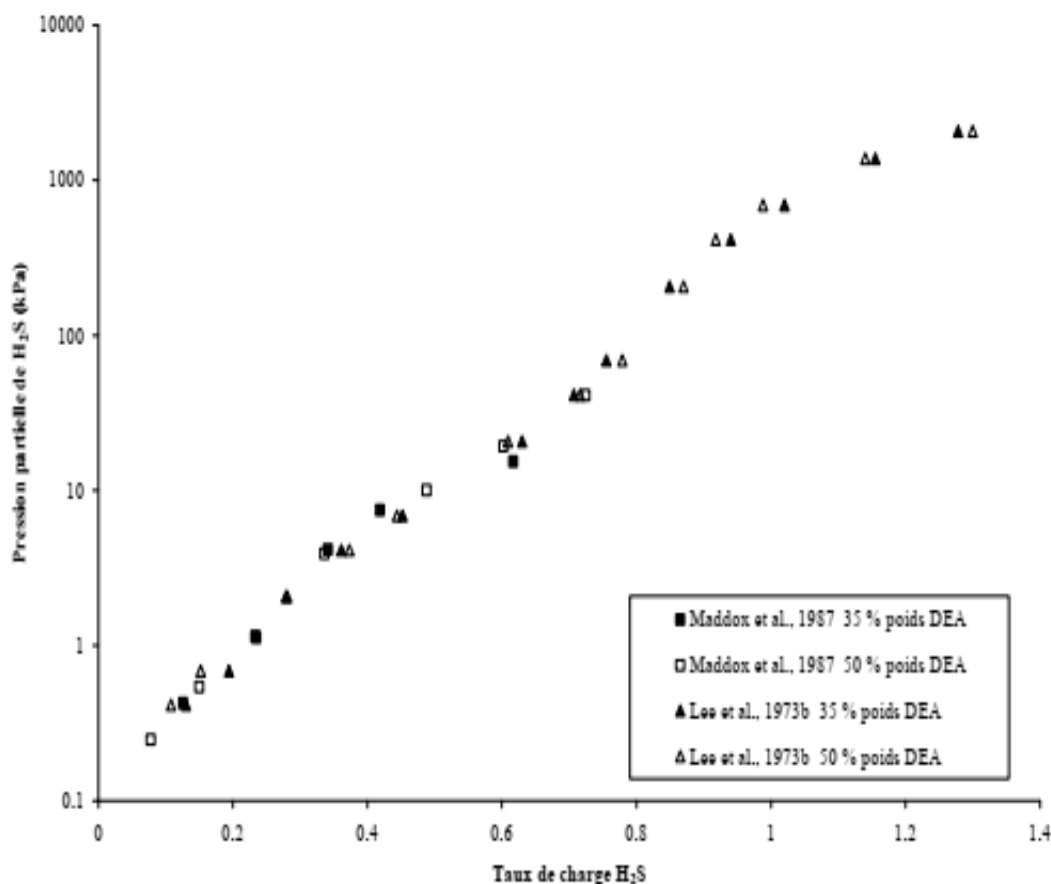


FIGURE CH I- 3 Solubilité de H₂S dans des solutions aqueuses de diéthanolamine à 35 et 50 % poids.

La figure 4 rapporte les isothermes à 338,71 K mesurées [07] (25 % poids de DEA) et [04] (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 H₂S est une fonction croissante de la teneur en DEA.

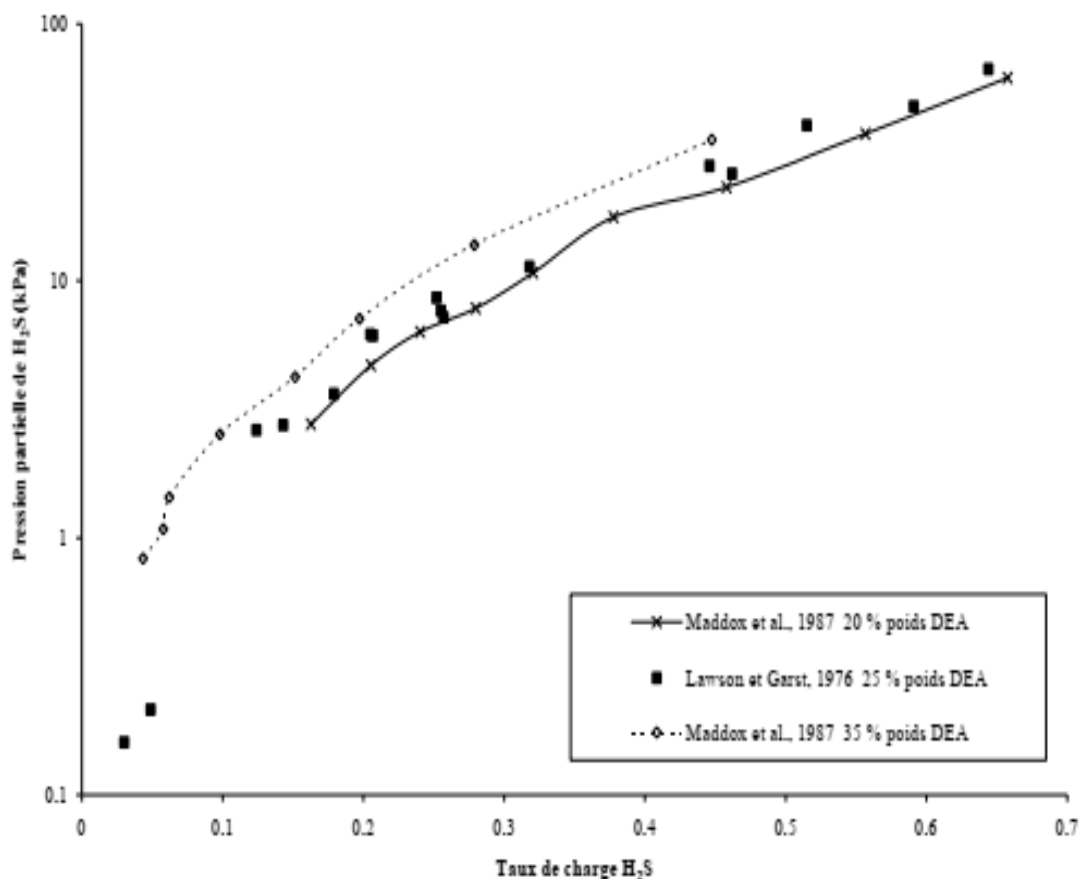


FIGURE CH I- 4 Solubilité de H₂S dans des solutions aqueuses de diéthanolamine à 338,71 K.

I-2-4 Données d'équilibre en présence du mélange de gaz H₂S + CO₂

Nous avons recensé 6 sources de données expérimentales de solubilité des mélanges CO₂ + H₂S 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 CH I- 4 Présentation de l'ensemble des données d'équilibre liquide-vapeur relatives au système eau-DEA-CO₂-H₂S

Auteur	Temp (K)	% massique de DEA	Pression partielle H ₂ S (kPa)	Pression partielle CO ₂ (kPa)	Taux de charge H ₂ S	Taux de charge CO ₂	Nombre de point
Lee et autre., 1974 a	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 autre., 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 autre., 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 5 permet de montrer la cohérence interne des données[06]. Quand le taux de charge de CO₂ augmente, la pression partielle de H₂S pour un même taux de charge de H₂S augmente. La comparaison des points à des taux de charge de CO₂ égaux à 0,0024 et 0,0025 montre une bonne répétabilité. De façon similaire, l'évolution des pressions partielles de H₂S est cohérente pour les données [07] (figure 6).

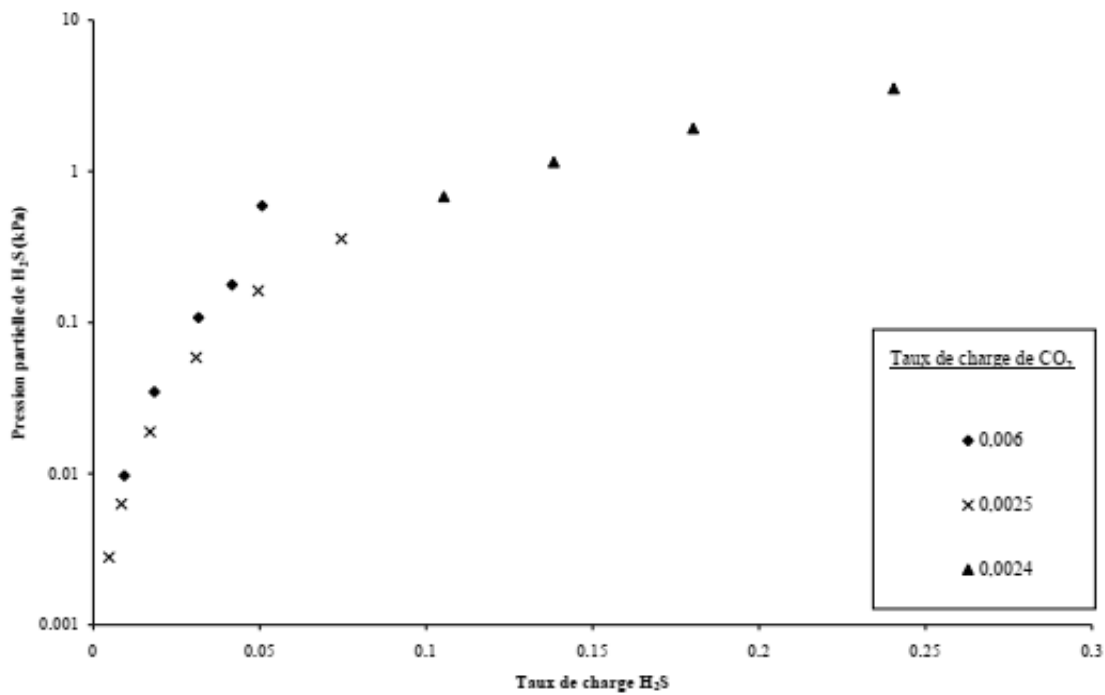


FIGURE CH I- 5 Solubilité de H₂S dans une solution aqueuse de diéthanolamine à 20,2 % poids, T = 323 K à divers taux de charge de CO₂. D'après Rogers et autre., 1997

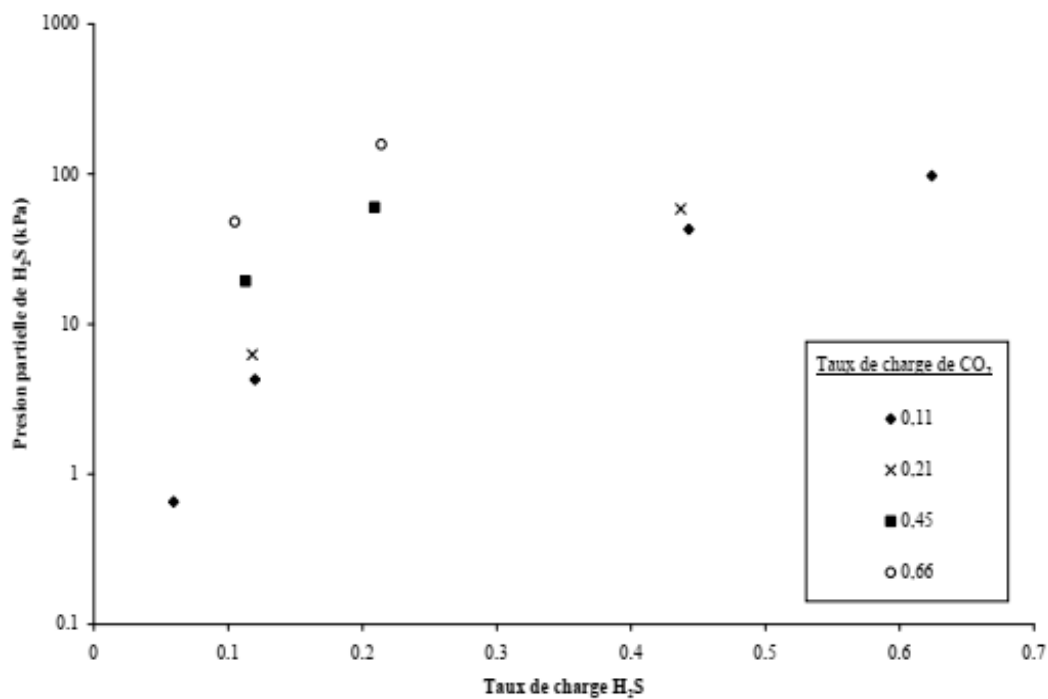


FIGURE CH I- 6 Solubilité de H₂S dans une solution aqueuse de diéthanolamine à 25 % poids, T = 338,71 K à divers taux de charge de CO₂. D'après Lawson et Garst, 1976.

I-3 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 CH I- 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

I-3-1 Système eau-diéthanolamine-méthanol-CO₂

Le système eau-diéthanolamine-méthanol-CO₂ a été étudié par 3 équipes différentes : [10] (méthode synthétique à bas taux de charge et méthode analytique à plus forts taux de charge), [11] (analytique) et [12] (synthétique). Les solvants étudiés ainsi que les domaines expérimentaux sont récapitulés dans le tableau 6.

Tableau CH I- 6 Données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur relatives au système eau-diéthanolamine-méthanol-CO₂

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	$3 \cdot 10^{-3}$ – 296,2
Bonne et Peytavy, 2003	III	323,15 – 353,15 2 isothermes	0,0012 – 0,66	$4,1 \cdot 10^{-3}$ – 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	$5,41 \cdot 10^{-3}$ – 528,07
Bonne et Peytavy, 2003	VI	313,15 – 373,15 3 isothermes	0,0009 – 0,81	0,014 – 534,94

I-3-2 Système eau-diéthanolamine-méthanol-H₂S

Les données expérimentales du système eau-DEA-méthanol-H₂S ont été mesurées par 4 équipes différentes toujours dans le cadre de conventions (tableau 7).

Tableau CH I- 7 Données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur relatives au système eau-diéthanolamine-méthanol-H₂S

Auteur	Solvant	Température (K)	Taux de charge H ₂ S	Pression partielle H ₂ S (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 isotherm	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

Un auteur 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 desquelles 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. [13]

Cependant, une étude de cohérence avec les autres auteurs a montré un bon accord. [14] Il 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.

Des auteurs ont mis en œuvre la méthode synthétique puis la méthode analytique dès que la pression totale était supérieure à 400 kPa. [10]

L'isotherme fournie a été déterminée analytiquement. [11]

CHAPITRE II

***TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE UTILISÉE POUR LA
DÉTERMINATION DE LA SOLUBILITÉ DES GAZ
ACIDES DANS DES SOLVANTS EAU-
DIÉTHANOLAMINE- METHANOL***

II-1 Introduction :

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 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.

II-2 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, méthyl mercaptan et méthane) dans un solvant. Il est également possible d'étudier les équilibres de mélange de gaz selon la combinaison souhaitée. La figure 01 représente schématiquement une partie du dispositif où seuls le dioxyde de carbone et l'hydrogène sulfuré sont indiqués pour des soucis de clarté.

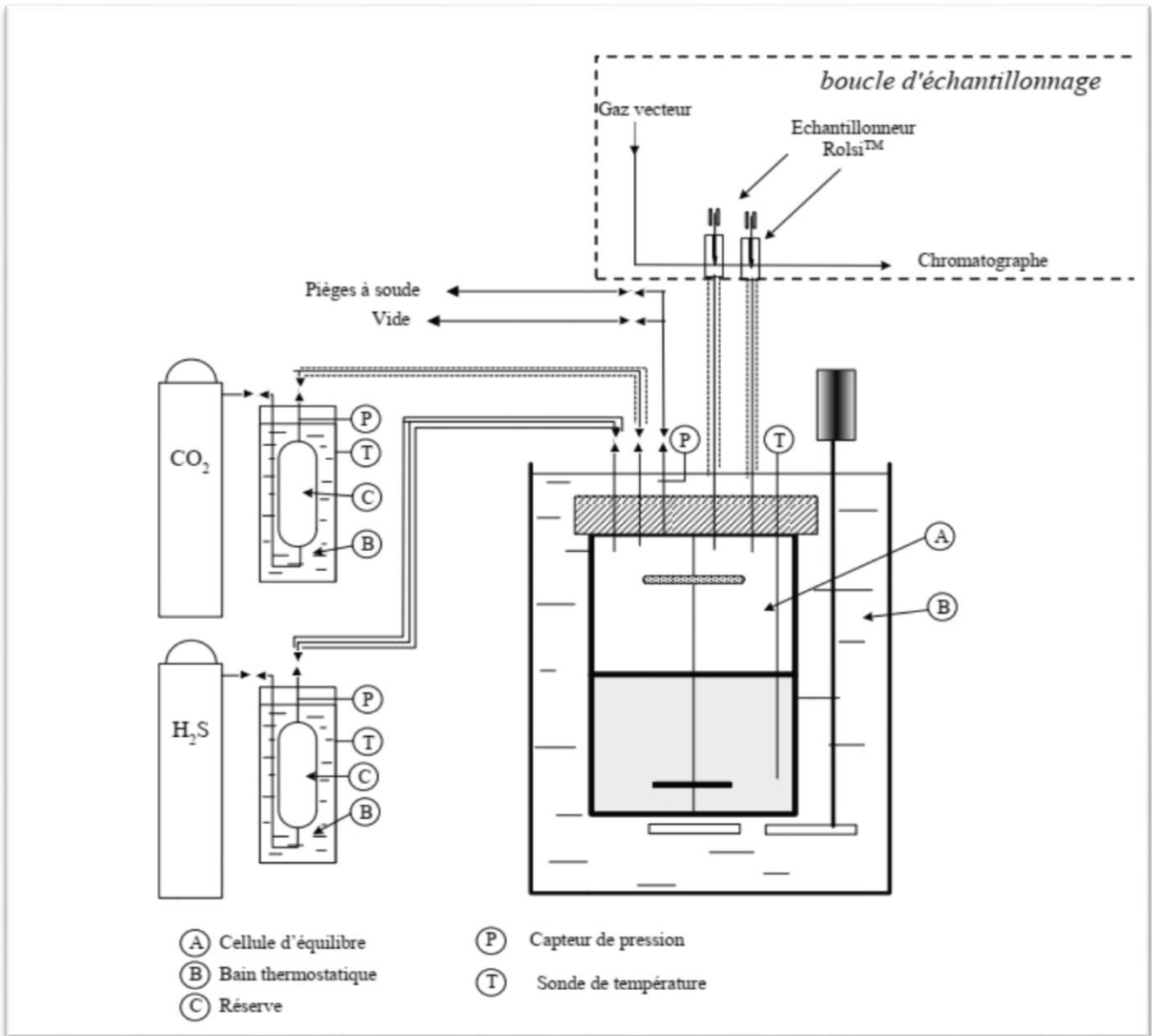


FIGURE CH II- 1 Schéma du dispositif expérimental Hybrisol

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®.[15]

La figure 02 est une photo de la cellule d'équilibre et la figure 03 permet de visualiser l'installation dans son ensemble.



FIGURE CH II- 2 Cellule d'équilibre



FIGURE CH II- 3 Dispositif expérimental Hybrisol

II-2-1 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'H₂S et asservie à la détection. 2 niveaux d'alarme sont programmés :

- 1^{er} niveau (passif) : la concentration en H₂S atteint 5 ppm : une indication lumineuse alerte les manipulateurs ;
- 2nd niveau (actif) : la concentration en H₂S atteint 10 ppm : le système de ventilation est renforcé, les éléments chauffants sont arrêtés et la bouteille d'H₂S 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 H₂S 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.

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 04. 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 600.10² 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.

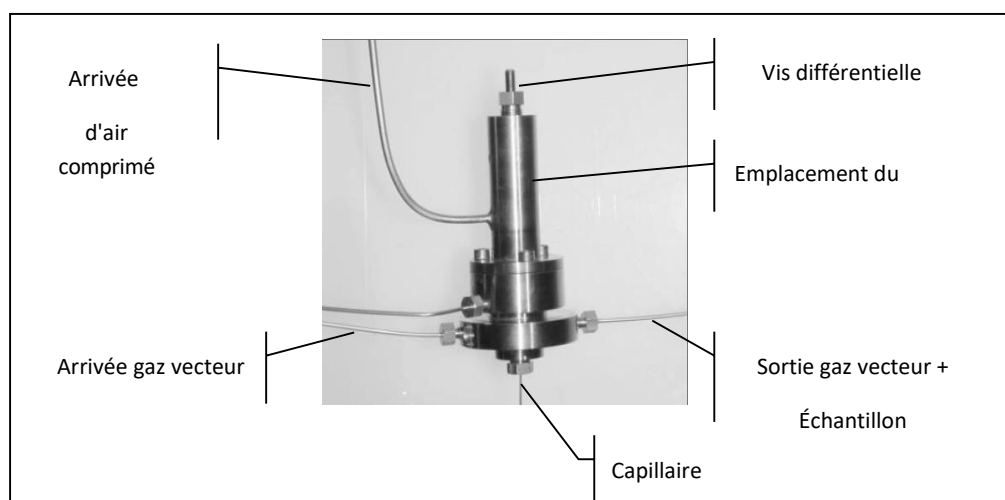


FIGURE CH II- 4 L'échantillonneur ROLSI®

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'échantillons (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 05) : 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.

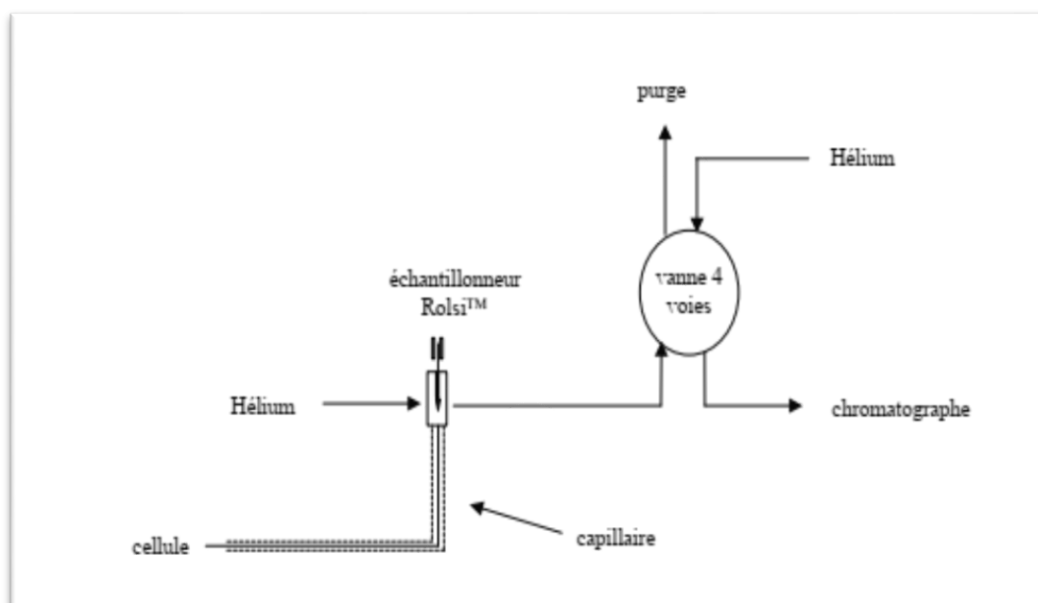


FIGURE CH II- 5 Montage du dispositif capillaire-échantillonneur-vanne 4 voies

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 cathétomètre : 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.

II-3 Protocole expérimental

D'après le travail de (Emile BLANCHON LE BOUHELEC et TRIBOUILLOIS il est présenté détailler le protocole expérimental mis en œuvre. Il doit être adapté à la méthode synthétique qui nécessite des bilans de masse et de volume.

II-3-1 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 CO₂ 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

II-3-2 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.

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 H₂S + CO₂

Sur la figure 03, 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 :

- a. Le premier gaz acide est introduit de manière à atteindre un taux de charge prédéfini ;
- b. L'équilibre thermodynamique est atteint ;
- c. Le second gaz acide est ajouté ;
- d. 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.

c) A ce stade, nous effectuons les analyses chromatographiques jusqu'à obtenir une bonne répétabilité des surfaces.

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).

II-4 Traitement des données par la méthode synthétique

Le protocole expérimental donne accès aux quantités de réactifs introduites ainsi qu'à la température et à la pression totale à l'équilibre. Dans le cas des mélanges $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, 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.

II-4-1 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 :

$$n_{ga \text{ introduit}} = n_{ga \text{ réserve}}^1 - n_{ga \text{ réserve}}^2 \quad (\text{II-01})$$

où $n_{ga \text{ introduit}}$ 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 :

$$n_{ga \text{ introduit}} = \frac{P_{ga \text{ réserve}}^1 V_{ga \text{ réserve}}}{Z_{ga}^1 R T_{ga \text{ réserve}}^1} - \frac{P_{ga \text{ réserve}}^2 V_{ga \text{ réserve}}}{Z_{ga}^2 R T_{ga \text{ réserve}}^2} \quad (\text{II-02})$$

$P_{ga \text{ réserve}}$ Pression du gaz acide considéré dans la réserve ;

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

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

R : constant des gaz parfaits.

Le facteur de compressibilité du CO_2 pur est calculé à partir des tables IUPAC [16]. Celui de H_2S pur est calculé à partir de l'équation d'état [17].

- 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 :

$$n_{ga \text{ introduit}} = n_{ga}^l + n_{ga}^v \quad (\text{II-03})$$

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

$$n_{ga}^v = \frac{P_{ga} V^v}{ZRT} \quad (\text{II-04})$$

Ou V^v volume de la phase vapeur ;

Z : facteur de compressibilité de la phase vapeur ;

T : température dans la cellule d'équilibre.

- 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.

- Volume de la phase vapeur

Le volume de la phase vapeur est calculé en fonction du volume total étalonné de la cellule

(V^T) et du volume en phase liquide :

$$V^v = V^T - V^L \quad (\text{II-05})$$

Le volume de la phase liquide est égal à la somme du volume occupé par le solvant

($m_{\text{solvant}}/\rho_{\text{solvant}}$) 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 :

$$V^l = \frac{m_{solvant}}{\rho_{solvant}} + n_{ga}^l \bar{v}_{ga} \quad (II-06)$$

$$V^v = V^T - \left(\frac{m_{solvant}}{\rho_{solvant}} + n_{ga}^l \bar{v}_{ga} \right) \quad (II-07)$$

La masse volumique du solvant non chargé en gaz acide est calculée à partir du modèle développé [13]. 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 [18] ou en dioxyde de carbone [19].

Un auteur a vu par la suite, et en particulier au paragraphe 4, 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. [12]

En remplaçant les équations (II-5) et (II-7) qui sont les seules hypothèses de notre calcul dans l'équation (II-4), nous exprimons alors n_{ga}^v :

$$n_{ga}^v = \left(V^T - \frac{m_{solvant}}{\rho_{solvant}} - n_{ga}^l \bar{v}_{ga} \right) \left(P - \frac{m_{solvant}/M_{solvant}}{n_{ga}^l + m_{solvant}/M_{solvant}} P_{solvant}^{bulle}(T) \right) \frac{1}{Z_{ga}RT} \quad (II-08)$$

II-4-2 Etude de la solubilité du mélange CO₂ + H₂S

Dans le cas du mélange CO₂ + H₂S, 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 (II-1). Le nombre de moles de chaque gaz acide en phase vapeur est exprimé par l'équation (II-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" :

$$P_{solvant} = \frac{n_{solvant}}{n_{solvant} + n_{CO_2}^l + n_{H_2S}^l} P_{solvant}^{bulle}(T) \quad (II-09)$$

$$P = P_{CO_2} + P_{H_2S} + P_{solvant} \quad (II-10)$$

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

$$\begin{cases} P_{CO_2} = \frac{1}{1+r} \left(P - \frac{n_{solvant}}{n_{solvant} + n_{CO_2}^l + n_{H_2S}^l} P_{solvant}^{bulle}(T) \right) \\ P_{H_2S} = r P_{CO_2} \end{cases} \quad (II-11)$$

Elles supposent que le facteur de compressibilité de la phase vapeur Z est égal au facteur de compressibilité du mélange H₂S + CO₂ à la même pression et à la même température.

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (II-12)$$

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

$$V = y_{CO_2} \bar{V}_{CO_2} + y_{H_2S} \bar{V}_{H_2S} = y_{CO_2} \frac{Z_{CO_2} RT}{P} + y_{H_2S} \frac{Z_{H_2S} RT}{P} \quad (II-13)$$

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 selon le gaz considéré. [03]

II-5 Étalonnages 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 (II-14) et (II-15) :

$$\sigma_{P_{ga}}^2 = \sum_i \left(\frac{\partial P_{ga}}{\partial X_i} \right)^2 \sigma_{X_i}^2 \quad (II-14)$$

$$\sigma_{a_{ga}}^2 = \sum_i \left(\frac{\partial a_{ga}}{\partial X_i} \right)^2 \sigma_{X_i}^2 \quad (II-15)$$

Les variables xi 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 04 indique l'incertitude expérimentale σ_{x_i} associée à chaque variable.

TABLEAU CH II- 1 Grandeurs physiques mesurées et incertitudes expérimentales associées

Variable mesurée	Instrument de mesure	Incertitude expérimental
Pression cellule	Capteur de pression 0-20 bar	$\pm 0,2$ kPa
Pression réserve gaz acide Pression cellule	Capteur de pression 0-100 bar	$\pm 0,5$ kPa
Température	Sonde Pt100	$\pm 0,05$ K
Masse	Balance	$\pm 0,01$ g
Volume réserve CO ₂	Gazomètre	$\pm 0,60$ cm ³
Volume réserve H ₂ S	Gazomètre	$\pm 0,32$ cm ³
Volume cellule	Gazomètre	$\pm 0,19$ 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 05 fournit les valeurs des volumes étalonnés.

TABLEAU CH II- 2 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 ₂ S	169,05	0,32 (0,19 %)
Cellule	253,48	0,19 (0,08 %)

L'expression (II-11) requiert le calcul analytique des dérivées partielles de la pression partielle de gaz acide par rapport à chacune des variables.

II-5-1 Application à la solubilité d'un seul gaz acide

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

$$P_{ga} = P - \frac{\frac{m_{eau} + m_{amine} + m_{MeOH}}{M_{eau} + M_{amine} + M_{MeOH}}}{\frac{m_{eau} + m_{amine} + m_{MeOH} + n_{ga}^l}{M_{eau} + M_{amine} + M_{MeOH}}} P_{solvant}^{bulle}(T) \quad (II-16)$$

$$a = \frac{n_{ga}^l}{m_{amine}} \quad (II-17)$$

II-5-2 Application à la solubilité du mélange CO₂ + H₂S

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.

CHAPITRE III

CONTEXTE DE L'ÉTUDE

III-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, d'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, les espèces ioniques et moléculaires non dissociées. 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 1 présente les coefficients d'activité moyens expérimentaux du sel Na Br à 298,15 K dans différents solvants : de l'eau pure, du méthanol pur et des combinaisons de solvant eau-méthanol. [03]

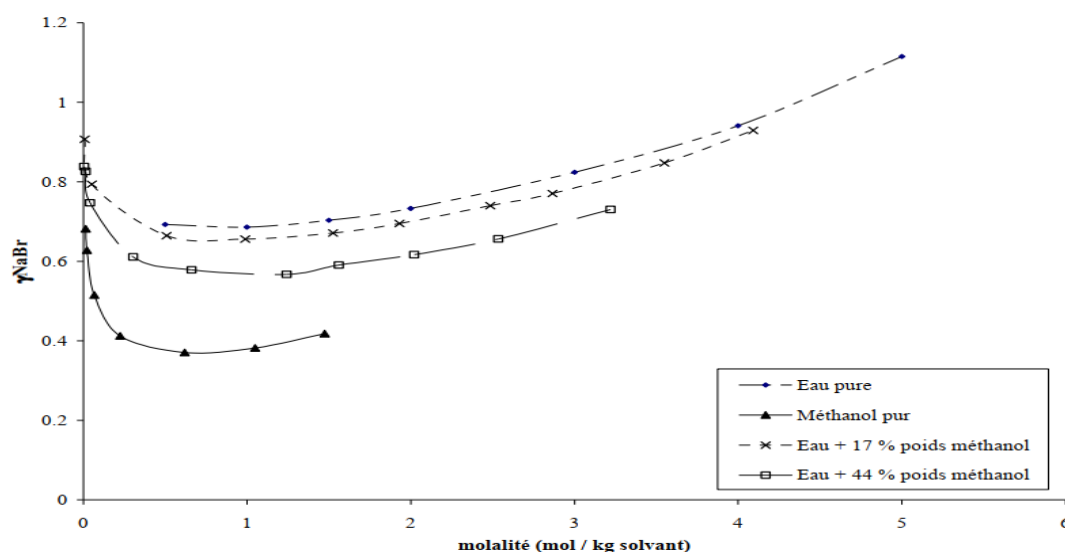


FIGURE CH III- 1 Coefficient d'activité moyen d'une solution aqueuse de Na Br à 298,15 K. Blouet, 2005.

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 [13] et la constante diélectrique relative du milieu comme l'illustre la figure 2.

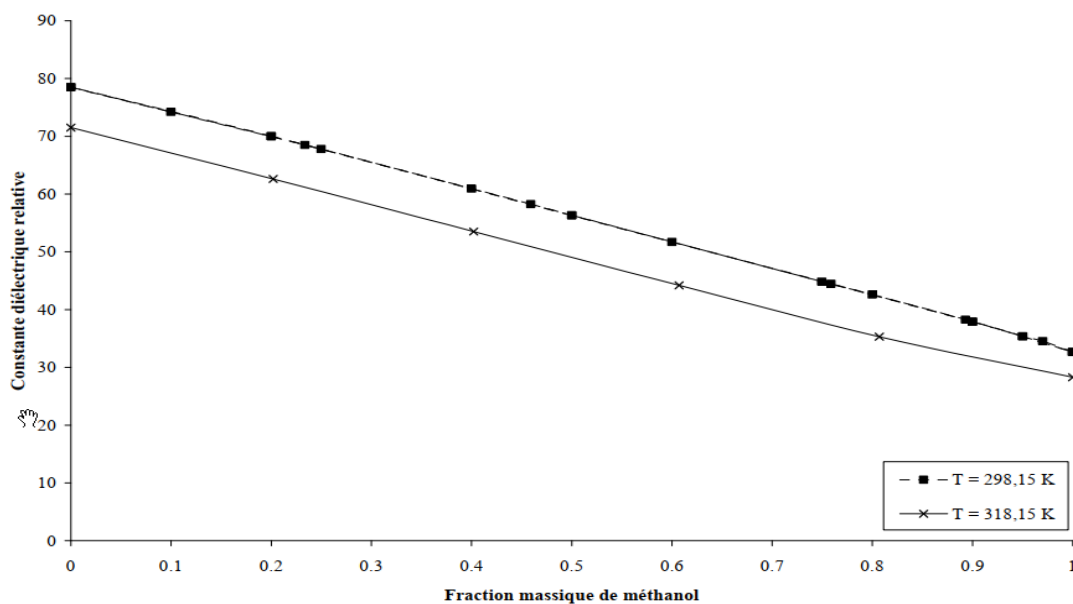


FIGURE CH III- 2 Évolution de la constante diélectrique du solvant eau-méthanol en fonction de la quantité de méthanol.

Sur la figure 1, l'ajout de méthanol a un effet non négligeable sur les coefficients d'activité du sel (Na Br) 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 délicat, autant d'un point de vue théorique qu'expérimental car un grand nombre de données expérimentales est nécessaire pour développer le modèle thermodynamique résultant.

III-2 Présentation des systèmes

La figure 3 présente schématiquement les deux équilibres chimique et physique considérés ainsi que l'ensemble des espèces, moléculaire et ioniques, qui y participent. [03]

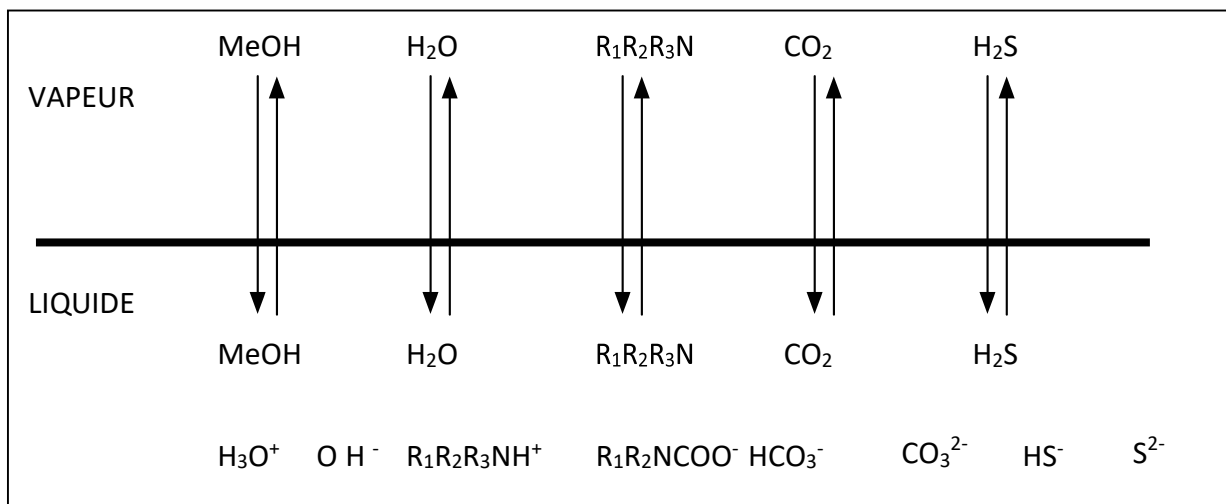


FIGURE CH III- 3 Équilibres physique et chimique au sein du système eau-alcanolamine-méthanol-CO₂- H₂S

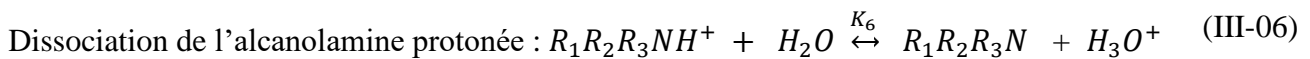
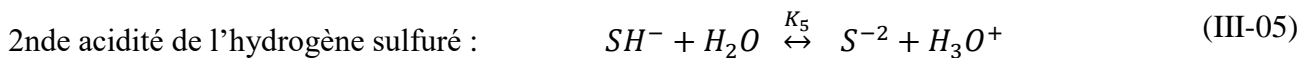
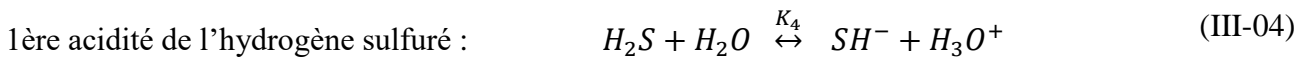
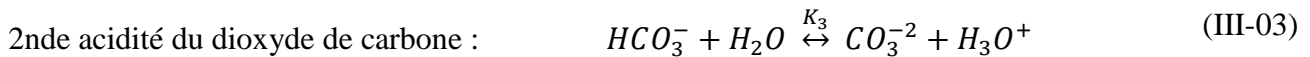
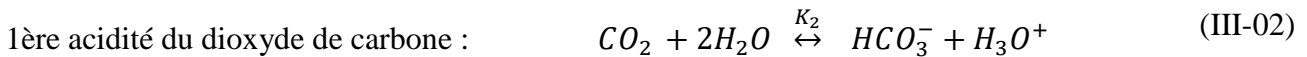
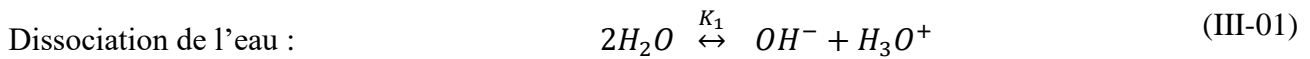
Les alcanolamines $R_1R_2R_3N$ les plus couramment utilisées industriellement sont :

- La monoéthanolamine ($R_1 = CH_2-CH_2-OH$, $R_2 = R_3 = H$), alcanolamine primaire ;
- La diéthanolamine ($R_1 = R_2 = CH_2-CH_2-OH$ et $R_3 = H$), alcanolamine secondaire ;
- La méthyl-diéthanolamine ($R_1 = R_2 = CH_2-CH_2-OH$ et $R_3 = CH_3$),
alcanolamine tertiaire.

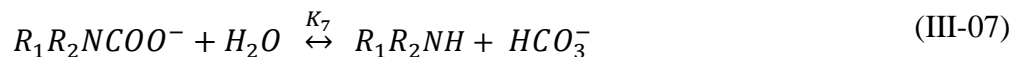
TABLEAU CH III- 1 Alcanolamines et leurs dérivées : désignation et formule semi-développée

Nom du composé	Abréviation	formule développée
Diéthanolamine	DEA	(HO-CH ₂ -CH ₂) ₂ -NH
Diéthanolamine protonée	DEAH ⁺	(HO-CH ₂ -CH ₂) ₂ -NH ₂ ⁺
Carbamate de la diéthanolamine	DEACOO ⁻	(HO-CH ₂ -CH ₂) ₂ -NCOO ⁻
Méthyl-diéthanolamine	MDEA	(HO-CH ₂ -CH ₂) ₂ -N-CH ₃
Méthyl-diéthanolamine protonée	MDEAH ⁺	(HO-CH ₂ -CH ₂) ₂ -N-CH ₃ -H ⁺
Monoéthanolamine	MEA	(HO-CH ₂ -CH ₂)-NH ₂
Monoéthanolamine protonée	MEAH ⁺	(HO-CH ₂ -CH ₂)-NH ₃ ⁺
Carbamate de la monoéthanolamine	MEACOO ⁻	(HO-CH ₂ -CH ₂)-NH-COO ⁻

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



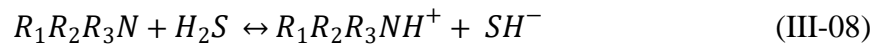
Décomposition du carbamate (alcanolamines primaires et secondaires uniquement) :



Dans ce travail, elles ne prennent pas en compte les produits de dégradation des alcanolamines à hautes températures. En présence de CO₂, des auteurs, ont mis en évidence la formation de composés ramifiés et cycliques comme le tri hydroxyéthylène ethylenediamine (THEED) ou le N-hydroxyethyl oxazolidone (HEOD) pour la DEA. [20]

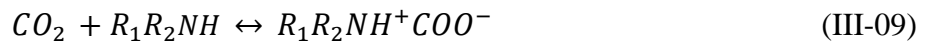
Toutes les réactions présentées, réaction (III-2) exceptée, résultent d'un transfert de proton considéré comme instantané d'un point de vue cinétique. La dissociation du dioxyde de carbone (III-2) s'effectue en deux étapes : le dioxyde de carbone est dans un premier temps hydraté sous forme d'acide carbonique (H₂CO₃). 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 (III-4) et (III-6) donne :

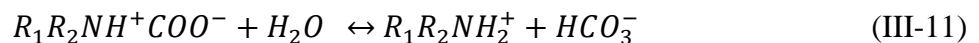
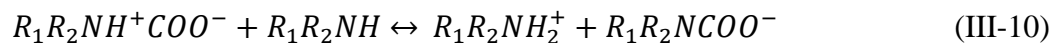


Une mole d'hydrogène sulfuré réagit avec une mole d'alcanolamine.

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 :

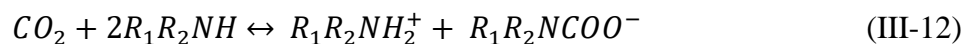


Ce zwitterion réagit ensuite avec les bases présentes et principalement d'alcanolamine et l'eau :



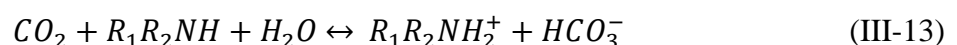
Pour montrer la cohérence de ce mécanisme cinétique avec les réactions de dissociation, nous pouvons considérer la démarche suivante :

1) la combinaison linéaire des réactions (III-9) et (III-10) donne l'équation-bilan (III-12) :



Une mole de dioxyde de carbone réagit avec deux moles d'alcanolamine. Cette équation est aussi obtenue en combinant les relations (III-2), (III-6) et (III-7).

2) la combinaison linéaire des réactions (III-9) et (III-11) donne la relation (III-13) :



Une mole de dioxyde de carbone réagit avec une mole d'alcanolamine. La relation (III-13) peut être retrouvée par combinaison linéaire des équations (III-2) et (III-6).

Le dioxyde de carbone peut donc réagir suivant les 2 réactions (III-12) et (III-13). La stœchiométrie globale entre le CO₂ et une alcanolamine primaire ou secondaire est comprise entre 0,5 et 1.

Pour la MDEA, alcanolamine tertiaire, seule la réaction (III-13) 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. [03]

III-3 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, quel que soit le système étudié, par leur relative simplicité (a).

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 solvation 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 (b) ;

a) Modèles basés sur des constantes d'équilibre apparentes

➤ Modèle de Kent et Eisenberg, 1976 : développement originel et extension

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

b) Expression du potentiel chimique par un formalisme d'équation d'état

➤ L'équation de Fürst et Renon, 1993

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La modélisation du système complet eau-DEA-méthanol-CO₂-H₂S 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 1 récapitule les états de référence des différentes espèces moléculaires.

TABLEAU IV- 1 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

IV-1 Système eau-diéthanolamine-CO₂

En phase liquide, 3 espèces moléculaires (H₂O, DEA et CO₂) coexistent avec 6 espèces ioniques (OH⁻, H₃O⁺, HCO₃⁻, CO₃²⁻, 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 H₂O, DEA, CO₂, HCO₃⁻, DEAH⁺ et DEACOO⁻. Ils sont ajustés en fonction de la température.

IV-1-1 Résultats obtenus sur les pressions partielles.

La figure 1 présente les résultats d'ajustement en fonction de la température pour les données[07]: le modèle tend à surestimer les pressions partielles de CO₂ 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).

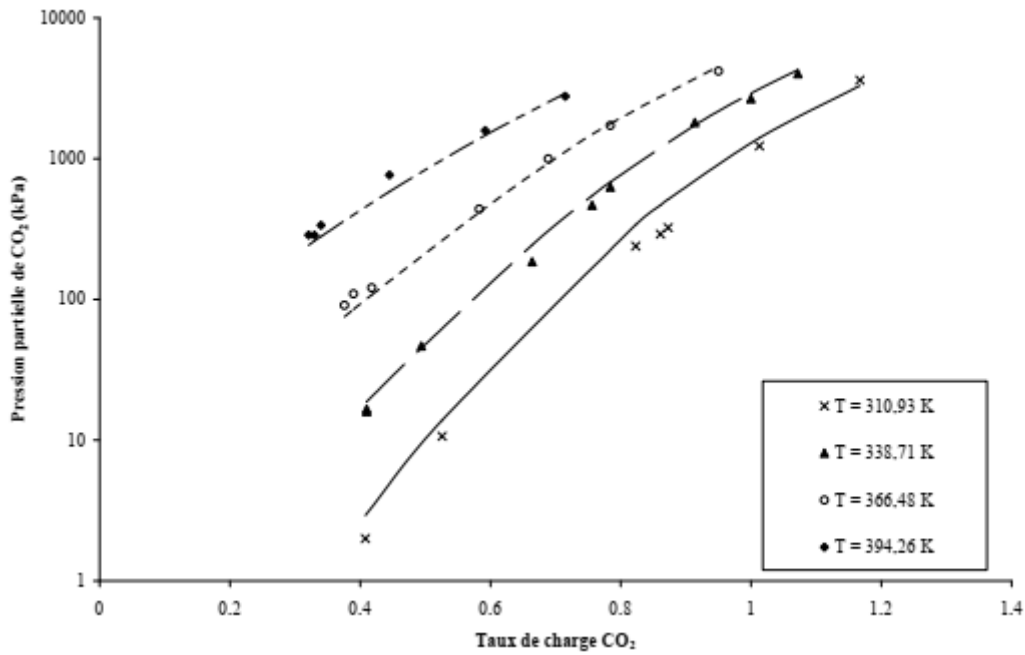


FIGURE CH IV- 1 Système eau-DEA-CO₂ à 25 % poids de DEA : comparaison entre pressions partielles expérimentales de CO₂ (Lawson et Garst, 1976) et valeurs calculées avec le modèle

Dans le cas des points expérimentaux [05] (figure 2), nous constatons que le modèle sous-estime puis surestime les données expérimentales quand le taux de charge augmente. En revanche, les données [06] sont surestimées (figure 2).

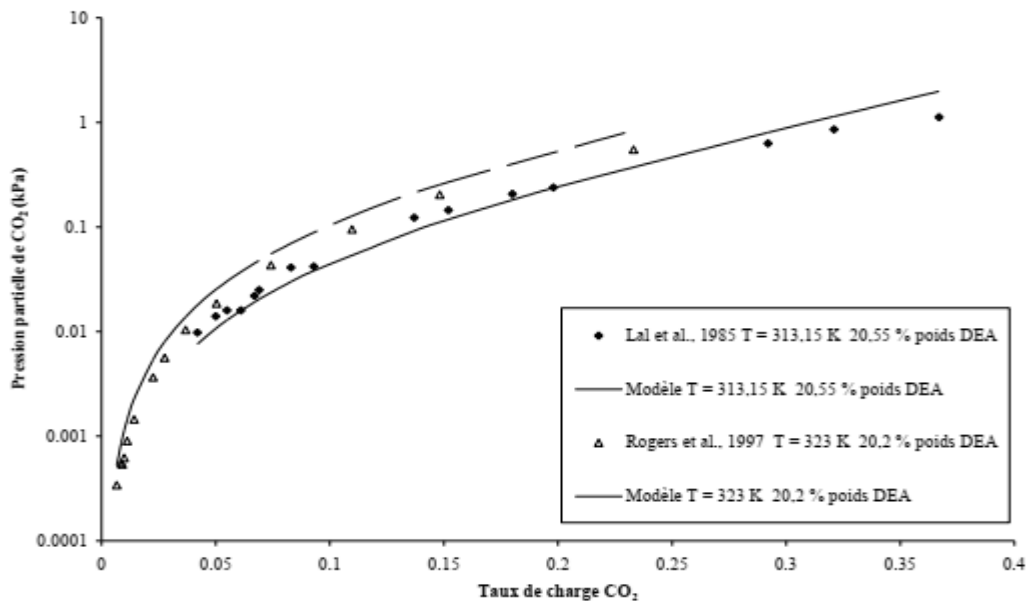


FIGURE CH IV- 2 Système eau-DEA-CO₂ : comparaison entre pressions partielles expérimentales de CO₂ et valeurs calculées avec le modèle aux faibles taux de charge

IV-1-2 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 3 à 298,15 K et la figure 4 à 348,15 K.

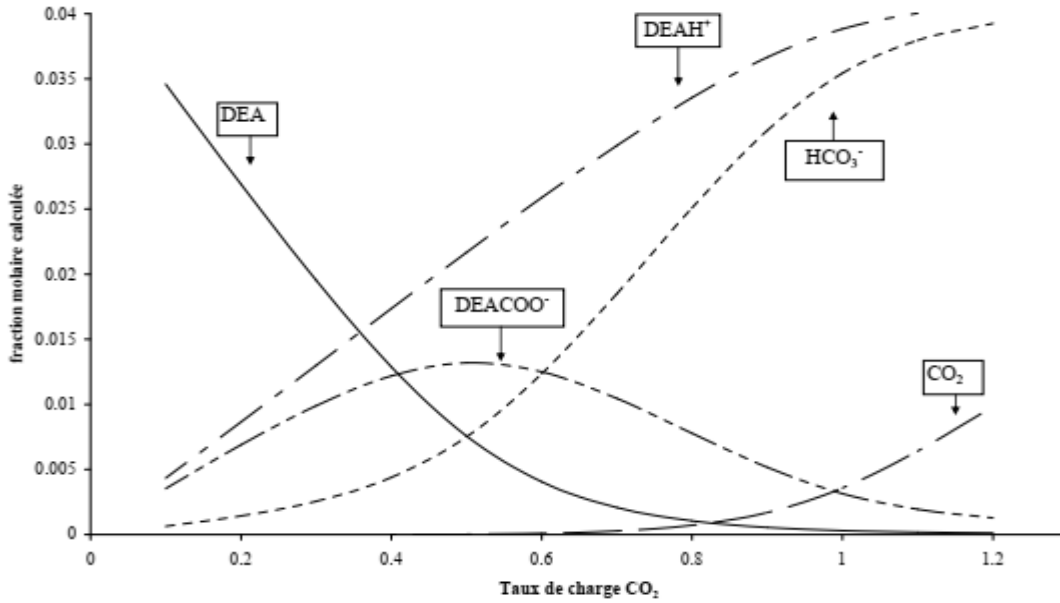


FIGURE CH IV- 3 Profils de concentration des espèces dans le système eau-DEA-CO₂ (T = 298,15 K; 20,55 % poids DEA)

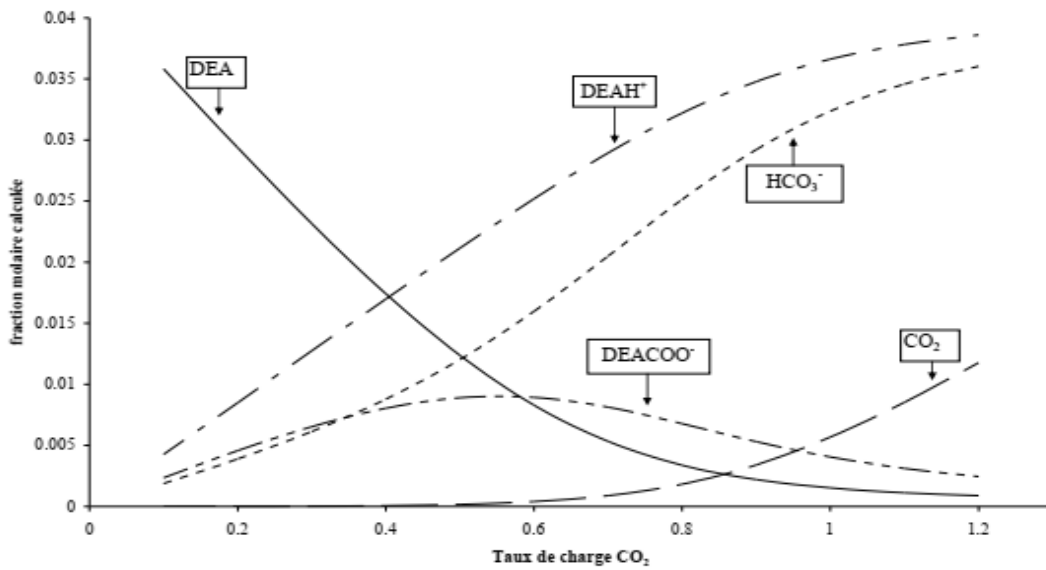


FIGURE CH IV- 4 Profils de concentration des espèces dans le système eau-DEA-CO₂ (T = 348,15 K; 20,55 % poids DEA)

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 3). A plus haute température (figure 4), 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 CO₂ aqueux. Vu la stœchiométrie de la réaction (III-13) où une mole de CO₂ 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 (III-11) ainsi que la réaction (III-13) d'une mole de CO₂ 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 en particulier à basse température.

Un auteur a déterminé par une technique infrarouge la fraction massique de CO₂ 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 5 compare ces mesures expérimentales avec les valeurs calculées par notre modèle pour le CO₂ moléculaire. [21]

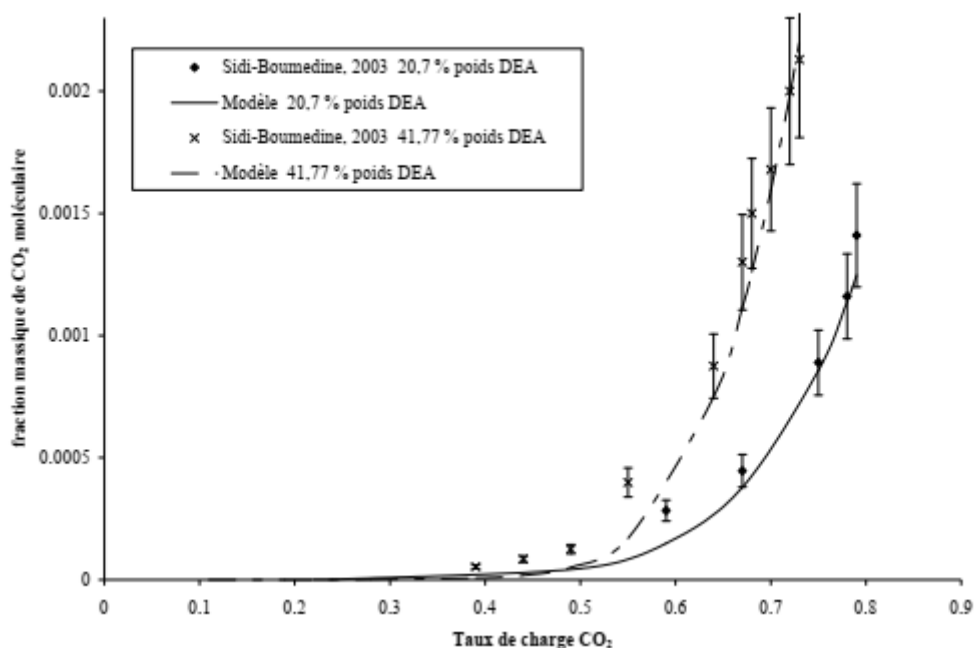


FIGURE CH IV- 5 Comparaison entre les fractions massiques de CO₂ moléculaire en phase liquide expérimentales et calculées par notre modèle à 298,15 K. Système eau-DEA-CO₂

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 6 compare les aires sous le pic caractéristique du carbamate avec les fractions molaires calculées par notre modèle.

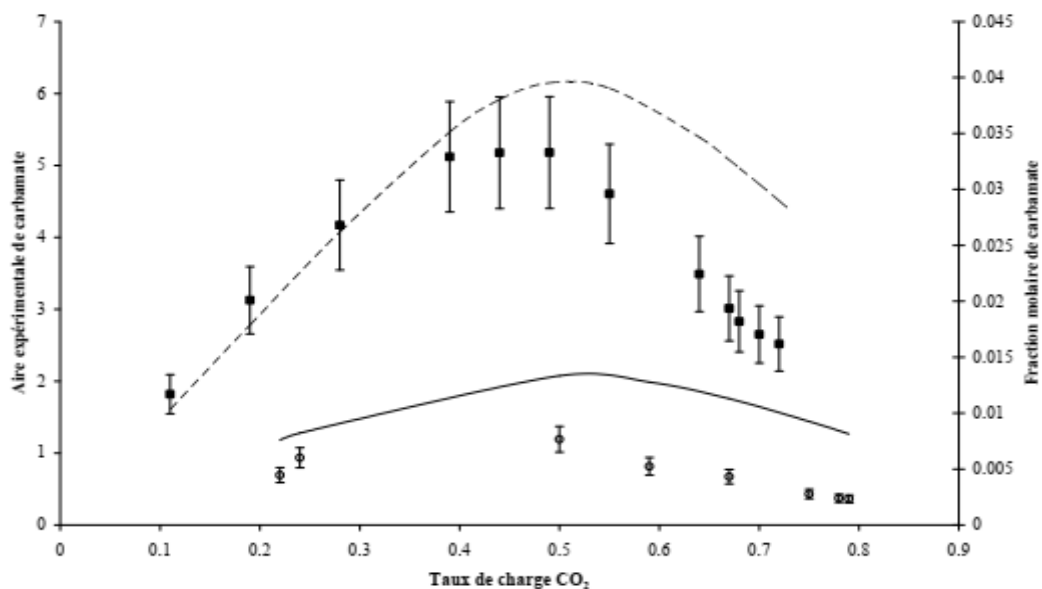


FIGURE CH IV- 6 Aires expérimentales de carbamate (Sidi-Boumedine, 2003) et fractions molaires de carbamate calculées par notre modèle à 298,15 K. Système eau-DEA-CO₂

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 notable sur la variation de la quantité en carbamate en fonction du taux de charge par déplacement de l'équilibre de formation de carbamate.

Des auteurs 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. [22]

Le tableau 02 présente les écarts obtenus pour représenter les compositions de carbamate expérimentales 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 tandis que notre modèle a été ajusté sur des données de pression partielle et de chaleur d'absorption [22].

TABLEAU IV- 2 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 le modèle [22] 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 7 présente les résultats dans le solvant contenant 20,55 % poids de DEA à T = 313 K.

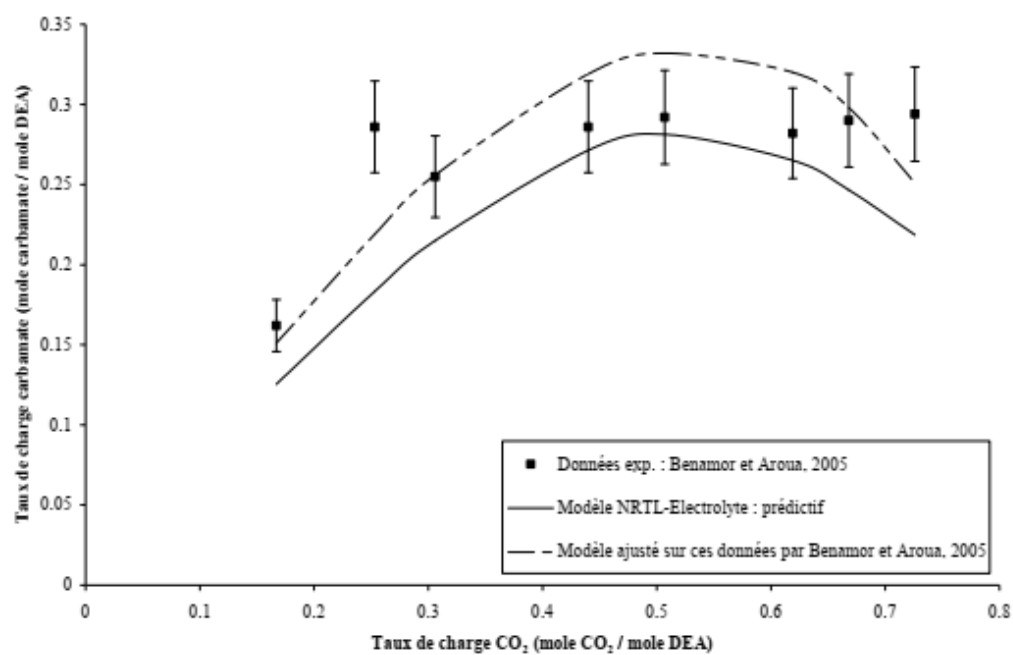


FIGURE CH IV- 7 Composition de carbamate en phase liquide expérimentales et calculées dans le système eau-DEA-CO₂ à 313 K et à 20,55 % poids de DEA

Conclusion générale

Le travail de mémoire 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 méthyl-diéthanolamine (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 ;

Cette aspect est étroitement liés puisque les données expérimentales recensées et acquises au cours du travail vont servir pour le développement et la vérification du modèle thermodynamique.

Ce travail est consacré 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 CO₂. Dorénavant, il est opérationnel pour mesurer la solubilité des mélanges de gaz acides CO₂ + H₂S 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.

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.

L'extension au solvant eau-DEA-MDEA a montré, dans le cas du CO₂, la possibilité d'éviter l'ajustement des nouveaux paramètres engendrés par la présence conjointe des 2 amines en raisonnant 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.

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.

L'étude des mélanges de gaz acides dans le solvant eau-DEA a mis en évidence la sensibilité 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.

Références bibliographiques

- [01] BOTTOMS, R.R U.S. Patent n° 1783901, Ré 1933, 18, 958 (1930)
- [02] HENNI, A., MATHER, A.E. (1995) Solubility of carbon dioxide in methyldiethanolamine + methanol + water, J. Chem. Eng. Data, 40, 493-495
- [03] Emilie BLANCHON LE BOUHELEC – TRIBOUILLOIS. (2006) thèse de doctorat à l'institut national polytechnique de LORRAINE, IFP
- [04] 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
- [05] LAL, D., OTTO, F.D., MATHER, A.E. (1985) The solubility of H₂S and CO₂ in a diethanolamine solution at low partial pressures, Can. J. Chem. Eng. Data, 63, 681-685
- [06] 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
- [07] 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
- [08] 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
- [09] BULLIN, J.A., DAVISON, R.R., ROGERS, W.J. The collection of VLE data for acid gas- alkanolamine system using Fourier transform infrared spectroscopy, GPA Project 911, Gas Processors Association Report n°165 (1997)
- [10] FISCHER, K., RICHON, the solubility of CO₂ in two mixtures containing water, methanol and diethanolamine and the influence of methane and a methane-propane mixture on its solubility, Final report ARMINES at (1997)
- [11] BONNE, J.P., PEYTAVY, J.L. Mesures d'équilibre de gaz acides dans des solvants eau- DEA-méthanol, Rapport interne, TOTAL (2003)
- [12] 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
- [13] AMARARÈNE, F. Absorption de composés soufrés par des solvants à base d'alcanolamines, Thèse, Ecole des Mines de Paris, Paris (2003)
- [14] HORSTMANN, S., KAMPS, P., LAUE, S., MEIER, I., WOLLMANN, R., FISCHER, K. (2001) Solubility of H₂S, CH₄ and CH₃SH in mixtures of methanol + water +

diethanolamine, Final report, Laboratory for Thermophysical Properties GmbH, Oldenburg, Germany

[15] GUILBOT, P., VALTZ, A., LEGENDRE, H., RICHON, Rapid on-line sampler-injector: a reliable tool for HT-HP sampling and on-line GC analysis, *Analisis*, 28, 426-431(2000)

[16] ANGUS, S., REUCK, K. M., AMSTRONG, B. International Thermodynamic Tables of the fluid state-6 Carbon dioxide, Pergamon Press (1973)

[17] GOODWIN, R.D. Hydrogen Sulfide Provisional Thermophysical Properties from 188 to 700 K at Pressures to 75 MPa, NBSIR 83-1694, National Bureau of Standards (1983)

[18] 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

[19] 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

[20] DAWODU, O.F., MEISEN, Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of alkanolamines, *J. Chem. Eng. Data*, 39, 548-552 a (1994)

[21] 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

[22] BENAMOR, A., AROUA, M.K Modeling of CO₂ solubility and carbamate concentration in DEA, MDEA and their mixtures using the Deshmukh-Mather model, *Fluid Phase Equilib.*, 231, 150-162 (2005)