

## PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ALCANOLAMINES UTILISEES DANS LE TRAITEMENT DU GAZ

**D-J. Vinel, Chakib Bouallou**

*Centre d'Énergétique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris  
60, Bd. Saint-Michel, 75006 Paris, France  
[bouallou@paris.ensmp.fr](mailto:bouallou@paris.ensmp.fr), Tel 331-40519111, Fax 331-43265910*

**Résumé :** Dans cet article est proposée une analyse critique des paramètres physico-chimiques utilisés lors de la modélisation et la simulation de colonnes d'absorption et de régénération dans les procédés de traitement de gaz par des solutions aqueuses d'alcanolamines. La réalisation d'un code de calcul fiable et précis nécessite l'emploi de nombreux paramètres physiques qui permettent de décrire le système. Il est nécessaire de connaître le coefficient de diffusion de chacune des espèces impliquées dans le processus de transfert avec réactions chimiques. Dans les exploitations numériques réalisées dans le cas des systèmes CO<sub>2</sub>/amines ou CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/amines, il faut aussi connaître le coefficient de résistance au transfert côté liquide pour déterminer l'épaisseur du film diffusionnel. La constante de la loi de Henry et le coefficient de résistance au transfert côté gaz sont indispensables pour déterminer la concentration du gaz transféré à l'interface gaz-liquide. De même, la condition limite dans la zone de mélange correspond à l'équilibre chimique des différentes espèces. Il est donc nécessaire de connaître les valeurs des constantes d'équilibres des réactions considérées pour calculer les concentrations des espèces dans la zone de mélange. Enfin, il faut connaître la valeur des vitesses des réactions considérées. La comparaison de ces paramètres aura pour but de s'assurer de leur fiabilité mais également d'homogénéiser l'adjonction de nouveaux paramètres au sein des codes de calcul avec ceux déjà présents. Les valeurs

expérimentales ainsi que les corrélations disponibles dans la littérature sont examinées.

**Keywords :** absorption, alcanolamines, carbon dioxide, hydrogen sulphide,

## INTRODUCTION

Aujourd'hui, le gaz naturel représente 12 % de l'énergie primaire consommée par l'union européenne et devrait atteindre 30 % en 2020. Lors de son extraction, le gaz naturel contient du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène dans des proportions parfois majoritaires (jusqu'à 70 %). Ces gaz acides doivent être séparés des hydrocarbures pour plusieurs raisons.

D'un point de vue écologique, le CO<sub>2</sub> est un gaz à effet de serre et H<sub>2</sub>S brûlé est la cause des pluies acides. Le CO<sub>2</sub> relâché aujourd'hui dans l'atmosphère contribuera, en outre, à la modification des courants marins comme le « Gulf stream ». En 1992, le sommet de Rio (Brésil) encourageait l'espoir d'une prise de conscience politique de l'écologie et le protocole de Kyoto fixait de nouveaux objectifs de réduction des émissions de CO<sub>2</sub>. Ainsi les spécifications sur la teneur en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>S du gaz naturel n'ont cessé de décroître durant ces 10 dernières années.

D'un point de vue économique, la séparation des gaz acides du gaz naturel est nécessaire. Lors du transport par méthanier, le gaz est liquéfié à -160°C et le CO<sub>2</sub> se présenterait sous forme de neige carbonique augmentant ainsi les coûts de liquéfaction et posant des problèmes techniques. La présence de CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>S diminue également le pouvoir calorifique du gaz naturel. H<sub>2</sub>S est aussi un poison pour l'homme et pour les catalyseurs des procédés de fabrication d'ammoniac à partir de CH<sub>4</sub>.

Plusieurs grandes familles de procédés existent pour le traitement du gaz naturel : La séparation physique à l'aide de membrane actuellement en développement, les procédés d'absorption physique et les procédés d'absorption chimique.

Des études ont été menées (Bhide et al. 1998) sur des procédés hybrides associant une séparation par membrane suivie d'une absorption chimique par la N-méthyl-diéthanolamine. Les membranes peuvent retirer du gaz naturel jusqu'à 40 % en mole de CO<sub>2</sub> mais seulement 1 % de H<sub>2</sub>S. L'intérêt d'un procédé hybride est de réduire le taux de CO<sub>2</sub> du gaz à traiter par membrane avant d'envoyer ce gaz sur une unité absorbant sélectivement H<sub>2</sub>S et ainsi réduire la taille des absorbeurs et la quantité d'énergie nécessaire à la régénération.

L'absorption des gaz acides par des solvants physiques repose sur l'utilisation de solvants organiques polaires qui ne réagissent pas avec le CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S mais qui les solubilisent préférentiellement aux hydrocarbures comme l'éther diméthylique de polyéthylène de glycol (procédé Selexol) ou la N-méthylpyrrolidone (procédé Purisol). L'efficacité de ces procédés découle essentiellement des forces motrices favorisant la solubilisation des gaz acides, ils ne sont donc utilisés que lorsque les pressions partielles en gaz acides sont importantes. L'apport énergétique nécessaire à la régénération des solvants est également minimisé puisqu'une simple diminution de la pression partielle de ces gaz provoquera leurs désorptions.

L'absorption/régénération des gaz acides par l'utilisation de solvants chimiques

représente les procédés les plus utilisés. Les solvants rencontrés les plus fréquemment sont les alcanolamines, qui possèdent un groupement hydroxyle favorisant la solubilité dans l'eau et un groupement amine basique qui réagit avec les gaz acides.

Le synopsis de l'absorption de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{H}_2\text{S}$  dans des solutions aqueuses d'alcanolamines est le suivant. Après diffusion des gaz acides jusqu'à l'interface gaz/liquide, les gaz sont absorbés par le liquide. Le  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$  diffusent alors au sein du liquide sous forme moléculaire. Parallèlement à leur diffusion au sein de la solution aqueuse, les gaz dissous vont réagir avec les alcanolamines et les produits de cette réaction vont diffuser dans le milieu.

Les alcanolamines les plus utilisées sont principalement la Diéthanolamine (DEA) qui est une amine secondaire et la N-Méthyldiéthanolamine (MDEA) qui est une amine tertiaire. Une autre amine secondaire 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP) est beaucoup étudié actuellement (Mandal et al. 2001, Xiao et al. 2000) et pourrait connaître un grand développement dans l'industrie.

Ces alcanolamines réagissent avec  $\text{H}_2\text{S}$  lors de réactions « acide-base » instantanées mais différemment avec  $\text{CO}_2$  et ont des utilisations différentes suivant leur encombrement stérique et le degré de substitution de l'azote. Les amines primaires et secondaires forment avec  $\text{CO}_2$  des carbamates dont la stabilité varie en fonction de l'encombrement stérique des amines. La réaction de  $\text{CO}_2$  avec les amines tertiaires ne peut pas conduire à un carbamate, ces réactions sont donc moins exothermiques et plus lentes que celles mettant en jeu des carbamates stables. La régénération des solutions d'alcanolamine tertiaire nécessite donc moins d'énergie qu'avec les amines primaires ou secondaires.

La MDEA est donc utilisée afin de retirer sélectivement  $\text{H}_2\text{S}$  du gaz naturel ( $< 4$  ppm) en minimisant la présence de  $\text{CO}_2$  dans le flux d' $\text{H}_2\text{S}$  ce qui est particulièrement intéressant en vue de l'utilisation d'un procédé Claus pour transformer  $\text{H}_2\text{S}$  en soufre. L'énergie nécessaire à la régénération de la MDEA est également moindre qu'avec la DEA d'où des économies énergétiques substantielles. Néanmoins, les spécifications sur le  $\text{CO}_2$  étant inférieures à 2 % volumique, l'absorption de  $\text{CO}_2$  par des solutions de MDEA a dû être améliorée par l'adjonction d'une faible quantité d'amine primaire ou secondaire (généralement la DEA) (Katti et al. 1987, Pani et al. 1996). Cette adjonction permet d'augmenter très notablement l'absorption de  $\text{CO}_2$  par la MDEA additionnée de DEA par l'accélération des cinétiques sans néanmoins nécessiter un apport d'énergie supplémentaire très important lors de la régénération. De nouvelles amines secondaires stériquement encombrées à l'étude comme l'AMP présentent l'avantage de cinétiques plus rapides qu'avec les amines tertiaires mais aussi conduisent à la formation de carbamate instable se décomposant plus facilement et nécessitant ainsi moins d'énergie à la régénération qu'avec d'autres amines secondaires classiques comme la DEA.

Le procédé aux amines pour l'extraction des gaz acides possède ainsi une grande souplesse suivant le choix de l'amine utilisée en fonction du gaz à traiter ainsi que des utilisations aval du gaz traité. Les spécifications sur le gaz traité deviennent de plus en plus drastiques. Les demandes pour des taux de  $\text{CO}_2$  inférieurs à 2 % volumique ainsi que des taux d' $\text{H}_2\text{S}$  inférieurs à 2 ppm deviennent courantes. La maîtrise de l'ensemble du procédé est nécessaire pour réussir à atteindre ces spécifications au moindre coût. L'absorption des gaz acides a été très souvent étudiée par les auteurs. De nombreuses corrélations sur les cinétiques (Rinker 1995, 1996, Ko et Li 2000, ...), les paramètres physico-chimiques (Al Ghawas et al. 1989, Rinker et al. 1997, Rowley 1999, ...) ainsi

que des modèles de transfert de matière (Cadours et Bouallou 1998, Al Baghli et al. 2001, Schubert et al. 2001, ...) lors de l'absorption ont été publiés. Mais l'étape de la régénération des solvants amines a été souvent négligée. Les plages de température industrielle où la désorption a lieu sont de 380-400 K; aucune étude à notre connaissance n'a porté sur ces plages de températures, ni sur les problèmes très particuliers de transfert de vapeur d'eau lors de la régénération. L'absence d'étude théorique et de données expérimentales handicape la modélisation du procédé de régénération. La méconnaissance de cette étape contraint les industriels au surdimensionnement des colonnes afin de traiter des débits d'amines sur-évalués. La suppression des gaz acides du gaz naturel par l'utilisation de solvants chimiques repose sur leur capacité à réagir avec CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S. H<sub>2</sub>S est un acide de Brønsted qui réagit de manière instantanée avec les amines en échangeant un proton. Mais CO<sub>2</sub> est un acide de Lewis qui comporte deux doublets électroniques libres. Sa réaction avec les alcanolamines aura une vitesse finie mais les mécanismes de la réaction sont variables suivant le degré de substitution ou d'encombrement stérique de l'azote de l'amine. Industriellement, les amines qui ont le plus d'importance sont la MEA, la DEA et la MDEA. Ces amines sont utilisées seules ou en mélange afin de combiner leurs avantages respectifs (la haute réactivité de CO<sub>2</sub> avec les amines primaires et secondaires, la sélectivité des amines tertiaires vis à vis d'H<sub>2</sub>S, l'économie d'énergie réalisée pour régénérer des amines tertiaires).

L'objet de ce travail est de faire le point sur les paramètres physico-chimiques utilisés lors de la modélisation et la simulation de colonnes d'absorption et de régénération dans les procédés de traitement de gaz par des solutions aqueuses d'alcanolamines. L'obtention d'un jeu de paramètres cohérents qui sera intégré au sein d'un simulateur complet de procédé est primordiale.

## 1. MASSE VOLUMIQUE

Nous avons comparé différentes corrélations pour la densité de solutions aqueuses d'alcanolamines, principalement la MDEA et la DEA qui nous intéressent en priorité.

Weiland (1996) a utilisé les données expérimentales de trois articles : Al Ghawas et al. (1989); D'Guillo et al. (1992) ; Ho et al. (1993). A partir de ces valeurs, une corrélation a été établie (1) :

$$\rho = \frac{x_{Am}M_{Am} + x_{H_2O}M_{H_2O} + x_{CO_2}M_{CO_2}}{V_S} \quad (1)$$

Dans (1) V<sub>S</sub> représente le volume molaire (en cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>) de la solution calculé à partir des relations suivantes :

$$V_S = x_{Am}V_{Am} + x_{H_2O}V_{H_2O} + x_{CO_2}V_{CO_2} + x_{Am}x_{H_2O}V^* + x_{Am}x_{CO_2}V^{**} \quad (2)$$

$$V_{Am} = \frac{M_{Am}}{aT^2 + bT + c} \quad (3)$$

$$V^{**} = d + e \times x_{Am} \quad (4)$$

Dans ces relations (2 - 4),  $V^*$  et  $V^{**}$  sont les paramètres d'interaction respectifs de l'eau avec l'amine et de l'amine avec le  $\text{CO}_2$ . Pour des températures inférieures à 398 K, des fractions massiques d'amines inférieures à 50 % et des taux de charge en  $\text{CO}_2$  inférieurs à 60 % pour la MEA et la DEA et à 80 % pour la MDEA, Weiland (1996) a régressé les paramètres suivants (Tableau 1).

Tableau 1 : Paramètres régressés par Weiland (1996)

	MEA	DEA	MDEA
a ( $\text{g.K}^{-2}.\text{cm}^{-3}$ )	$-5.352 \times 10^{-07}$	$-6.913 \times 10^{-07}$	$-4.861 \times 10^{-07}$
b ( $\text{g.K}^{-1}.\text{cm}^{-3}$ )	$-4.514 \times 10^{-04}$	$-2.066 \times 10^{-04}$	$-4.249 \times 10^{-04}$
c ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	1.195	1.217	1.205
d ( $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ )	-	-	12.983
e ( $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ )	-	-	397.720
M ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	61.090	105.140	119.170
$V_{\text{CO}_2}$ ( $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ )	0.047	0.044	-2.856
$V^*$ ( $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ )	-1.822	-2.966	-6.650

La comparaison va être établie avec les corrélations données par Al Ghawas et al. (1989) pour des solutions de MDEA (5,6, Tableau 2), les données expérimentales de Rinker et al. (1997) pour des solutions de MDEA et de DEA et avec les corrélations industrielles.

$$\rho = G_1 + G_2 T + G_3 T^2 \quad (5)$$

$$G_i = g_{i,1} + g_{i,2} w_{\text{Am}} + g_{i,3} w_{\text{Am}}^2 + g_{i,4} w_{\text{Am}}^3 \quad (6)$$

Dans (6),  $w_{\text{Am}}$  est la fraction massique en pourcentage d'amine dans la solution.

Tableau 2 : Paramètres régressés par Al Ghawas et al. (1989)

	$g_{i,j} (\text{g.cm}^{-3})$			
i/j	1	2	3	4
1	0.7159	0.3960	0.9280	-0.7949
2	0.0021	-0.0020	-0.0039	0.0030
3	$-4.010 \times 10^{-06}$	$3.070 \times 10^{-06}$	$3.585 \times 10^{-06}$	$-2.709 \times 10^{-06}$

Les résultats de ces comparaisons apparaissent sur les graphiques (Figures 1, 2 et 3) pour la MDEA et pour la DEA (Figure 4, 5 et 6). La densité des solutions aqueuses de MDEA et de DEA augmente avec la fraction massique d'alcanolamine et diminue avec l'augmentation de température. Nous constatons dans le cas de la MDEA une très grande homogénéité des résultats quelle que soit la fraction massique de MDEA puisque l'écart maximum entre les valeurs est inférieur à 1 % à 373 K. La relation industrielle pour la DEA présente un très léger écart (inférieur à 1 %) pour toutes les températures avec les autres courbes pour des solutions diluées. Lorsque la fraction massique de DEA augmente, cet écart diminue. Nous pouvons avoir la plus grande confiance dans les valeurs de densité données par les relations industrielles dans la plage de concentrations en amines étudiées.

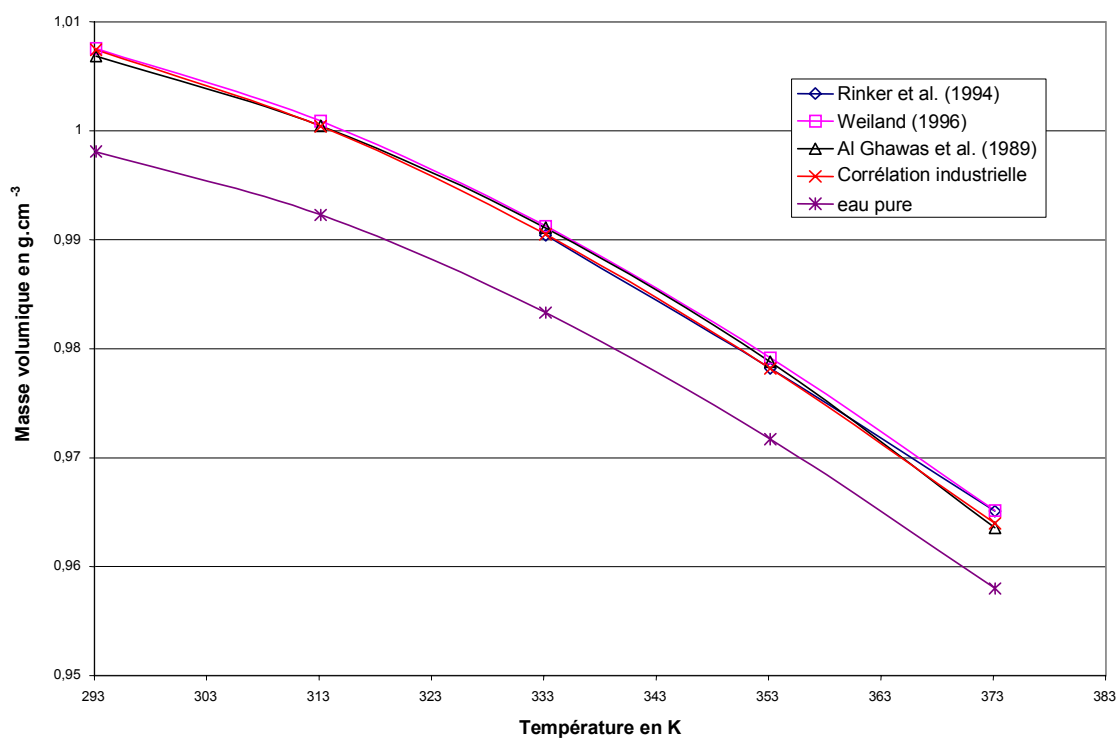


Figure 1 : Masse volumique d'une solution aqueuse de MDEA (10 % massique)

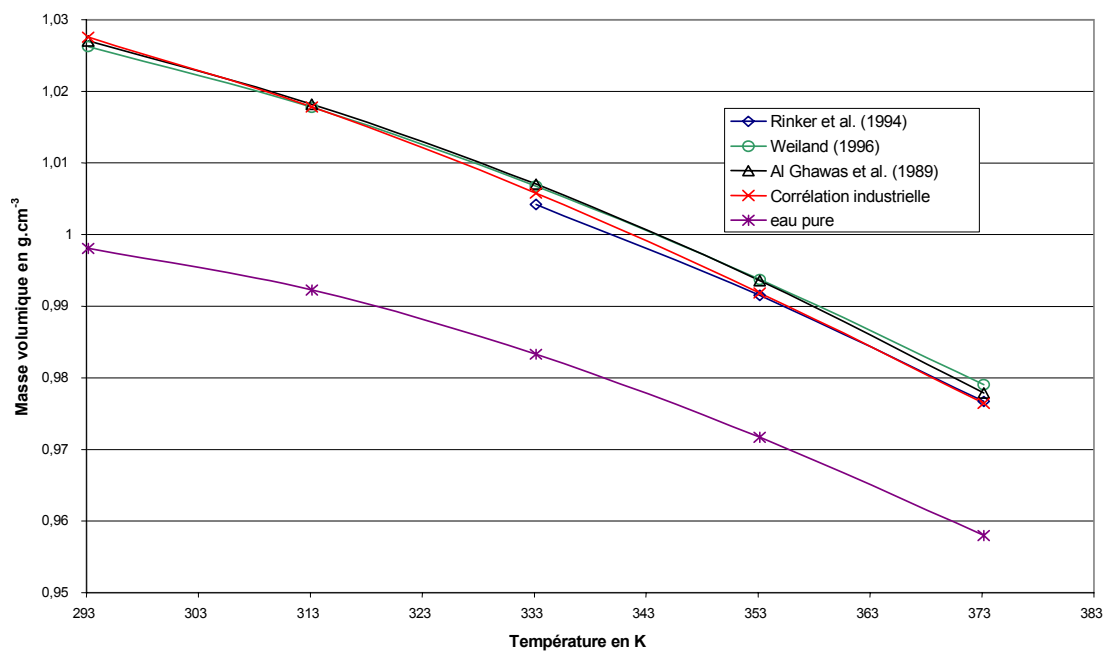


Figure 2 : Masse volumique d'une solution aqueuse de MDEA (30 % massique)

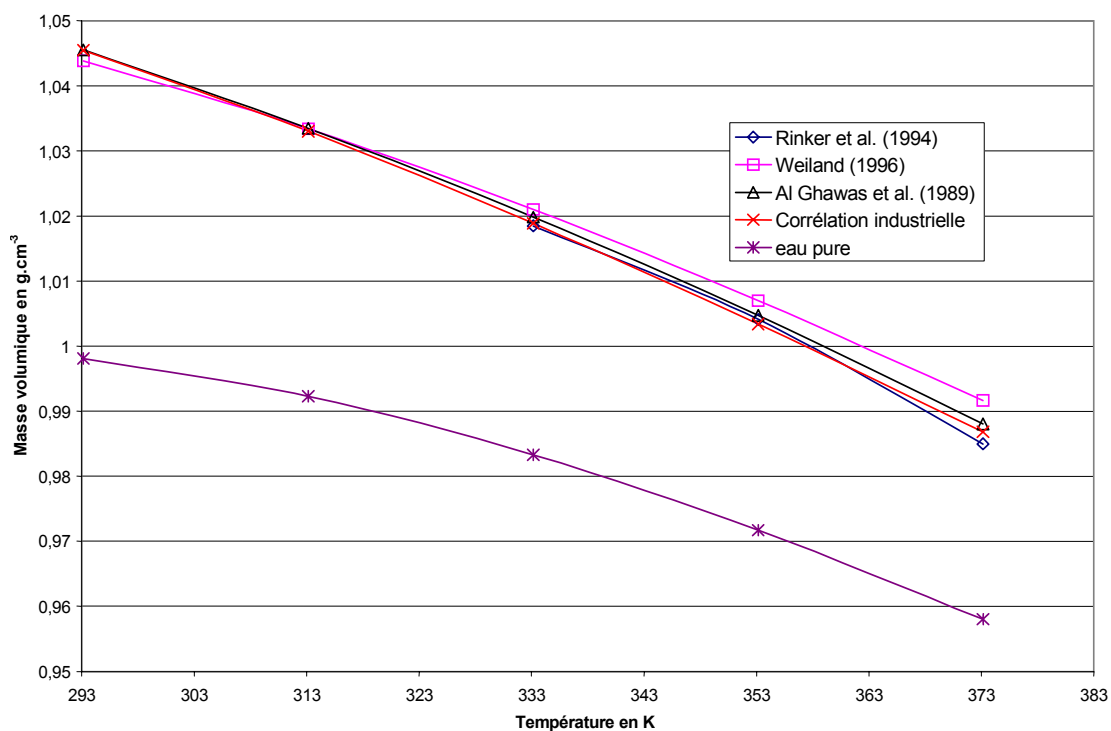


Figure 3 : Masse volumique d'une solution aqueuse de MDEA (50 % massique)

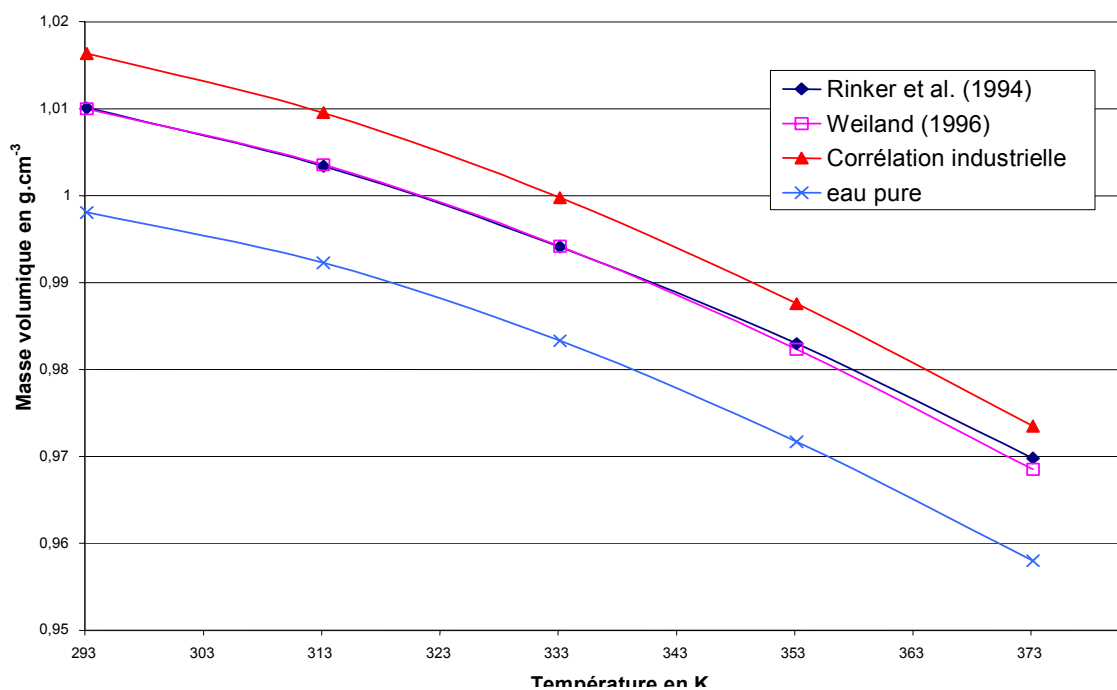


Figure 4 : Masse volumique d'une solution aqueuse de DEA (10% massique)

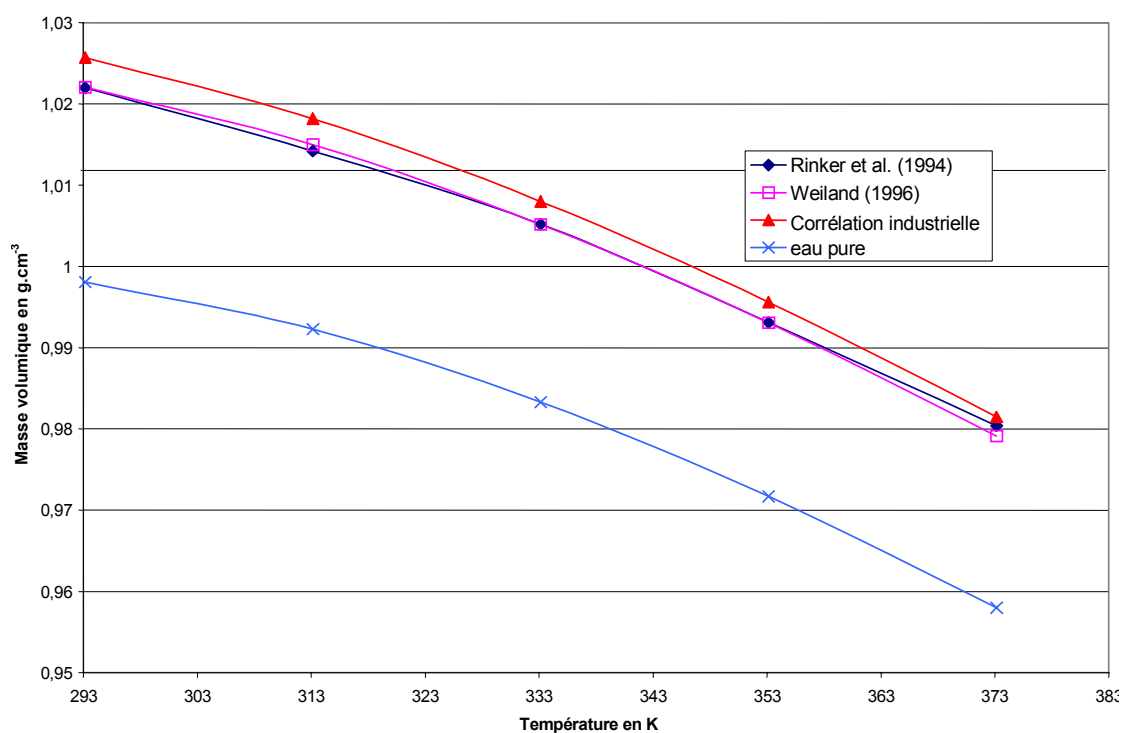


Figure 5 : Masse volumique d'une solution aqueuse de DEA (20% massique)

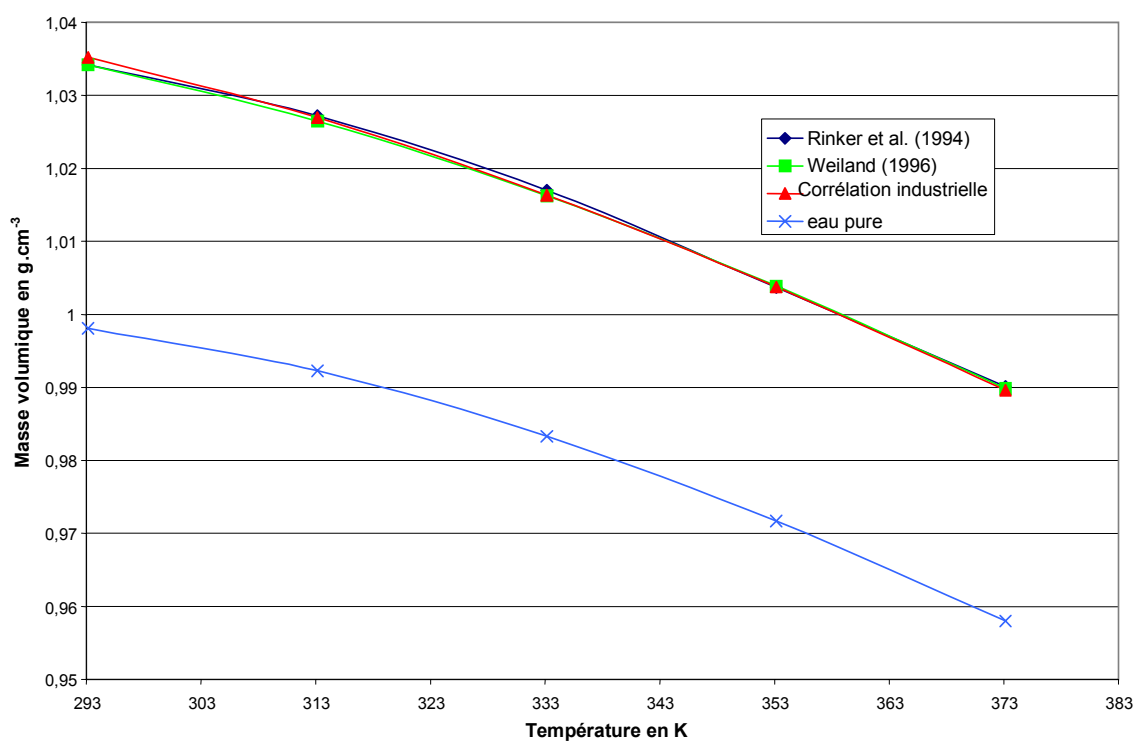


Figure 6 : Masse volumique d'une solution aqueuse de DEA (30% massique)

## **2. CONSTANTE DE HENRY PHYSIQUE DE CO<sub>2</sub> DANS DES SOLUTIONS D'ALCANOLAMINES**

L'un des paramètres les plus importants pour modéliser l'absorption de CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>S dans des solutions aqueuses d'alcanolamines est la solubilité physique. Malheureusement, comme CO<sub>2</sub> réagit avec les alcanolamines, sa constante de Henry ne peut être mesurée directement. N<sub>2</sub>O est alors utilisé en raison de sa similitude de masse, de structure moléculaire et de potentiel de Lennard-Jones avec CO<sub>2</sub> et de son caractère amorphe vis à vis des amines. L'analogie entre N<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> (Clarke 1964) s'écrit alors en terme de constante de Henry (7).

$$\frac{H_{\text{CO}_2}^{\text{solution}}}{H_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{solution}}} = \frac{H_{\text{CO}_2}^{\text{eau}}}{H_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{eau}}} \quad (7)$$

Dans (7), les exposants solution et eau indiquent que la constante de Henry est mesurée respectivement dans la solution aqueuse d'alcanolamines et dans l'eau pure. De nombreux auteurs (Al Ghawas et al. 1989 ; Rinker et al. 1994) ont mesuré les constantes de Henry de N<sub>2</sub>O dans différentes solutions d'alcanolamines et principalement la MDEA et la DEA.

### **2.1. Solutions aqueuses de MDEA et eau pure**

Les références de différentes études sur la solubilité de N<sub>2</sub>O dans des solutions de MDEA qui seront utilisées par la suite ont été rassemblées dans le Tableau 3.

*Tableau 3 : Références bibliographiques et domaine d'étude*

Références	Domaine de température (en K)	Domaine de concentration en MDEA
Haimour et Sandall (1984)	288-308	< 40 % massique
Versteeg et van Swaaij (1988)	293-333	<275 mol.m <sup>-3</sup>
Al Ghawas et al. (1989)	288-323	<50 % massique
Rinker et al. (1997)	293-353	<50 % massique
Ko et Li (2000)	303-313	<300 mol.m <sup>-3</sup>
Bishnoi et Rochelle (2000)	298	<50 % massique

Les corrélations de Versteeg et van Swaaij (1988) (8), de Al Ghawas et al. (1989) (9), ainsi que les résultats expérimentaux de Haimour et Sandall (1984), Rinker et al. (1997), Ko et Li (2000), et Bishnoi et Rochelle (2000) sont comparés entre eux avant d'être confrontés aux relations industrielles.

$$H_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{MDEA}} = \frac{RT}{\sum_{i=0}^{i=5} a_i C_{\text{MDEA}}^i} \quad (8)$$

Les paramètres a<sub>i</sub> de la corrélation (8) sont regroupés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Paramètres de l'équation (8) (Versteeg et van Swaaij 1988)

T en K	$a_0$	$10^3 a_1$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$10^6 a_2$ ( $\text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ )	$10^9 a_3$ ( $\text{m}^9 \cdot \text{mol}^{-3}$ )	$10^{12} a_4$ ( $\text{m}^{12} \cdot \text{mol}^{-4}$ )	$10^{15} a_5$ ( $\text{m}^{15} \cdot \text{mol}^{-5}$ )
293	0.689	-0.005	-0.066	0.048	-0.011	-
298	0.615	-0.221	0.57	-0.606	0.266	-0.041
308	0.493	-0.022	-	-	-	-
318	0.403	-0.011	-	-	-	-
333	0.314	-	-	-	-	-

$$\ln(H_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{MDEA}}) = G_4 + \frac{G_5}{T} + \frac{G_6}{T^2} \quad (9)$$

Dans (9), les  $G_i$  sont définis par la relation (6) ainsi que par le Tableau 5.

Tableau 5 : Paramètres pour  $H_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{MDEA}}$  (Al Ghawas et al. 1989)

	$g_{i,j}$			
i/j	1	2	3	4
4	-27.6708	-25.1807	294.904	-485.183
5	20815.6	16293	-186665	303313
6	-3422410	-2593430	2957270	-47463200

La comparaison des constantes de Henry pour  $\text{N}_2\text{O}$  dans une solution aqueuse de MDEA est présentée sur la Figure 7 en fonction de la concentration en MDEA à la température de 308 K. Ainsi que Rinker et al. (1997) le soulignent, la corrélation de Al Ghawas et al. présente visiblement une erreur systématique pour des températures supérieures à 298 K. Rinker et al. (1997) avancent comme explication un problème de condensation de vapeur d'eau dans l'installation à l'extérieur du bain thermostaté. Les mesures expérimentales de Ko et Li (2000) s'éloignent des autres mesures pour des concentrations en MDEA supérieures à  $1500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ . Ces valeurs ne seront donc pas prises en compte.

Afin de pouvoir déterminer la constante de Henry de  $\text{CO}_2$  dans une solution aqueuse de MDEA, nous avons besoin pour l'analogie  $\text{N}_2\text{O}$  de connaître la constante de Henry de  $\text{N}_2\text{O}$  ainsi que celle du  $\text{CO}_2$  dans l'eau pure (Figure 8).

$$H_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{eau}} = 8.547 \times 10^6 \exp\left(\frac{-2284}{T}\right) \quad (10)$$

Dans la Figure 8, nous constatons de nouveau l'erreur systématique qui apparaît dans les résultats de Al Ghawas et al. (1989) pour des températures supérieures à 298 K et qui s'accroît visiblement avec l'élévation de la température. L'écart entre les résultats d'Haimour et Sandall (1984), Ko et Li (2000) est négligeable à faible température. Dans des plages de température supérieures à 323 K, les résultats expérimentaux de Rinker et al. (1997) s'éloignent de plus en plus de la corrélation (10) de Versteeg et van Swaaij (1988) qui est issue de leurs résultats expérimentaux pour des températures inférieures à 360 K. La manière la plus probante de constater les écarts est de tracer la courbe du logarithme de  $H_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{eau}}$  en fonction de l'inverse de la température (Figure 9). En accord avec la thermodynamique, la courbe obtenue doit être une droite.

Sur la Figure 9, les points expérimentaux de Al Ghawas et al. (1989) s'éloignent de la linéarité pour des températures supérieures à 298 K comme dans les autres cas. Les résultats expérimentaux de Rinker et al. (1997) s'éloignent aussi de la linéarité et présentent une allure similaire à ceux de Al Ghawas et al. (1989). Or Rinker et al. (1997) et Al Ghawas et al. (1989) utilisent la même technique expérimentale. Il semble que cette technique soit intrinsèquement imprécise à haute température. Les points expérimentaux de Rinker et al. (1997) à 353 K sont donc sujets à caution. Dans l'eau pure, la meilleure référence à haute température (<360 K) est donc la corrélation (10) de Versteeg et van Swaaij (1988). Cette corrélation peut être facilement extrapolée à 380/390 K. Dans des solutions aqueuses de MDEA, le modèle proposé par Wang et al. (1992) (11) s'appuie sur les valeurs des constantes de Henry de N<sub>2</sub>O dans l'eau pure ( $H_{N_2O}^{eau}$ ) et dans la MDEA pure ( $H_{N_2O}^{MDEA \text{ pure}}$ ) (12) ainsi que sur un terme de mélange ( $HE_{eau/MDEA}$ ) (13). Nous disposons de corrélations pour  $H_{N_2O}^{eau}$  (10) (Versteeg and van Swaaij 1988) et pour  $H_{N_2O}^{MDEA \text{ pure}}$  (12) (Wang et al. 1992) sur des plages de températures allant jusqu'à 360 K. Le terme de mélange  $HE_{eau/MDEA}$  (13) peut être ajusté sur les points expérimentaux dont nous disposons pour des températures jusqu'à 330 K (en excluant les points précédemment mis en cause de Rinker et al. (1997) pour T = 353 K, Al Ghawas et al. 1989 pour T > 298 K). L'extrapolation à des températures de 380 K du modèle de Wang est possible et fournira un point de référence.

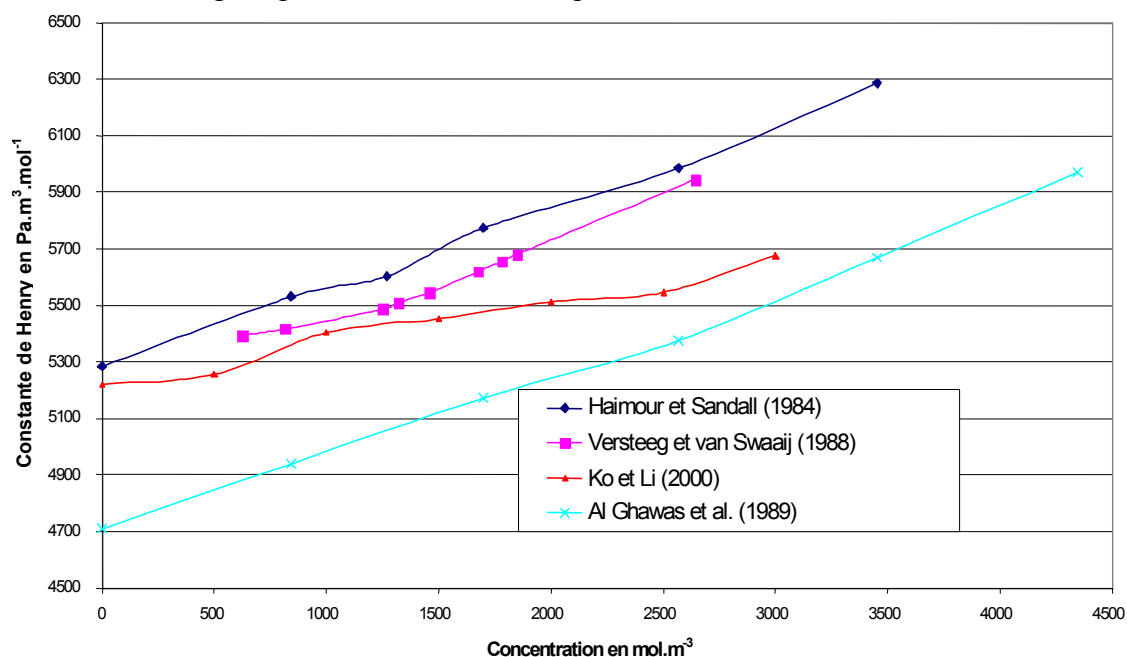


Figure 7 :  $H_{N_2O}^{MDEA}$  à la température de 308 K

$$\ln(H_{N_2O}^{sol \text{ MDEA}}) = HE_{eau/MDEA} + (x_{eau} * \ln(H_{N_2O}^{eau}) + x_{MDEA} * \ln(H_{N_2O}^{MDEA \text{ pure}})) \quad (11)$$

$$H_{N_2O}^{MDEA \text{ pure}} = 1.524 \times 10^5 \exp\left(\frac{-1312.7}{T}\right) \quad (12)$$

$$H_{\text{eau/MDEA}} = x_{\text{eau}} * x_{\text{MDEA}} * (23.378 - 0.0659 * T - 2.427 * x_{\text{MDEA}}) \quad (13)$$

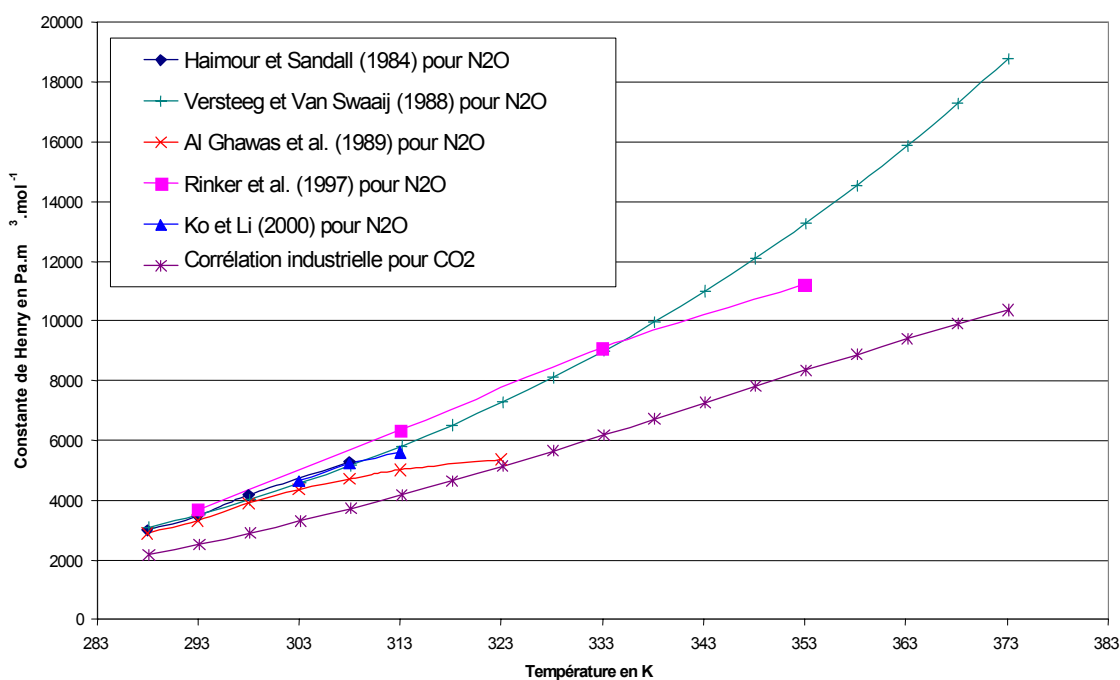


Figure 8 : Constante de Henry  $H_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{eau}}$  et  $H_{\text{CO}_2}^{\text{eau}}$  dans l'eau.

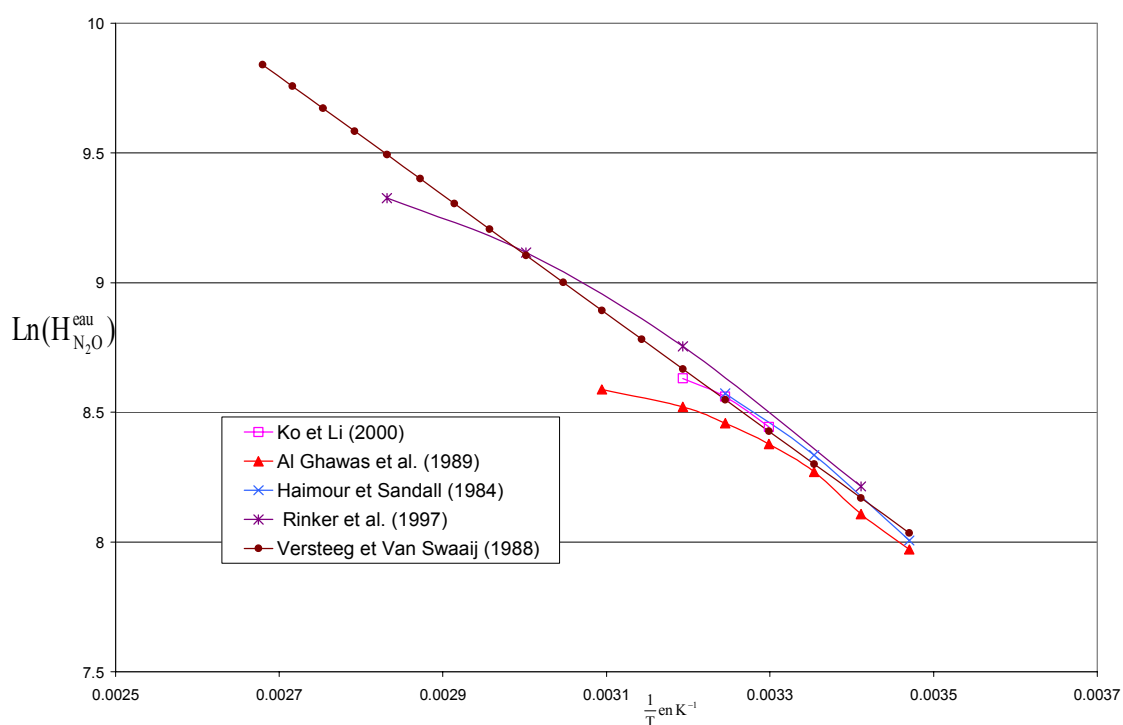


Figure 9 :  $\text{Ln}(H_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{eau}})$  en fonction de  $\frac{1}{T}$

## 2.2. Solutions aqueuses de DEA

Sur la Figure 10, nous observons les points expérimentaux de Rinker et al. (1997) et Weiland (1996) pour la constante de Henry de  $N_2O$  dans des solutions aqueuses de DEA. Les corrélations donnent des résultats équivalents à toutes les températures. Ces corrélations sont extrapolables pour des températures de 380 K mais à cette température leur fiabilité est incertaine et nécessiterait des points expérimentaux pour confirmation.

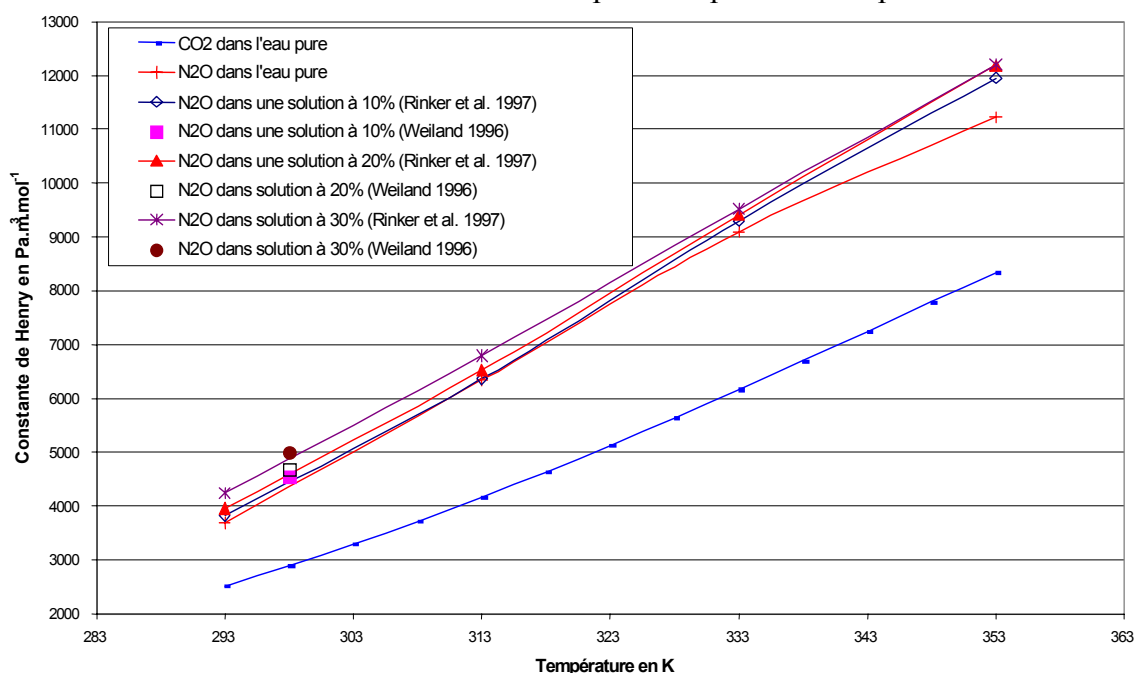


Figure 10 :  $H_{N_2O}^{DEA}$  et  $H_{CO_2}^{eau}$  dans des solutions aqueuses de DEA (% massique)

## 3. CONSTANTE DE HENRY PHYSIQUE DE $H_2S$ DANS DES SOLUTIONS D'ALCANOLAMINES

De la même manière que pour  $CO_2$ , la détermination de la constante de Henry de  $H_2S$  dans des solutions aqueuses d'alcanolamines est capitale pour la modélisation des phénomènes d'absorption ou de désorption. De nombreux composés ont été passés en revue afin de mettre en évidence une possible analogie entre eux et  $H_2S$  ce qui aurait permis d'atteindre les valeurs de la solubilité mais malheureusement pour différentes raisons comme le coût (pour  $CH_3F$ ), la toxicité ( $PH_3$ ) ou l'inflammabilité ( $SiH_4$ ,  $H_2Se$ ) aucun de ces composés n'a été retenu.

Devant cet échec de la détermination de la solubilité de  $H_2S$  par une méthode d'analogie, une autre méthode a dû être développée. Comme  $H_2S$  réagit avec la MDEA ou la DEA de manière instantanée dans une réaction acide-base, les solutions aqueuses d'amines ont été dans un premier temps traitées avec HCl de manière à protoner quasiment toute l'amine présente à l'interface avant de réaliser les mesures de solubilité de  $H_2S$  dans ces solutions. La solution d'amine protonée par HCl contient les ions chlorures  $Cl^-$  tandis que normalement  $H_2S$  s'absorbe dans une solution d'alcanolamine

contenant des ions  $\text{HS}^-$ . L'effet de ces ions sur la solubilité peut être appréhendé par la méthode (14) de van Krevelen et Hoftijzer (1948).

$$\text{Log}_{10} \left( \frac{H_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{solution a mine}}}{H_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{eau}}} \right) = (h_+ + h_- + h_g) \times I \quad (14)$$

Dans l'équation (14), les termes  $h_+$ ,  $h_-$ ,  $h_g$  et  $I$  représentent respectivement l'effet de sel dû aux ions positifs, négatifs, au gaz dissous et la force ionique du milieu. Les coefficients  $h_+$ ,  $h_-$  sont considérés comme constants et seul  $h_g$  est considéré comme variant avec la température.

Les résultats expérimentaux de Rinker et al. (1997) sur la solubilité de  $\text{H}_2\text{S}$  dans des solutions protonées de MDEA et DEA montrent que la solubilité passe par un maximum en fonction de la concentration d'amine alors qu'il n'y a pas de maximum dans une solution aqueuse de NaCl.

Les résultats expérimentaux de la Figure 11 indiquent que l'approche de van Krevelen et Hoftijzer n'est pas utilisable pour corréler la solubilité de  $\text{H}_2\text{S}$  dans des solutions aqueuses d'amines. Rinker et al. (1997) proposent alors une méthode empirique (15) et (16) basée sur ses résultats expérimentaux.

$$\frac{H_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{solution a mine}}}{H_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{eau}}} = 1 - \beta x_{\text{a mine}} \quad (15)$$

$$\beta = 0.917 - 0.0334 * M_{\text{a mine}} \quad (16)$$

Dans ces équations (15) et (16), la constante de Henry est en Pa,  $x_{\text{a mine}}$  et  $M_{\text{a mine}}$  sont respectivement la fraction molaire d'amine et le poids moléculaire de l'amine en solution. Pour se ramener à une constante de Henry en  $\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ , il suffit d'appliquer la relation (17).

$$H_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{solution a mine}} (\text{Pa}) = H_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{solution a mine}} (\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}) \times \rho \sum_i \frac{w_i}{M_i} \quad (17)$$

Dans (17),  $w_i$  et  $M_i$  sont respectivement la fraction massique du solvant  $i$  (eau, MDEA ou DEA) et le poids moléculaire du solvant  $i$ .

Cette relation (17) a été régressée à partir de valeurs expérimentales pour une plage de température de 298 K à 333 K. Faute d'autres points expérimentaux, l'extrapolation de cette relation à 380 K est hasardeuse mais peut être réalisé à condition que l'influence thermique soit correctement prise en compte dans le terme de densité et dans la constante de Henry d' $\text{H}_2\text{S}$  dans l'eau pure.

De la même manière que pour  $\text{CO}_2$ , la détermination de la constante de Henry d' $\text{H}_2\text{S}$  dans l'eau pure et sa variation en fonction de la température est primordiale (Figure 12).

Sur la Figure 12, les corrélations donnant  $H_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{eau}}$  en fonction de la température de Lee et Mather (18) (1977), Edwards et al. (19) (1978) et la relation industrielle s'accordent très bien à faible température.

$$\ln(H_{H_2S}^{eau}) = 18.1937 - \frac{2808.5}{T} + 2.5629 * \ln(T) - 0.01868 * T \quad (18)$$

$$\ln(H_{H_2S}^{eau}) = 358.138 - \frac{13236.8}{T} - 55.0551 * \ln(T) + 0.059565 * T \quad (19)$$

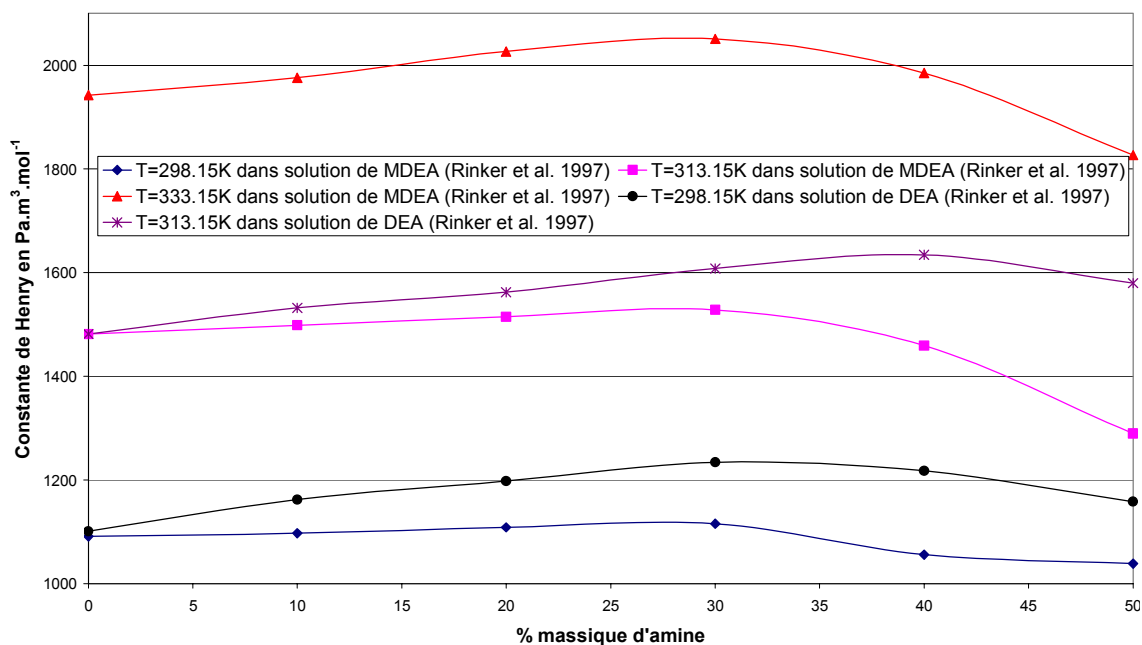


Figure 11 :  $H_{H_2S}^{solution a mine}$  dans des solutions neutralisées d'amines

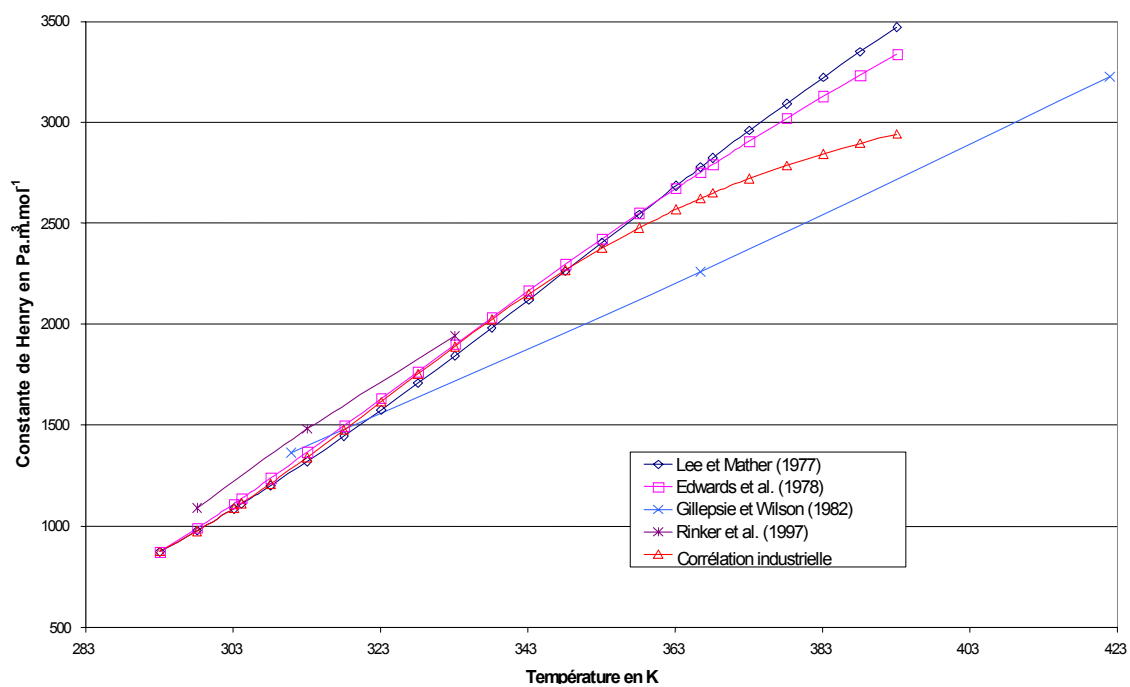


Figure 12 :  $H_{H_2S}^{eau}$  en fonction de la température

Ces corrélations (valables pour  $273\text{ K} < T < 423\text{ K}$ ) s'accordent également avec les points expérimentaux de Rinker et al. (1997). Toutefois, à température plus élevée, la relation industrielle donne des résultats plus faibles que celles de Edwards et al. (1978) et Lee et Mather (1977) (écart 11% à 393 K). Néanmoins la relation industrielle est la plus proche des valeurs expérimentales de Gillepsie et Wilson (1982) avec pourtant un écart de 14 % à 368 K. L'allure de la courbe interpolée avec les valeurs expérimentales de Gillepsie et Wilson s'éloigne de plus en plus des autres résultats avec l'augmentation de la température. L'absence d'autres valeurs expérimentales à haute température ne nous permet pas d'exclure sûrement un jeu de valeurs mais les corrélations de Lee et Mather (1977), Edwards et al. (1978) et la relation industrielle sont certainement les plus fiables. Nous retiendrons cependant la sous-estimation (11 % à 393 K) de  $H_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{eau}}$  par la relation industrielle.

#### 4. VISCOSITE DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ALCANOLAMINES

##### 4.1. Solutions aqueuses de MDEA

Pour les solutions aqueuses de MDEA, nous disposons des points expérimentaux de Rinker et al. (1994), ainsi que de plusieurs corrélations, celle de Al Ghawas et al. (20) (1989), Rinker et al. (1997) (21), (22) et (23) et la relation industrielle.

$$\ln(\mu_{\text{MDEA}}) = K_7 + \frac{K_8}{T} + K_9 * T \quad (20)$$

$$\ln(\mu_{\text{MDEA}}) = A + \frac{B}{T} \quad (21)$$

$$A = -5.84969 - 6.21046 * w_{\text{MDEA}} - 4.67885 * w_{\text{DEA}} \quad (22)$$

$$B = 1651.37 + 3341.21 * w_{\text{MDEA}} + 2867.85 * w_{\text{DEA}} \quad (23)$$

La corrélation de Al Ghawas et al. (1989) est valable pour  $288.15\text{ K} < T < 323.15\text{ K}$  et pour des fractions massiques  $w_{\text{MDEA}} < 50\%$ . Les coefficients  $K_7$ ,  $K_8$  et  $K_9$  sont calculés à partir de l'équation (6) et du Tableau 6. La viscosité  $\mu$  est exprimée en  $10^{-3}\text{ Pa.s}$ .

*Tableau 6: Coefficients pour le calcul de la viscosité de Al Ghawas et al. (1989)*

i/j	$k_{i,j}$			
	1	2	3	4
7	$-1.95214 \times 10^1$	$-2.33979 \times 10^1$	$-3.12363 \times 10^1$	$3.67735 \times 10^1$
8	$3.91273 \times 10^3$	$4.85880 \times 10^3$	$8.47705 \times 10^3$	$-8.35776 \times 10^3$
9	$2.1122 \times 10^{-2}$	$3.3389 \times 10^{-2}$	$2.7798 \times 10^{-2}$	$-4.0367 \times 10^{-2}$

La corrélation de Rinker et al. (1997) est valable pour  $293.15\text{ K} < T < 373.15\text{ K}$  et pour des fractions massiques d'amines  $w_{\text{MDEA}}$  et  $w_{\text{DEA}}$  compris entre 0 et 50 % (avec une fraction totale d'amines en solution inférieure à 50 %).

La corrélation de Al Ghawas et al. (1989) s'extrapole très bien à haute température et s'accorde parfaitement avec les valeurs expérimentales (Rinker et al. 1994) et avec la corrélation de Rinker et al. (1997). La relation industrielle semble très imprécise à basse température mais ses résultats sont très proches des autres corrélations dans le domaine usuel de température des procédés. L'utilisation de la corrélation industrielle pour des températures de l'ordre de 380 K ne pose donc aucun problème.

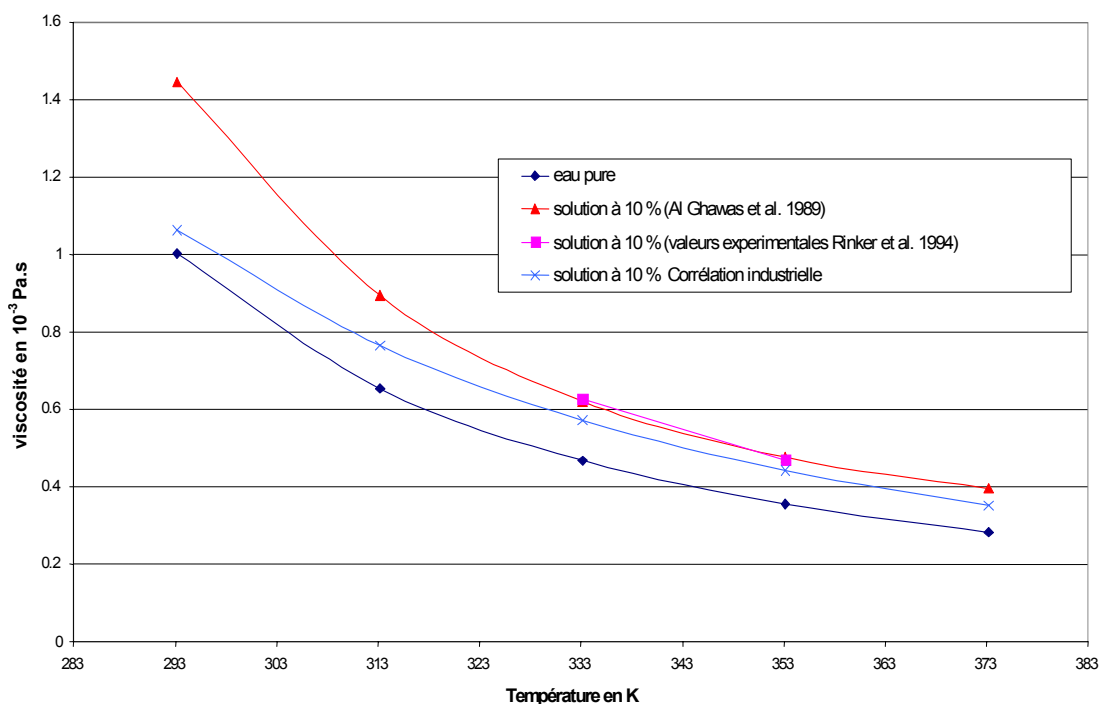


Figure 13 : Viscosité d'une solution aqueuse de MDEA (10 % massique)

#### 4.2. Viscosité des solutions aqueuses de DEA

Pour les solutions aqueuses de DEA, nous disposons des points expérimentaux de Rinker et al. (1994), de Teng et al. (1994) et de Rowley (1999), ainsi que de plusieurs corrélations, celle de Rinker et al. (1997) (21), (22) et (23) et les relations industrielles. Sur les Figures 14, 15, 16, nous constatons que quelles que soient la fraction massique de DEA et la température, les résultats des corrélations et des résultats expérimentaux sont en accord entre eux. L'utilisation des relations industrielles pour des températures de 380 K est justifiée.

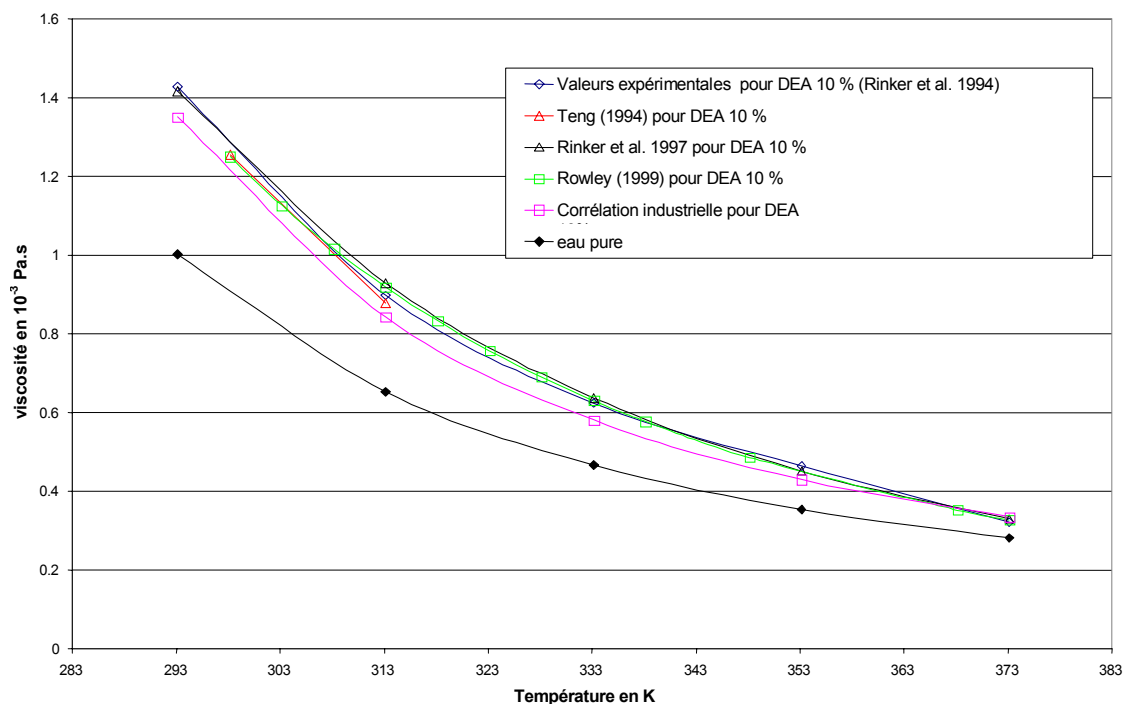


Figure 14 : Viscosité d'une solution aqueuse de DEA (10 % massique)

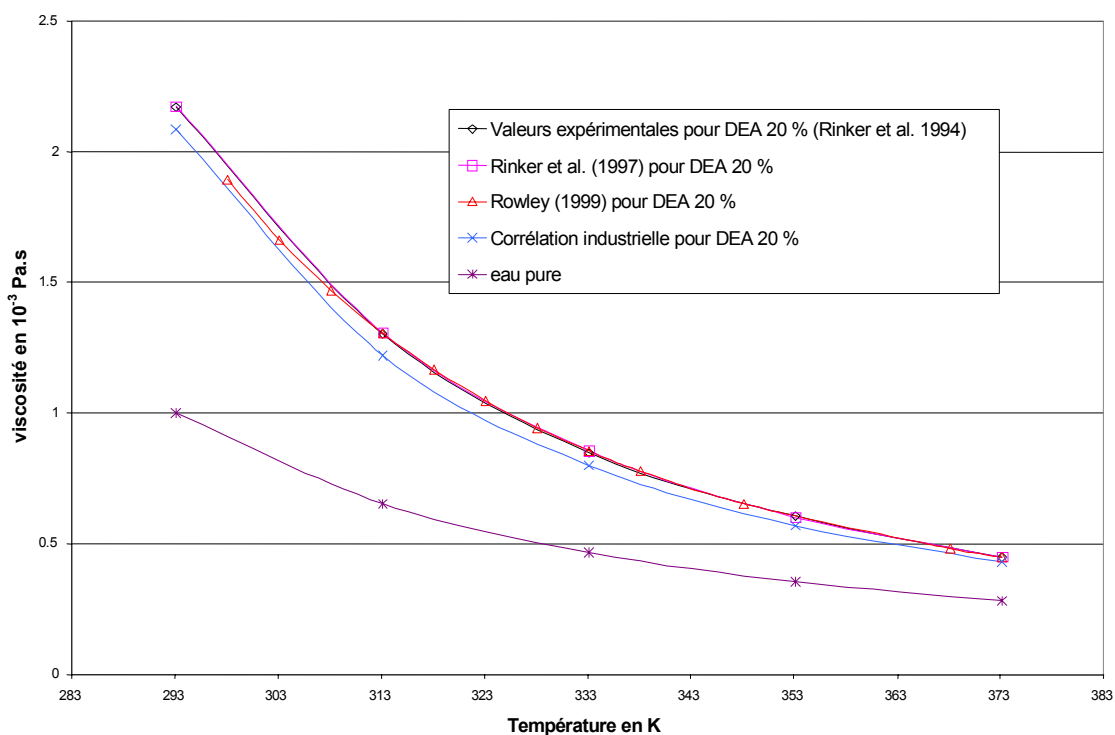


Figure 15 : Viscosité d'une solution aqueuse de DEA (20 % massique)

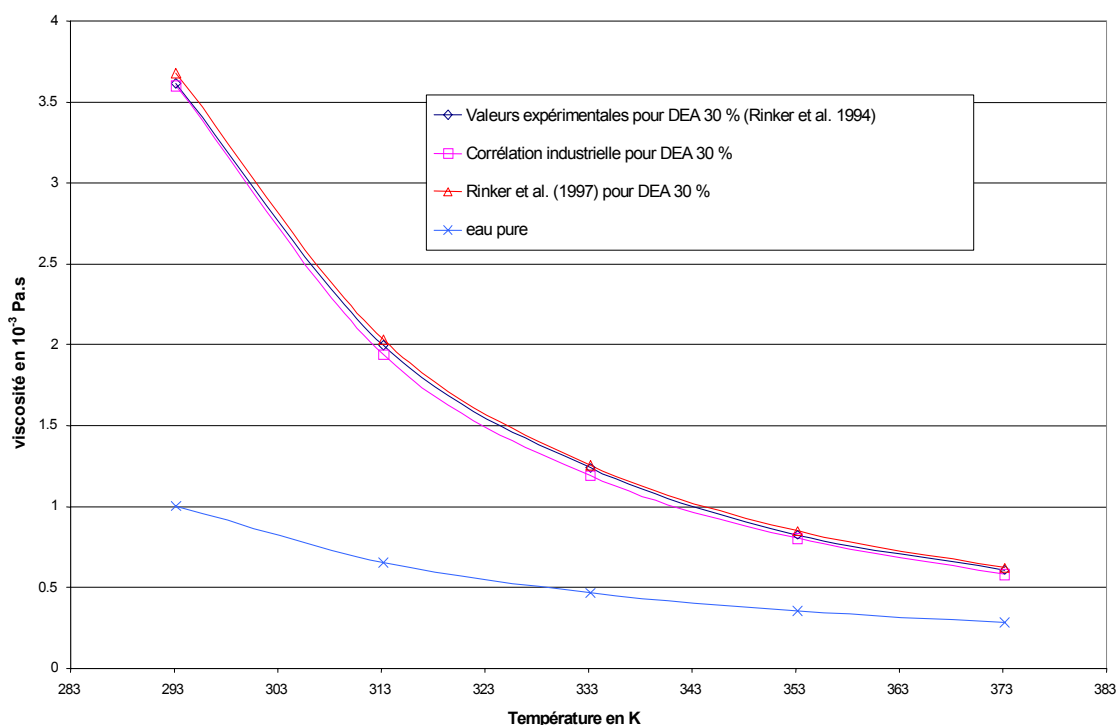


Figure 16 : Viscosité d'une solution aqueuse de DEA (30 % massique)

## 5. DIFFUSIVITE DE CO<sub>2</sub> DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ALCANOLAMINES

Comme la solubilité, les coefficients de diffusion de CO<sub>2</sub> sont des éléments primordiaux pour la modélisation des phénomènes de transfert entre phases. L'analogie entre N<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> (24) mise en évidence par Clarke (1964) est également utilisable pour obtenir les coefficients de diffusion de CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses d'alcanolamines.

$$\frac{D_{\text{CO}_2/\text{solution a min e}}}{D_{\text{N}_2\text{O}/\text{solution a min e}}} = \frac{D_{\text{CO}_2/\text{eau}}}{D_{\text{N}_2\text{O}/\text{eau}}} \quad (24)$$

Afin d'utiliser cette relation (24) nous devons disposer les coefficients de diffusion de N<sub>2</sub>O dans l'eau ainsi qu'en solution aqueuse d'amine ainsi que les coefficients de CO<sub>2</sub> dans l'eau. La diffusivité de N<sub>2</sub>O et par conséquent celle de CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses de MDEA a été étudiée par beaucoup d'auteurs. Les valeurs expérimentales de Rowley (1999), de Rinker et al. (1997), Tamimi et al. (1994), d'Al Ghawas et al. (1989) seront comparées entre elles et avec les corrélations industrielles sur la diffusion de CO<sub>2</sub>.

Les coefficients de diffusion sont intimement liés à la viscosité du milieu. Ainsi de nombreuses corrélations comme celle de Rinker et al. (1997) et Al Ghawas et al. (1989) relient ces deux grandeurs entre elles par une relation de type Stoke-Einstein (25).

$$D_i^{\text{sol}} \frac{\mu_{\alpha_i^{\text{sol}}}}{T} = \beta_i^{\text{sol}} \quad (25)$$

Dans l'équation (25), le coefficient de diffusion de l'espèce  $i$   $D_i$ , la viscosité  $\mu$  et  $T$  sont respectivement en  $10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , en  $10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (cP) pour Rinker et al. (1997) ou en  $10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour Al Ghawas et al. (1989) et en K. Al Ghawas et al. ont exprimé pour le  $\text{CO}_2$  et pour  $\text{N}_2\text{O}$  les coefficients  $\alpha_{\text{CO}_2}^{\text{MDEA}}$ ,  $\alpha_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{MDEA}}$  ( $G_{10}$ ),  $\beta_{\text{CO}_2}^{\text{MDEA}}$  et  $\beta_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{MDEA}}$  ( $G_{11}$ ) en fonction de la fraction massique de MDEA par l'intermédiaire de la relation (6) et des coefficients du Tableau 7.

Tableau 7 : Coefficients pour le calcul de  $\alpha_{\text{CO}_2}^{\text{MDEA}}$ ,  $\alpha_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{MDEA}}$  ( $G_{10}$ ),  $\beta_{\text{CO}_2}^{\text{MDEA}}$  et  $\beta_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{MDEA}}$  ( $G_{11}$ ) (Al Ghawas et al. 1989)

	i/j	$g_{ij}$			
		1	2	3	4
$\text{N}_2\text{O}$	10	0.287082	1.63080	2.18355	-
	11	$1.15431 \times 10^{-8}$	$-4.38688 \times 10^{-8}$	$6.10493 \times 10^{-8}$	-
$\text{CO}_2$	10	1.00481	$-7.43677 \times 10^{-2}$	$-4.65263 \times 10^{-2}$	-
	11	$5.47115 \times 10^{-10}$	$1.76598 \times 10^{-9}$	$3.16239 \times 10^{-9}$	-

Rinker et al. (1997) a juste régressé les valeurs de  $\alpha_{\text{CO}_2}^{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\alpha_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\beta_{\text{CO}_2}^{\text{H}_2\text{O}}$  et  $\beta_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}$  dans l'eau pure pour le  $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  dans le Tableau 7.

Tableau 8: Valeurs de  $\alpha_{\text{CO}_2}^{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\alpha_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\beta_{\text{CO}_2}^{\text{H}_2\text{O}}$  et  $\beta_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}$  (Rinker et al. 1997)

	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$
$\alpha$	1.034	1.035
$\beta$	$5.17 \times 10^{-10}$	$5.35 \times 10^{-10}$

Dans la Figure 17, nous constatons que les valeurs des corrélations et des points expérimentaux diffèrent dans une notable proportion. Dans l'eau pure, les résultats de Versteeg et van Swaaij (1988) s'accordent très bien avec ceux de Tamimi et al. (1994). Pour les faibles températures ( $T < 313 \text{ K}$ ), la corrélation de Rinker et al. (1997) rejoint les points expérimentaux précédemment cités. Par contre à plus haute température, la corrélation de Rinker et al. (1997) s'éloigne des points expérimentaux de Versteeg et van Swaaij (1988) jusqu'à 16 % à 353 K mais visiblement les points expérimentaux de Tamimi et al. (1994) montrent une tendance à se rapprocher de la corrélation de Rinker et al. (1997) pour  $T > 353 \text{ K}$ . Dans les solutions aqueuses de MDEA, nous constatons que la diffusivité s'amointrit logiquement avec l'augmentation de la fraction massique en amine. La corrélation de Al Ghawas et al. (1989) montre un comportement bizarre car elle est totalement imprécise à faible température (30% d'écart avec Rinker et al. 1997 à 298 K) mais à haute température ( $T > 333 \text{ K}$ ) ses valeurs rejoignent celle de Rinker et al. (1997). En conclusion, la corrélation de Al Ghawas et al. (1989) est à exclure des comparaisons.

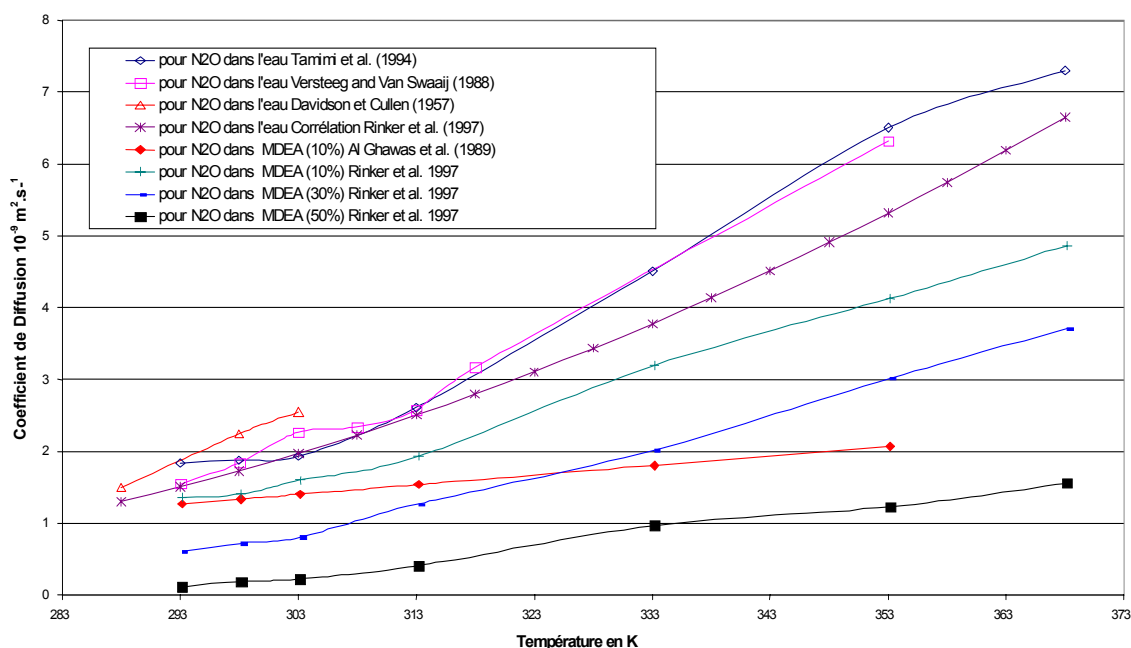


Figure 17 : Coefficient de diffusion de  $N_2O$  (en  $10^{-9} m^2.s^{-1}$ )

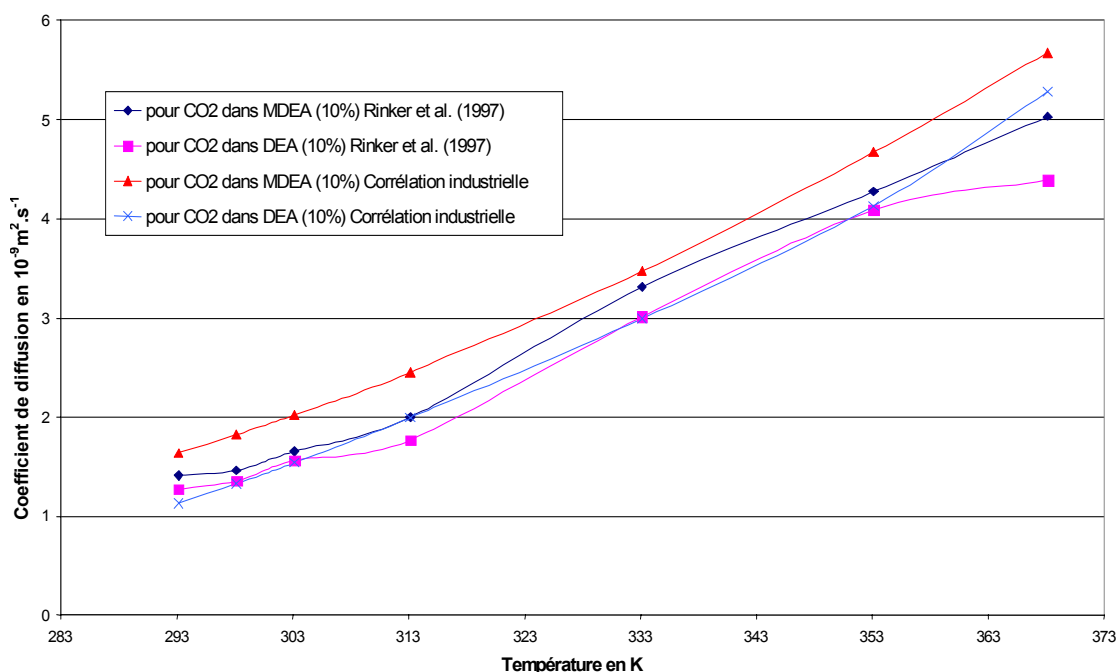


Figure 18 : Coefficients de diffusion de  $CO_2$  en  $10^{-9} m^2.s^{-1}$

La comparaison directe des valeurs pour la diffusivité de  $CO_2$  dans la MDEA (Figure 18) montre que les corrélations industrielles présentent un écart non négligeable avec les valeurs expérimentales de Rinker et al. (1997) et ceci aussi bien pour la MDEA que pour la DEA. Pour la DEA, la corrélation industrielle représente fort bien les données (écart relatif de 3 %) à faible température  $T < 353$  K, mais au-delà, la corrélation

industrielle sur-estime les coefficients de diffusion (17 % à 368 K). L'extrapolation à 380-390 K des corrélations est donc certainement hasardeuse et les valeurs de diffusivité pour CO<sub>2</sub> doivent être largement sur-estimées (d'au moins 25 %). Il faudra en tenir compte lors d'un ajustement éventuel de nos résultats. En ce qui concerne les solutions aqueuses de MDEA, la corrélation industrielle sur-estime en permanence la diffusivité de CO<sub>2</sub> (écart moyen de 14 % pour T < 323 K), les résultats sont plus proches des valeurs expérimentales pour les gammes de températures habituelles de l'absorption (écart de 5% à 333K) mais à haute température, la corrélation industrielle sur-estime trop la diffusivité (10 % à 368 K). De la même manière que pour DEA, il faudra utiliser la corrélation industrielle avec prudence dans la plage de température de la régénération en sachant que ses valeurs devraient être revues à la baisse pour se rapprocher de la réalité.

## **6. DIFFUSIVITE D'H<sub>2</sub>S DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ALCANOLAMINES.**

Le simulateur étudié utilise la formule de Wilke-Chang (26) (Reid et al. 1987) pour estimer le coefficient de diffusion d'H<sub>2</sub>S dans une solution aqueuse d'amines.

$$D_{H_2S}^{solution \ a mine} = 7.4 \times 10^{-12} \frac{\sqrt{\varphi M_{solution \ a mine}} \times T}{\mu_{solution \ a mine} V_{H_2S}^{0.6}} \quad (26)$$

Dans (26),  $D_{H_2S}^{solution \ a mine}$ ,  $M_{solution \ a mine}$  et  $V_{H_2S}$  représentent respectivement le coefficient de diffusion d'H<sub>2</sub>S à faible concentration dans un solvant eau + amine en m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, le poids moléculaire du solvant (moyenne des poids moléculaires de l'eau et des amines pondérées par leur fraction molaire) en g.mol<sup>-1</sup> et le volume molaire du soluté H<sub>2</sub>S à sa température normale d'ébullition en cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.  $\mu$  et  $\varphi$  sont respectivement la viscosité en 10<sup>-3</sup> Pa.s (cP) et le facteur adimensionnel d'association du solvant (= 2.6 pour des solutions aqueuses).

La Figure 19 montre la comparaison entre la formule de Wilke-Chang et les résultats expérimentaux de Rinker et al. (1997) régressés sous la forme d'une formule de type Stoke-Einstein dans l'eau pure (27).

$$D_{H_2S}^{eau} \frac{\mu^{0.725}}{T} = 22.4 \times 10^{-14} \quad (27)$$

Nous constatons sur la Figure 19 que la formule de Wilke-Chang (Reid et al. 1987) donne des résultats en accord avec l'expérience pour les faibles températures (T < 323 K) mais pour les hautes températures, cette formule donne des résultats beaucoup trop sur-évalués (10 % à 333 K, 35 % à 353 K et 44 % à 368 K) par rapport aux résultats expérimentaux. Par contre la formule (27) corrélée à partir des données expérimentales de Rinker et al. (1997) est bien ajustée vis à vis des résultats expérimentaux et semble à même d'être extrapolée jusqu'à 380 K. Si dans le cas du CO<sub>2</sub>, nous pouvions nous contenter d'utiliser les corrélations industrielles tout en se réservant le droit d'apporter des correctifs lors de l'ajustement, dans le cas d'H<sub>2</sub>S, la formule de Wilke-Chang doit être délaissée au profit de celle de Rinker et al. (1997) pour des températures

supérieures à 333 K.

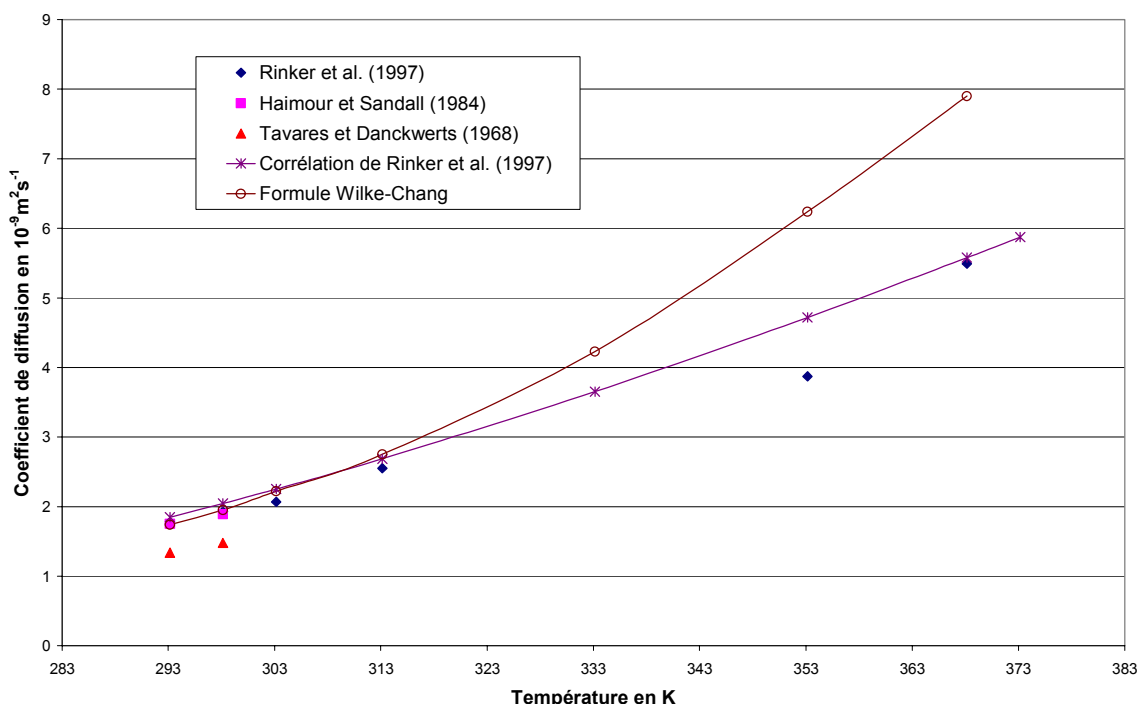


Figure 19 : Coefficients de Diffusion de H<sub>2</sub>S dans l'eau pure en 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>

## 7. LA DIFFUSIVITE DES IONS ET DES AMINES

Généralement, dans les travaux récents de modélisation de transfert de matière (Rinker et al. 1995, Ko et Li 2000), les coefficients de diffusion des amines et des amines protonées sont égaux de même que pour les gaz dissous et leur forme ionique. Récemment, Rowley (1999) a affirmé que les coefficients de diffusion les plus importants à connaître ne sont pas ceux des gaz dissous (H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> moléculaire). En effet, le transfert de masse dans le cas d'absorption ou de désorption de gaz acides dans une solution d'alcanolamines est contrôlé par la diffusion, mais au lieu de l'être par celle des gaz acides dissous, elle l'est par la diffusivité des ions, produits des réactions entre les gaz acides dissous et les alcanolamines. Les produits ioniques des réactions se forment rapidement et en grande quantité au niveau de l'interface gaz-liquide, et la diffusion de ces ions depuis l'interface constitue l'étape limitante du transfert de matière selon Rowley (1999).

### 7.1. Diffusivité des amines en solution aqueuse

Les mesures de la diffusivité de la MDEA et de la DEA dans l'eau (Rowley, 1999) fournissent un moyen de calculer la diffusivité des amines en fonction de leur fraction massique et cela pour certaines températures (28).

$$D_{\text{amine}}^{\text{solution}} = d_0 + d_1 * w_{\text{amine}} + d_2 * w_{\text{amine}}^2 \quad (28)$$

$D_{\text{amine}}^{\text{solution}}$ ,  $w_{\text{amine}}$  et  $d_0$ ,  $d_1$ , et  $d_2$  sont respectivement la diffusivité de l'amine en solution aqueuse en  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , la fraction massique d'amine, et trois coefficients dépendant de la température et du type d'amine dont les valeurs sont regroupées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Coefficients  $d_i$  pour le calcul de  $D_{\text{amine}}^{\text{solution}}$  (28)

T en K	MDEA			DEA		
	$d_0$	$d_1$	$d_2$	$d_0$	$d_1$	$d_2$
298	7.429	-16.2	15.26	7.951	-15.8	10.72
323	13.351	-26.5	21.47	14.004	-19.3	3.66
348	19.807	-30.7	17.78	21.021	-29.8	13.9
373	25.767	-23.3	-	28.167	-27.3	-

A partir des données fournies par Rowley (1999), une série de corrélations de type Stoke-Einstein (25) reliant la diffusivité des espèces à la viscosité de la solution a pu être régressées. Ces relations sont valides pour  $298 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$  et pour  $w_{\text{amine}} < 0.5$ . Elles peuvent cependant être très bien extrapolées à 390 K. Les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  intervenant dans les relations (25) sont des fonctions de la fraction massique d'amine en solution (29) dont les coefficients dépendant de l'amine sont regroupés dans le Tableau 9.

$$\begin{cases} \alpha = \sum_{i=1}^3 \alpha_i w_{\text{amine}}^{i-1} \\ \beta = \sum_{i=1}^3 \beta_i w_{\text{amine}}^{i-1} \end{cases} \quad (29)$$

Tableau 10 : Coefficients  $\alpha_i$  et  $\beta_i$  de l'équation (29) pour la MDEA et la DEA

	i	1	2	3
$\alpha_i$	MDEA	0.99	-0.25	-0.97
	DEA	0.93	$-2.35 \times 10^{-2}$	-1.03
$\beta_i$	MDEA	$2 \times 10^{-12}$	$4 \times 10^{-12}$	$-2 \times 10^{-12}$
	DEA	$3 \times 10^{-12}$	$3 \times 10^{-12}$	$2 \times 10^{-12}$

La relation (25) peut être comparée aux travaux de Snijder et al. (1993) qui ont établi une corrélation (30) pour le calcul de la diffusivité de la MDEA pour une plage de température de 298 à 348 K et pour une fraction massique d'amine jusqu'à 48 %. La comparaison est également possible avec la corrélation de Hikita et al. (1980) (31) concernant la triéthanolamine, en effet beaucoup d'auteurs, comme Rinker et al. (1994), utilisent cette corrélation pour calculer les coefficients de diffusion de la MDEA en sachant que l'erreur ainsi commise est minime.

$$D_{\text{MDEA}}^{\text{solution}} = 2.07 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{2360.7}{T} - 24.727 \times 10^{-5} C_{\text{MDEA}}\right) \quad (30)$$

$$D_{\text{MDEA}}^{\text{solution}} = 4.68 \times 10^{-14} * v^{-0.57} * T \quad (31)$$

Avec  $D_{\text{MDEA}}^{\text{solution}}$  en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $T$  en K,  $C_{\text{MDEA}}$  en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\nu$  la viscosité cinématique en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

La Figure 20 montre des écarts assez conséquents entre les différentes corrélations de Hikita et al. (1980), Snijder et al. (1993) et celle tirée des valeurs expérimentales de Rowley (1999). Les valeurs de diffusivité les plus élevées sont fournies par la corrélation de Snijder et al. (1993) qui s'écarte de plus en plus de la corrélation extraite des données de Rowley (1999) (5 % à 303 K; 28 % à 353 K) avec l'élévation de la température. De même pour la corrélation de Hikita et al. (1980) dont les résultats sont analogues aux autres corrélations aux faibles températures ( $T < 313$  K) mais dont l'écart par rapport à la corrélation extraite des données de Rowley (1999) est de 20 % à 353 K. Le simulateur utilise la formule de Wilke-Chang (27) qui est très imprécise à haute température. La corrélation issue des résultats expérimentaux de Rowley (1999) présente l'avantage sur les autres de tenir compte via ses coefficients de la fraction massique d'amine en plus de s'appuyer sur des résultats expérimentaux. Les valeurs fournies par cette corrélation correspondent à une valeur moyenne des corrélations de Snijder et al. (1993) et Hikita et al. (1980). Nous substituerons donc à haute température ( $T = 380$  K), la corrélation issue des travaux de Rowley (1999) aux résultats de la formule de Wilke-Chang.

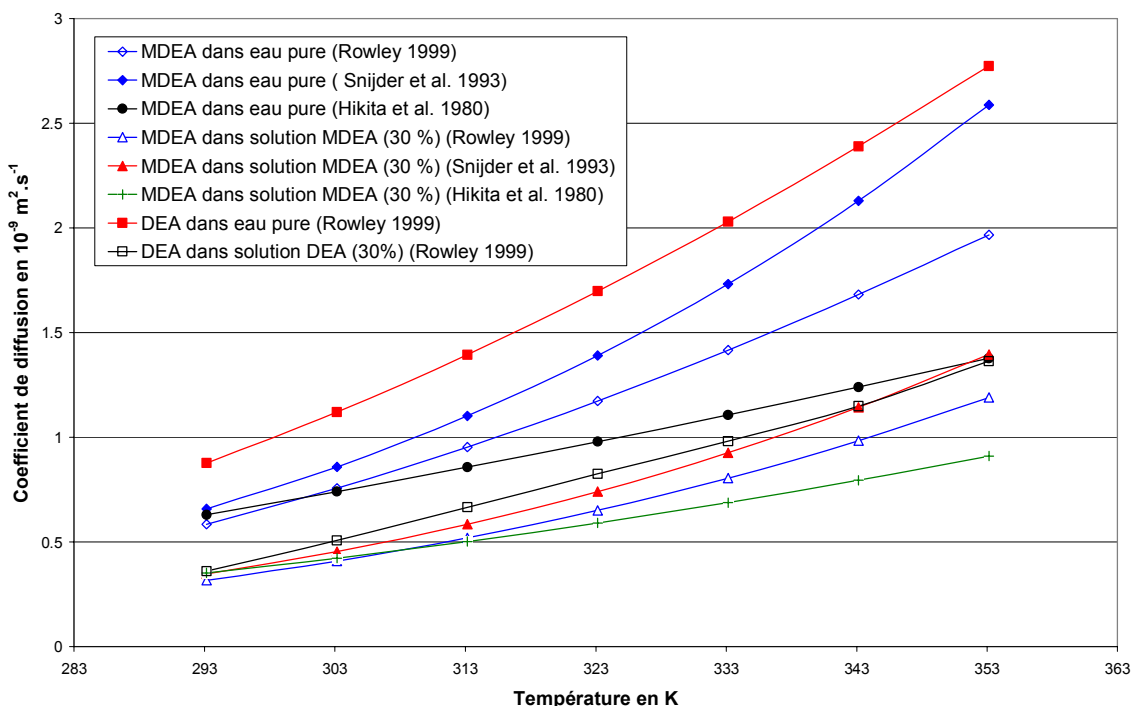


Figure 20 : Coefficient de diffusion de MDEA et DEA en solution aqueuse (% massique en amine) en  $10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

## 7.2. Diffusivité des ions en solutions aqueuses d'amines

De manière générale, les concentrations de  $\text{H}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  sont suffisamment faibles pour que leur diffusion n'intervienne pas dans l'étape limitante du transfert de matière. Leur diffusivité peut donc être fixée à  $10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$  sans conséquence sur les simulations. Les ions majoritaires de la solution sont les ions bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) et l'amine

protonée (MDEAH<sup>+</sup>, DEAH<sup>+</sup>). Pour des raisons d'électroneutralité, leurs coefficients de diffusion doivent être égaux. Les mesures expérimentales effectuées par Rowley (1999) sur la diffusivité des espèces ioniques MDEAH<sup>+</sup>, DEAH<sup>+</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans la MDEA et la DEA sont regroupées dans le Tableau 11.

Tableau 11: Diffusivité ( $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) pour MDEAH<sup>+</sup>/DEAH<sup>+</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

	% massique d'amine	T = 298 K	T = 318 K
MDEAH <sup>+</sup> /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	20	2.35	5.03
	35	1.46	3.39
	50	0.55	0.98
DEAH <sup>+</sup> /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	20	1.56	4.50
	35	0.41	1.97
	50	0.39	0.39

Les mesures des diffusivités des ions MDEAH<sup>+</sup>, DEAH<sup>+</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans des solutions aqueuses d'amines sont peu nombreuses. Nous pouvons essayer à partir de ces 6 points de régresser deux corrélations ((32) et Tableau 12) de type Stoke-Einstein (25). Même si de telles corrélations peuvent être précises dans l'intervalle de température (293.15 K < T < 323.15 K) où nous disposons des points expérimentaux, leur extrapolation en dehors de cette plage et surtout à des températures de l'ordre de 390 K est utopiste. Malgré l'imprécision certaine à haute température de la formule de Wilke-Chang (27), son utilisation est préférable à celle des corrélations que nous avons extraites des données de Rowley (1999)

Les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  intervenant dans la relation (25) sont des fonctions de la fraction massique d'amine en solution (32) dont les coefficients dépendant de l'amine sont regroupés dans le Tableau 12.

$$\begin{cases} \alpha = \sum_{i=1}^3 \alpha_i w_{\text{amine}}^{i-1} \\ \beta = \sum_{i=1}^3 \beta_i w_{\text{amine}}^{i-1} \end{cases} \quad (32)$$

Tableau 12 : Coefficients  $\alpha_i$  et  $\beta_i$  de l'équation (32) pour les espèces ioniques MDEAH<sup>+</sup>, DEAH<sup>+</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

	i	1	2	3
$\alpha_i$	MDEAH <sup>+</sup> /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.86	-4.3	9.39
	DEAH <sup>+</sup> /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.48	2.95	-
$\beta_i$	MDEAH <sup>+</sup> /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$-3 \times 10^{-12}$	$4 \times 10^{-11}$	$-6 \times 10^{-11}$
	DEAH <sup>+</sup> /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$-2 \times 10^{-12}$	$2 \times 10^{-11}$	-

## 8. COEFFICIENTS DE DIFFUSION BINAIRE DANS LA PHASE GAZEUSE

Au sein d'un mélange gazeux multiconstituant, l'estimation des coefficients de diffusion ne peut se faire par rapport à un composé majoritaire considéré comme fixe. Il est nécessaire d'estimer les coefficients de diffusion binaire du mélange. Le calcul de ces coefficients se fait en utilisant la théorie cinétique des gaz (33).

$$D_{i,j} = C^{\frac{3}{2}} \sqrt{T} \frac{\sqrt{\frac{M_i + M_j}{M_i M_j}}}{P \sigma_{i,j}^2 \Omega_D} \quad (33)$$

Dans (33),  $D_{i,j}$ ,  $M_i$ ,  $\sigma_{i,j}$ ,  $\Omega_D$ ,  $C$  et  $P$  représentent respectivement le coefficient de diffusion binaire en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ , la masse molaire de l'espèce  $i$ , la longueur caractéristique en  $10^{-10}$  m, un paramètre adimensionnel de collision,  $C = 0.01883$  et la pression en Pa.  $\Omega_D$  est fonction de la constante de Boltzmann, de la température en K et d'un paramètre d'énergie moléculaire.

Cette équation (33) présente l'avantage d'avoir un fondement théorique contrairement à d'autres relations empiriques ou semi-empiriques moins précises que l'on peut trouver dans la littérature comme la méthode de Wilke et Lee (1955).

## 9. CONCLUSION

Nous pouvons tirer plusieurs enseignements de cette étude que nous avons réalisée pour collecter toutes ces valeurs des paramètres physico-chimiques concernant l'absorption des gaz acides dans des solutions aqueuses d'alcanolamines.

**Premièrement**, de nombreux articles donnent des valeurs pour les paramètres physico-chimiques pour des plages de température de 293 K à 318 K (Ko et Tsai 2001, Rowley 1999, Adams et al. 1998), voire même à une température unique de 298 K (Weiland 1996). L'intérêt théorique de ces expériences est indéniable mais d'un point de vue pratique et surtout industriel, l'intérêt de ces études est très limité car il est impossible d'extrapoler leurs résultats sur plus de 70 K. Malheureusement les auteurs ayant travaillé jusqu'à des températures intéressantes pour l'absorption sont plus rares, nous pouvons citer Al Ghawas et al. (1989) ( $T < 323$  K), Tamimi et al. (1994), Rinker et al. (1997) ( $T < 368$  K), mais aucun n'étudie la plage de température correspondant à la régénération (380-390 K) ce qui nous contraint quasiment en permanence d'effectuer des extrapolations pour les corrélations sans points expérimentaux pour les étayer et donc les corrections éventuelles relèvent d'un empirisme certain puisqu'elles ne peuvent s'appuyer que sur les profils de concentrations ou de températures de colonnes pilotes ou industrielles.

**Deuxièmement**, la comparaison entre les corrélations ou les points expérimentaux de la littérature et les corrélations internes au simulateur met en évidence que celui-ci possède de bonnes corrélations généralement en parfait accord avec la littérature.

La viscosité et la densité des solutions aqueuses de MDEA et de DEA (amines principalement utilisées) sont très fiables (écart maximum non significatif de 3 ou 4 % avec la littérature) et extrapolable à 390 K.

Par contre, en ce qui concerne les paramètres beaucoup plus sensibles que sont les constantes de Henry et les coefficients de diffusion, nous avons constaté que les mesures effectuées par Al Ghawas et al. (1989) sont entachées d'erreur concernant les constantes de Henry pour des températures supérieures à 313 K. Les solubilités données par Rinker et al. (1997), qui utilisait un montage expérimental analogue à Al Ghawas et al. (1989), sont également à exclure pour des températures supérieures à 333 K. Les

valeurs données par les corrélations industrielles pour  $H_{CO_2}^{solution\ a\ mine}$ ,  $H_{H_2S}^{solution\ a\ mine}$  sont fiables à températures moyennes ( $T < 333K$ ) mais sont sous-estimées assez fortement (10 % pour  $H_{H_2S}^{solution\ a\ mine}$ , 25 % pour  $H_{CO_2}^{solution\ a\ mine}$ ) à  $T=380\ K$ . L'absence de meilleures corrélations, dont la précision aurait été éprouvée, nous oblige à utiliser celles du simulateur pour l'étude de la régénération mais en reconnaissant la source d'imprécisions potentielles qu'elles représentent.

De la même manière, les coefficients de diffusion donnés par les corrélations industrielles sont fiables dans le domaine de température de l'absorption mais si  $D_{CO_2}$  est encore bien estimé à 380 K (écart de 10 % avec la littérature), l'utilisation par le simulateur de la formule de Wilke-Chang pour  $H_2S$  et pour les amines provoque de très importantes sur-estimations (44 % à 380 K pour  $H_2S$ ), nous préférons donc utiliser à ces hautes températures la corrélation de Rinker et al. (1997) pour  $H_2S$  et celle tirée des expériences de Rowley (1999) pour la MDEA et la DEA.

**REMERCIEMENTS :** Ce travail a reçu le soutien financier de TOTAL (contrat ELF EP n° 13012)

## REFERENCES

1. Adams M.E., Marshall T. A., Rowley R. L. ; "Diffusion coefficients significant in modelling the absorption rate of  $CO_2$  into aqueous blends of MDEA and DEA and of  $H_2S$  into MDEA" *J. Chem. Eng. Data* **1998**, 43, 605-610.
2. Al-Baghli, N.A.; Pruess, S.A.; Yesavage, V.F.; Selim, S. "A rate based model for the design of gas absorbers for the removal of  $CO_2$  and  $H_2S$  using aqueous solutions of MEA and DEA". *Fluid Phase Equilibria*, **2001**, 185, 31.
3. Al Ghawas H. A., Hagewiesche D. P., Ruiz-Ibanez G., Sandall O. C.; "Physicochemical properties important for carbon dioxide absorption in aqueous methyldiethanolamine" *J. Chem. Eng. Data* **1989**, 34, 385
4. Bhide B.D., Voskericyan A., Stern S.A.; "Hybrid process for the removal of acid gases from natural gas" *Journal of Membrane Science*, **1998**, 140, 27-49
5. Bishnoi S., Rochelle G.T.; "Physical and chemical solubility of  $CO_2$  in aqueous MDEA" *Fluid Phase Equilibria*, **2000**, 168, 241-258
6. Cadours, R.; Bouallou, C. "Rigorous simulation of gas absorption into aqueous solutions". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37, 1063.
7. Clarke J.K.A.; *I&EC Fund.*, **1964**, 3, 239.
8. Edwards, T. J, Mauer, G., Newman, J., Prausnitz, J. M., Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes, *AIChE J.*, **1978**, 24(6), 966
9. Gillespie P, Wilson G; "Vapor-Liquid and Liquid-liquid equilibria: Water- $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  ", GPA Research Report RR-48, avril 1982
10. Haimour N., Sandall O. C.; "Absorption of  $CO_2$  into aqueous MDEA" *Chem. Eng. Sci.*, **1984**, 39, 1791-1796.
11. Hikita H., Ishikawa H., Uku K., Murakami T.; "Diffusivities of Mono-, Di-, and Triethanolamines in aqueous solutions" *J. Chem. Eng. Data*, **1980**, 25, 324-325.

12. Katti, S.S.; Wolcott, R.A. Fundamental aspects of gas treating with formulated amine mixtures. Presented at the *AIChE National Meeting*, Minneapolis, MN, **1987**.
13. Ko J-J , Li M-H.; "Kinetics of absorption of carbon dioxide into solutions of N-methyldiethanolamine + water." *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, **55**, 4139-4147.
14. Lee, J.I. and Mather, A.E. "Solubility of Hydrogen Sulfide in Water", *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **1977**, **81**, 1020-1023.
15. Mandal B.P., Guha M., Biswas A.K., Bandyopadhyay S.S.; "Removal of CO<sub>2</sub> by absorption in mixed amines: modelling of absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions" *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, **56**, 6217-6224.
16. Pani, F.; Bouallou, C.; Cadours, R.; Gaunand, A.; Richon, D. Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine + monoethanolamine or + diethanolamine at 296 K or 343 K. *ELDATA: Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data* **1996**, **2**, 225.
17. Rinker E. B., Oelschlager D. W., Colussi A. T., Henry K. R., Sandall O. C.; "Viscosity, Density and surface tension of binary mixtures of water and MDEA and water and DEA and tertiary mixtures of these amines with water over the temperature range 20-100°C" *J. Chem. Eng. Data* **1994**, **39**, 392-395.
18. Rinker E. B., Ashour S.S., Sandall O. C., "Kinetics and modelling of CO<sub>2</sub> absorption into aqueous solutions of MDEA" *Chem. Eng. Sci.*, **1995**, **50**, 755-768.
19. Rinker E. B., Ashour S.S., Sandall O. C., "Kinetics and modelling of CO<sub>2</sub> absorption into aqueous solutions of DEA" *Chem. Eng. Sci.*, **1996**, **35**, 1107-1114.
20. Rinker E. B., Ashour S.S., Sandall O. C.; "Physical property data important in modelling H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> absorption into aqueous DEA, MDEA and blends of DEA and MDEA" *GPA RR-158*, December **1997**.
21. Rowley R.L; "Diffusion coefficients in aqueous alcanolamines" *GPA RR-163*, March **1999**
22. Schubert S., Grünewald M., Agar D.W.; "Enhancement of CO<sub>2</sub> absorption into aqueous MDEA using immobilised activators" *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, **56**, 6211-6216.
23. Tamimi A., Rinker E. B., Sandall O. C.; "Diffusion Coefficients for H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O in water over the temperature range 293-368 K" *J. Chem. Eng. Data*, **1994**, **39**, 330-332.
24. Tamimi A., Rinker E. B., Sandall O. C.; "Diffusivity of N<sub>2</sub>O in aqueous solutions of MDEA and DEA from 293 to 368 K" *J. Chem. Eng. Data*, **1994**, **39**, 396-398.
25. Tavares da Silva, A. , Danckwerts P. V., Paper presented at Tripartite Chemical Engineering Conference, Montreal, **1968**; Symposium on Mass Transfer with Chemical Reaction.
26. van Krevelen D.W., Hoftijzer P.J.; "Kinetics of simultaneous absorption and chemical reaction" *Chem. Eng. Prog.*, **1948**, **44**, 529.
27. Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M.; "Solubility and diffusivity of acid gases (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) in aqueous alcanolamine solutions" *J. Chem. Eng. Data*, **1988**, **33**, 29-34.
28. Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M.; "On the kinetics between CO<sub>2</sub> and alcanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions- I. Primary and secondary amines" *Chem. Eng. Sci.*, **1988**, **43**, 573-585.
29. Versteeg G.F., Oyevarr M.H.; "The reaction between CO<sub>2</sub> and DEA at 298 K" *Chem. Eng. Sc.*, **1989**, **44**, 1264-1268.

30. Wang Y.W., Xu S., Otto F.D., Mather A.E.; "Solubility of N<sub>2</sub>O in alkanolamine and in mixed solvent" *Chem. Eng. J.*, **1992**, 48, 31-40.
31. Weiland Ralph H.; "Physical properties of MEA, DEA, MDEA and MDEA-based blends loaded with CO<sub>2</sub>" *GPA RR-152*, **1996**.
32. Wilke C.R., Chang P., Lee P. ; *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **1955**, 1, 264-270.
33. Xiao J., Li C.-W., Li M.-H.; "Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol+monoethanolamine" *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, 55, 161-175.