

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

N° D'ORDRE:
SERIE:



Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature
Département de Sciences de la Matière

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DOCTORAT EN SCIENCES
EN CHIMIE

Présenté par

M^r : MOHAMED LARBI DJABALLAH

*Etude Thermodynamique de l'Absorption du Dioxyde de Carbone
par les Solutions Aqueuses d'Alcanolamines*

Soutenue publiquement le : 14/12/2016

- Jury -

Mr A. BOUCHEMMA	Prof, Université de Oum El Bouaghi	Président
Mr A. KABOUCHE	Prof, Université de Oum El Bouaghi	Rapporteur
Mr M. BOUHENGUEL	Prof, Université de Oum El Bouaghi	Examineur
Mr. O. SAOULI	MCA, Ecole Nationale Polytechnique Constantine	Examineur
Mr. K. DERBAL	MCA, Ecole Nationale Polytechnique Constantine	Examineur

RESUME

Le dioxyde de carbone (CO_2) est considéré comme la principale cause des changements climatiques de la planète avec des concentrations mensuelles qui ont dépassées 400 ppm en 2014 à cause d'une énorme consommation d'énergies fossiles (production d'énergie, carburant des véhicules, chauffage de l'habitat, industrie). L'élimination de ce gaz est une opération très importante dans l'industrie chimique tels que les raffineries de pétrole, les cimenteries, les usines pétrochimiques. A cet effet, des procédés de captage de CO_2 sont mis en œuvre et qui reposent sur l'absorption chimique avec des solutions aqueuses d'alcanolamines. Notre étude porte sur l'application de deux types de modèles thermodynamiques (PITZER et UNIQUAC) pour la modélisation des équilibres liquide-vapeur des systèmes ternaires (Amine- CO_2 - H_2O). Différentes données expérimentales issues de la littérature ont été utilisés afin d'ajuster ces modèles. Les paramètres d'interactions des modèles ont été estimés pour trois solvants (MEA, AMP, MDEA). En parallèle, deux types de méthodes d'optimisation ont été utilisés, une méthode déterministe (la méthode du simplexe de Nelder-Mead) et une technique stochastique (Algorithme génétique) afin d'estimer ces paramètres dans le but de prédire l'équilibre liquide-vapeur du CO_2 dans les solutions aqueuses de MEA, de AMP et de MDEA.

D'après nos résultats, on peut conclure que le modèle UNIQUAC donne une meilleure représentation des équilibres liquide-vapeur par rapport au modèle de PITZER

Mots clés : Absorption chimique; alcanolamines ; CO_2 ; modèle thermodynamique; modélisation, algorithme génétique.

ملخص

يعتبر غاز ثاني أكسيد الكربون السبب الرئيسي لتغير المناخ على كوكب الأرض مع التركيزات الشهرية التي تجاوزت 400 جزء من مليون سنة 2014 بسبب الاستهلاك المتزايد للطاقة (توليد الطاقة، وقود المركبات، التدفئة المنزلية والصناعة). إزالة هذا النوع من الغازات هي عملية مهمة جدا في الصناعة الكيميائية مثل مصافي النفط ومصانع الاسمنت ومصانع البتروكيماويات. لهذا الغرض، يتم تنفيذ الأساليب القبض على غاز ثاني أكسيد الكربون و التي تقوم بامتصاصه باستعمال المحاليل المائية للألكنولامينات. دراستنا تركز على تطبيق نوعين من النماذج الحركية (بيترز و انيكواك) نمذجة التوازنات سائل-بخار الأنظمة الثلاثية (أمين-ماء-غاز ثاني أكسيد الكربون). استخدمت عدة بيانات تجريبية لضبط هذه النماذج. لقد تم تقدير معاملات التفاعل بالنسبة لثلاثة مذيبات. في موازاة ذلك، تم استخدام نوعين من الأساليب التحسين، طريقة القطعية (نيلدرميد) وتقنية مؤشر ستوكاستيك (الخوارزمية الجينية) لتقدير هذه المعاملات من أجل التنبؤ بالتوازن سائل-بخار لغاز ثاني أكسيد الكربون في المحاليل المائية الأمينية وفقا لنتائجنا، يمكننا أن نستنتج أن النموذج انيكواك يعطي تمثيل أفضل للتوازنات سائل-بخار عن نموذج بيترز.

كلمات مفتاحية: الإمتصاص الكيميائي; الألكنولامينات; غاز ثاني أكسيد الكربون; نموذج حركية; تصميم; الخوارزمية الجينية.

ABSTRACT

Carbon dioxide (CO₂) is considered as the main cause of climate change on the planet with monthly concentrations that exceeded 400 ppm in 2014 due to massive consumption of fossil energy (power generation, vehicle fuel, home heating, and industry). The removal of this gas is a very important operation in the chemical industry such as oil refineries, cement plants, petrochemical plants. For this purpose, the CO₂ capture methods are implemented and which are based on chemical absorption with aqueous solutions of alkanolamines. Our study focuses on the application of two types of thermodynamic models (UNIQUAC and PITZER) in modeling vapor-liquid equilibria of ternary systems (Amine-CO₂-H₂O). Different experimental data from the literature were used to adjust these models. The interaction parameters of the models were estimated for three solvents (MEA, AMP and MDEA). In parallel, two types of optimization methods were used, a deterministic method (the simplex method of Nelder-Mead) and a stochastic technique (genetic algorithm) to estimate these parameters in order to predict the vapor-liquid equilibrium of CO₂ in aqueous solutions of MEA, AMP and MDEA.

According to our results, we can conclude that the UNIQUAC model gives a better representation of vapor-liquid equilibria from the model of PITZER.

Keywords: chemical absorption; alkanolamines; CO₂; thermodynamic model; modeling, genetic algorithm.

REMERCIEMENTS

Avant tout je dois remercier ALLAH le tout puissant qui m' a permis de mener à terme ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Azzedine KABOUCHE, pour la confiance qu' il m' a témoigné. Ces quatre années passées à ses côtés ont été enrichissantes autant du point de vue scientifique que du point de vue personnel, et pour son soutien, sa disponibilité, pour nos fréquentes discussions et pour les nombreux conseils prodigés, pour m' avoir dirigé le long du parcours doctoral et pour son application dans la finalisation de la thèse; Qu' il reçoit l' expression de remerciements les plus sincères.

Je tiens à remercier Mr. Le Prof Ahcene BOUCHEMMA pour avoir accepté de présider le jury de thèse ainsi que Mr. Le Prof Mustapha BOUHENGUEL, Mr. ouacil SAOULI et Mr. Karoum DERBAL pour la qualité scientifique de leurs rapports sur le manuscrit de thèse.

Je tiens à remercier Mr. le Prof Abdelbaki BENAMOR pour m' avoir accueilli dans son laboratoire dans le centre de traitement de gaz à l' Université de Qatar.

Je voudrais à présent témoigner toute ma gratitude à l' égard de mes parents pour m' avoir toujours soutenu et avoir toujours cru en moi. Je remercie toute ma famille.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à Mr. Le Prof Jalal BOUZID de l' Ecole Nationale Polytechnique de Constantine pour ses précieux conseils, ses encouragements ainsi que sa qualité humaine, m' ont permis d' aboutir dans ce travail.

DEDICACES

Il est un plaisir immense de partager ma joie avec ma grande et petite famille, mes amis, mes collègues et toute la communauté scientifique, espérant que cette thèse permettra de transmettre notre point de vue et servira à d'éventuels développements.

Je dédie ce modeste travail à mes parents :
Aïcha & Salah

A la mémoire de ma femme :
Dalinda

Mon Fils
Anes

Ma Sœur Meriem

Mes frères :
Nadir, Redouane & Zakaria

Ma deuxième famille :
Abdelhafid , Meriem & Naziha
Seifeddine, Abderrahmane & Khadidja

Mes amis :
Zouaoui, Raouf, Mohamed, Toufik, Fouad

A tous mes collègues de travail.

SOMMAIRE

Nomenclature

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale	1
Chapitre 1 Etat de l'art de l'absorption du CO₂	6
1.1 Généralités sur le captage du CO ₂	6
1.2 Techniques de captage du CO ₂	7
1.2.1 La postcombustion	7
1.2.2 La précombustion	8
1.2.3 L'oxycombustion	8
1.3 Le captage du CO ₂ en postcombustion avec la méthode d'absorption chimique	10
1.4 Etude bibliographique sur les systèmes (CO ₂ -H ₂ O-Amine)	12
1.4.1 Dissolution du CO ₂ dans les solutions aqueuses d'amine	12
1.4.2 Modèles utilisés pour représenter les systèmes (CO ₂ -eau-amine)	13
1.4.2.1 Modèles simples	13
1.4.2.2 Modèles thermodynamiques rigoureux	14
1.4.3 Synthèse des données de solubilité disponibles	14
Chapitre 2 Thermodynamiques des solutions d'électrolytes	16
2.1 Introduction	16
2.2 Les solutions d'électrolytes	16
2.3 Echelles de concentrations	19
2.4 Eléments de thermodynamique des solutions d'électrolytes	20
2.4.1 Equilibre entre phase	20
2.4.1.1 Phase gazeuse et fugacité	22
2.4.1.2 Phase liquide et coefficient d'activité	23
2.4.2 Approches de modélisation	24

2.4.2.1	La méthode homogène (ϕ - ϕ)	25
2.4.2.2	La méthode hétérogène (γ - ϕ)	25
2.4.3	Modèles basés sur de l'énergie d'excès de Gibbs (G^{ex})	26
2.4.3.1	Le modèle NRTL-électrolyte	26
2.4.3.2	Le modèle UNIQUAC-électrolyte	28
2.4.3.3	Le Modèle de PITZER	29
	Chapitre 3 Les méthodes d'optimisation	31
3.1	Introduction	31
3.2	Les méthodes déterministes	32
3.2.1	Méthode de gradient	32
3.2.2	La méthode du simplexe de Nelder-Mead (SNM)	33
3.2.2.1	Algorithme	34
3.2.2.2	Avantages	34
3.2.2.3	Inconvénients	34
3.2.3	La méthode de Levenberg-Marquardt	35
3.3	Les méthodes probabilistes	35
3.3.1	La méthode de Monte-Carlo	35
3.3.2	Le recuit simulé	35
3.3.2.1	Introduction	35
3.3.2.2	Principes	37
3.3.3	Les algorithmes génétiques	39
3.3.3.1	Principes	39
3.3.3.2	Les paramètres d'un algorithme génétique	41
3.3.3.3	Avantages et inconvénients des algorithmes génétiques	41
	Chapitre 4 Modélisation des systèmes (CO₂-H₂O-amine)	43
4.1	Modèle thermodynamique rigoureux	43
4.2	Description des modèles	43
4.2.1	Choix des états standards	43
4.2.2	Equilibres chimiques	43
4.2.3	Description de la phase vapeur	46
4.2.4	Description de la phase liquide	49
4.2.4.1	Le modèle UNIQUAC-électrolyte	49
4.2.4.2	Le modèle de PITZER	52
4.3	Hypothèses	52
4.4	Expression de la pression partielle de CO ₂	53

4.5 Optimisation des paramètres d'interactions	55
Chapitre 5 Résultats et Interprétations	57
5.1 Le modèle UNIQUAC-électrolyte et la méthode du simplexe de Nelder-Mead	57
5.1.1 Le système MEA-CO ₂ -H ₂ O	57
5.1.2 Le système MDEA-CO ₂ -H ₂ O	62
5.1.3 Le système AMP-CO ₂ -H ₂ O	66
5.2 Le modèle Pitzer et la méthode du simplexe de Nelder-Mead	72
5.2.1 Le système MEA-CO ₂ -H ₂ O	72
5.2.2 Le système MDEA-CO ₂ -H ₂ O	76
5.2.3 Le système AMP-CO ₂ -H ₂ O	79
5.3 L'algorithme génétique	84
5.3.1 Le système MEA-CO ₂ -H ₂ O	84
5.3.2 Le système MDEA-CO ₂ -H ₂ O	89
5.3.3 Le système AMP-CO ₂ -H ₂ O	96
Conclusion générale	100
Références bibliographiques	102
Annexes	112
Annexe 1 : Les paramètres d'interactions binaires du modèle UNIQUAC	112
Annexe 2 : Les paramètres d'interaction binaires du modèle Pitzer	117
Annexe 3 : 1 Les paramètres r et q du modèle UNIQUAC	122

NOMENCLATURE

Alphabet latin

a_i	Activité de l'espèce i	[-]
A_ϕ	Paramètre de Debye-Huckel	[-]
C	Concentration	[mol/m ³]
C_i	Concentration de l'espèce i	[mol/m ³]
F	Constante de Faraday	[C/mole]
F	Fugacité	[Pa]
G	Energie d'excès de Gibbs	[J]
H	Constante de la loi de Henry	[Pa.m ³ /mol]
I	Force ionique	[-]
K_N	Constante d'équilibre de la réaction	
M_i	Masse molaire du composé i	[g/mol]
m_i	Molalité du composé i	[mol/kg]
N_A	Nombre d'Avogadro	[-]
P	Pression	[Pa]
q	Paramètre de surface	
R	Constante des gaz parfaits	[J/mol.K]
r	Paramètre de volume	
T	Température	[K]
x_{m_i}	Fraction massique du composé i	[-]
x	Fraction molaire dans la phase liquide	[-]
y	Fraction molaire dans la phase vapeur	[-]
z_i	Charge de l'ion i	[-]

Alphabet grec

α	Taux de charge	[mol soluté / mol solvant]
γ_i	Coefficient d'activité du composant i	[-]
ϕ_i	Coefficient de fugacité de l'espèce i	[-]
ε	Constante diélectrique	[-]
ρ	Masse volumique	[kg/m ³]
β_i^0, β_i^1	Paramètre d'interaction du modèle de Pitzer	
τ_{ij}	Paramètre binaire du modèle NRTL	
v_i	Volume molaire du constituant i	[m ³ /mol]
μ_i	Potentiel chimique de l'espèce i	

Indice

aq	aqueux
c	critique
cal	Calculé
dis	dissout
exp	Expérimental
E	excès
i, j, k	Indices
l	Liquide
s	Saturation
sol	Solvant
t	Totale
v	Vapeur
w	eau
∞	Dilution infinie
0	Etat standard
*	Etat de référence

Abréviations

CCS	<i>Carbon Capture and geological Storage</i>
ELV	Equilibre Liquide-Vapeur
GCP	Global Carbon Project
GES	Gaz à effet de serre
GIEC	Groupe Intergouvernemental sur l'évolution du Climat

IFP	Institut Français du pétrole
MSA	Mean Spherical Approximation
NRTL	Non-Random Two Liquid thermodynamic model
ONS	Office Nationale des Statistiques
SRK	Soave-Redlich-Kwong
SNM	Simplexe de Nelder-Mead
UNIQUAC	UNIversal QUAsi Chemical thermodynamic model

Notation des composés

AMP	2-Amino-2-methyl-1-propanol
CO ₂	Dioxyde de carbone
CO ₃ ⁻²	Carbonate
DEA	Diéthanolamine
DGA	Diglycolamine
DIPA	Diisopropanolamine
H ⁺	Ion hydrogène
HCO ₃ ⁻	hydrogénocarbonate
HO ⁻	Ion Hydroxyde
H ₂ S	Sulfure d'hydrogène
MDEA	N-Méthyl-diéthanolamine
MEA	Monoéthanolamine
N ₂	Diazote
N ₂ O	Protoxyde d'azote
NO _x	Oxyde d'azote
O	Oxygène
PZ	Pipérazine
SO _x	Oxyde de soufre

LISTE DES FIGURES

- 1 Prévisions des hausses de températures pour 1900-2100 (GIEC)
- 2 Répartition des émissions de CO₂ par secteur d'activité en 2000 (ONS)
- 1-1 Schéma d'un procédé de captage en postcombustion
- 1-2 Schéma d'un procédé de captage par précombustion
- 1-3 Schéma d'un procédé de captage par oxycombustion
- 1-4 Schéma simplifié du procédé de lavage du CO₂ avec des amines
- 3-1 Différents effets géométriques de la méthode du polytope de Nelder-Mead
- 3-2 Différence entre un minimum global et des minimums locaux
- 3-3 La règle de Metropolis
- 3-4 Algorithme général de recuit simulé
- 3-5 Organigramme d'un algorithme évolutionnaire
- 5-1 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique. ○ : Tong et al ; 2012, - : Modèle 1, -- : Modèle
- 5-2 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique. Δ : Ma'mun et al ; 2005, - : Modèle 1, -- : Modèle 2
- 5-3 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 15% massique. * : Wagner et al; 2013, - : Modèle 1, -- : Modèle 2
- 5-4 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique. * : Wagner et al; 2013, - : Modèle 1, -- : Modèle 2
- 5-5 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 15% massique. × : Aronu et al; 2011, - : Modèle 1, -- : Modèle 2

- 5-6 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique. × : Aronu et al; 2011, - : Modèle 1, -- : Modèle 2
- 5-7 Comparaison entre les pressions partielles en CO₂ calculées et expérimentes pour les solutions aqueuses en MEA 15 et 30% MEA dans un intervalle de températures de 313-393 K.* : Wagner et al; 2013; Δ : Ma'mun et al ; 2005; ○ : Tong et al ; 2012.
- 5-8 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 50% massique. Δ : Huttenhuis et al; 2007, * : Ma'mun et al ; 2005, - : Modèle
- 5-9 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 23.8 % massique.□ : Kundu et al; 2005, - : Modèle
- 5-10 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 30 % massique.□ : Kundu et al; 2005, - : Modèle
- 5-11 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 46.88 % massique.○ : S-Boumedine et al; 2004, - : Modèle
- 5-12 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 46.88 % massique. ○ : S-Boumedine et al; 2004, - : Modèle
- 5-13 Comparaison entre les pressions partielles en CO₂ calculées et expérimentes pour les solutions aqueuses en MDEA 46.88 et 50% MDEA dans un intervalle de températures de 328-358 K.
* : Ma'mun et al ; 2005; ○ : S-Boumedine et al; 2004
- 5-14 Comparaison entre les pressions partielles en CO₂ calculées et expérimentes pour les solutions aqueuses en MDEA 23.8, 30 et 46.88% MDEA dans un intervalle de températures de 298.07-323 K.□ : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005; ○ : S-Boumedine et al; 2004.
- 5-15 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 30 % massique pour des températures de 313, 333 et 353 K. x : Tong et al; 2012, - : Modèle
- 5-16 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 30 % massique pour des températures de 373 et 393 K. x : Tong et al; 2012, - : Modèle

- 5-17 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 30 % massique pour des températures de 313, 333, 353 et 373 K. x : Li et Chang; 1994, - : Modèle
- 5-18 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 18 % massique pour une température de 303 K. ◇ : Kundu et al; 2003, - : Modèle
- 5-19 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 25 % massique pour des températures de 303, 313 et 323 K. ◇ : Kundu et al; 2003, - : Modèle
- 5-20 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 30 % massique pour des températures de 303, 313 et 323 K. ◇ : Kundu et al; 2003, - : Modèle
- 5-21 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 18 % massique pour des températures de 293, 313, 333 et 353 K. ▷ : Tontwachwuthkul et al ; 1991, - : Modèle
- 5-22 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 27 % massique pour des températures de 293, 313, 333 et 353 K . ▷ : Tontwachwuthkul et al ; 1991, - : Modèle
- 5-23 Comparaison entre les pressions partielles en CO₂ calculées et expérimentes pour les solutions aqueuses en AMP 18, 27 et 30% dans un intervalle de températures de 303-373 K. ▷ : Tontwachwuthkul et al ; 1991, x : Li et Chang ; 1994, ◇ Kundu et al; 2003, + : Tong et al ; 2012
- 5-24 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 15% massique pour des températures de 313, 353 et 393 K. * : Wagner et al; 2013, - : Modèle 1, -- : Modèle 2
- 5-25 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour des températures de 313, 353 et 393 K. * : Wagner et al; 2013, - : Modèle 1, -- : Modèle 2
- 5-26 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 15% massique pour des températures de 313, 333 et 353 K. × : Aronu et al; 2011, - : Modèle 1,

- : Modèle 2
- 5-27 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour des températures de 313, 333 et 353 K. × : Aronu et al; 2011, - : Modèle 1, -- : Modèle 2
- 5-28 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour une température de 393K. Δ: Ma'mun et al; 2005, - : Modèle 1, -- : Modèle 2
- 5-29 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour des températures de 313 et 393 K. ○: Tong et al ; 2012, - : Modèle 1, -- : Modèle 2
- 5-30 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 50% massique pour des températures de 298, 328, 343 et 358 K . Δ: Huttenhuis et al; 2007, * : Ma'mum et al ; 2005, - : Modèle
- 5-31 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 23.8 % massique pour les températures 303, 313, et 323 K. □: Kundu et al; 2005, - : Modèle
- 5-32 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 30 % massique pour les températures 303, 313, et 323 K. □: Kundu et al; 2005, - : Modèle
- 5-33 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 46.88 % massique pour une température de 298.07 K. ○ : S-Boumedine et al; 2004, - : Modèle
- 5-34 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 46.88 % massique pour une température de 348.06 K. ○ : S-Boumedine et al; 2004, - : Modèle
- 5-35 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 30 % massique pour des températures de 313, 333 et 353 K. x : Tong et al; 2012, - : Modèle
- 5-36 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 30 % massique pour des températures de 373 et 393 K. x : Tong et al; 2012, - : Modèle

- 5-37 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 30 % massique pour des températures de 313, 333, 353 et 373 K. x : Li et Chang; 1994, - : Modèle
- 5-38 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 18 % massique pour une température de 303 K. ◇: Kundu et al; 2003, - : Modèle
- 5-39 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 25 % massique pour des températures de 303, 313 et 323 K. ◇: Kundu et al; 2003, - : Modèle
- 5-40 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 30 % massique pour des températures de 303, 313 et 323 K. ◇: Kundu et al; 2003, - : Modèle
- 5-41 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 18 % massique pour des températures de 293, 313, 333 et 353 K. ▷: Tontlwachwuthikul et al ; 1991, - : Modèle
- 5-42 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 27 % massique pour des températures de 293, 313, 333 et 353 K. ▷: Tontlwachwuthikul et al ; 1991, - : Modèle
- 5-43 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour une température de 393K. Δ: **Ma'mun et al ; 2005**, - : Modèle 1
- 5-44 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour une température de 393K. Δ: **Ma'mun et al ; 2005**, - : Modèle 1
- 5-45 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour les températures de 313 et 393K. ○: **Tong et al ; 2012**, - : Modèle 1.
- 5-46 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour les températures de 313 et 393K. ○: Tong et al ; 2012, - : Modèle 1.
- 5-47 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 15% massique pour une température de 313K. * : Wagner et al ; 2013, - : Modèle 1.

- 5-48 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 15% massique pour une température 313K. * : Wagner et al ; 2013, - : Modèle 1.
- 5-49 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour une température de 313K. * : Wagner et al ; 2013, - : Modèle 1.
- 5-50 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour une température de 313K. * : Wagner et al ; 2013, - : Modèle 1.
- 5-51 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 23.8% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.
- 5-52 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 23.8% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.
- 5-53 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 23.8% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.
- 5-54 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 23.8% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.
- 5-55 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 23.8% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.
- 5-56 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 23.8% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.
- 5-57 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 30% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.
- 5-58 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 30% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.

- 5-59 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 30% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.
- 5-60 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 30% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.
- 5-61 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 50% massique pour une température de 298K. * : Huttenhuis et al ; 2007, - : Modèle.
- 5-62 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 46.88% massique pour une température de 298.07 K. O : S. Boumedine et al ; 2004, - : Modèle.
- 5-63 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression des deux modèles PITZER et UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 46.88% massique pour une température de 348.06 K. O : S. Boumedine et al ; 2004, - : Modèle.
- 5-64 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 18 % massique pour une température de 303 K. ◇ : Kundu et al; 2003, - : Modèle
- 5-65 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle de PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 18 % massique pour une température de 303 K. ◇ : Kundu et al; 2003, - : Modèle
- 5-66 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 18 % massique pour une température de 333 K. ▷ : Tontiwachwuthikul et al; 1991, - : Modèle
- 5-67 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle de PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 18 % massique pour une température de 333 K. ▷ : Tontiwachwuthikul et al; 1991, - : Modèle
- 5-68 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression u modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 30 % massique pour une température de 353 K. + : Li et Chang; 1994, - : Modèle
- 5-69 Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 25 % massique pour une température de 353 K. + : Li et Chang; 1994, - : Modèle

LISTE DES TABLEAUX

- 1-1 Références bibliographiques des données de solubilité pour le système (CO₂-H₂O- MEA)
- 1-2 Références bibliographiques des données de solubilité pour le système (CO₂-H₂O-AMP)
- 1-3 Références bibliographiques des données de solubilité pour le système (CO₂-H₂O-MDEA)
- 3-1 Analogie entre un problème physique et un problème d'optimisation
- 4-1 Coefficients utilisés pour le calcul des constantes d'équilibre K_N par l'équation (4.11)
- 4-2 Coefficients utilisés pour le calcul des constantes d'équilibre K_N par l'équation (4.12)
- 4-3 Paramètres pour le calcul de la pression de vapeur à saturation de l'eau selon l'équation de Saul et Wagner
- 4-4 Paramètres pour le calcul des seconds coefficients du viriel des composés purs
- 4-5 Paramètres de l'équation de Plyasunov et Shock du coefficient croisé du second coefficient du viriel
- 5-1 Les résultats de la régression pour le système MEA-CO₂-H₂O en utilisant le modèle UNIQUAC- électrolyte et la méthode du Simplexe de Nelder-Mead
- 5-2 Paramètres d'interactions du modèle UNIQUAC pour le système MEA-CO₂-H₂O
- 5-3 Les résultats de la régression pour le système MDEA-CO₂-H₂O en utilisant le modèle UNIQUAC-électrolyte et la méthode du Simplexe de Nelder-Mead
- 5-4 Paramètres d'interactions du modèle UNIQUAC pour le système MDEA-CO₂-H₂O
- 5-5 Les résultats de la régression pour le système AMP-CO₂-H₂O en utilisant le modèle UNIQUAC- électrolyte et la méthode du Simplexe de Nelder-Mead
- 5-6 Paramètres d'interactions du modèle UNIQUAC pour le système AMP-CO₂-H₂O
- 5-7 Les résultats de la régression pour le système MEA-CO₂-H₂O en utilisant le modèle de PITZER et la méthode du Simplexe de Nelder-Mead
- 5-8 Paramètres d'interactions de l'équation de PITZER pour le système MEA-CO₂-H₂O
- 5-9 Les résultats de la régression pour le système MDEA-CO₂-H₂O en utilisant le modèle de PITZER et la méthode du Simplexe de Nelder-Mead
- 5-10 Paramètres d'interactions de l'équation de Pitzer pour le système (MDEA-CO₂-H₂O)
- 5-11 Les résultats de la régression pour le système AMP-CO₂-H₂O en utilisant le modèle de PITZER et la méthode du Simplexe de Nelder-Mead
- 5-12 Paramètres d'interactions de l'équation de Pitzer pour le système (AMP-CO₂-H₂O)

Introduction Générale

L'augmentation des concentrations atmosphériques des gaz à effet de serre (GES) a une grande influence sur notre planète. Les émissions des gaz à effet de serre dans l'atmosphère sont dues principalement à deux sources principales : naturelles et anthropiques [1].

Les émissions naturelles peuvent être d'origine volcanique ou liées aux incendies de forêts, les surfaces inondées (estuariers, marais...) et principalement sont dues à la respiration animale et végétale ainsi à celle des organismes du sol (bactéries, protozoaires, etc.) et les émissions anthropiques sont liées aux activités humaines par l'utilisation massive des combustibles fossiles (le charbon, le pétrole et le gaz naturel), la déforestation, les chauffages, les véhicules ainsi que l'agriculture, l'élevage, l'urbanisation et on peut encore ajouter l'utilisation des chlorofluorocarbones (CFC) et les hydrochlorofluorocarbures (HCFC), dans les systèmes de réfrigération et de climatisation.

D'après une évaluation publiée dans le 5^{ème} rapport du GIEC (Le Groupe Intergouvernemental sur l'évolution du Climat) sur une période de 40 ans (1970-2010), les émissions anthropiques sont en forte croissance depuis quelques décennies, la majorité de l'augmentation des émissions à effet de serre (78%) peut être attribuée à l'usage de combustibles fossiles et aux procédés industriels avec des émissions totales qui ont atteint 49 milliards de tonnes équivalent de CO₂ en 2010 avec une répartition de 76% pour le dioxyde de carbone qui constitue le principal gaz à effet de serre et de 16% pour le méthane, de 6% et 2% pour le protoxyde d'azote et de gaz fluorés respectivement.

Selon une étude publiée en 2014 par le Global Carbon Project (GCP), les émissions du dioxyde de carbone devraient atteindre 37 milliards de tonnes en 2014 et 43,2 Gt en 2019. Cette progression est très rapide en Chine (+4,2 % en 2013) et en Inde (5,1 %) alors qu'en Europe elles reculent (-1,8 %). En l'absence de mesures visant à limiter les émissions de CO₂, la

concentration de ce gaz dans l'atmosphère pourrait doubler à l'horizon 2100 avec une hausse de la température mondiale (réchauffement de la terre) de 3,2 à 5,4 °C d'ici 2100 (Figure 1).

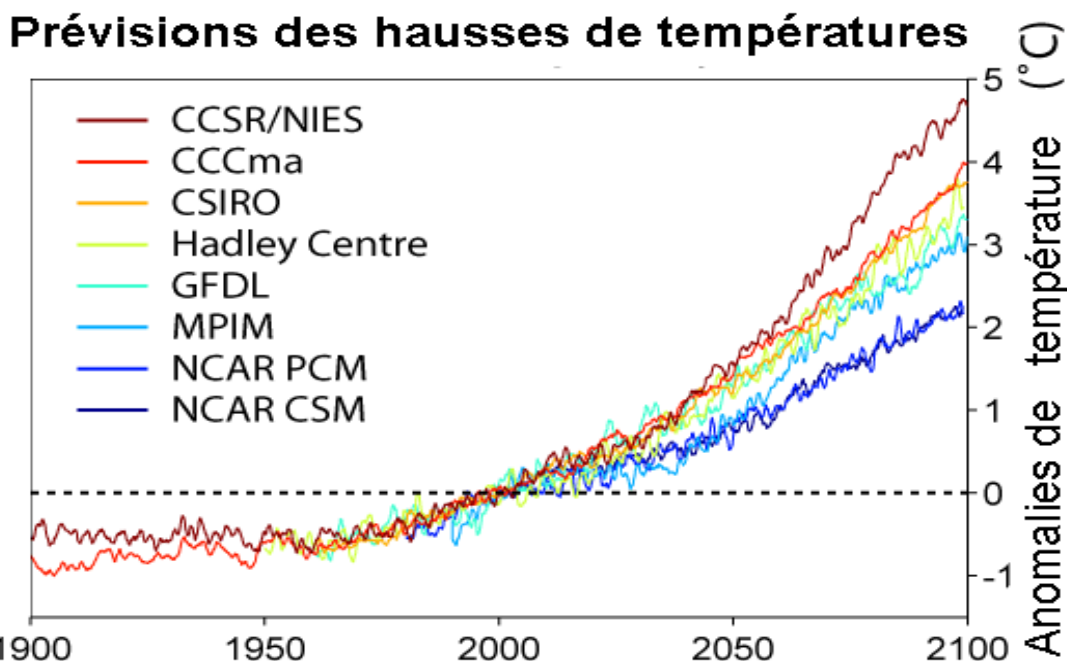


Figure 1. Prévisions des hausses de températures pour 1900-2100 (GIEC).

Selon des statistiques issues de l'ONS (Office Nationale des Statistiques), En 2000, une production élevée des émissions de CO₂ (85,57%) est attribuée au secteur de l'énergie alors celles produites par les procédés industriels, l'Agriculture et forêts ne dépassent pas les 16% (Figure 2) avec une évolution de 12,1% pour le secteur de l'énergie et 15,7% pour le secteur des procédés industriels comparativement à l'année 1994 et une diminution de 50,5% pour les émissions du secteur de l'agriculture et forêts. On note aussi que les émissions de CO₂ du secteur de l'Agriculture proviennent seulement du patrimoine forestier.

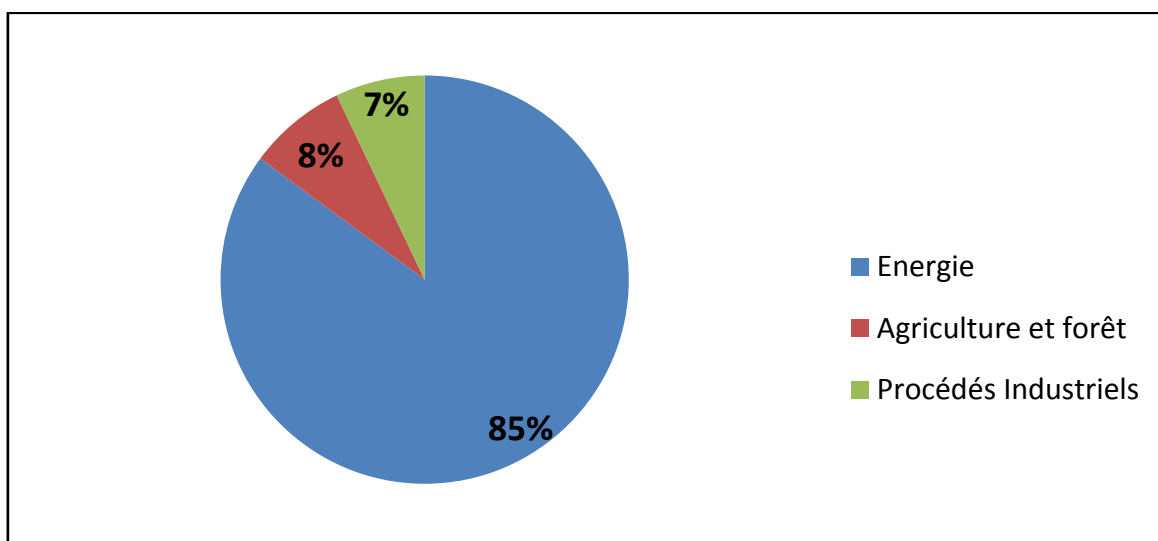


Figure 2. Répartition des émissions de CO₂ par secteur d'activité en 2000 (ONS).

Afin de lutter contre le réchauffement climatique, il faut réduire les émissions de gaz à effet de serre. Pour cela, des modifications en termes de production et de consommation énergétique sont nécessaires pour améliorer l'efficacité thermique des industries et des bâtiments (isolation des murs et des plafonds). Plusieurs solutions sont envisageables, étant donné la réduction de l'utilisation des énergies fossiles, favoriser l'utilisation des énergies renouvelables (énergie solaire, énergie nucléaire faiblement émettrice), régulation des émissions d'origine agricole, développement des transports propre (voiture écologique) et principalement le captage du CO₂ avant son émission vers l'atmosphère afin de le stocker à long terme dans des réservoirs souterrains.

Les industries lourdes (centrales thermiques, aciéries, raffineries, cimenteries, etc.) sont les plus grandes émettrices de CO₂. Les centrales thermiques au charbon sont les plus visées car elles restent les premières sources d'émission de gaz à effet de serre, de gaz précurseurs de l'ozone troposphérique et de production de suies [2], surtout en Chine qui a construit plusieurs centrales au charbon de 600 Mégawatts. Selon l'IFP (Institut Français du pétrole), en 2030 le gaz et le charbon devraient encore contribuer à hauteur de 60 % à la production mondiale d'électricité et le charbon représente 75 % des émissions de CO₂. Pour réduire ces émissions de CO₂, le captage et le stockage géologique apparaît comme une solution indispensable.

Le lavage des fumées par absorption chimique reste la technique de référence dans le procédé de capture du CO₂ (CSC, CCS pour Carbon Capture and geological storage en anglais), les solvants aux amines sont les plus utilisés tels que la monoéthanolamine (MEA), la méthyl-diéthanolamine (MDEA), la diéthanolamine (DEA)...etc. Cependant, l'élimination des composés indésirables tels que les gaz acides (H₂S et CO₂) d'une fumée conduit à un coût de captage trop élevé de l'ordre de 60 \$/tonne de CO₂ [3]. En termes d'énergie, L'étape de régénération du solvant dans la technique de lavage aux amines demande 4 milliards de J/tonne de CO₂ récupérée [4].

L'étude de l'absorption du CO₂ par des solutions aqueuses d'amines est essentielle pour le développement des procédés de captage du dioxyde de carbone présent dans les effluents industriels postcombustion. Cette étude est basée sur la représentation thermodynamique des systèmes {Amine-H₂O-CO₂}. Plusieurs modèles théoriques ont été développés se basent sur un ensemble d'équations représentant les équilibres chimiques et physiques ; la non idéalité est prise en compte en considérant les interactions dans un système où seront présents des molécules et des ions issus des réactions chimiques. Donc, la description de ces équilibres et l'optimisation des paramètres d'interactions des modèles thermodynamiques ont besoin d'un large ensemble de données expérimentales issues de la littérature (constantes d'équilibre chimique, constante de Henry,... etc.).

Le procédé de traitement du dioxyde de carbone passe par trois étapes essentielles, l'étape de séparation du gaz de ses effluents qui constitue à l'étape de captage, la seconde étape est le transport de ce gaz vers des sites désignés afin de le stocker dans des formations géologiques appropriées qui

peuvent être trouvées en mer ou sur terre (champs de pétrole ou de gaz épuisés, aquifères salins) dont il ne peut plus s'échapper.

Le captage de CO₂ est généralement réalisé dans des procédés d'absorption par solvants chimiques, physiques ou mixtes. Le solvant utilisé doit être régénérable afin de pouvoir mettre au point des processus d'absorption et de désorption fonctionnant en cycles. Le mélange gazeux à traiter est mis en contact avec un solvant dans un contacteur (colonne d'absorption) où le CO₂ réagit avec l'absorbant au niveau de l'interface gaz/liquide à l'aide des équipements internes (plateaux ou garnissages). Le CO₂ est ensuite extrait du solvant riche (désorption) dans des conditions de températures élevée et pressions basses dans un régénérateur (colonne de régénération). L'énergie nécessaire pour effectuer la séparation est directement liée à l'enthalpie de dissolution du gaz dans l'absorbant. Les études sur le captage sont axées sur la recherche de nouveaux solvants nécessitant une énergie de régénération faible et une grande capacité d'absorption.

Différents solvants chimiques ont été utilisés pour capter le CO₂, les plus utilisés sont les solvants aqueux contenant une amine, elles sont caractérisées par des groupements hydroxyle et amine. Le groupement hydroxyle augmente la solubilité dans l'eau et diminue la pression de vapeur de la solution aqueuse, tandis que le groupement amine confère un caractère basique nécessaire à la solution aqueuse pour réagir avec le CO₂ (gaz acide) [5].

Selon les résultats issus des travaux de Dupart et al [6], les procédés utilisant les amines obtiennent des gaz acides avec des teneurs en hydrocarbures inférieurs à 1%. Mais dans le cas des procédés qui utilisent des solvants physiques, les teneurs en hydrocarbures peuvent atteindre quelques pourcents en volume. Les réactions chimiques au sein de la solution aqueuse d'amine favorisent un transfert de matière accéléré : le gaz dissout réagit avec les amines et forme des composés ioniques non volatiles.

Parmi les différentes amines utilisées dans l'absorption des gaz acides, on trouve les amines primaires comme la monoéthanolamine (MEA) qui sont très réactives avec le CO₂, mais elles sont plus corrosives et sensibles à la dégradation. Elles nécessitent une énergie importante pour leur régénération, un inconvénient majeur qui limite leur utilisation à grande échelle.

Contrairement aux amines primaires, les amines secondaires comme la diéthanolamine (DEA) et tertiaires comme la méthyldiéthanolamine (MDEA) sont moins sensibles à la dégradation et nécessitent moins d'énergie pour leur régénération. Leur réactivité est trop faible pour les fumées de combustion qui ont une faible pression de CO₂, mais elles sont très largement utilisées dans le traitement du gaz naturel. Le traitement d'une fumée avec une solution aqueuse de MDEA nécessite l'utilisation des colonnes d'absorptions 5 à 6 fois plus hautes qu'avec une amine primaire come MEA [7].

Notre travail est consacré à l'étude thermodynamique de l'absorption du dioxyde de carbone par les solutions aqueuse d'alcanolamines. Nous avons utilisé un modèle thermodynamique rigoureux qui tient en compte la non idéalité des phases en admettant une l'approche hétérogène ($\gamma - \phi$) afin de représenter les deux phases liquide et vapeur en équilibre ainsi que l'ensemble des réactions chimiques accompagnant la dissolution du CO_2 dans les solutions aqueuses d'alcanolamine. Le calcul des coefficients d'activité γ des espèces présentes dans la phase liquide est fait en utilisant l'équation de PITZER ainsi que le modèle UNIQUAC étendus aux solutions électrolytiques. Pour le calcul des coefficients de fugacité ϕ des espèces présentes dans la phase vapeur, on a choisie l'équation d'état de Viriel tronquée.

Le premier chapitre de ce mémoire présente un état de l'art de l'absorption du CO_2 avec la présentation des différentes techniques de captage du CO_2 ainsi qu'une étude bibliographique sur les systèmes $\{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Amine}\}$. Ensuite et dans le deuxième chapitre, nous avons présenté un bref rappel de quelques éléments de thermodynamique qui seront utiles pour l'exposé de nos travaux de modélisation avec une présentation des modèles utilisés, dans la littérature, pour la présentation des données de solubilité des gaz acides dans les solutions aqueuses d'amine. Le troisième chapitre est consacré à la présentation de quelques algorithmes ou méthodes déterministes (Nelder-Mead, Levenberg-Marquardt...) et quelques méthodes probabilistes ou stochastiques (l'algorithme génétique, recuit simulé...). Dans le quatrième chapitre, le développement d'un modèle thermodynamique rigoureux qui prend en compte la non idéalité des phases liquide et vapeur ainsi que les réactions chimiques accompagnant la dissolution du CO_2 dans les solution aqueuses d'alcanolamines est détaillé.

Enfin le dernier chapitre sera consacré à l'exposition de nos résultats obtenus lors de la modélisation des systèmes $\{\text{CO}_2\text{-eau-amine}\}$ comparés aux données expérimentales trouvés dans la littérature.

CHAPITRE 1

ETAT DE L'ART

Ce chapitre regroupe plusieurs résultats bibliographiques sur les différentes techniques de captage du dioxyde de carbone, surtout en postcombustion avec absorption chimique en utilisant les solutions aqueuses d'alcanolamines, ainsi qu'une synthèse bibliographique sur les systèmes {CO₂-H₂O-Amine} issue de la littérature.

1.1 Généralités sur le captage de CO₂

Face à la menace sérieuse de changement climatique, trois types de solutions peuvent exister : limiter notre consommation d'énergies fossiles, développer les énergies dites « verte » (hydraulique, éoliennes, solaire...) et éviter tout rejet de CO₂ dans l'atmosphère en captant ce gaz dès sa source de production et en le stockant dans le sous-sol où il ne pourra plus contribuer au réchauffement [8].

La prise de conscience par rapport au réchauffement climatique a fait croître l'intérêt pour capter et stocker le CO₂ à grande échelle. Cela consiste à capter le CO₂ émis par les centrales thermiques et ensuite de le stocker pendant quelques siècles dans des formations géologiques profondes. Le captage et le stockage du CO₂ permettraient de réduire d'environ 90 % les émissions de CO₂ de l'industrie [9]. Néanmoins, ces technologies sont encore très onéreuses notamment en ce qui concerne l'étape de captage du CO₂.

Cette étape vise à séparer le CO₂ des autres éléments constitutifs des fumées (essentiellement vapeur d'eau et azote) ou des flux de gaz. C'est de loin la plus coûteuse (environ 2/3 du coût global) [9].

Elle est pourtant nécessaire pour au moins deux raisons :

- Les fumées de combustion contiennent en moyenne entre 3 et 15 % de CO₂ [9]. Séparer le CO₂ permet de réduire les quantités à comprimer et à transporter, et donc les coûts ;
- Les sites géologiques adaptés au stockage de CO₂ nécessitent un certain nombre de caractéristiques et sont donc limités ; stocker uniquement le CO₂ permet d'optimiser les capacités de stockage existantes.

La séparation de CO₂ est déjà réalisée dans certaines activités, par exemple lors de la production d'ammoniac et d'hydrogène (dans les raffineries et les usines de fertilisants). Elle l'est également au cours des opérations de traitement du gaz naturel : dans le sous-sol, gaz naturel et CO₂ sont mélangés. Après extraction, les deux flux sont séparés car pour être commercialisé, le gaz naturel doit avoir une teneur en CO₂ très basse.

Capter le CO₂ dans des fumées résultant de la combustion soulève cependant des défis techniques, changement d'échelle et amélioration du rendement énergétique des procédés notamment. Ces défis sont au cœur des travaux de recherche actuels.

En raison de leur coût d'investissement élevé, les technologies de captage du CO₂ sont plus particulièrement adaptées aux sources d'émissions importantes et concentrées, telles que les centrales électriques ou les grosses installations industrielles.

1.2 Techniques de captages du CO₂

Le procédé de capture (parfois appelé captage) du CO₂ (CSC, CCS pour Carbon Capture and geological Storage en anglais) consiste à piéger les molécules de CO₂ avant, pendant ou après l'étape de combustion afin d'éviter sa libération dans l'atmosphère (gaz à effet de serre). Plusieurs procédés industriels de captage existent, en fonction de la nature des fumées à traiter (composition, température, pression) [10]. D'après la classification proposée par GIEC (2005), ils relèvent de trois catégories principales pour la production d'électricité :

- Le captage avant la combustion : précombustion ;
- Le captage après une combustion classique (à l'air), avec peu ou pas de modification du procédé de combustion : postcombustion ;
- Le captage après une combustion à l'oxygène pur : oxycombustion ;

1.2.1 La postcombustion

L'objectif est d'extraire le CO₂ dilué dans les fumées de combustion. Ce procédé peut s'intégrer aux installations existantes, en tenant compte de la place disponible au sol et des modifications de rendement induites. Il consiste à traiter les effluents gazeux après la combustion dans l'air de combustibles (Charbon, pétrole,...) (Figure 1.1).

Aujourd'hui cette technique est la mieux maîtrisée, elle présente l'avantage de pouvoir s'adapter aux installations existantes. Elle a cependant un coût élevé et représente une consommation d'énergie relativement importante. De nombreux projets de centrales électriques capables de séquestrer le CO₂ via le lavage des fumées sont à l'étude comme c'est le cas du projet CASTOR [11].

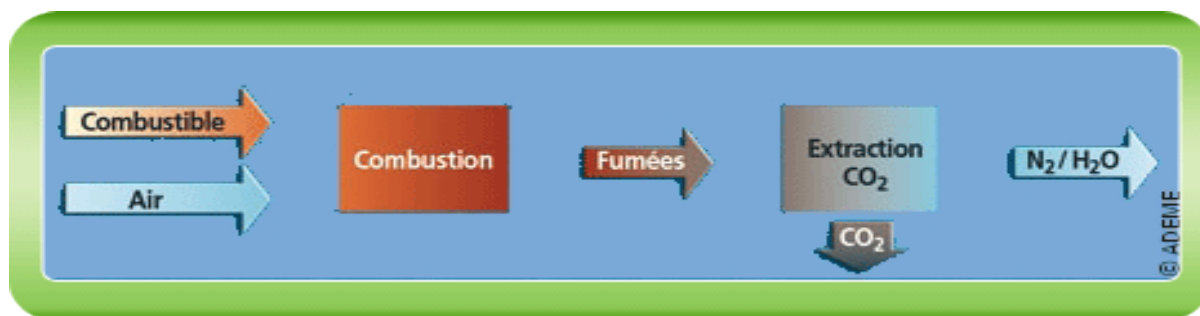


Figure 1.1 : schéma d'un procédé de captage en postcombustion

La méthode par absorption est la plus couramment utilisée dans ce type de captage (paragraphe 1.3) mais il existe d'autres techniques de captage postcombustion :

- Le captage par Adsorption: le CO_2 des fumées est adsorbé sur de la roche poreuse de type charbon actif qui est régénérée par apport énergétique ou par baisse de pression.
- Le captage par cycle calcium : il consiste à capter le CO_2 par de la Chaux vive pour donner du calcaire. Le calcaire est ensuite chauffé, ce qui libère le CO_2 tout en redonnant de la chaux vive.
- Le captage par voie cryogénique (ou anti-sublimation) : ce procédé repose sur la solidification du CO_2 par givrage et dégivrage.
- Le captage par séparation membranaire : il s'agit de séparer physiquement le CO_2 des autres composants des fumées grâce à une membrane poreuse sélective.

1.2.2 La précombustion

Ce procédé consiste à traiter les combustibles en amont de leur combustion. L'idée est ici de « décarboner » le combustible avant la combustion (Figure 1.2). Pour ce faire, on traite le combustible de façon à le transformer en un gaz de synthèse composé essentiellement de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Ensuite, ce gaz de synthèse passe dans un réacteur de conversion en présence de vapeur d'eau. Le CO réagit avec l'eau pour produire le CO_2 et encore plus d'hydrogène. La pression et la concentration du gaz carbonique (15 à 60 % du volume sec) facilitent la séparation du CO_2 et de l'hydrogène. Le CO_2 concentré peut alors être séquestré. Cette technique est déjà utilisée à échelle industrielle. Elle produit un gaz plus concentré et sous forte pression, ce qui facilite la séparation. Elle est en général appliquée dans les centrales à cycles combiné avec gazéification incorporée.

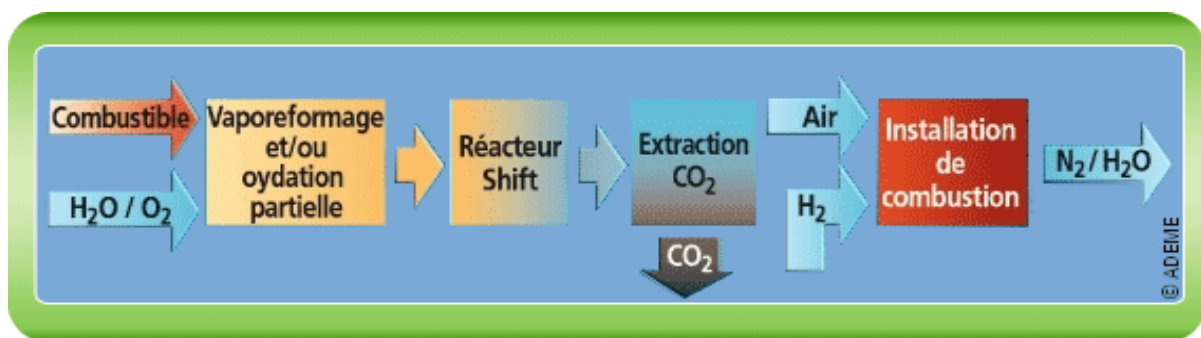


Figure 1.2 : schéma d'un procédé de captage par précombustion

1.2.3 L'oxycombustion

Cette technologie n'est pas à proprement parler du captage de CO_2 . La question est ici réglée à l'entrée et non à la sortie du procédé (Figure 1.3), il s'agit de produire des fumées concentrées jusqu'à 95% de CO_2 en réalisant une combustion à l'oxygène pur [12].

Le passage à l'oxycombustion nécessite une reconfiguration de l'installation existante (retrofit). La séparation de l'oxygène de l'air, obtenue principalement par voie cryogénique, est coûteuse et consommatrice d'énergie. A titre indicatif, la consommation d'énergie de l'apport en oxygène pur pour une centrale à charbon d'une puissance de 500 MW fonctionnant 8 000 heures par an représenterait 15 % de sa production électrique annuelle [13].

L'oxycombustion facilite donc la séparation puis la capture du CO₂ et la production de gaz carbonique concentré, en vue d'utilisations industrielles ou de stockage géologique.

Cette technique est encore au stade de démonstration dans des projets pilotes, comme celui du pilote industriel de Lacq maintenu par TOTAL, est le premier projet CSC industriel en Europe associant la production de gaz, sa combustion et l'injection de CO₂ en réservoir de gaz épuisé à terre [14]. On peut encore citer le projet TACOMA dont les partenaires sont GDF-Suez, le LCSR, le LGP-UTC, l'IFP et Total.

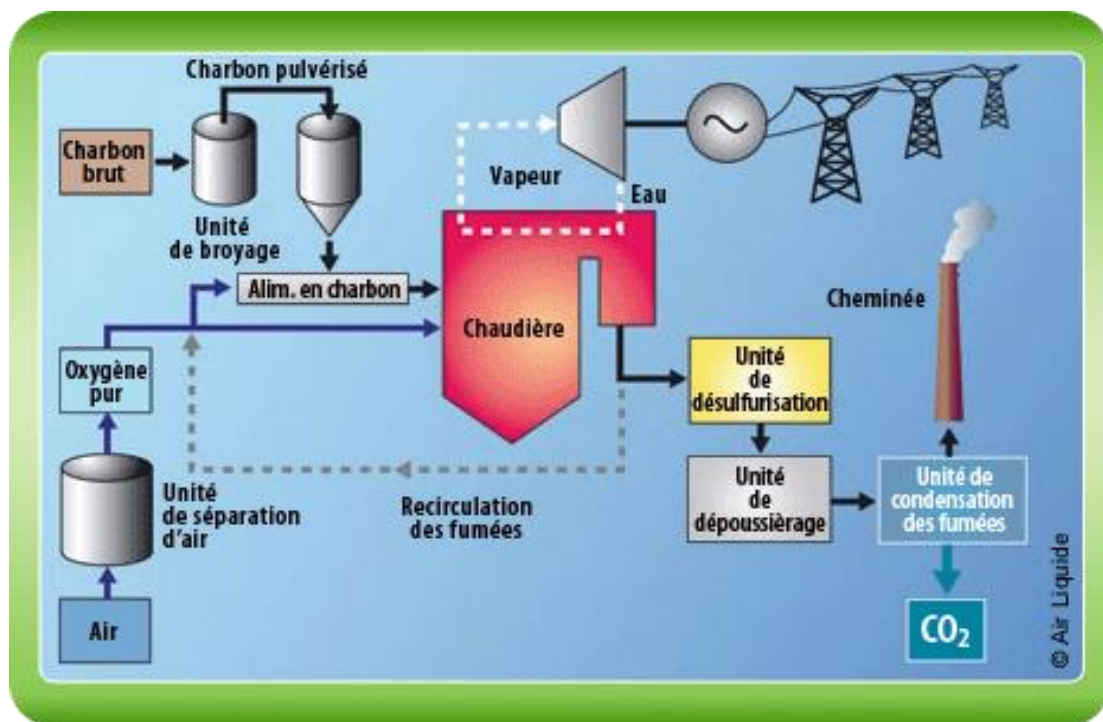


Figure 1.3 : Schéma d'un procédé de captage par oxycombustion

D'autres technologies ne rentrent pas exactement dans la classification à trois voies proposée par le GIEC mais peuvent être vues comme des variantes. Par exemple, la combustion en boucle chimique (CLC, Chemical Looping Combustion) consiste à apporter l'oxygène pour la combustion par un oxyde métallique afin de fournir des fumées de combustion exemptes d'azote, se rapprochant alors d'un fonctionnement en oxycombustion. Le métal est ensuite recirculé dans un autre réacteur pour être réoxydé avec de l'air.

Une fois capté, le CO₂ est déshydraté, comprimé en phase dense et acheminé via un réseau de transport de pipelines ou par des bateaux. À l'heure actuelle, ce type de transport existe déjà pour

les besoins de l'industrie ou pour réaliser de la récupération assistée d'hydrocarbures. Le déploiement du CSC nécessiterait la construction de nouvelles infrastructures à même de gérer ces nouveaux volumes très importants.

1.3 Le captage du CO₂ en postcombustion avec la méthode d'absorption chimique

De toutes les technologies existantes pour piéger le CO₂, la technique de postcombustion est la plus appliquée aux centrales thermiques car elle joue un rôle important dans la mise à niveau d'installations existantes avec des méthodes de captage bien maîtrisées et dont la durée de vie est de plusieurs décennies. A la différence du procédé en précombustion qui est seulement applicable aux centrales en construction. Le procédé d'oxycombustion et le procédé en boucle chimique sont des techniques très intéressantes puisqu'elles ont un taux d'émission de CO₂ nul, mais ces techniques sont en train de se développer. Des efforts de recherche et développement sont encore à faire pour rendre cette technologie plus efficace et plus rentable.

Le procédé le plus largement utilisé est l'absorption du CO₂ par un solvant chimique, il est particulièrement développé dans les industries chimiques et gazières depuis plus de 60 ans [15], étant donnée la faible pression partielle du CO₂ dans les fumées issues de centrales. L'absorption réactive est un procédé multifonctionnel, associant simultanément la séparation par absorption et la réaction chimique au sein d'une même unité de séparation. Elle se fait dans une colonne à plateaux ou à garnissage appelée absorbeur. Le procédé utilise un ou plusieurs solvants chimiques en phase liquide pour déplacer l'équilibre thermodynamique et pour favoriser le transfert entre phases. Le procédé comporte deux unités consécutives : l'absorbeur (unité d'absorption de CO₂) et le régénérateur (unité de désorption du solvant chimique). Dans l'absorbeur circule le solvant (phase liquide), qui réagit avec le CO₂ (gazeux) pour former des nouveaux composés chimiques (phase liquide).

Le transfert de CO₂ vers la phase liquide est lié à la fois aux mécanismes diffusionnels et aux mécanismes réactionnels. Après l'absorption, le solvant passe dans le régénérateur où, par apport d'énergie, la réaction entre le solvant et le CO₂ est inversée pour récupérer le solvant et libérer le CO₂. Le CO₂ est transporté pour être stocké et le solvant pauvre en CO₂ est refroidit puis renvoyé vers la colonne d'absorption. La (Figure 1.4) illustre un exemple du procédé de captage de CO₂ par lavage avec des amines.

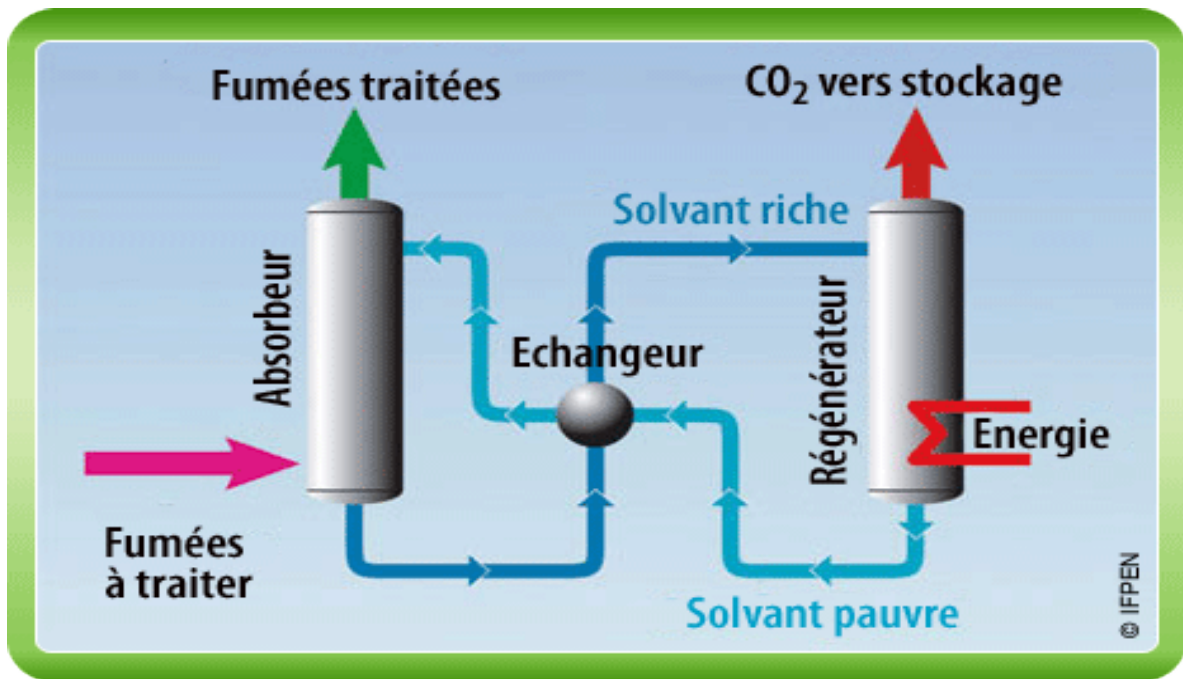


Figure 1.4 : Schéma simplifié du procédé de lavage du CO₂ avec des amines.

Les solvants les plus connus et les plus utilisés sont les solutions aqueuses d'alcanolamines. Les amines utilisées appartiennent à la classe des alcanolamines. Leur structure est caractérisé par la présence d'une fonction amine (-N-) qui apporte l'alcalinité nécessaire en solution aqueuse pour assurer l'absorption des gaz acides et d'un groupement (OH) pour favorisé leur solubilité dans l'eau.

Les amines sont classées suivant le degré de substitution de leur atome d'azote. Ces solvants peuvent être des amines primaires comme la monoéthanolamine (MEA) et la diglycolamine (DGA), secondaires comme la diéthanolamine (DEA) et la diisopropanolamine (DIPA), et pour les amines tertiaires, on trouve par exemple la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) et la triéthanolamine (TEA). Ces dernières années, des nouvelles amines ont été développées pour diminuer le surcoût énergétique lié au captage du CO₂. Il s'agit d'amines à encombrement stérique. Ce sont des amines primaires dans lesquelles le groupe amine est lié à un carbone tertiaire ou des amines secondaires dans lesquelles le groupe amine est lié à un carbone secondaire ou tertiaire. La réaction du CO₂ avec ces amines forme un carbamate instable à cause de la configuration géométrique de la molécule. L'amine à encombrement stérique la plus connue est la 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP).

Deux caractéristiques principales sont à prendre en compte lorsqu'on utilise un solvant chimique :

- ✓ La cinétique de la réaction d'absorption du CO₂ : les amines primaires sont plus réactives que les amines secondaires, elles-mêmes plus réactives que les amines tertiaires. La vitesse d'absorption du CO₂ influera sur le dimensionnement de la colonne d'absorption et donc sur le coût d'investissement du procédé de captage.

- ✓ La solubilité du CO₂ dans le solvant : une amine réactive avec le CO₂ permettra d'avoir une très bonne solubilité du CO₂ mais sera plus difficilement régénérable.

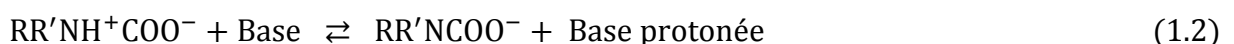
Les principaux procédés d'absorption chimique commerciaux sont [16] :

- Le procédé Kerr-McGee/ABB/ Lummus Crest utilise une solution aqueuse contenant une composition massique de 15 à 20 % en MEA. La régénération requiert entre 5 et 6,5 GJ/tonnes CO₂.
- Le procédé ECONAMINE de Fluor Daniel utilise une solution aqueuse contenant 30 % en masse de MEA avec un inhibiteur de corrosion qui permet l'utilisation d'un acier conventionnel dans le procédé ainsi que la présence d'oxygène dans les fumées. La régénération requiert 4,2 GJ/tonnes CO₂.
- Le procédé Kansai Electric Power Co., Mitsubishi Heavy Industries. Ltd est basé sur les solvants KS-1, KS-2 et KS-3. Ce procédé permet de diminuer la quantité de vapeur requise lors de la régénération du solvant. Les pertes et la dégradation du solvant sont aussi plus faibles que pour la MEA, sans nécessiter l'ajout d'additifs. La régénération requiert 3,2 GJ/tonnes CO₂.
- Le procédé HiCapt (Prosernat), utilise une solution aqueuse contenant 30% de MEA en masse [7] et deux autres procédés récents développés par IFP Energies Nouvelles (IFPEN) : HiCaptTM qui utilise une concentration accrue de MEA pour augmenter la capacité du solvant et des additifs pour en accroître la stabilité, et DMX-1TM qui utilise un solvant ayant la propriété de former deux phases liquides non miscibles par absorption du CO₂ et/ou élévation de la température [17].

1.4 Etude bibliographique sur les systèmes « CO₂-H₂O-Amine »

1.4.1 Dissolution du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amine

Le dioxyde de carbone est un acide de Lewis et ne peut donc pas transférer des protons. La réaction entre une amine et le dioxyde de carbone ne peut conduire qu'à la création d'un complexe. D'après les travaux de Caplow [18] et Danckwerts [19] dans le cas des amines primaires et secondaires, ce zwitterion peut se déprotoner pour former des sels stable (carbamates) suivant le mécanisme réactionnel :

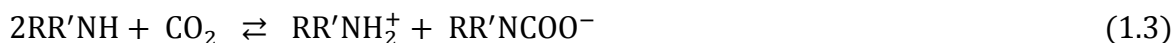


Avec : R' = H (pour une amine primaire).

Ce mécanisme comporte deux étapes :

- Une réaction rapide de vitesse finie qui correspond à la formation du zwitterion CO₂-amine (réaction (1.1)) ;
- Une réaction considérée comme instantanée, correspondant à une déprotonation catalysée par une base de ce zwitterion (réaction (1.2)). La base dans cette réaction pourrait être une amine, OH⁻ ou H₂O [20].

La réaction globale est :



Dans le cas des amines tertiaires, la déprotonation n'a pas lieu et il n'aura pas de formation des carbamates. Le complexe étant instable. L'espèce réactive est alors un édifice supramoléculaire lié par liaison hydrogène, composé d'une molécule d'amine et d'une molécule d'eau. Une action du doublet électronique libre de l'atome d'azote de l'amine sur une molécule d'eau pour former ce complexe activé qui réagit ensuite sur une molécule de CO₂ pour conduire à la protonation de l'amine. Le produit final étant du bicarbonate (ion hydrogénocarbonate) [21] :



1.4.2 Modèles utilisés pour représenter les systèmes {CO₂-eau-amine}

Plusieurs modèles thermodynamiques ont été développés pour les systèmes {CO₂-eau-amine}. Ils se classent en deux catégories : les modèles simples et les modèles rigoureux.

1.4.2.1 Modèles simples

Kent et Eisenberg [22] ont modifié l'approche suivie par Danckwerts et McNeil [23] en utilisant deux valeurs des constantes d'équilibre afin d'ajuster les données d'équilibre liquide-vapeur des systèmes {H₂S- CO₂-amine-eau} pour les amines MEA et DEA en considérant le système comme idéal dans les deux phase liquide ($\gamma = 1$) et vapeur ($\phi = 1$).

Plusieurs autres chercheurs ont adopté le modèle de Kent et Eisenberg vu sa simplicité et sa bonne capacité à corréliser les données expérimentales. On peut citer les travaux de Hu et Chakma [24] qui ont utilisé une approche similaire pour corréliser leurs données ELV du système {CO₂-AMP-H₂O} et ceux de Li et Mather [25] pour le système {CO₂-MDEA- MEA-H₂O}.

Park et al [26] ont utilisé le modèle modifié de Kent et Eisenberg afin de déterminer la constante de la réaction de déprotonation de l'amine et celle de la formation du carbamate pour les solutions aqueuses (CO₂-MEA), (CO₂-DEA) et (CO₂-AMP) pour différentes valeurs de températures (40 °C, 60 °C et 80 °C). Kent et Eisenberg [22] ont développé le modèle dans un intervalle de température entre 298 K et 413 K pour des compositions massiques en MEA comprises 3,06 et 58,10 %, et pour des compositions massiques en DEA comprises entre 5,26 et 84

%. D'autres auteurs comme Posey et al [27] et Gabrielsen et al [28] ont simplifié en ramenant la dissolution du CO₂ à une seule réaction chimique.

1.4.2.2 Modèles thermodynamiques rigoureux

Au cours des dernières années, une nouvelle génération de modèles thermodynamiques rigoureux ont été mis au point pour l'étude des solutions d'électrolytes. Ces modèles plus rigoureux prennent en compte la non-idéalité du système (phase liquide et vapeur). Ils sont basés sur un système d'équations comprenant les équilibres chimiques et physiques, le bilan de matière ainsi que l'électroneutralité. Notre étude est basée sur la représentation de la non idéalité de la phase vapeur par une équation d'état et celle de la phase liquide, par un modèle de coefficient d'activité.

Pour la description de la phase vapeur, on peut citer les travaux de Blanchon le Bouhelec et al [29], Oscarson et al [30] et Deshmuk et Mather [31] qui ont utilisé l'équation de Peng-Robinson [32], et les travaux de Austgen et al [33] en utilisant l'équation de Redlich-Kwong [34], récemment Aronu et al [35] ont utilisé l'équation de Soave-Redlich-Kwong [36] dans la représentation de la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA. Wagner et al [37] et Tong et al [38] ont choisi d'utiliser une équation du viriel tronquée.

Concernant la phase liquide, Kaewsichan et al [39], Faramarzi et al [40] ainsi que Al-Rashed et al [41] ont utilisé le modèle UNIQUAC-électrolyte; Austgen et al [33] et Chen et al [42] ont préféré de choisir le modèle NRTL (Non Random-Two Liquids). On trouve aussi que le modèle de Pitzer [43] a été utilisé par Kuranov et al [44], par contre les travaux de Arcis et al [45], Kundu et al [46] et Silkenbaumer et al [47] sont basés sur l'utilisation du modèle de Clegg-Pitzer [48]. Tous ces modèles sont généralement utilisés pour la prédiction de données d'équilibres liquide-vapeur.

1.4.3 Synthèse des données de solubilité disponibles

Pour valider nos résultats, une recherche bibliographique des valeurs de solubilité disponibles dans la littérature a été réalisée. Notre étude porte uniquement sur les solubilités du CO₂ dans les solutions aqueuses d'AMP, de MDEA, et de MEA. Dans la littérature, les données de solubilité sont le plus souvent exprimées en taux de charge α (moles de CO₂ / mole amine) en fonction de la pression partielle d'équilibre en CO₂ pour une température et une composition en amine données.

Les données de solubilité utilisées sont présentées dans les tableaux 1-1 à 1-3 où les compositions sont données en pourcentage massique et P_{CO_2} est la pression partielle en CO₂.

P_{CO₂}(kPa)	T(K)	Composition	Literatures
1.38 - 78.7	313-393	15-30	[37]
0.0016 - 16.002	313-353	15-30	[35]
3.95 - 408.17	313-393	30	[38]
7.354 - 191.9	393	30	[49]

Tableau 1-1. Références bibliographiques des données de solubilité pour le système {CO₂-H₂O-MEA}.

P_{CO₂}(kPa)	T(K)	Composition	Literatures
1.05 - 197	313-373	30	[50]
1.59 - 98.93	293-353	18-27	[51]
22.7 - 983.5	313-393	30	[38]
3.25 - 94.0	303-323	18-25-30	[52]

Tableau 1-2. Références bibliographiques des données de solubilité pour le système {CO₂-H₂O-AMP}.

P_{CO₂}(kPa)	T(K)	Composition	Literatures
0.054 - 212.57	283-298	35-50	[53]
65.75 - 813.4	328-358	50	[49]
3.62 - 1055.4	298-348	46.88	[54]
2.99 - 94.7	303-323	23.8-30	[55]

Tableau 1-3. Références bibliographiques des données de solubilité pour le système {CO₂-H₂O-MDEA}.

CHAPITRE 2

THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS D'ELECTROLYTES

2.1 Introduction

Les solutions d'électrolytes jouent un rôle important dans l'industrie chimique et sont présentes dans de nombreux procédés chimiques tel que : les systèmes biochimiques, les processus de précipitation et de cristallisation, dessalement de l'eau de mer, les procédés de lutte contre la pollution de l'eau...etc.

Les concepts thermodynamiques sont essentiels pour le développement des modèles pour représenter les équilibres liquide-vapeur du dioxyde de carbone dans les solutions aqueuses d'alcanolamine.

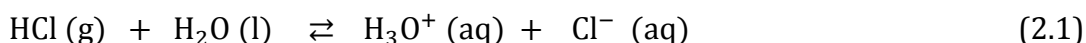
Ce chapitre présente un bref aperçu sur quelques notions importantes de thermodynamique chimique qui seront utiles pour l'exposé de nos travaux de modélisation thermodynamique des solutions électrolytiques ainsi que la présentation des différents modèles thermodynamiques utilisés dans la littérature afin de corrélérer les données de solubilité des gaz acides dans les solutions d'amine.

2.2 Les solutions d'électrolytes

Une solution est obtenue en dissolvant une substance appelée soluté dans un liquide appelé solvant. Le soluté peut être un solide, un liquide ou un gaz. Lorsque le solvant d'une solution est l'eau, c'est une solution aqueuse. Si les solutés sont des ions, c'est une solution aqueuse électrolytique (ou ionique). Elle conduit le courant et elle est électriquement neutre.

Dans une solution d'électrolytes, un électrolyte est une molécule ou une espèce atomique (gazeuse, liquide ou solide) qui a une certaine solubilité dans le solvant et qui réagit avec ce dernier, pour former une ou plusieurs espèces ioniques. Les espèces présentes dans une solution électrolytique sont divisées en deux groupes :

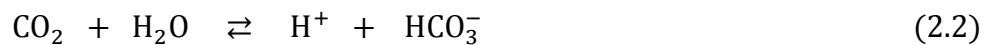
- Espèces ioniques : espèces dissoutes dans l'eau possédant une charge. Elles sont appelées cations si la charge est positive, et anion si celle-ci est négative, par exemple la dissociation du chlorure d'hydrogène (HCl) dans l'eau :



- Espèces moléculaires : espèces dissoutes dans l'eau et ne possédant pas de charge. La monoéthanolamine (MEA) (aq) est un exemple d'espèces moléculaires.

La définition de plusieurs notions importantes est nécessaire, avant de parler sur les modèles thermodynamiques appliqués aux solutions électrolytiques :

- Electrolyte faible : un électrolyte est dit faible, lorsque la dissociation d'une substance dans l'eau est partielle avec la présence de la forme moléculaire, ainsi que les espèces ioniques produites par la dissociation. Ainsi, une partie des molécules restent entières et une certaine proportion d'entre elles se séparent en ions suivant un équilibre caractérisé par une constante d'équilibre de dissociation (ou d'ionisation).
- Electrolyte fort : on parle d'un électrolyte fort seulement si on est dans le cas d'une dissociation presque totale d'une molécule ou d'une espèce atomique dans le solvant pour former les ions qui la compose et qui permettent le passage du courant. La différence entre un électrolyte fort et un électrolyte faible se rapporte donc au degré de dissociation des substances dissoutes dans l'eau, ainsi le pouvoir dissociant de l'électrolyte est fonction de sa constante diélectrique D_s .
- Equilibre chimique (électrolytique) : équilibre thermodynamique impliquant des espèces étant toutes présentes dans le solvant. On donne comme exemple la réaction de dissociation du CO_2 dans l'eau :



- Equilibre entre phases (liquide-gaz) : description thermodynamique d'un état dans lequel un liquide (phase du solvant) et sa vapeur (phase gazeuse) sont en équilibre physique. Un exemple d'équilibre entre phases est le suivant :



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

Les solutions d'électrolytes possèdent un certain nombre de caractéristiques spécifiques, résultant de la présence d'espèces chargées en solution.

- Force ionique

La force ionique, est un des principaux facteurs influençant l'activité des ions en solution aqueuse c'est une grandeur liée à la contribution des interactions électrostatiques. Elle est calculée de la manière suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\text{ions}} C_i z_i^2 \quad (2.4)$$

Où :

C_i : La concentration molaire de l'ion i (mol/l).

z_i : La charge de l'ion.

En peut aussi définir la force ionique en fonction de la fraction molaire et de la molalité (nombre de mole par Kg de solvant).

- Coefficient d'activité moyen

Considérant un électrolyte qui se dissocie en cation (m moles) et anion (n moles) par mole d'électrolyte suivant la réaction (2.5) :



Généralement, les valeurs mesurées de l'activité sont des valeurs moyennes puisque le calcul des propriétés d'un ion isolé est impossible malgré les travaux récents faits par Wilczek-Vera et al [56] concernant l'activité d'un ion isolé, à cause de la présence automatique d'un contre ion. Ainsi, on définit le coefficient d'activité moyen γ_{\pm} par la relation (2.6) :

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{m \ln \gamma_{\text{cation}} + n \ln \gamma_{\text{anion}}}{(m + n)} \quad (2.6)$$

- Coefficient osmotique

C'est une grandeur spécifique liée aux propriétés du solvant en présence d'électrolytes. Il s'agit d'une grandeur d'excès qui peut être mesurée avec précision par la méthode isopiétique :

$$\phi = - \ln(a_{\text{solvant}}) \frac{x_{\text{solvant}}}{\sum_{\text{soluté}} x_i} \quad (2.7)$$

- Les interactions au sein d'une solution électrolyte

a- Interactions longue distance

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

$$u_{ij} = \infty \quad \text{si} \quad r_{ij} < \sigma_i + \sigma_j$$
$$u_{ij} = \frac{e^2 z_i z_j}{4\pi\epsilon_0 D_s r_{ij}} \quad \text{si} \quad r_{ij} > \sigma_i + \sigma_j \quad (2.8)$$

r_{ij} : La distance entre les ions.

z_i : La charge de l'ion i .

σ_i : Le diamètre de l'ion i ,

ϵ_0 : La permittivité du vide ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m).

D_s : La constante diélectrique du solvant.

En solution, les forces d'attraction entre les ions de signes contraires sont réduites d'un facteur égal à la constante diélectrique D_s qui dépend de la température et de la concentration en ions et essentiellement de la polarité du solvant ; plus sa valeur est grande, plus elle permet de maintenir la dissociation en atténuant les interactions électrostatiques attractives entre anion et cation.

La variation du potentiel est inversement proportionnelle à la distance entre les ions. De ce fait son rayon d'action est supérieur à la plupart des autres interactions qui sont plutôt en r^{-n} , avec $n > 4$. Ceci explique l'usage du terme « interaction longue distance » [57].

b- Interactions courte distance

Les interactions courte distance sont intenses et proviennent surtout de la présence en parallèle des charges ioniques ainsi que les charges partielles portées par les dipôles des molécules de solvant :

➤ Interactions dipôle-dipôle :

Dans ce cas l'énergie d'interaction s'écrit :

$$E = -\frac{2 \mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (2.9)$$

Cette interaction provoque des arrangements parallèles ou antiparallèles des 2 dipôles.

➤ Interactions ion-dipôle : l'énergie d'interaction s'écrit :

$$E = -\frac{|z^\pm| \mu}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (2.10)$$

z^\pm : La charge de l'ion.

r : La distance ion-molécule.

Ce type de liaison est très important dans les solvants polaires pour les composés ioniques. On parle de la solvatation des cations dans le solvant, par exemple, dans l'eau la plupart des cations des éléments de transition sont solvatés [58].

➤ Interactions ion-quadripôle.

2.3 Echelles de concentrations

La concentration est une propriété qui définit la relation quantitative des composants pour les solutions, elle est exprimée comme la masse, le volume, ou encore le nombre de moles du soluté présent dans la solution totale. Le choix de cette propriété dans le développement d'un modèle thermodynamique pour les équilibres liquide-vapeur dans les systèmes (CO₂-H₂O-Amine) est nécessaire. Les données expérimentales disponibles dans la littérature sont souvent présentées en trois types d'unités de concentration : fractions massiques x_m fractions molaire x et de molalité m ,

ce qui est considéré parmi les difficultés que l'on rencontre dans l'étude et la modélisation de ces systèmes.

La plupart des données expérimentales existent en fonction du taux de charge (mole CO₂/mole amine) ainsi que les concentrations des constituants en unité de molalité. Toutefois, les modèles thermodynamiques pour les solutions d'électrolytes utilisent souvent l'unité de fraction.

Il est important de choisir une unité de base pour la concentration avant le début de la modélisation. Par conséquent les relations présentées ci-dessous sont nécessaires pour faire la conversion entre ces différents types d'unité de concentration (le solvant est l'eau) :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{M_{\text{eau}} \cdot m_i}{10^3} \quad (2.11)$$

$$x_{m_i} = \frac{C_i \cdot M_i}{10^3 \cdot \rho_{\text{sol}}} \quad (2.12)$$

Pour une solution aqueuse d'amine, la fraction molaire de l'amine *i* en fonction de la fraction massique est donnée par l'équation (2.13) :

$$x_i = \frac{\frac{x_{m_i}}{M_i}}{\frac{x_{m_i}}{M_i} + \frac{1 - x_{m_i}}{M_{\text{eau}}}} \quad (2.13)$$

Avec :

m_i : La quantité de soluté contenue dans 1 kg de solvant (mol/kg).

x_i : Le rapport du nombre de moles du soluté par rapport au nombre total de moles d'une solution.

x_{m_i} : Le rapport de la masse du composant *i* par rapport à la masse totale du mélange.

C_i : Le nombre de moles d'une substance donnée, par litre de solution (mol/l).

M_i : La masse molaire du constituant *i* (g/mol).

M_{eau} : La masse molaire de l'eau (18 g/mol).

2.4 Eléments de thermodynamique des solutions d'électrolytes

2.4.1 Equilibre liquide-vapeur et équilibre chimique

Pour un système constitué de deux phases liquide et vapeur, à température et pression fixées, la condition d'équilibre entre phase se traduit par la minimisation de l'enthalpie libre du système. Cette condition se traduit par :

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (2.14)$$

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

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.15)$$

Avec :

n_j : Nombres de moles des constituants.

G : Enthalpie libre de Gibbs du mélange.

Ainsi, en considérant un système à plusieurs constituants en équilibre liquide-vapeur, une égalité des potentiels chimiques liquide et vapeur pour toutes les espèces :

$$\mu_i^L(T, P, x_i) = \mu_i^V(T, P, y_i) \quad (2.16)$$

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

Un système liquide-vapeur contenant à la fois des électrolytes et non-électrolytes, l'espèce d'électrolyte se dissocie partiellement ou totalement dans la phase liquide pour former des espèces ioniques et les ions seront présents seulement dans la phase liquide (Figure 2-1).

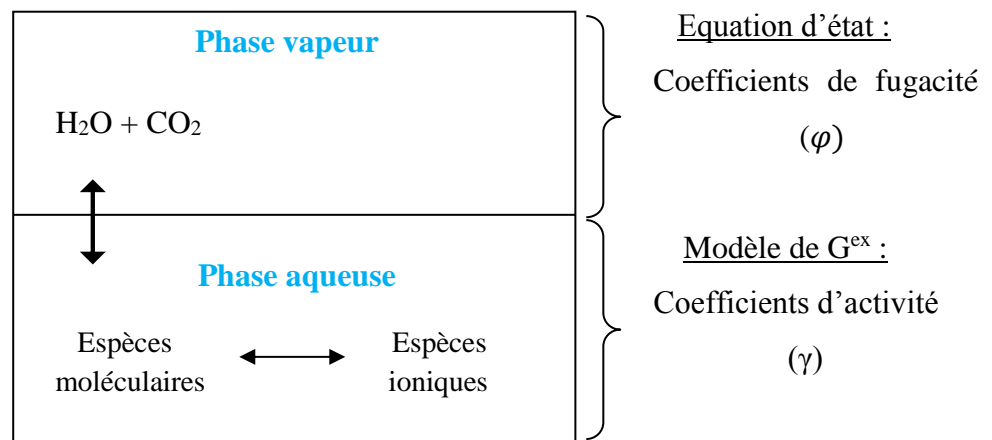


Figure 2-1: Schéma simplifié des processus d'équilibre impliqués dans l'absorption du CO_2 dans les solutions aqueuses d'alcanolamines.

Dans la phase liquide, l'équilibre chimique régit la distribution d'un électrolyte entre les espèces moléculaire et ioniques.

Le coefficient de fugacité et le coefficient d'activité sont deux variables importantes dans la représentation thermodynamique les équilibres liquide-vapeur.

2.4.1.1 Phase gazeuse et fugacité

Pour un mélange gazeux considéré comme idéal, l'équation (2.17) nous donne le potentiel chimique d'un constituant i présent dans le mélange :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (2.17)$$

μ_i^0 : Le potentiel chimique du constituant i à l'état standard.

P_0 : La pression standard.

La fugacité est une grandeur équivalente à la pression corrigée par un coefficient exprimant l'écart par rapport aux gaz parfaits. Donc, l'équation (2.17) pour un mélange réel devient :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.18)$$

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.19)$$

f_i^0 : Fugacité du constituant i liquide pur à l'état standard.

a_i : représente l'activité du constituant i .

En utilisant la condition d'équilibre liquide-vapeur donnée par l'équation (2.16), on trouve :

$$f_i^L = f_i^V \quad (2.20)$$

Le coefficient de fugacité est défini comme le rapport de la fugacité du constituant i présent dans la phase vapeur avec sa pression partielle dans le cas d'un gaz parfait :

$$\phi_i(T, P, y) = \frac{f_i^V(T, P, y)}{P_i} \quad (2.21)$$

La pression partielle d'un constituant i dans un mélange gazeux est :

$$P_i = P y_i \quad (2.22)$$

En substituant l'équation (2.22) dans (2.21), on trouve :

$$f_i^V(T, P, y) = P y_i \phi_i(T, P, y) \quad (2.23)$$

Avec :

P : Pression totale.

y_i : Fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur.

ϕ_i : Coefficient de fugacité par rapport au constituant i .

Pour des conditions de pressions modérées, la valeur du coefficient de fugacité sera assez proche de l'unité.

2.4.1.2 Phase liquide et coefficient d'activité

Pour une solution de n constituants avec des fractions molaires x_1, x_2, \dots, x_n dans des conditions de température T et de P. Si on remplace l'équation (2.19) dans l'équation (2.18), on aura l'expression qui donne le potentiel chimique d'un constituant i dans la solution en fonction de l'activité de l'espèce i :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.24)$$

Le coefficient d'activité d'un constituant i caractérisé par sa fraction molaire x_i et son activité a_i dans la solution est donnée par l'équation suivante :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.25)$$

Donc, le coefficient de fugacité d'un constituant i présent dans la solution (phase liquide) est donné par l'équation :

$$f_i^L(T, P, x) = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (2.26)$$

A l'équilibre liquide-vapeur, on considère l'égalité des fugacités du constituant i dans les deux phases qui correspond à l'égalité des équations (2.23) et (2.26) :

$$P y_i \phi_i(T, P, y) = f_i^0 x_i \gamma_i(T, P, x) \quad (2.27)$$

Cette dernière équation exige l'utilisation de deux modèles, un modèle pour calculer les coefficients de fugacité des constituants présents dans la phase vapeur (exp : équation d'état du viriel, équation de Peng-Robinson) et un second modèle le calcul des coefficients d'activités des constituants qui se trouvent dans la phase liquide (exp : UNIQUAC, NRTL,etc).

Pour les constituants qui sont à l'état liquide aux conditions standards, comme dans le cas des alcanolamines et l'eau, la fugacité à l'état standard est définie comme la pression de vapeur du constituant pur à la température du système :

$$f_i^L(T, P, x) = x_i \gamma_i P_i^0 \exp \int_{P_i^0}^P \frac{v_i^0}{RT} dP \quad (2.28)$$

P_i^0 : Pression de vapeur du constituant i pur.

v_i^0 : Le volume molaire du constituant i.

Le terme exponentiel est appelé facteur ou correction de Poynting qui traduit l'effet de la pression (entre P_i^0 et P) sur le potentiel chimique. Ce terme peut être négligé (très proche de l'unité) dans le cas des gaz acides (CO_2 , H_2S ,...) en équilibre liquide-vapeur pour des pressions relativement basses. Pour des liquides incompressibles, l'équation (2.28) devient :

$$f_i^L(T, P, x) = x_i \gamma_i P_i^0 \exp \left\{ \frac{v_i^0 (P - P_i^0)}{RT} \right\} \quad (2.29)$$

Lorsque le composé en équilibre liquide-vapeur est supercritique comme dans le cas des gaz acides (CO_2 ou H_2S) [74], la pression de vapeur P_i^0 dans l'équation (2.29) est remplacée par la constante de Henry $H_{i,s}$ qui a la dimension d'une pression et qui dépend à la fois du composé i et du solvant. Dans le cas des solutions électrolytiques, le solvant (eau) est défini par rapport à l'état de référence classique qui correspond au corps pur, par contre les ions ainsi que les composés supercritiques sont définis par rapport à un état de référence différent qui correspond à la dilution infinie dans le solvant décrit par :

$$\gamma_i^* \rightarrow 1 \quad \text{et} \quad f_i^0 \rightarrow H_{i,s} \quad \text{Quand} \quad x_s \rightarrow 1$$

Par conséquent, l'équation (2.29) devient :

$$f_i^L(T, P, x) = x_i \gamma_i^* H_{i,s} \exp \int_{P_i^0}^P \frac{v_i^\infty}{RT} dP \quad (2.30)$$

Avec :

v_i^∞ : Le volume molaire du constituant i à dilution infinie dans la solution aqueuse.

* : Correspond à un état de référence défini comme la dilution infinie dans le solvant.

L'équilibre liquide-vapeur pour un composé supercritique est donné par l'équation (2.31) :

$$P y_i \phi_i(T, P, y) = x_i \gamma_i^* H_{i,s} \exp \int_{P_i^0}^P \frac{v_i^\infty}{RT} dP \quad (2.31)$$

2.4.2 Approches de modélisation

Les solutions aqueuses d'alcanolamine sont classées parmi les solutions électrolytiques faibles et réagissent partiellement avec les gaz acides dans la phase liquide où la production simultanée des espèces moléculaires et ioniques. La modélisation du comportement des équilibres entre phase pour ces types de solutions, trois types d'approches principales peuvent être distinguées :

- Une approche idéale, qui considère le système comme suffisamment dilué pour se trouver dans un état de dilution infinie et dans laquelle les coefficients d'activité pour la phase

liquide et les coefficients de fugacité pour la phase vapeur ne sont pas utilisés. L'approche idéale ne permettant pas de représenter convenablement la solubilité du CO₂ dans les solutions d'amines, il est nécessaire de s'orienter vers des modèles thermodynamiques plus élaborés [59].

- Une approche purement corrélative pour estimer la solubilité du CO₂ en utilisant une corrélation mathématique comme celle proposée dans les travaux de Bruder et al [60] qui ont utilisé une expression mathématique donnant la pression partielle en CO₂ en fonction de la température et au taux de charge pour des solutions aqueuses de (AMP+PZ) et de (MEA). Cette approche fournit de très bons résultats en termes de solubilité du CO₂ dans les solvants considérés. En revanche, elle n'offre aucune extrapolabilité et n'est valable que pour les concentrations en amines et dans les gammes de températures et de taux de charge utilisées pour la détermination des coefficients [59].
- Des méthodes plus fondamentales ont été proposées pour représenter l'absorption des gaz acides dans des solutions aqueuses d'amines ce qui correspond à la méthode hétérogène ou l'approche dite ($\gamma - \phi$) ou bien à partir de la méthode homogène dite ($\phi - \phi$) ce qui correspond à l'utilisation d'une équation d'état.

2.4.2.1 La méthode homogène ($\phi - \phi$)

Cette approche est caractérisée par l'utilisation dans d'une équation d'état pour le calcul des coefficients de fugacité dans le but de représenter correctement les deux phases (espèces ioniques incluses). La plupart des approches sont basées sur l'équation d'état présentée par Furst et Renon [61]; dans les travaux très récents de Najafloo et al [62] où ils ont utilisé l'équation d'état (Electrolyte SAFT-HR) pour la modélisation de l'absorption du CO₂ dans les solutions aqueuses de MDEA et pour les mêmes types de solutions, Haghtalab et Mazloumi [63] ont étudié la solubilité du CO₂ et H₂S en utilisant un autre type d'équation d'état (Electrolyte Cubic Square-Well), cette même dernière équation a été utilisée par Mazloumi et al [64] pour la représentation de l'absorption de H₂S dans les solutions aqueuses du mélange (DIPA + PZ).

2.4.2.2 La méthode hétérogène ($\gamma - \phi$)

L'approche hétérogène est parmi les méthodes les plus employées pour les systèmes électrolytiques, elle est basée sur l'évaluation de l'énergie d'excès de Gibbs (G^{ex}) afin de déduire les coefficients d'activité des espèces présentes dans la phase liquide pour la représentation des systèmes ternaire (Amine-eau-CO₂) et l'utilisation d'une équation d'état pour le calcul des coefficients de fugacité des espèces présentes dans la phase vapeur.

2.4.3 Modèles basés sur de l'énergie d'excès de Gibbs (G^{ex})

Parmi les premiers modèles utilisés, qui sont basés sur la théorie de Debye-Hückel [65] corrigée par un terme d'interaction empirique, on trouve le modèle de Kent et Eisenberg [22] et celui de Deshmukh et Mather [66] qui ont été employés dans les travaux de Weiland et al [67] afin de représenter l'absorption du CO_2 et H_2S dans les solutions aqueuses de MEA, DEA, DGA et MDEA ainsi que le modèle de Pitzer [43] notamment utilisé par Böttinger et al [68] dans l'étude spectroscopique de la distribution des espèces présentes dans les systèmes MEA- H_2O - CO_2 et DEA- H_2O - CO_2 .

Ces modèles semi-empiriques ont l'inconvénient d'être utilisables uniquement pour des teneurs en amines et températures proches de celles utilisées pour la régression des termes d'interaction [59].

Il existe d'autres modèles thermodynamiques pour décrire le comportement des solutions électrolytiques, basés sur le concept de composition locale qui a été introduit par Wilson [69]. Ce modèle repose sur deux hypothèses principales :

- La répulsion d'ions de même signe ;
- L'électroneutralité locale.

Deux extensions principales pour ce type de modèle ont été appliquées pour les systèmes Gaz acides- H_2O -Alcanolamine. Il s'agit du modèle NRTL-électrolyte et du modèle UNIQUAC-électrolyte.

2.4.3.1 Le modèle NRTL-électrolyte

En 1982, Chen et al [70] ont proposé un modèle pour les systèmes électrolytiques qui tient compte des interactions de longue distance ion-ion et des interactions de courte distance molécule-molécule et ion-molécule. Pour tenir compte des interactions de longue distance, ils ont utilisé l'expression appliquée par Pitzer [71] basée sur la théorie de Debye Huckel et pour les interactions de courte distance, ils ont appliqué le modèle NRTL proposé par Renon et Prausnitz [72].

Chen et Evans [73] ont étendu la version originale pour représenter le cas d'un mélange de solvant unique avec plusieurs électrolytes. Pour le calcul des coefficients de fugacité dans la phase vapeur ils ont utilisé l'équation d'état de type RKS (Redlich-Kwong-Soave).

Austgen et al [33] ont appliqué un modèle thermodynamique rigoureux basée sur le modèle NRTL-électrolyte de Chen et Evans [73], pour prédire la solubilité du CO_2 dans les solutions aqueuses d'alcanolamine, dont il a été très utilisé ensuite dans d'autres travaux comme Posey [74] et Hilliard [75].

Le modèle NRTL électrolytique utilisé par Austgen et al [33] tend à s'imposer comme référence à l'heure actuelle pour la modélisation des procédés de captage dans une solution aqueuse d'amines, en partie de par son implémentation dans le simulateur de procédé Aspen Plus™ [59]. Leur travail est basé sur la présentation des équilibres d'absorption des gaz acides (H₂S et CO₂) dans les solutions aqueuses (H₂O-DEA) et (H₂O-MEA). Austgen a traité le système (eau+amine) comme un mélange de solvants. Dans cette étude, le domaine de température étudié est de 25-120 °C et dans un intervalle de concentrations en amines de 0,5-5 mol/l.

Le modèle NRTL-électrolyte est constitué de trois termes :

$$g_{ex}^* = g_{ex,PDH}^* + g_{ex,Born}^* + g_{ex,NRTL}^* \quad (2.32)$$

Le terme de born

Le terme de born est le terme de correction ajouté et qui représente le changement dans l'état de référence pour les ions d'un état de dilution infinie dans l'eau pure vers un état de dilution infinie dans le mélange de solvants.

$$\frac{g_{ex,Born}^*}{RT} = \frac{e^2}{2kT} \left(\frac{1}{D_s} - \frac{1}{D_e} \right) \sum_i \frac{z_i^2 x_i}{r_i} \quad (2.33)$$

Avec :

D_s : constante diélectrique du mélange de solvants.

D_e : constante diélectrique de l'eau pure.

r_i : rayon de born.

k : constante de Boltzmann.

Le terme de contribution à longue portée

Ce terme est utilisé pour les interactions à longue distance qui se produisent à faible force ionique :

$$\frac{g_{ex,PDH}^*}{RT} = - \left(\sum_k x_k \right) \left(\frac{10^3}{M_s} \right)^{0,5} \left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{0,5}) \quad (2.34)$$

$$I_x = \frac{1}{2} \sum z_i^2 x_i \quad (2.35)$$

M_s : Masse molaire du solvant.

ρ : Paramètre fixé à 14,9 (Pitzer [71]).

I_x : Force ionique.

x_i : Fraction molaire du constituant i .

z_i : Charge du constituant i .

A_ϕ représente le paramètre de Debye-Huckel qui est fonction de la température et caractéristique du solvant, donné par la relation (2.36) :

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_0 d}{10^3} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{e^2}{D_e kT} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.36)$$

N_0 : Nombre d'avogadro.

d : Densité du solvant.

e : Charge de l'électron.

T : Température (Kelvin).

Terme de contribution locale

$$\begin{aligned} \frac{g_{ex,NRTL}^*}{RT} = & \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_c X_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{\sum_j X_j G_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \\ & + \sum_a X_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{\sum_j X_j G_{jc,c'a} \tau_{jc,c'a}}{\sum_k X_k G_{kc,c'a}} \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$X_j = x_j C_j \quad \begin{cases} \text{Pour les ions : } C_j = Z_j \\ \text{Pour les molécules : } C_j = 1 \end{cases}$$

Avec :

$$\begin{aligned} G_{jc,a'c} &= \exp(-\alpha_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}) & G_{jc,a'c} &= \exp(-\alpha_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}) \\ G_{ca,m} &= \exp(-\alpha_{ca,m} \tau_{ca,m}) & G_{im} &= \exp(-\alpha_{im} \tau_{im}) \\ \tau_{ma,ca} &= \tau_{ma} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} & \text{et} & \quad \tau_{mc,ac} = \tau_{cm} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \end{aligned}$$

Où α_{ij} et τ_{ij} sont le paramètre «Non Random» et le paramètre binaire du modèle NRTL respectivement.

2.4.3.2 Le modèle UNIQUAC-électrolyte

Plusieurs chercheurs ont utilisé le modèle UNIQUAC-électrolyte pour la représentation des systèmes Gaz acides-H₂O-Alcanolamine.

Le modèle UNIQUAC-électrolyte tel que formulé par Sander [76] puis Thomsen et Rasmussen [77] apporte également le cadre théorique nécessaire à la représentation des systèmes CO₂-H₂O-Amine. Kaewschian et al [78] ont représenté le système CO₂-H₂S-MEA-MDEA-H₂O en utilisant le modèle UNIQUAC-électrolyte développé par Sander et al [79] où ils ont adopté le concept d'interaction entre les paires d'ions au lieu d'entre les ions individuels dans une gamme de

températures de 25 à 120°C et pour des taux de charge supérieurs à 0,2. Il en résulte une simplification de l'expression des coefficients d'activité par rapport au modèle NRTL-électrolyte, et nécessitait moins de paramètres d'interaction [80].

Le modèle UNIQUAC est un modèle d'énergie de Gibbs d'excès basé sur la composition locale du mélange. Il a été utilisé pour la représentation de l'absorption des gaz acides (H₂S et CO₂) dans les solutions aqueuses (H₂O+DEA) et (H₂O+MDEA) ainsi que leur mélange dans les travaux de Al-Rashed et al [41], et pour prédire la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA on peut citer les travaux de Aronu et al [35] et la représentation thermodynamique de l'absorption du dioxyde de carbone dans les solutions aqueuses de MEA, MDEA et leur mélange (MEA+MDEA) par Faramarzi et al [40] ainsi que les travaux récents de Mehdizadeh et al [81] qui ont utilisé le modèle UNIQUAC-électrolyte pour la représentation du système CO₂-H₂O-pipérazine.

Le modèle UNIQUAC (*UNI*versal *QU*asi *C*hemical) est une combinaison de la version originale du modèle UNIQUAC représenté en 1975 par Abrams et Prausnitz [82] et en 1978 par Maurer et Prausnitz [83] complété par un terme de type Debye-Huckel :

$$G^{E*} = G_{DH}^{E*} + G_{UNI}^{E*} \quad (2.38)$$

G_{DH}^{E*} : Terme de type Debye-Huckel.

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

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

$$G_{UNI}^{E*} = G_C^{E*} + G_R^{E*} \quad (2.39)$$

La description complète du modèle sera présentée dans le chapitre 4 concernant la modélisation des systèmes (CO₂-H₂O-amine).

2.4.3.3 Le Modèle de PITZER

Pitzer [43, 71 et 84] a proposé un modèle d'énergie de Gibbs d'excès qui est basé sur une reformulation et une extension de l'équation de Guggenheim [85] ce dernier qui est l'un des premiers auteurs en proposant une extension du modèle de Debye et Huckel avec l'ajout d'un terme d'expansion du viriel du second ordre qui prend en compte les interactions à courtes distances entre les ions de signes opposés.

Pitzer a inclus un terme du viriel au troisième ordre pour tenir compte des interactions ternaires (entre trois solutés) à courte distance.

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

$$\frac{G^{ex}}{m_e RT} = f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) b_i b_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk}(I) b_i b_j b_k \quad (2.40)$$

Avec :

m_e : La masse d'eau (kg).

$b_i b_j$: Les molalités des ions

I : La force ionique.

Le paramètre d'interaction binaire λ_{ij} représente les coefficients du viriel du second ordre qui dépend de la force ionique des espèces i et j (kg/mol) ainsi que la température et la pression. Le paramètre μ_{ijk} représente les interactions à courte distance entre trois espèces i , j , et k (kg²/mol²).

La fonction $f(I)$ représente l'approximation de Debye-Huckel qui prend en compte les interactions longue distance entre les ions. Elle est exprimée en fonction de la force ionique I comme suit :

$$f(I) = -\frac{4A_\phi I}{b} \ln(1 + 1.2\sqrt{I}) \quad (2.41)$$

Où b est un paramètre ajustable, théoriquement relié à la distance à partir de laquelle les importantes forces répulsives ion-ion marquent leurs effets, il est pris égal à 1,2 kg^{1/2} / mol^{1/2} pour toutes les températures et tous les solutés.

Parmi les auteurs qui ont utilisé ce modèle pour la représentation thermodynamique des équilibres liquide-vapeur des systèmes Gaz acides-H₂O-amine, on peut citer les travaux de Beutier et Renon [86] dans le calcul des équilibres liquide-vapeur des systèmes NH₃-H₂S-H₂O, NH₃-CO₂-H₂O, et NH₃-SO₂-H₂O pour des températures allant de 0 à 100 °C dans un large domaine de concentration et de Chen et al [87] ainsi que les travaux de Kuranov et al [44] qui ont utilisé l'équation de Pitzer pour prédire et corréliser leurs résultats expérimentaux de la solubilité des gaz acides H₂S et CO₂ dans la solution aqueuse de MDEA dans intervalle de température de 313-413 K et pour des pressions supérieures à 5 MPa.

Les expressions utilisées pour le calcul des coefficients d'activité des espèces présentes dans la phase liquide et pour calculer le paramètre de Debye Huckel sont présentées dans le chapitre 4 concernant la modélisation des systèmes (CO₂-H₂O-amine).

CHAPITRE 3

METHODES D'OPTIMISATION

L'estimation des propriétés physico-chimiques dans le domaine de l'absorption de gaz par des solutions d'alcanolamines est d'une importance capitale, les conditions d'équilibre des systèmes chimiques mis en jeu (notamment la contribution d'espèces ioniques) peuvent être considérées parmi les applications les plus importantes en génie des procédés chimiques. Les calculs des équilibres entre phase en utilisant les modèles à coefficients d'activités comme NRTL-électrolyte et UNIQUAC-électrolyte nécessitent une méthode d'optimisation robuste du fait que la solution n'est pas triviale et à cause de la complexité du problème. Dans ce contexte précis ; il existe des méthodes déterministe et d'autres stochastiques (probabilistes), chaque méthode présente des avantages et des inconvénients.

Ce chapitre a pour objectif de présenter quelques algorithmes ou méthodes déterministes (Nelder-Mead, Levenberg-Marquardt...) et quelques méthodes probabilistes (l'algorithme génétique, recuit simulé...).

3.1 Introduction

Il existe de très nombreuses méthodes d'optimisations. La plupart d'entre elles ont été créées pour traiter le problème mathématique consistant à trouver l'extrémum de fonctions multi-variables, non linéaires et soumises, ou non, à des contraintes. Certaines techniques ont été étudiées dans le but de donner aux expérimentateurs une possibilité rationnelle de déterminer les optimums de fonctionnement de leurs systèmes [88]. Les algorithmes peuvent être différenciés suivant plusieurs caractéristiques telles que la sensibilité ou la robustesse, les opérateurs de recherche fondamentaux, le mode de recherche ainsi que l'ordre de la méthode d'optimisation.

Les méthodes d'optimisation sont classées, selon le mode de recherche de l'optimum en deux grandes catégories : déterministes et non-déterministes (ou stochastiques).

Les méthodes déterministes n'utilisent aucun concept stochastique, elles se basent sur la valeur de la fonction objectif et des contraintes, ainsi que sur la valeur de leurs dérivées premières et parfois leurs dérivées secondes.

Ce sont des méthodes itératives convergeant vers un minimum local. La convergence vers un optimum global n'est pas toujours assurée. Les méthodes déterministes sont généralement efficaces

quand l'évaluation de la fonction objective est très rapide, ou quand sa forme est connue a priori. Dans la plupart des problèmes d'optimisation rencontrés par les ingénieurs, on ne possède pas suffisamment d'information sur la fonction objective ni sur ses dérivées.

Les cas d'optimisation complexes impliquant des temps de calcul importants, de nombreux optima locaux ou des fonctions non-dérivables, seront souvent traités plus efficacement par des méthodes non-déterministes. Ces méthodes font appel à des tirages de nombres aléatoires qui permettent d'explorer l'espace de recherche plus efficacement.

Elles sont faciles à implanter pour le traitement des problèmes d'optimisation discrète, quand l'espace de recherche devient non-convexe ou lorsque les gradients sont discontinus. L'efficacité de ces méthodes dépend de l'adaptation entre la taille de l'échantillonnage et la forme de la fonction objectif [89].

Les méthodes non déterministes ou stochastiques se basent sur des mécanismes de transition probabilistes et aléatoires. Par conséquent, les exécutions successives de ces méthodes peuvent conduire à des résultats différents pour une même configuration initiale d'un problème d'optimisation. Elles ont l'avantage d'avoir une grande capacité à trouver l'optimum global du problème. Ces méthodes ne nécessitent ni point de départ, ni la connaissance du gradient de la fonction objectif pour aboutir à la solution optimale ce qui est nécessaire pour la plupart des méthodes déterministes, mais elles demandent un nombre important d'évaluations de la fonction objectif.

3.2 Les méthodes déterministes

3.2.1 Méthode de gradient

La méthode de gradient est parmi les méthodes les plus anciennes. Elles permettent de résoudre des problèmes non linéaires et sont basées sur une hypothèse forte : la connaissance de la dérivée de la fonction objectif en chacun des points de l'espace [90].

Elle est considérée comme une technique de recherche locale déterministe. Pour améliorer une solution x_p , l'algorithme calcule le gradient de la fonction objectif $\nabla f(x_p)$ au point x_p . Par conséquent, il obtient la direction de la plus forte pente $-\nabla f(x_p)$ sur laquelle il va avancer d'un pas α_p . Donc, le point x_{p+1} est donné par l'expression suivante :

$$x_{p+1} = x_p - \alpha_p \frac{\nabla f(x_p)}{\|\nabla f(x_p)\|} \quad (3.1)$$

α_p : Le pas de déplacement à chaque itération.

L'opération est répétée jusqu'à ne plus pouvoir optimiser la solution. Parmi les inconvénients de cette méthode est que la convergence est très dépendante du choix du pas de déplacement ainsi un mauvais choix de ce pas aura une influence considérable sur la vitesse de convergence. Un

autre inconvénient consiste à la nécessiter d'un nombre important d'itérations pour l'obtention d'une bonne précision. Plusieurs améliorations ont été proposées afin d'éviter ces difficultés, on peut citer par exemple la méthode du gradient conjugué [91] ainsi que les méthodes de Fletcher et Reeves [92] et Polak et Robiere [93].

3.2.2 La méthode du simplexe de Nelder-Mead (SNM)

En 1962, Spendley et al [94] sont les premiers qui ont proposé la méthode du simplexe. Cette dernière a été utilisée pour publier un algorithme d'optimisation non-linéaire par Nelder et Mead [95], elle a été rapidement appliquée en chimie analytique en raison de son efficacité évidente. L'intérêt de cette méthode est de tenir compte de l'amélioration apportée par la réflexion ce qui, comme on va le constater, augmente l'efficacité. C'est une méthode numérique heuristique qui cherche à minimiser une fonction continue dans un espace à plusieurs dimensions.

Un simplexe de dimension k est l'enveloppe convexe de $k+1$ vecteurs : x_1, \dots, x_{k+1} de \mathbb{R}^n , ($k \leq n$), affinement indépendants, c'est-à-dire que les k vecteurs $x_1-x_{k+1}, x_2-x_{k+1}, \dots, x_k-x_{k+1}$ sont linéairement indépendants.

Appelée également (*downhill simplex method*), l'algorithme exploite le concept de simplexe qui est un « polytope » de $(n+1)$ sommets (points) dans un espace à n dimensions. Partant initialement d'un tel simplexe, celui-ci subit des transformations simples au cours des itérations : il se déforme, se déplace et se réduit progressivement jusqu'à ce que ses sommets se rapprochent d'un point où la fonction est localement minimale.

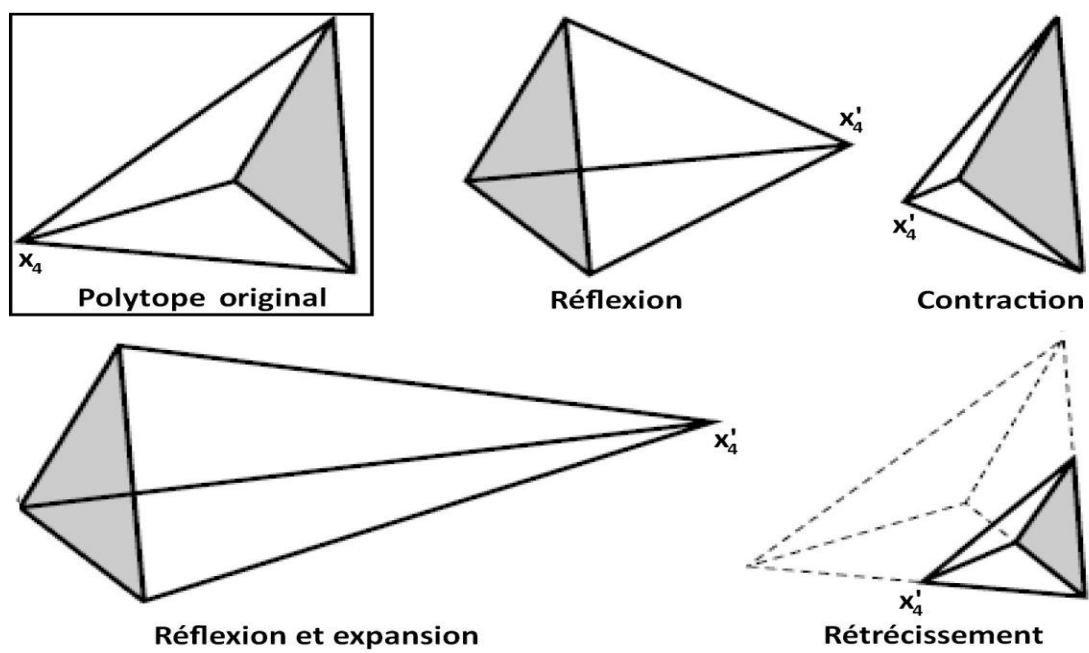


Figure 3-1 : Différents effets géométriques de la méthode du polytope de Nelder-Mead

3.2.2.1 Algorithme

Soit n la dimension de l'espace où f prend ses valeurs. L'algorithme débute par la définition d'un simplexe non dégénéré choisi dans cet espace. Par itérations successives, le processus consiste à déterminer le point du simplexe où la fonction est maximale afin de le substituer par la réflexion de ce point par rapport au centre de gravité des n points restants. Si la valeur de la fonction en ce nouveau point est inférieure aux valeurs prises sur les autres points, le simplexe est étiré dans cette direction. Sinon, il est supposé que l'allure locale de la fonction est une vallée, et le simplexe est réduit par une similitude centrée sur le point du simplexe où la fonction est minimale.

Plus précisément [96] :

1. Choix de $(n+1)$ points de l'espace à n dimensions des inconnues, formant un simplexe : $\{x_1, x_2, \dots, x_{n+1}\}$.
2. Calcul des valeurs de la fonction f en ces points, réindexation des points de façon à avoir : $f(x_1) \leq f(x_2) \leq \dots \leq f(x_{n+1})$. Il suffit en fait de connaître le premier et les deux derniers.
3. Calcul de x_o centre de gravité de tous les points sauf x_{n+1} .
4. Calcul de $x_r = x_o + (x_o - x_{n+1})$ (réflexion de x_{n+1} par rapport à x_o).
5. Si $f(x_r) < f(x_n)$, calcul de $x_e = x_o + 2(x_o - x_{n+1})$ (étirement du simplexe). Si $f(x_e) < f(x_r)$, remplacement de x_{n+1} par x_e , sinon, remplacement de x_{n+1} par x_r . Retour à l'étape 2.
6. Si $f(x_n) < f(x_r)$, calcul de $x_c = x_{n+1} + \frac{1}{2}(x_o - x_{n+1})$ (contraction du simplexe). Si $f(x_n) \leq f(x_c)$, remplacement de x_{n+1} par x_c et retour à l'étape 2, sinon aller à l'étape 7.
7. Homothétie de rapport $\frac{1}{2}$ et de centre x_1 : remplacement de x_i par $x_1 + \frac{1}{2}(x_i - x_1)$ pour $i \geq 2$. Retour à l'étape 2.

3.2.2.2 Avantages

- Robuste et simple à programmer.
- L'efficacité pour une fonction non dérivable.
- L'assurance d'obtenir une série décroissante de valeurs.
- Un temps de calcul court.

3.2.2.3 Inconvénients

- S'applique mal (ou difficilement) lorsque le domaine de définition de la fonction est complexe ou que le minimum recherché se situe dans un voisinage de la frontière.
- Le choix « arbitraire » d'un simplexe de départ qui n'est pas évident et le résultat de l'optimisation en dépend fortement.
- Une dégradation des performances lorsque la dimension N augmente.

3.2.3 La méthode de Levenberg-Marquardt

L'algorithme de Levenberg-Marquardt (LM) est l'algorithme d'optimisation le plus largement utilisé. Il permet d'obtenir une solution numérique au problème de minimisation d'une fonction, souvent non linéaire et dépendant de plusieurs variables. L'algorithme interpole l'algorithme de Gauss-Newton et l'algorithme du gradient. Plus stable que celui de Gauss-Newton, il trouve une solution même s'il est démarré très loin d'un minimum.

Cependant, pour certaines fonctions très régulières, il peut converger légèrement moins vite. L'algorithme fut développé par Kenneth Levenberg [97], puis publié par Donald Marquardt [98].

3.3 Les méthodes probabilistes

3.3.1 La méthode de Monte-Carlo

La méthode de Monte-Carlo a été inventée en 1947 par Nicholas Metropolis et publiée en 1949 dans un article en collaboration avec Stanislaw Ulam [99]. Cette méthode est la plus simple des méthodes stochastiques. Elle est parmi les méthodes d'approximation, elle se caractérise par l'utilisation du hasard pour résoudre des problèmes centrés sur le calcul d'une valeur numérique [100].

Au départ, la méthode consiste à générer une solution aléatoirement dans l'espace de recherche, puis l'évaluation de la fonction objectif en ce point. Ensuite, elle est comparée avec l'optimum courant. Si le nouveau résultat est meilleur, elle le garde et ainsi de suite jusqu'à ce que les conditions d'arrêts soient vérifiées. Ce qui correspond à un processus d'exploration.

Utilisée telle quelle, cette méthode n'est pas très performante, elle fait uniquement une exploration de l'espace de recherche, sans essayer d'améliorer la qualité des solutions trouvées, ni d'utiliser les informations de ces solutions. D'après les travaux de Singh et Sarkar [101], les méthodes de Monte-Carlo permettent par exemple de choisir de façon plus appropriée le point de départ d'un algorithme de recherche locale. Toutefois, cette association ne garantit pas la localisation de l'optimum global.

Elle peut être appliquée dans plusieurs domaines, en télécommunication, ingénierie physique, en biologie...etc.

3.2.2 Le recuit simulé

3.2.2.1 Introduction

Le recuit simulé (Simulated Annealing, SA) est parmi les méthodes inspirées des principes physiques, l'origine de cette méthode vient de l'analogie avec la métallurgie. On alterne dans cette dernière des cycles de refroidissement lent et de réchauffage (recuit) qui ont pour effet de minimiser

l'énergie du matériau afin d'obtenir une structure régulière du matériau à l'état solide. Cette méthode est transposée en optimisation pour trouver les extrema d'une fonction (Figure 3.2).

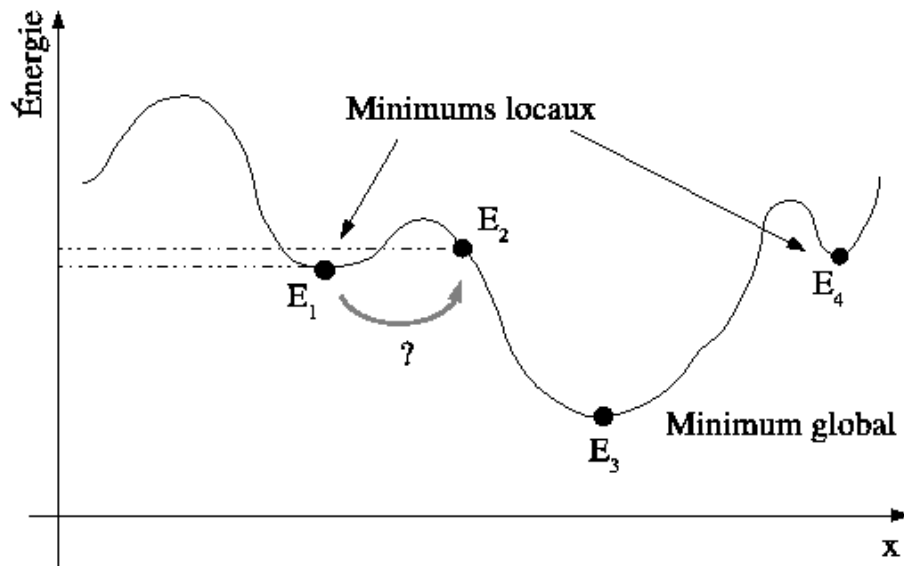


Figure 3-2 : Différence entre un minimum global et des minimums locaux.

Cette méthode a été mise au point en 1983 par trois chercheurs de la société IBM, Kirkpatrick, Gellat et Vecchi [102] aux Etats-Unis, et indépendamment en 1985 par Cerny [103] en Slovaquie. La méthode s'appuie sur l'algorithme de Metropolis-Hastings [104, 105] permettant de décrire l'évolution d'un système thermodynamique. L'algorithme de Metropolis est le critère d'acceptation d'une configuration (ou solution) x' du système construite en perturbant la configuration courante x ($x' = x + \Delta x$) [106]. La règle de Metropolis est représentée dans Figure 3-3.

Si : $\Delta F = f' - f \leq 0$

Alors : Conserver cette solution x' ; faire $x \leftarrow x'$

Sinon : Calculer $P = \exp(-\Delta F/T)$;

Générer un nombre aléatoire (d'une distribution uniforme) R compris entre 0 et 1 ;

Si $R \leq P$,

Alors accepter la nouvelle solution x' ; faire $x \leftarrow x'$;

Sinon refuser la solution x' ;

Figure 3-3 : La règle de Metropolis.

Avec :

$$f = f(x) \text{ et } f' = f(x')$$

3.2.2.2 Principes

La probabilité de Boltzmann et le critère de Metropolis sont deux notions importantes afin de bien comprendre la méthode du recuit simulé :

- Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint à une température T , la probabilité pour un système physique de posséder une énergie E est proportionnelle au facteur de Boltzmann : $e^{(-E/KT)}$ (K constante de Boltzmann).
- Pour simuler l'évolution d'un système physique vers son équilibre thermodynamique à une température T , on utilise l'algorithme de Metropolis :
- Partant d'une configuration initiale du système on lui fait subir une modification élémentaire. Si celle-ci diminue l'énergie E elle est acceptée. Sinon, si $E > 0$ elle est tout de même acceptée avec une probabilité $e^{(-E/T)}$. (à basse température seuls de très faibles augmentations d'énergie sont acceptées).
- La suite des configurations converge vers un état d'équilibre thermodynamique à la température T .
- Au fur et à mesure que la température est abaissée et on re-converge vers un équilibre thermodynamique. Si la température est abaissée trop vite la convergence est ralentie.
- Lorsque la température est proche d'un zéro, on est proche d'un minimum de l'énergie.

L'analogie qui existe entre un problème physique et un problème d'optimisation est représentée dans le Tableau (3-1).

Problème d'optimisation	Problème physique
Fonction objectif	Énergie libre
Paramètres du problème	Coordonnées des particules
Trouver une configuration optimale	Trouver les états de basse énergie

Tableau 3-1 : Analogie entre un problème physique et un problème d'optimisation

La Figure 3-4 représente l'algorithme général de recuit simulé.

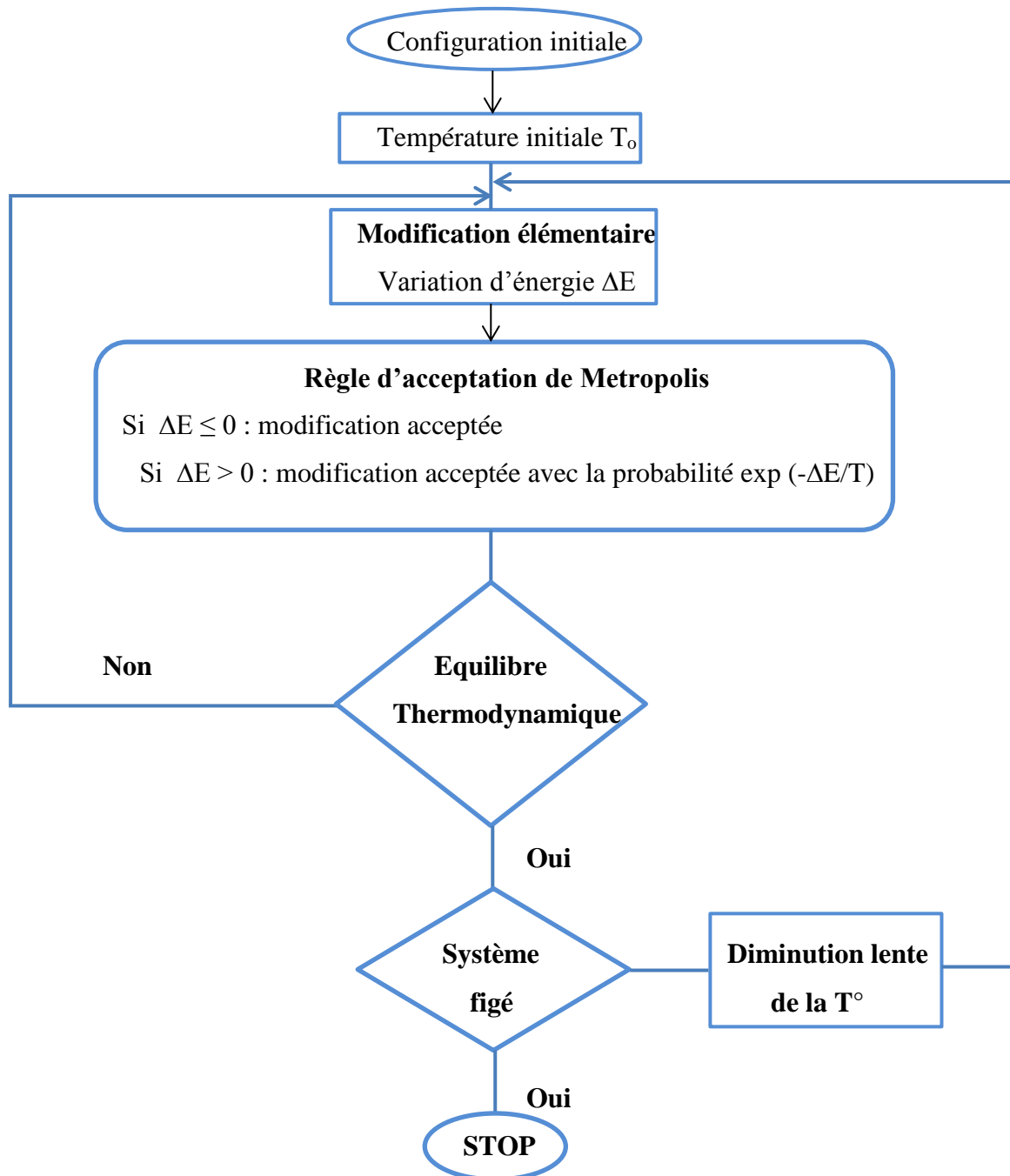


Figure 3-4 : Algorithme général de recuit simulé.

Vu la souplesse et l'efficacité de cette méthode, en plus elle donne d'excellents résultats pour des problèmes de grande taille. Cette méthode est devenue très répandue. Par contre, la méthode du recuit simulé présente quelques inconvénients, principalement dans le choix des nombreux paramètres, tels que la température initiale, la loi de décroissance de la température, les critères d'arrêt ou la longueur des paliers de température, ces paramètres sont souvent choisis de manière empirique et qui nécessitent un certain savoir-faire et de nombreux essais, et l'impossibilité de savoir si la solution trouvée est optimale. Elle est très coûteuse en temps de calcul ce qui peut nécessiter une parallélisation des calculs.

3.3.3 Les algorithmes génétiques (AG)

Les algorithmes génétiques (*Genetic Algorithm, GA*) figurent parmi les méthodes non-déterministes les plus connues. En 1960, John Holland été le premier qui a étudié les systèmes évolutifs, mais en 1975 il a développé ces algorithmes en introduisant le premier modèle formel des algorithmes génétiques (The Canonical Genetic Algorithm AGC) dans son livre *Adaptation in Natural and Artificial Systems* [107].

Ils ont subi un essor considérable surtout lors de la parution en 1989 du livre de Goldberg, *Genetic Algorithms in search, Optimization, and Machine Learning* [108] ainsi que l'ouvrage présenté en langue française, *Intelligence Artificielle et Informatique Théorique* [109]. Ces algorithmes sont très utilisés surtout dans le domaine de l'optimisation discrète des structures, grâce à leur universalité, fiabilité et robustesse [110]. Parmi les avantages de ces algorithmes qu'ils possèdent la capacité pour éviter les minima locaux dans la réalisation d'une optimisation globale.

Dans le but de trouver la solution d'un problème, ces algorithmes simulent les mécanismes de reproduction des organismes vivants.

Le principe général du fonctionnement d'un algorithme génétique est représenté sur la Figure 3-5 présentée ci-dessous :

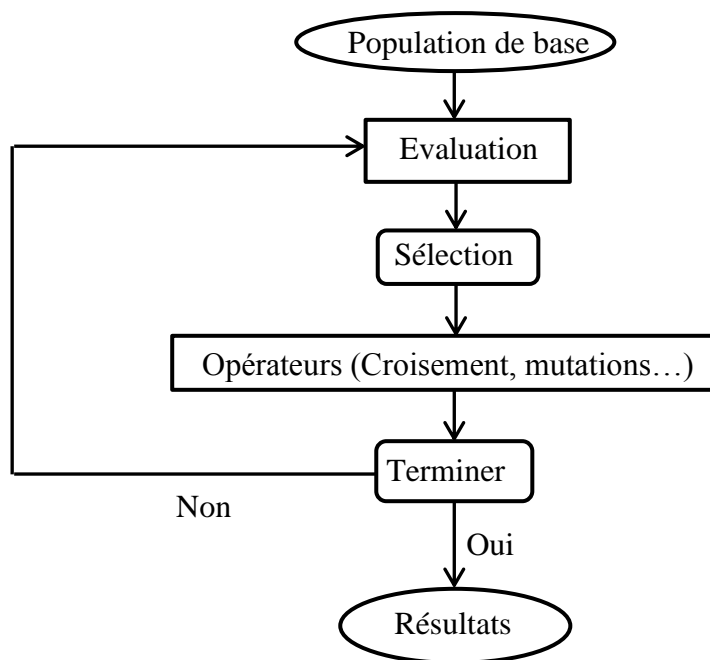


Figure 3-5 : Organigramme d'un algorithme évolutionnaire.

3.3.3.1 Principes

Les algorithmes génétiques s'appuient sur des phénomènes biologiques de l'évolution génétique d'une population. Dans la nature, les individus d'une population se trouvent en compétition, par exemple lors de la recherche de nourriture ou pour la reproduction. D'après les théories de l'évolution, les individus les plus adaptés survivent majoritairement et ont une

descendance. Par suite, les caractéristiques génétiques de ces individus sont transmises à la génération suivante, qui voit potentiellement sa performance augmenter. Le patrimoine génétique de la population s'améliore ainsi de générations en générations.

Les algorithmes génétiques utilisent un procédé de codage des éléments de l'espace de recherche et non pas les éléments eux-mêmes. Cette étape associe à chacun des points de l'espace de recherche une structure de données, appelée chromosome, qui synthétise toute l'information liée à ces derniers. La qualité du codage des données conditionne le succès des algorithmes génétiques. On définit ensuite des opérateurs permettant l'évolution du patrimoine génétique de la population d'une génération à l'autre. Ces opérateurs font largement appel à des lois aléatoires. La performance d'un individu, qui détermine sa capacité à survivre, est liée à la valeur de la fonction de coût. On peut définir la performance comme l'inverse ou l'opposé de la fonction de coût. La procédure d'optimisation consiste alors à simuler l'évolution d'une population, durant un certain nombre de générations, jusqu'à la détermination d'un individu optimal.

La mise en œuvre de ces algorithmes a montré leur robustesse et leur capacité à déterminer le minimum global d'un problème. Cependant, le nombre d'évaluations de la fonctionnelle à effectuer est considérablement supérieur au nombre d'évaluations requis par un algorithme classique.

L'algorithme génétique est organisé en plusieurs étapes, la structure générale de son fonctionnement est présentée dans les travaux de Mélanie [111] suivant les étapes décrites ci-dessous [112]:

- 1- Un mécanisme de génération aléatoire d'une population initiale de chromosomes qui doit être capable de produire une population d'individus non homogène qui servira de base pour les générations futures. Un bon choix de la population initiale est important en termes de convergence vers l'optimum global.
- 2- Evaluation de la fonction objective (fitness) de chaque chromosome.
- 3- Création d'une nouvelle population en répétant les étapes suivantes jusqu'à ce que la nouvelle population soit complète :
 - a) Un mécanisme de sélection des individus, sélectionner deux chromosomes parents en fonction de leur fitness.
 - b) Un opérateur de croisement pour recomposer les gènes d'individus existant dans la population, croiser les deux parents pour former deux nouveaux chromosomes (enfants). Si les deux parents ne sont pas croisés, les enfants sont une réplique exacte des parents.
 - c) Un opérateur de mutation, muter les nouveaux enfants dans le but de garantir l'exploration de l'espace d'états.
 - d) Placer les deux nouveaux enfants dans la population.

4- utilisation de la nouvelle population pour la prochaine exécution de l'algorithme.

5- Si la condition d'arrêt est satisfaite, alors arrêter la recherche et retenir la meilleure solution.

Dans le cas contraire, continuer à l'étape 6.

6- Retourner à l'étape 2.

Chaque itération de cette procédure est appelée génération. L'ensemble de toutes les générations est appelé lancement. A la fin d'un lancement il y a souvent dans la population finale un ou plusieurs chromosomes hautement adaptés à la fonction. La procédure décrite ci-dessus est la base de la plupart des applications des algorithmes génétiques.

3.3.3.2 Les paramètres d'un algorithme génétique

Les opérations d'un algorithme génétique sont guidées par un certain nombre de paramètres fixés à l'avance. La valeur de ces paramètres a une grande influence sur la réussite ou non d'un algorithme génétique. Parmi les principaux paramètres on peut citer [112] :

a- La taille de la population

Pour un choix d'une taille de population très élevée, le temps de calcul peut s'avérer très important. Par contre, avec une taille trop petite, la convergence de l'algorithme peut être rapide mais vers une mauvaise solution.

b- Le nombre de générations

Le nombre de génération est un paramètre qui permet d'éviter de s'enliser dans une convergence partielle et permet d'arrêter l'AG lorsque le nombre maximal est atteint. Il est préférable qu'il soit assez grand afin de mieux visualiser la convergence de la solution.

c- La probabilité de croisement :

La probabilité dépend généralement de la fonction de performance. Plus elle est élevée, plus la population subira des changements importants. En général, cette probabilité est comprise entre 0.5 et 0.9.

d- La probabilité de mutation :

Cette probabilité est généralement faible puisqu'un taux élevé risquerait de conduire l'algorithme génétique vers une solution non optimale.

3.3.3.3 Avantages et inconvénients des algorithmes génétiques

Les algorithmes génétiques représentent des outils efficaces et robustes, ils sont capables de traiter une classe de problèmes très large. La robustesse est une des caractéristiques principales des algorithmes génétiques. En effet, ils permettent de traiter des problèmes où la fonction à optimiser ne présente aucune propriété de continuité ou de dérivabilité [113]. Malgré tous ces avantages, les

algorithmes génétiques présentent un certain nombre d'inconvénients. Ils sont généralement très consommatrices de temps de calcul [88] surtout lorsqu'on travaille en grande dimension sur des fonctions à complexité importante [113].

CHAPITRE 4

MODELISATION DES SYSTEMES (CO₂-H₂O-Amine)

Cette quatrième partie est consacrée au développement d'un modèle thermodynamique rigoureux qui prend en compte la non idéalité des phases liquide et vapeur et les réactions chimiques accompagnant la dissolution du CO₂ dans le but de corrélérer et prédire l'équilibre liquide-vapeur du dioxyde de carbone dans les solutions aqueuses d'alcanolamine.

4.1 Modèle thermodynamique rigoureux

Au cours des dernières années, une nouvelle génération de modèles d'équilibre rigoureux a été mise au point qui est basée sur la théorie des solutions d'électrolytes.

Ces modèles qui prennent en compte la non idéalité des phases liquide et vapeur ainsi que les différentes réactions chimiques accompagnant la dissolution du CO₂ dans les solutions aqueuses d'alcanolamine, rend le développement de ces modèles plus complexe. Nous avons utilisé un modèle basé sur la méthode hétérogène ($\gamma - \phi$) pour la description des équilibres liquide-vapeur. Les coefficients d'activités γ pour la phase liquide, contenant à la fois des espèces chargées et des molécules, sont calculés en utilisant deux types de modèles, le modèle UNIQUAC-électrolytes [77] ainsi que le modèle de PITZER modifié [114] et pour le calcul des coefficients de fugacité ϕ pour les gaz présents dans la phase vapeur ont a choisi une équation d'état de viriel tronquée. On a utilisé plusieurs données d'équilibre liquide-vapeur issues de la littérature pour l'ajustement des paramètres d'interactions des deux modèles.

4.2 Description des modèles

4.2.1 Choix des états standards

L'état standard pour le gaz est celui du gaz parfait et pour l'eau est celui du solvant pur. Pour cas de l'amine, c'est une solution de molalité égale à l'unité, pour des conditions de dilution infinie.

4.2.2 Equilibres chimiques

Après la dissolution du dioxyde de carbone dans une solution aqueuse d'amine, le CO₂ réagit partiellement avec les amines pour produire un certain nombre d'espèces ioniques. On considère

l'existence des espèces suivantes dans la solution : H_2O , CO_2 , $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$, $\text{RR}'\text{R}''\text{NH}^+$, $\text{RR}'\text{R}''\text{NCOO}^-$, HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , et OH^- .

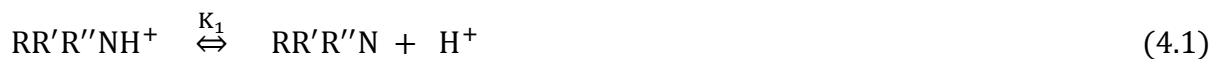
R, R' et R'' représentent les substituants de l'atome d'azote, pour la monoéthanolamine (MEA), R, R' et R'' représentent H, H et $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ respectivement ; pour 2-Amino-2-méthyl-1-propanol (AMP), R, R' et R'' représentent H, H et $\text{C}_4\text{H}_8\text{OH}$ respectivement et pour la N-Méthyl-diéthanolamine (MDEA), représentent CH_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ et $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ respectivement.

A l'équilibre, la distribution du dioxyde de carbone dans la phase liquide qui constitue la solution aqueuse d'amine et dans la phase vapeur est déterminée à partir de la résolution d'un ensemble d'équations comportant les équilibres chimiques et physiques ainsi que les bilans de masse et des charges :

- Les bilans de matière par rapport au CO_2 et par rapport à l'amine;
- Les équations des équilibres chimiques pour la dissociation des différentes espèces dans la solution ;
- Une équation pour le bilan de charge ;
- Etats d'iso fugacité pour chaque espèce présente dans les deux phases.

Le dioxyde de carbone réagit avec les alcanolamines dans la solution aqueuse suivant les réactions chimiques présentées ci-dessous :

Déprotonation de l'amine :



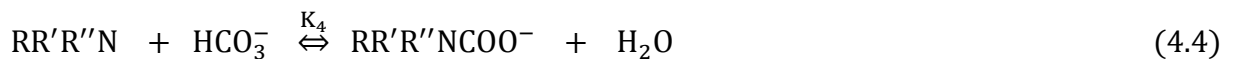
Formation de l'hydrogencarbonate :



Formation du carbonate :



- Pour les amines primaires ou secondaires, il y a de plus formation de carbamates :



Ionisation de l'eau :



Les constantes d'équilibre pour toutes les réactions chimiques sont définies en termes de coefficients d'activités γ_i , et de molalités m_i des espèces présentes dans la phase liquide :

$$K_1 = \frac{m_{RR'R''N} m_{H^+}}{m_{RR'R''NH^+}} \frac{\gamma_{RR'R''N} \gamma_{H^+}}{\gamma_{RR'R''NH^+}} \quad (4.6)$$

$$K_2 = \frac{m_{HCO_3^-} m_{H^+}}{m_{CO_2}} \frac{\gamma_{HCO_3^-} \gamma_{H^+}}{\gamma_{CO_2}} \quad (4.7)$$

$$K_3 = \frac{m_{CO_3^{2-}} m_{H^+}}{m_{HCO_3^-}} \frac{\gamma_{CO_3^{2-}} \gamma_{H^+}}{\gamma_{HCO_3^-}} \quad (4.8)$$

$$K_4 = \frac{m_{RR'R''COO^-}}{m_{RR'R''N} m_{HCO_3^-}} \frac{\gamma_{RR'R''COO^-}}{\gamma_{RR'R''N} \gamma_{HCO_3^-}} \quad (4.9)$$

$$K_5 = m_{OH^-} m_{H^+} \gamma_{OH^-} \gamma_{H^+} \quad (4.10)$$

Les constantes d'équilibres des réactions chimiques sont exprimées en fonction de la température par la relation (4.11) :

$$\ln K_N = \frac{a}{T} + b \ln T + c \cdot T + d \quad (4.11)$$

Avec : N = 1 à 5.

Les coefficients a, b, c, et d sont donnés dans le Tableau (4-1) pour l'ensemble des réactions chimiques considérées :

K_N	a	b	c	d	°K	Littérature
$K_{1,MEA}$	-17.3	0	0.05764	-38.846	293-353	Hamborg [115]
$K_{1,AMP}$	-16.651	0	0.0621	-40.718	293-353	Hamborg [115]
K_{MDEA}	-1709	8.01	0	-59.55	299.8-399.8	Kim el al [116]
K_2	-12092.1	-36.7816	0	235.482	273-498	Edwards et al [114]
K_3	-12431.7	-35.4819	0	220.067	273-498	Edwards et al [114]
$K_{4,MEA}$	-1545.3	0	0	2.151	293-323	Aroua et al [117]
$K_{4,AMP}$	-2546.2	0	0	11.555	298-313	Silkenbaumer [118]
K_5	-13445.9	-22.4773	0	140.932	273-498	Edwards et al [114]

Tableau 4-1. Coefficients utilisés pour le calcul des constantes d'équilibre K_N par l'éq (4.11)

Une autre alternative afin de calculer les constantes d'équilibre des réactions (4.1) et (4.4) pour la MEA ainsi que pour la réaction (4.2) est donnée par l'équation suivante :

$$\ln K_N = a + \frac{b}{T} + c \ln T + d \cdot T + \frac{e}{T^2} \quad (4.12)$$

Les coefficients a, b, c, d et e sont donnés dans le Tableau (4-2) ci-dessous :

K_N	a	b	c	d	e	°K	Littérature
$K_{1,MEA}$	-1.73782	-6092.85	0	0.001157	0	273-398	Wagner et al [37]
K_2	-1203.01	68359.6	188.444	-0.206424	-4712910	273-673	Patterson et al [129]
$K_{4,MEA}$	-5.9680	2888.6	0	0	0	293-333	Edwards et al [114]

Tableau 4-2. Coefficients utilisés pour le calcul des constantes d'équilibre K_N par l'éq (4.12)

Les bilans de matière et de charge conduisent dans le cas d'une amine primaire (et secondaire) aux équations suivantes :

Bilan de matière :

Par rapport au CO_2 :

$$m_{CO_2}^{dis} = m_{RR'R''NCOO^-} + m_{HCO_3^-} + m_{CO_3^{2-}} + m_{CO_2} = m_t \alpha \quad (4.13)$$

Par rapport à amine :

$$m_{RR'R''N}^0 = m_{RR'R''NCOO^-} + m_{RR'R''NH^+} + m_{RR'R''N} = m_t \quad (4.14)$$

Bilan de charge :

$$m_{RR'R''NCOO^-} + m_{HCO_3^-} + 2m_{CO_3^{2-}} + m_{OH^-} = m_{RR'R''NH^+} + m_{H^+} \quad (4.15)$$

Avec :

m_t : La concentration totale de l'amine à tous ses formes.

α : Le taux de charge du CO_2 (mole de CO_2 / mole d'amine).

4.2.3 Description de la phase vapeur

Les équilibres liquide-vapeur sont représentés par les équations suivantes :



L'équation (4.18) n'est pas prise en compte puisque on a considéré que l'amine est peu volatile (les pressions de vapeur des amines sont supposées négligeables).

Pour des pressions de l'ordre de grandeur de la pression atmosphérique, la correction de Poynting est négligeable.

Pour la description de l'équilibre liquide-vapeur par rapport à l'eau (solvant), on a considéré l'idéalité des deux phases. Par conséquent, on a utilisé la loi de Raoult :

$$y_w P = p_w^s x_w \quad (4.19)$$

Où :

x_w : Fraction molaire de l'eau dans la phase liquide.

y_w : Fraction molaire de l'eau dans la phase vapeur.

P : Pression totale.

p_w^s : Pression de vapeur de l'eau pure à saturation.

La pression de vapeur à saturation p_w^s de l'eau est calculée en utilisant l'équation de Saul et Wagner [119] :

$$\ln\left(\frac{P_w^s}{P_c}\right) = \frac{T_c}{T} (s_1\theta + s_2\theta^{1.5} + s_3\theta^3 + s_4\theta^{3.5} + s_5\theta^4 + s_6\theta^{7.5}) \quad (4.20)$$

Avec :

$$\theta = 1 - (T/T_c) \quad , \quad P_c = 22.064 \text{ MPa} \quad , \quad T_c = 647.14 \text{ K}$$

Les valeurs des paramètres de l'équation de Saul et Wagner sont données dans le Tableau (4-3) :

i	1	2	3	4	5	6
s_i	-7.8582	1.83991	-11.781	22.6705	-15.939	1.77516

Tableau 4-3. Paramètres pour le calcul de la pression de vapeur à saturation de l'eau selon l'équation de Saul et Wagner.

L'équilibre liquide-vapeur pour le CO_2 peut être décrit par la loi de Henry comme suit :

$$\phi_{\text{CO}_2} y_{\text{CO}_2} P = \gamma_{\text{CO}_2} m_{\text{CO}_2} H_{\text{CO}_2,w} \quad (4.21)$$

Avec :

ϕ_{CO_2} : Coefficient de fugacité.

y_{CO_2} : Fraction molaire du CO_2 dans la phase vapeur.

m_{CO_2} : Molalité du CO_2 .

$H_{\text{CO}_2,w}$: La constante de Henry du CO_2 dans l'eau.

La constante de Henry est calculée en utilisant la corrélation (4.22) de Rumpf et Maurer [120] :

$$\ln H_{\text{CO}_2,w}(\text{MPa} \cdot \text{kg/mol}) = \frac{-9624.4}{T} - 28.749 \ln T + 0.01441 \cdot T + 192.876 \quad (4.22)$$

Pour la représentation de la phase vapeur on a utilisé une équation du viriel tronquée :

$$Z = \frac{P V}{R T} = 1 + \frac{B_m P}{R T} \quad (4.23)$$

Les coefficients de fugacité du CO₂ et de l'eau dans la phase vapeur sont calculés par la relation :

$$\ln \phi_i = \frac{P}{R T} \left(2 \sum_{j=1}^2 y_j B_{ij} - B_m \right) \quad (4.24)$$

Le calcul des seconds coefficients du viriel B_{ii} pour CO₂ et H₂O a été fait en utilisant l'équation (4.25) proposée par Bieling et al [121] :

$$B_{ii} = a_{ii} + b_{ii} \left(\frac{c_{ii}}{T} \right)^{d_{ii}} \quad (4.25)$$

Où les valeurs des paramètres a_{ii}, b_{ii}, c_{ii} et d_{ii} sont données dans le Tableau (4-4) :

i	a _{ii}	b _{ii}	c _{ii}	d _{ii}
CO ₂	65.706	-184.854	304.16	1.4
H ₂ O	-53.53	-39.29	647.3	4.3

Tableau 4-4. Paramètres pour le calcul des seconds coefficients du viriel des composés purs.

Le second coefficient croisé du viriel B_{ij} pour (H₂O-CO₂) est calculé en utilisant la corrélation (4.26) proposée par Plyasunov et Shock [122] :

$$B_{ij} = \sum_{i=0}^3 e_i \left(\frac{298.15}{T} - 1 \right)^i \quad (4.26)$$

Les valeurs des paramètres e_i sont données dans le Tableau (4-5) :

i	0	1	2	3
e _i	-211.31	-729.48	-1064.54	-656.13

Tableau 4-5. Paramètres de l'équation de Plyasunov et Shock du coefficient croisé du second coefficient du viriel.

Le second coefficient du viriel B_m est calculé en utilisant la règle de mélange suivante :

$$B_m = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 y_i y_j \cdot B_{ij} \quad (4.27)$$

y_i et y_j : les fractions molaires des constituants i et j dans la phase vapeur (dans notre cas c'est le CO₂ et H₂O).

4.2.4 Description de la phase liquide

4.2.4.1 Le modèle UNIQUAC-électrolyte

Les coefficients d'activité γ_i pour les espèces ioniques et moléculaires i dans la phase liquide sont calculés en utilisant le modèle UNIQUAC-électrolyte présenté par Thomsen et Rasmussen [77].

Ce modèle est basé sur l'équation originale d'UNIQUAC proposée par Abrams et Prausnitz [82] et Maurer et Prausnitz [83], combinée avec un terme de Debye-Huckel [65].

Par conséquent, l'énergie de Gibbs d'excès est exprimée comme la combinaison de trois termes : les termes entropique et enthalpique dérivés de l'équation originale du modèle UNIQUAC pour la représentation des interactions non électrostatiques (à courte distance) entre toutes les espèces au sein de la solution, et le terme de (Debye-Huckel) afin de représenter les interactions électrostatiques (à longues distances) causées par la présence des espèces ioniques dans la solution :

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{UNIQUAC entropic}} + \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{UNIQUAC enthalpic}} + \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{Debye-Huckel}} \quad (4.28)$$

L'expression du terme de Debye-Huckel utilisée est la simplification du terme original donnée par Debye-Huckel comme suggéré par Fowler et Guggenheim [123] est la suivante:

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{D-H}} = -x_w M_w \frac{4A}{b^3} \left[\ln(1 + b\sqrt{I}) - b\sqrt{I} + \frac{b^2 I}{2} \right] \quad (4.29)$$

x_w et M_w sont la fraction molaire et la masse molaire de l'eau, respectivement. Le paramètre b est une constante égal à $1.50 \text{ (kg}^{1/2}\text{mol}^{-1/2}\text{)}$.

Le paramètre A correspond à la constante de Debye-Huckel donnée par :

$$A = \frac{F^3}{4\pi N_A} \left[\frac{d}{2(\epsilon_0 \epsilon_r RT)^3} \right]^{(1/2)} \quad (4.30)$$

Où :

F : La constante de Faraday ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

N_A : Le nombre d'Avogadro (mol^{-1}).

ϵ_0 : La constante diélectrique de vide ($\text{C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$).

R : La constante du gaz ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

T : La température (K).

d : La densité de la solution (kg/m^3).

ϵ_r : La constante diélectrique relative de la solution.

I : La force ionique ($\text{mol/kgH}_2\text{O}$).

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (4.31)$$

Où m_i (mol/kgH₂O) et z_i sont la molalité et le nombre de charge des espèces ioniques i , respectivement.

La constante de Debye-Huckel est basée sur la densité et la constante diélectrique de l'eau pure, puisque on a négligé l'effet de l'alcanolamine et les autres espèces dissoutes sur la constante diélectrique et la densité de la solution.

Les expressions des coefficients d'activité pour les différents ions i ainsi que pour l'eau sont obtenues par une simple différentiation de l'équation (4.29) :

Pour les ions :

$$\ln \gamma_i^{D-H} = -z_i^2 \cdot A \cdot \frac{I^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + b \cdot I^{\frac{1}{2}}\right)} \quad (4.32)$$

Pour l'eau :

$$\ln \gamma_w^{D-H} = M_w \cdot 2A \cdot \frac{\left\{1 + b \cdot I^{\frac{1}{2}} - \left(1 + b \cdot I^{\frac{1}{2}}\right)^{-1} - 2 \ln \left(1 + b \cdot I^{\frac{1}{2}}\right)\right\}}{b^3} \quad (4.33)$$

La contribution du modèle à l'énergie de Gibbs d'excès est la somme de deux contributions énergétiques différentes :

La contribution combinatoire qui tient compte des différences de taille entre les particules :

$$\frac{G^{E,C}}{RT} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) - \frac{Z}{2} \cdot \sum_i q_i \cdot x_i \cdot \ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i}\right) \quad (4.34)$$

x_i : La fraction molaire dans la phase liquide.

ϕ_i : La fraction du volume.

θ_i : La fraction de l'aire de surface.

Z : Le nombre de molécules en interaction étroites autour d'une molécule centrale ($Z=10$).

Avec :

$$\phi_i = \frac{x_i \cdot r_i}{\sum_j x_j \cdot r_j} \quad , \quad \theta_i = \frac{x_i \cdot q_i}{\sum_j x_j \cdot q_j} \quad (4.35)$$

r_i et q_i correspondent aux paramètres du volume et de l'aire de surface respectivement (Voir Annexe 3).

L'expression du coefficient d'activité combinatoire pour le composé i est :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{Z}{2} \cdot q_i \left[\ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (4.36)$$

La contribution résiduelle qui tient compte des interactions entre les divers composés :

$$\frac{G^{E,R}}{RT} = - \sum_i q_i \cdot x_i \cdot \ln \left(\sum_j \theta_j \Psi_{ji} \right) \quad (4.37)$$

Ψ_{ji} est défini par l'équation :

$$\Psi_{ji} = \exp \left[- (u_{ji} - u_{ii}) / R \cdot T \right] \quad (4.38)$$

Avec :

$$u_{ji} = u_{ji}^0 + u_{ji}^t (T - 298.15) \quad (4.39)$$

Les deux paramètres u_{ji}^0 et u_{ji}^t sont des paramètres ajustables. Les valeurs de ces paramètres peuvent être déterminées à partir des données expérimentales.

L'expression du coefficient d'activité résiduel est donnée par :

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_l \theta_l \Psi_{li} \right) - \sum_l \left(\theta_l \Psi_{il} / \sum_l \theta_l \Psi_{lj} \right) \right] \quad (4.40)$$

Les coefficients d'activité dans les équations (4.36) et (4.40) sont calculés selon la convention symétrique. Le coefficient d'activité par rapport au soluté dans l'équation (4.32), est calculé selon la convention dissymétrique. Donc, il est nécessaire de convertir les termes combinatoire et résiduel des coefficients d'activité aux coefficients d'activité dissymétrique en les divisant par les coefficients d'activité à dilution infinie $\gamma_i^{C,\infty}$ et $\gamma_i^{R,\infty}$.

Les valeurs des coefficients d'activité pour les solutés et pour l'eau peuvent être calculées par les équations (4.41) et (4.42) respectivement :

$$\ln \gamma_i^* = \ln(\gamma_i^C / \gamma_i^{C,\infty}) + \ln(\gamma_i^R / \gamma_i^{R,\infty}) + \ln \gamma_i^{D-H} \quad (4.41)$$

$$\ln \gamma_w = \ln \gamma_w^C + \ln \gamma_w^R + \ln \gamma_w^{D-H} \quad (4.42)$$

Les valeurs de $\gamma_i^{C,\infty}$ et $\gamma_i^{R,\infty}$ peuvent être calculés en posant la fraction molaire de l'eau égale à 1 dans les équations (4.36) et (4.40) [126].

4.2.4.2 Le modèle de PITZER

Pour le calcul des coefficients d'activité γ_i pour les espèces ioniques et moléculaires i on a utilisé l'équation de PITZER modifiée par Edwards et al [114] :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & -A_\phi z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2\sqrt{I}) \right) \\ & + 2 \sum_{j \neq w} m_j \left(\beta_{ij}^0 + \frac{\beta_{ij}^1}{2I} [1 - (1 + 2\sqrt{I}) \exp(-2\sqrt{I})] \right) \\ & - z_i^2 \sum_{j \neq w} \sum_{k \neq w} m_j m_k \frac{\beta_{jk}^1}{4I^2} [1 \\ & - (1 + 2\sqrt{I} + 2I) \exp(-2\sqrt{I})] \end{aligned} \quad (4.43)$$

β_{ij}^0 et β_{ij}^1 sont les paramètres d'interaction et le paramètre de debye-Huckel A_ϕ est calculé en utilisant l'équation (4.44) proposée par Chen et al [70] :

$$\begin{aligned} A_\phi = & -61.44534 \exp\left(\frac{T - 273.15}{273.15}\right) + 2.864468 \exp\left[\frac{T - 273.15}{273.15}\right]^2 \\ & + 183.5379 \ln\left(\frac{T}{273.15}\right) - 0.6820223 (T - 273.15) \\ & + 7.87595 \cdot 10^{-4} (T^2 - 273.15^2) + 58.95788 \left(\frac{273.15}{T}\right) \end{aligned} \quad (4.44)$$

L'activité de l'eau est obtenue à partir de l'équation (4.45) suivant la relation de Gibbs-Duhem :

$$\ln a_w = \frac{M_w}{1000} \left(\frac{2A_\phi I^{1.5}}{1 + 1.2\sqrt{I}} - \sum_{i \neq w} \sum_{j \neq w} m_i m_j [\beta_{ij}^0 + \beta_{ij}^1 \exp(-2\sqrt{I})] - \sum_{i \neq w} m_i \right) \quad (4.45)$$

où M_w est la masse molaire de l'eau.

4.3 Hypothèses

Pour les systèmes ternaires $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-amine}$, on a considéré l'existence des espèces neutres : alcanolamine pur et l'eau, et les espèces ioniques : alcanolamine protoné, HCO_3^- et les ions carbamate dans la phase liquide. Vu les concentrations très faibles des espèces moléculaires libres du dioxyde de carbone ainsi que les espèces ioniques CO_3^{2-} et OH^- par rapport aux autres espèces dans la phase liquide, ils ont été négligés. Plusieurs travaux [25, 74, 127, 128] ont trouvé que la négligence des concentrations de la molécule libre de CO_2 ainsi que les ions OH^- et CO_3^{2-} dans la phase liquide pour des taux de charge inférieurs à 1 ne conduit pas à une erreur significative dans les prédictions des équilibres liquide-vapeur des systèmes ($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-amine}$).

Par conséquent, il a été supposé que presque toute la quantité de CO₂ dissoute dans la phase liquide est convertie en ion HCO₃⁻. Dans nos calculs les coefficients d'activités des constituants dans la phase liquide, les coefficients d'activités de l'acanolamine pur, H₂O, alcanolamine protoné, et HCO₃⁻ sont inclus pour tenir compte de la non idéalité de la phase liquide.

4.4 Expression de la pression partielle de CO₂

Pour les systèmes (CO₂- H₂O-AMP) et (CO₂- H₂O-MEA) et en négligeant les espèces qui ont de très faibles concentrations, les équations (4.13) et (4.15) deviennent [131] :

$$m_{RR'R''NCOO^-} + m_{HCO_3^-} = m_t \alpha \quad (4.46)$$

$$m_{RR'R''NCOO^-} + m_{HCO_3^-} = m_{RR'R''NH^+} \quad (4.47)$$

On trouve :

$$m_t \alpha = m_{RR'R''NH^+} \quad (4.48)$$

Les équations (4.14) et (4.28) nous donnent :

$$m_{RR'R''N} = m_t - (m_{RR'R''NCOO^-} + m_{RR'R''NH^+}) \quad (4.49)$$

$$m_{HCO_3^-} = m_t \alpha - m_{RR'R''NCOO^-} \quad (4.50)$$

En remplaçant les équations (4.49), (4.50) et (4.48) dans (4.9) nous donne :

$$K_4 = \frac{x}{\{m_t - (x + m_t \alpha)\}(m_t \alpha - x)} \quad (4.51)$$

Avec :

$$x = m_{RR'R''NCOO^-}$$

L'équation (4.9) est prise avec des coefficients d'activités égales à l'unité.

Par conséquent, on aura une équation du second ordre :

$$x^2 - \left(m_t + \frac{1}{K_4}\right)x + m_t^2 \alpha (1 - \alpha) = 0 \quad (4.52)$$

La résolution de l'équation (4.52) nous donne :

$$x = \frac{\left(m_t + \frac{1}{K_4}\right) - \sqrt{\left(m_t + \frac{1}{K_4}\right)^2 - 4 m_t^2 \alpha (1 - \alpha)}}{2} \quad (4.53)$$

Donc, les concentrations des différents constituants sont données en fonction la concentration totale en amine et le taux de charge de CO₂ par les relations suivantes :

$$m_{RR'R''NH^+} = m_t \alpha$$

$$m_{RR'R''NCOO^-} = \frac{\left(m_t + \frac{1}{K_4}\right) - \sqrt{\left(m_t + \frac{1}{K_4}\right)^2 - 4 m_t^2 \alpha (1 - \alpha)}}{2}$$

$$m_{RR'R''N} = m_t(1 - \alpha) - \frac{\left(m_t + \frac{1}{K_4}\right) - \sqrt{\left(m_t + \frac{1}{K_4}\right)^2 - 4 m_t^2 \alpha (1 - \alpha)}}{2}$$

La substitution de l'équation (4.7) dans l'équation (4.21) donne :

$$\phi_{CO_2} y_{CO_2} P = \frac{\gamma_{HCO_3^-} \gamma_{H^+} m_{HCO_3^-} m_{H^+}}{K_2} H_{CO_2,w} \quad (4.54)$$

En utilisant les équations (4.6) et (4.9) on trouve :

$$m_{H^+} \gamma_{H^+} = \frac{K_1 m_{RR'R''NH^+} \gamma_{RR'R''NH^+}}{m_{RR'R''N} \gamma_{RR'R''N}} \quad (4.55)$$

$$m_{HCO_3^-} \gamma_{HCO_3^-} = \frac{m_{RR'R''COO^-} \gamma_{RR'R''COO^-}}{K_4 m_{RR'R''N} \gamma_{RR'R''N}} \quad (4.56)$$

En substituant les équations (4.55) et (4.56) dans (4.54) on trouve :

$$P_{CO_2} = \frac{K_1}{K_2 K_4} \frac{H_{CO_2,w} m_{RR'R''COO^-} \gamma_{RR'R''COO^-} m_{RR'R''NH^+} \gamma_{RR'R''NH^+}}{\phi_{CO_2} (m_{RR'R''N} \gamma_{RR'R''N})^2} \quad (4.57)$$

Avec :

$P_{CO_2} = y_{CO_2} P$ (pression partielle du CO₂ dans la phase vapeur).

Pour les systèmes (CO₂-H₂O-MDEA), y'a pas de formation de carbamate, le bilan de matière devient :

Par rapport au CO₂ :

$$m_{CO_2}^{dis} = m_{HCO_3^-} + m_{CO_3^{2-}} + m_{CO_2} = m_t \alpha \quad (4.58)$$

Par rapport à l'amine :

$$m_{RR'R''N}^0 = m_{RR'R''NH^+} + m_{RR'R''N} = m_t \quad (4.59)$$

Bilan de charge :

$$m_{HCO_3^-} + 2m_{CO_3^{2-}} + m_{OH^-} = m_{RR'R''NH^+} + m_{H^+} \quad (4.60)$$

En éliminant les termes de molalité des espèces qui ont des concentrations très faibles par rapport aux autres espèces dans la phase liquide, les équations du bilan deviennent :

$$m_{\text{HCO}_3^-} = m_t \alpha \quad (4.61)$$

$$m_{\text{RR}'\text{R}''\text{NH}^+} = m_{\text{HCO}_3^-} \quad (4.62)$$

$$m_{\text{RR}'\text{R}''\text{N}} = m_t - m_{\text{RR}'\text{R}''\text{NH}^+} \quad (4.63)$$

En utilisant les équations (4.55), (4.62) et (4.54), on aboutit à l'expression de la pression partielle de CO₂ :

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{K_1}{K_2} \frac{H_{\text{CO}_2, w}}{\phi_{\text{CO}_2}} \frac{(m_{\text{RR}'\text{R}''\text{NH}^+} \gamma_{\text{RR}'\text{R}''\text{NH}^+})^2}{m_{\text{RR}'\text{R}''\text{N}} \gamma_{\text{RR}'\text{R}''\text{N}}} \quad (4.64)$$

4.5 Optimisation des paramètres d'interactions

Les paramètres d'interactions u_{ji}^0 et u_{ji}^t pour le modèle UNIQUAC-électrolyte et β_{ij}^0 et β_{ij}^1 pour le modèle de Pitzer sont ajustés sur plusieurs données d'équilibre liquide-vapeur issues de la littérature (Tableaux 1-1, 1-2 et 1-3). Les paramètres d'interactions sont divisés en quatre groupes : entre ions de même signe, cation-anion, ion-molécule et molécule-molécule.

Dans ce travail, les données de solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses d'alcanolamines (MEA-H₂O), (AMP-H₂O) et (MDEA-H₂O) de diverses teneurs massiques en amine (23.8-50%), pour une large gamme de températures allant de 298 à 393 K et de pression partielle en CO₂ (0.0016-1055.4) kPa et pour des taux de charge inférieurs à l'unité, ont été utilisées pour estimer les paramètres d'interaction du modèle. Les données de solubilité ont été utilisées et comparées à celles calculées en appliquant les deux modèles.

Nous recherchons les valeurs numériques des paramètres d'interaction permettant de minimiser la différence entre les valeurs mesurées de la pression partielle de CO₂ et les valeurs calculées à partir du modèle.

Deux types de méthodes ont été choisis pour optimiser la fonction objectif, la méthode du simplexe de Nelder-Mead basée sur un algorithme déterministe, et l'algorithme génétique qui appartient à la famille des méthodes probabilistes.

La fonction objectif Ψ utilisée pour l'optimisation est donnée par la relation (4.65) :

$$\Psi = \sum \left| \frac{\{(P_{\text{CO}_2})_{\text{cal}} - (P_{\text{CO}_2})_{\text{exp}}\}}{(P_{\text{CO}_2})_{\text{exp}}} \right| \quad (4.65)$$

Où :

$(P_{CO_2})_{cal}$ et $(P_{CO_2})_{exp}$: Représentent les pressions partielles de CO_2 calculées par le modèle et celles issues de la littérature (données expérimentales) respectivement.

L'optimisation de la fonction objectif a été faite en utilisant le logiciel de programmation MATLAB à l'aide des fonctions intégrées *fminsearch* (Unconstrained nonlinear minimization), *ga* (genetic algorithm).

CHAPITRE 5

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Ce dernier chapitre est consacré à la présentation de nos résultats de régressions où on a utilisé deux modèles thermodynamiques rigoureux différents (PITZER et UNIQUAC) pour représenter la phase liquide (solution électrolytique). Les activités des espèces sont déterminées en calculant les coefficients d'activités en tenant compte de l'aspect ionique des espèces. Deux types de méthodes ont été utilisés dans l'optimisation de la fonction objectif (la méthode du simplexe de Nelder-Mead et l'algorithme génétique) dans le but de calculer les paramètres d'interactions du modèle. Ainsi le bon choix de la méthode d'optimisation permet d'avoir des coefficients d'activités plus adéquats pour les systèmes CO₂-H₂O-alcanolamines.

5.1 Le modèle UNIQUAC-électrolyte et la méthode du simplexe de Nelder-Mead (SNM)

5.1.1 Le système MEA-CO₂-H₂O

Plusieurs auteurs ont utilisé le modèle UNIQUAC-électrolyte pour prédire les équilibres liquide-vapeur pour le système ternaire MEA-CO₂-H₂O, on peut citer à titre d'exemple les travaux plus récents de Faramarzi et al ; 2009, de Aronu et al ; 2011, de Al-Rashed et Ali ; 2012 ainsi que les travaux de Wagner et al ; 2013.

Nos résultats de régression en utilisant ce modèle ont été comparés avec les données expérimentales obtenues dans des travaux ultérieurs trouvés dans la littérature (Wagner et al ; 2013, Tong et al ; 2012, Aronu et al ; 2011, Ma'mun et al ; 2005), couvrant une large gamme de températures (313 à 393 K), de compositions massiques en MEA (15 et 30 %) et de taux de charge inférieurs à 0,9. En plus, on a fait la comparaison entre nos résultats de régression obtenus en utilisant le modèle UNIQUAC-électrolyte avec deux alternatives pour le calcul des constantes d'équilibres des réactions chimiques (4.1), (4.2) et (4.4) concernant la déprotonation de MEA, de la formation de l'hydrogénocarbonate et la formation de carbamates respectivement. Pour cela, on a désigné par Modèle 1, l'utilisation des coefficients du Tableau 4-1 (Equation 4.12) et par Modèle 2, le choix des coefficients issus du Tableau 4-2 (Equation 4.11).

Ces comparaisons sont présentées sur les Figures 5-1 à 5-6. On remarque que les prédictions des deux modèles sont en bon accord avec les données de la littérature sur une large gamme de température et composition en amine avec une moyenne d'erreurs relative de l'ordre de 18.5% (modèle 1) et 21% (modèle 2) pour la pression partielle de CO₂ (Tableau 5-1). Mais elles sont légèrement sous-estimées pour une température élevée (393 K) notamment pour des taux de charges supérieures à 0.4 (Figures 5-1, 5-2 et 5-4). En général, les résultats montrent que le modèle 1 donne

les meilleurs résultats [132]. Les paramètres d'interactions obtenus sont donnés dans le Tableau 5-2 et dans l'Annexe 1.

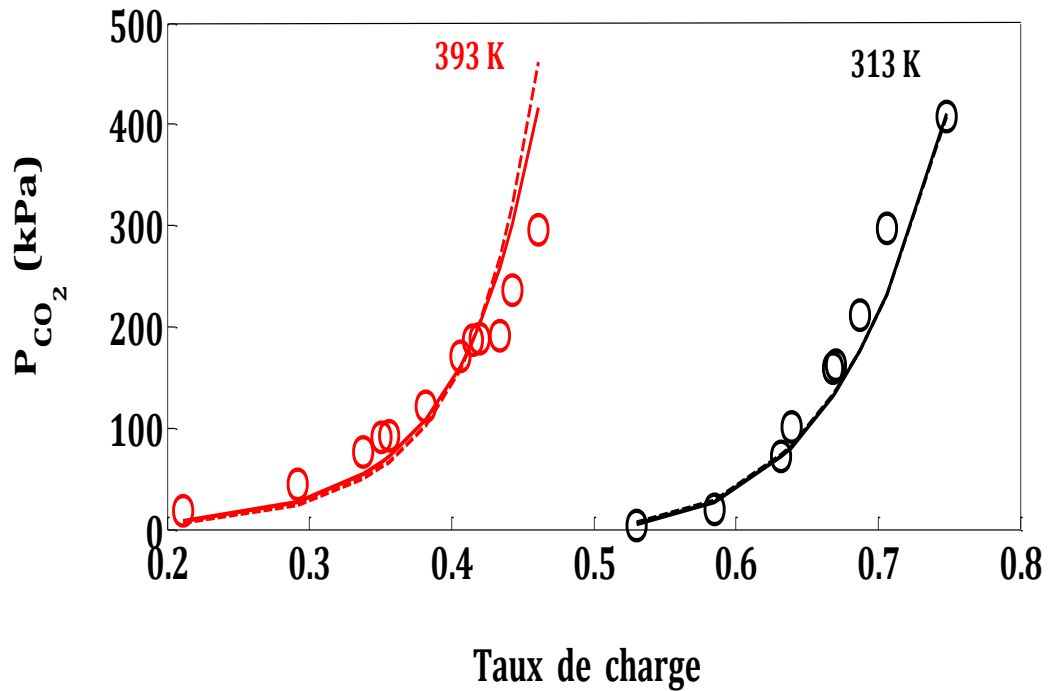


Figure 5-1 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique. ○ : Tong et al ; 2012, - : Modèle 1, -- : Modèle 2.

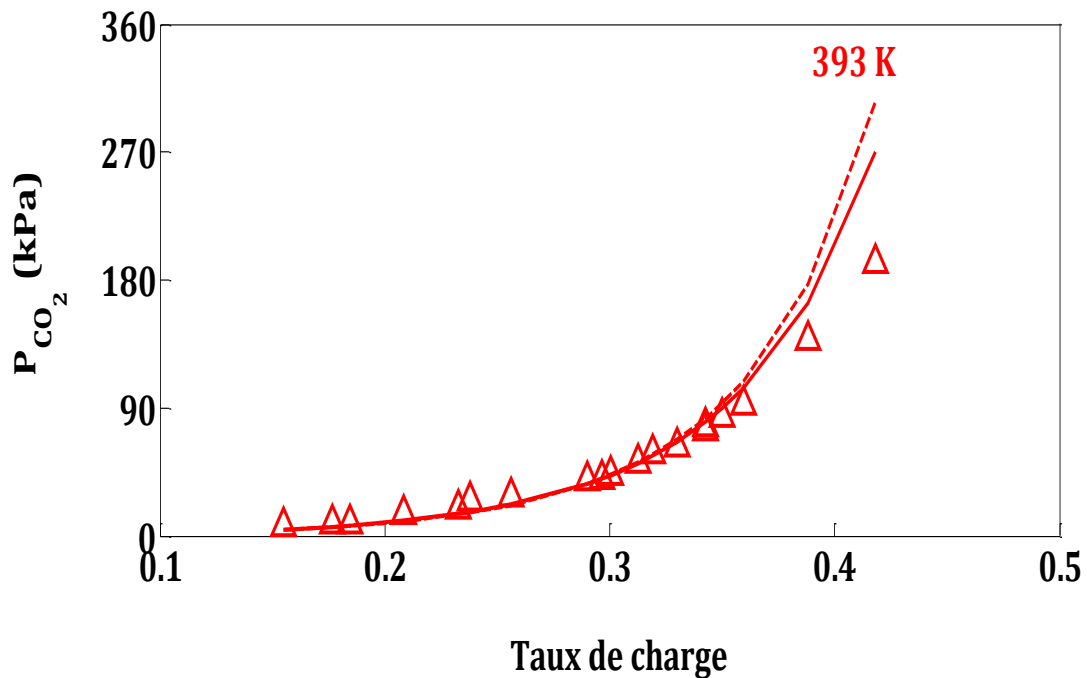


Figure 5-2 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique. △ : Ma'mun et al ; 2005, - : Modèle 1, -- : Modèle 2.

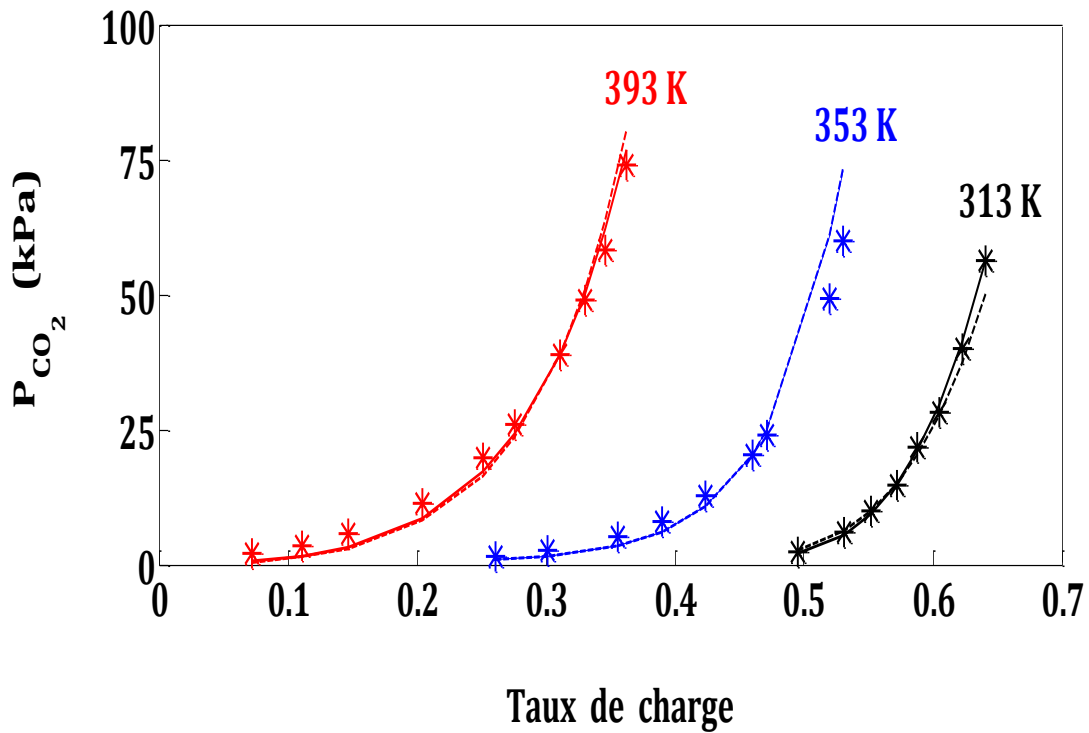


Figure 5-3 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 15% massique. * : Wagner et al; 2013, - : Modèle 1, -- : Modèle 2.

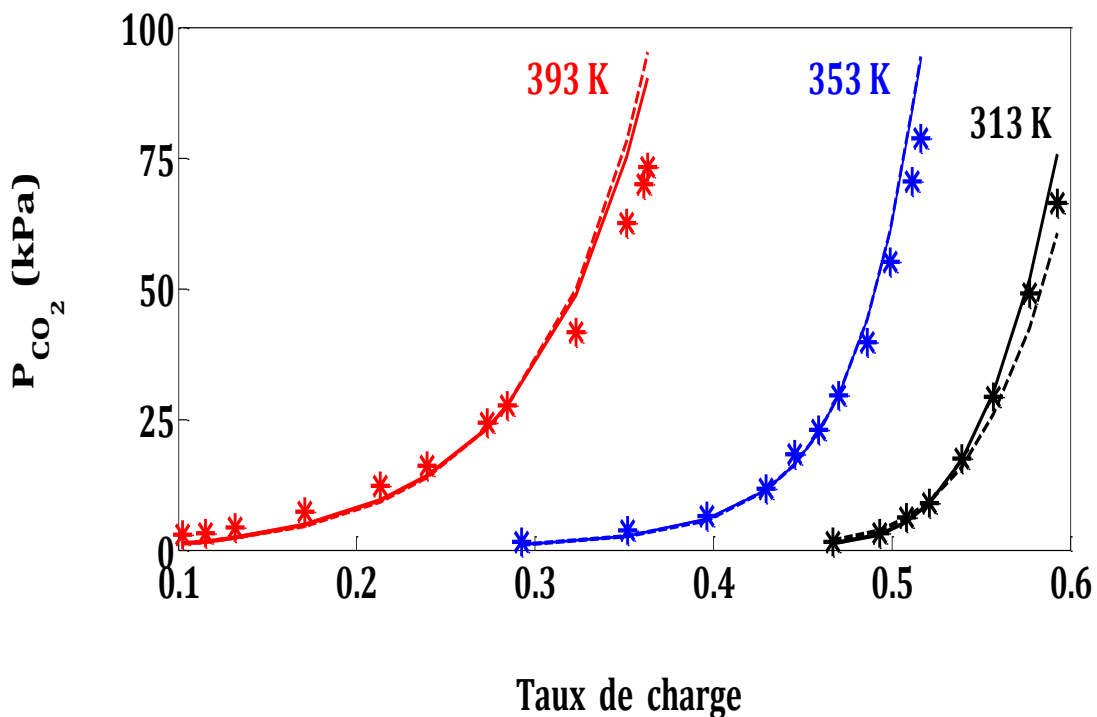


Figure 5-4 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique. * : Wagner et al; 2013, - : Modèle 1, -- : Modèle 2.

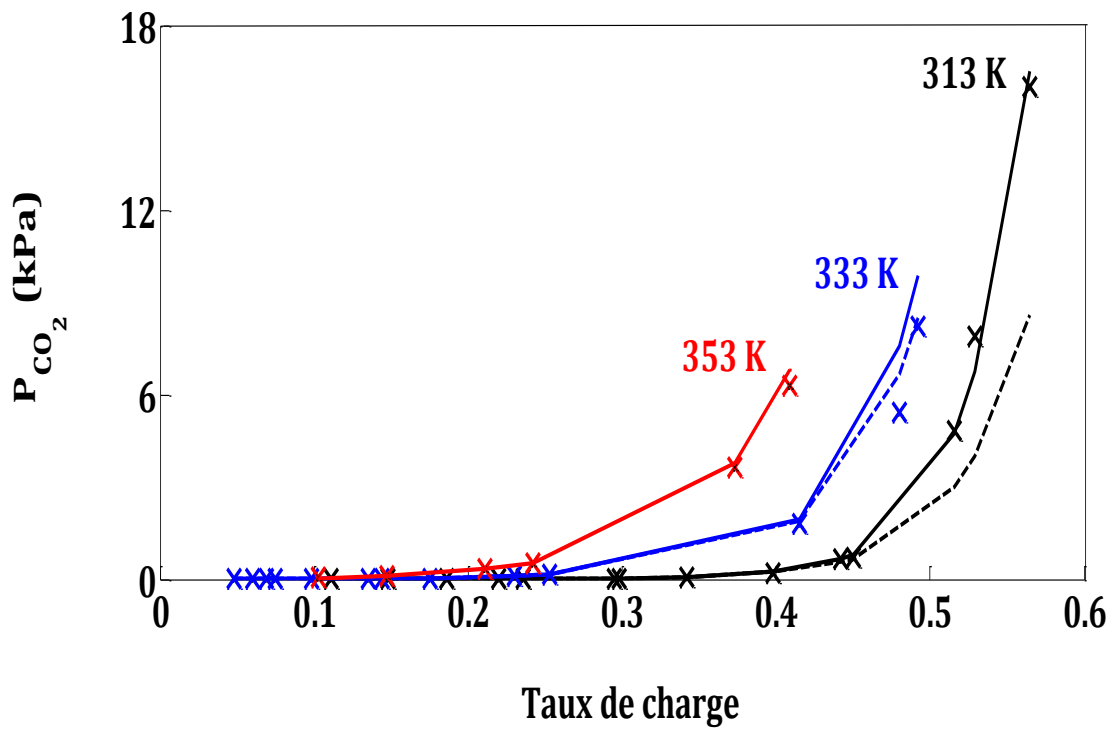


Figure 5-5 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 15% massique. × : Aronu et al; 2011, - : Modèle 1, -- : Modèle 2.

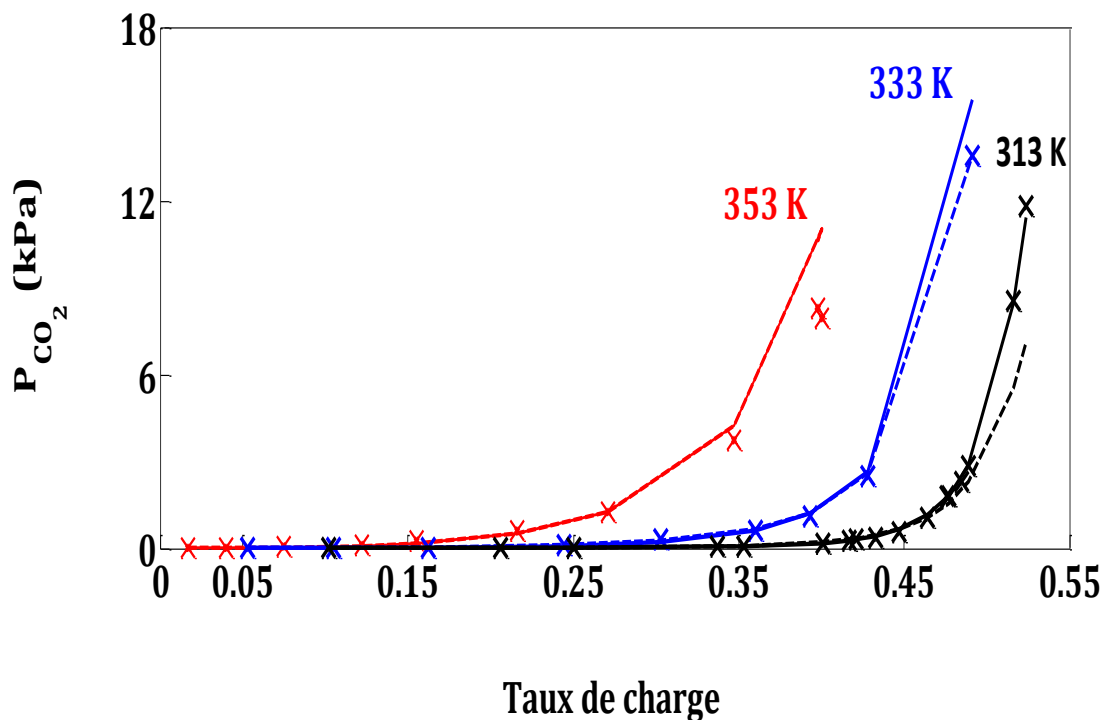


Figure 5-6 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique. × : Aronu et al; 2011, - : Modèle 1, -- : Modèle 2.

% MEA	T (K)	P _{CO₂} (kPa)	Sources	n	UNIQUAC	MER / %
30	393	7.354 - 191.9	Ma'mun et al ; 2005	19	Modèle 1	16
					Modèle 2	19
					Negar [130]	20
15, 30	313, 333, 353	0.0016 - 16.002	Aronu et al ; 2011	69	Modèle 1	20
					Modèle 2	21
30	313, 393	3.95 - 408.17	Tong et al ; 2012	21	Modèle 1	22
					Modèle 2	27
15, 30	313, 353, 393	1.38 - 78.7	Wagner et al ; 2013	58	Modèle 1	16
					Modèle 2	18

Tableau 5-1. Les résultats de la régression pour le système MEA-CO₂-H₂O en utilisant le modèle UNIQUAC-électrolyte et la méthode du Simplexe de Nelder-Mead

Avec :

$$\text{Moyenne d'erreurs relative (MER)} = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1}^n \left(\left| \frac{P_{i,\text{exp}} - P_{i,\text{cal}}}{i_{\text{exp}}} \right| \right)}{n} \quad (5.1)$$

n : Nombre de points des données expérimentales.

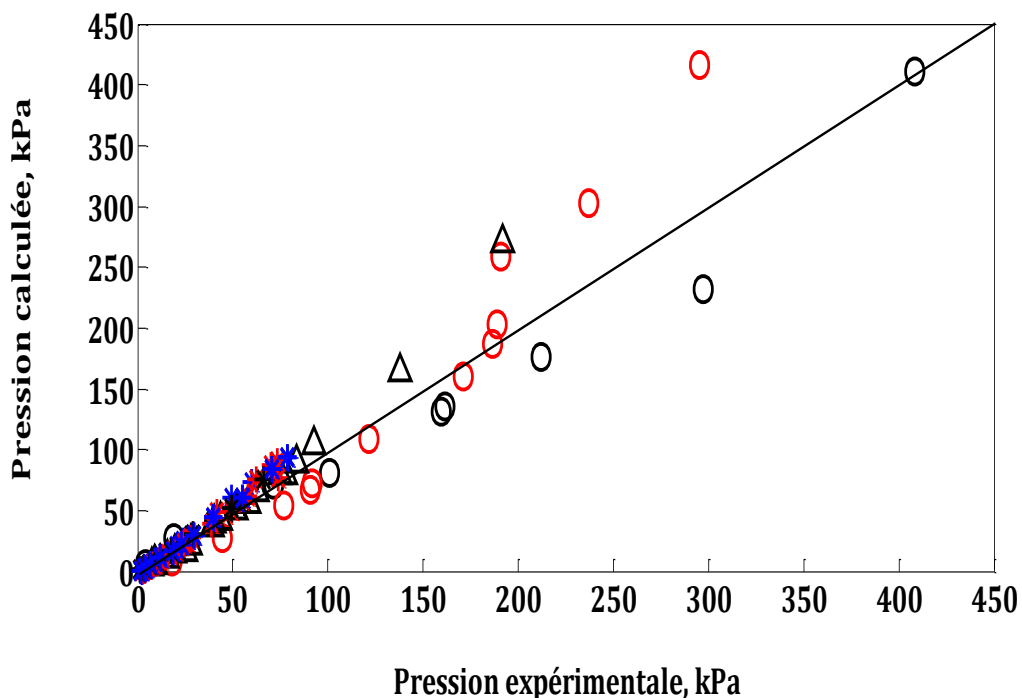


Figure 5-7. Comparaison entre les pressions partielles en CO₂ calculées et expérimentes pour les solutions aqueuses en MEA 15 et 30% MEA dans un intervalle de températures de 313-393 K.

* : Wagner et al; 2013; Δ : Ma'mun et al ; 2005; \circ : Tong et al ; 2012.

Référence	Pair	u_{ij}^0	u_{ij}^t
Wagner et al; 2013 T=313 K %MEA=15 Modèle 1	MEA-HCO ₃ ⁻	4.9724	5.2360
	MEA-MEACOO ⁻	3.3946	4.0681
	MEA-MEAH ⁺	5.998	6.3464
	MEA ⁺ -HCO ₃ ⁻	8.9074	9.1005
	MEA ⁺ -MEACOO ⁻	8.3291	8.5606

Tableau 5-2. Paramètres d'interactions du modèle UNIQUAC pour le système MEA-CO₂-H₂O

5.1.2 Le système MDEA-CO₂-H₂O

Pour le système MDEA-CO₂-H₂O, on a utilisé les données expérimentales issues des travaux de Huttenhuis et al; 2007, Sidi-Boumedine et al; 2004, Kundu et Bandyopadhyay; 2005 ainsi que les résultats obtenus par Ma'mun et al; 2005. Les données expérimentales couvrent des températures de 298 à 358 °K, des teneurs massiques en MDEA de 23.8 à 50 % et des taux de charge inférieurs à 0.9. Là encore, le modèle représente bien les données expérimentales avec une moyenne d'erreurs relative de 15 % pour les pressions partielles de CO₂ (Figures 5-8 à 5-10). Dans les travaux récents de Negar [130], pour les données de Kundu et Bandyopadhyay; 2005 et de Ma'mun et al; 2005, il a obtenu des valeurs de MER égales à 24 et 8.83 % respectivement.

Comme on peut l'observer sur les Figures 5-11 et 5-12, les données calculées sont légèrement sous-estimées en comparant avec les données expérimentales de S. Boumedine; 2004 relativement dans la zone de faibles taux de charge (Tableau 5-3).

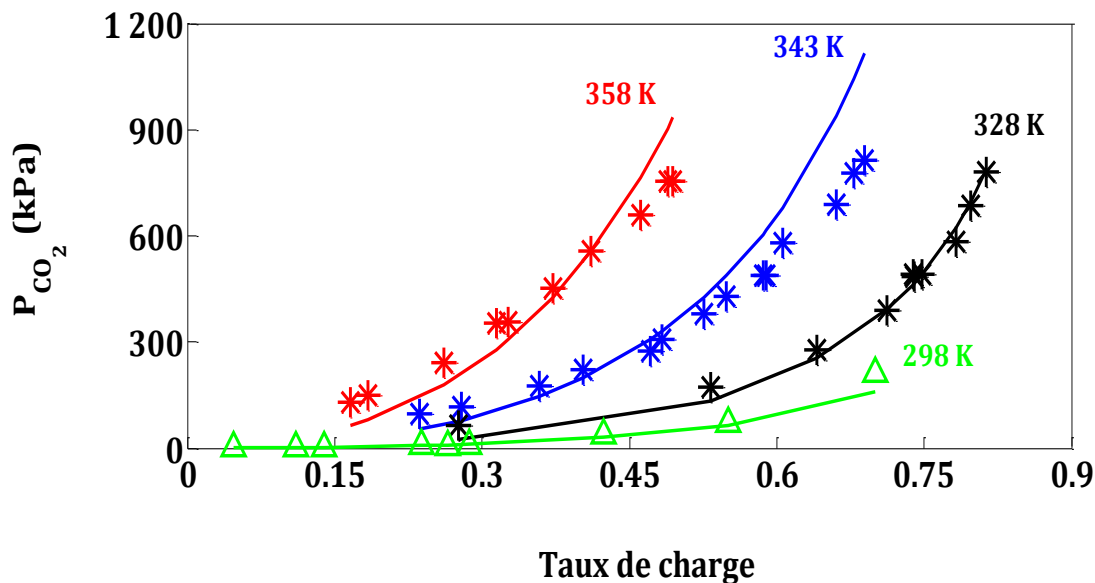


Figure 5-8 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 50% massique. Δ : Huttenhuis et al; 2007, * : Ma'mun et al; 2005, - : Modèle.

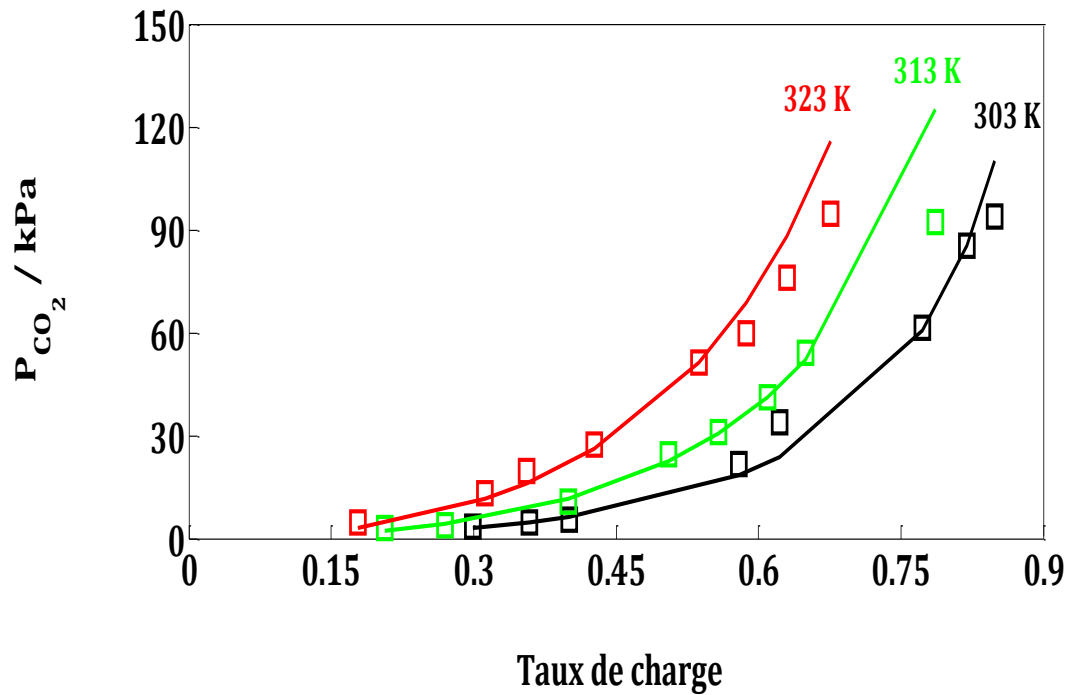


Figure 5-9 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 23.8 % massique. □: Kundu et Bandyopadhyay, 2005, - : Modèle

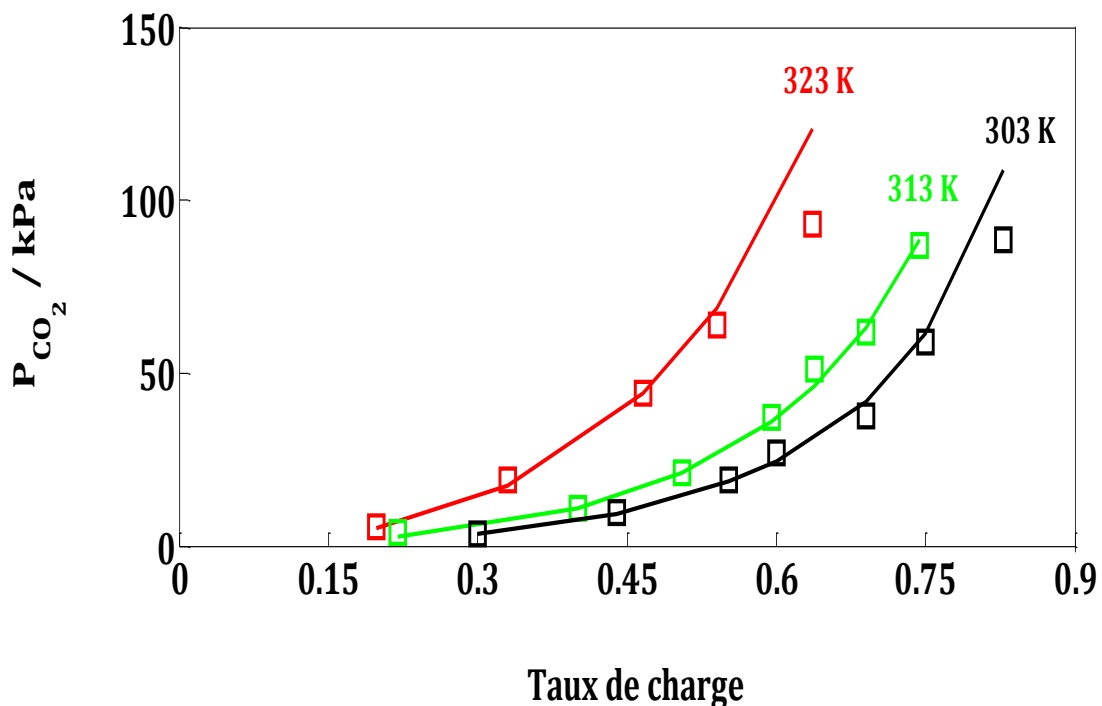


Figure 5-10 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 30 % massique. □: Kundu et Bandyopadhyay, 2005, - : Modèle

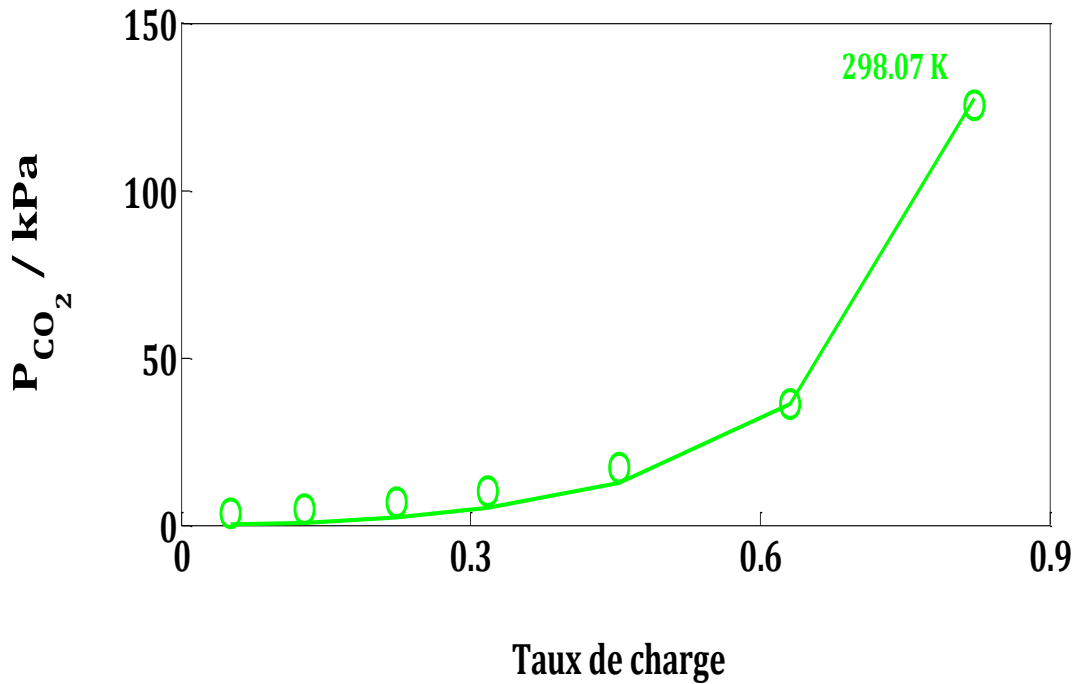


Figure 5-11 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 46.88 % massique. ○ : S-Boumedine et al; 2004, - : Modèle

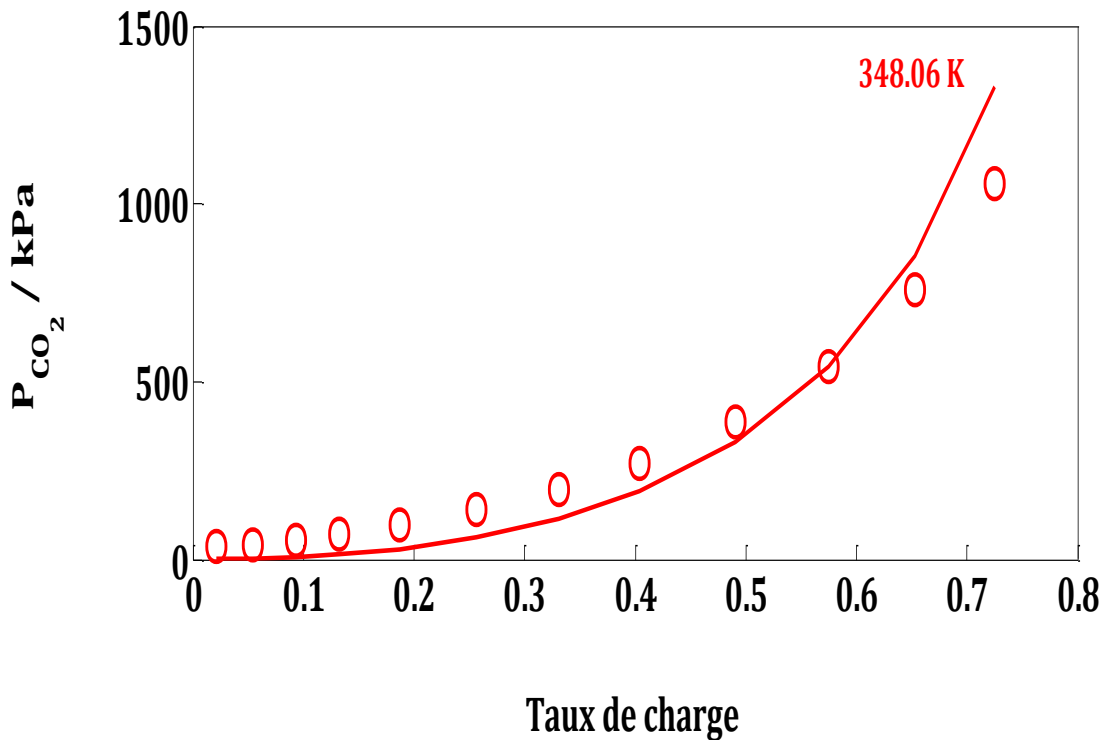


Figure 5-12 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 46.88 % massique. ○ : S-Boumedine et al; 2004, - : Modèle

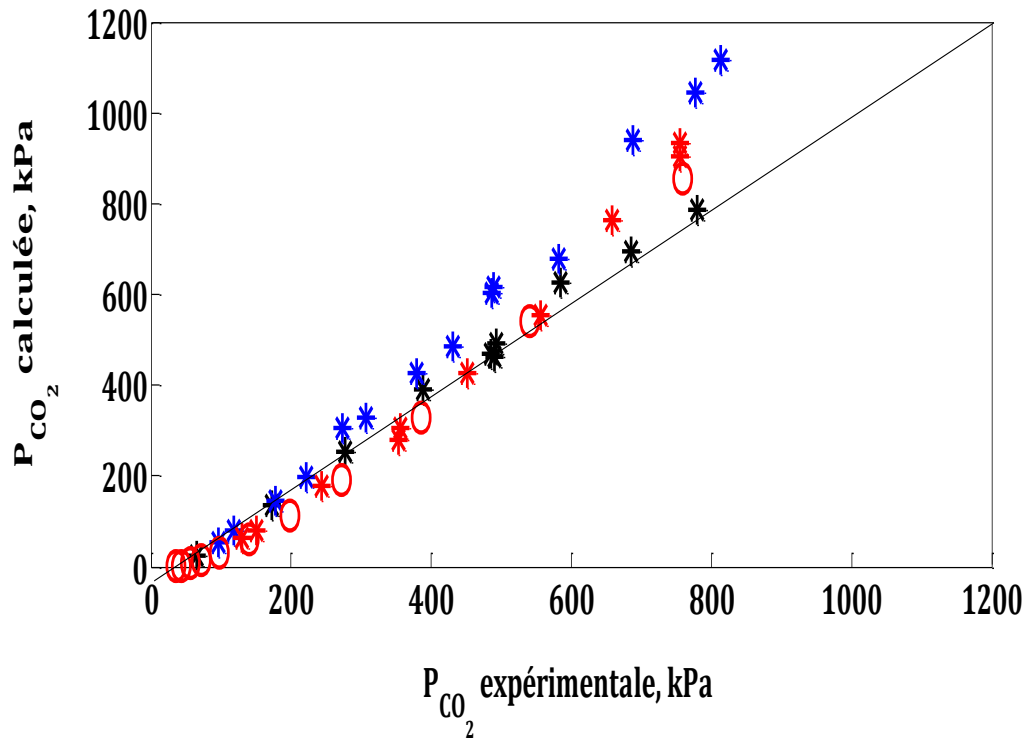


Figure 5-13. Comparaison entre les pressions partielles en CO_2 calculées et expérimentes pour les solutions aqueuses en MDEA 46.88 et 50% MDEA dans un intervalle de températures de 328-358 K. * : Ma'mun et al ; 2005; O : S-Boumedine et al; 2004.

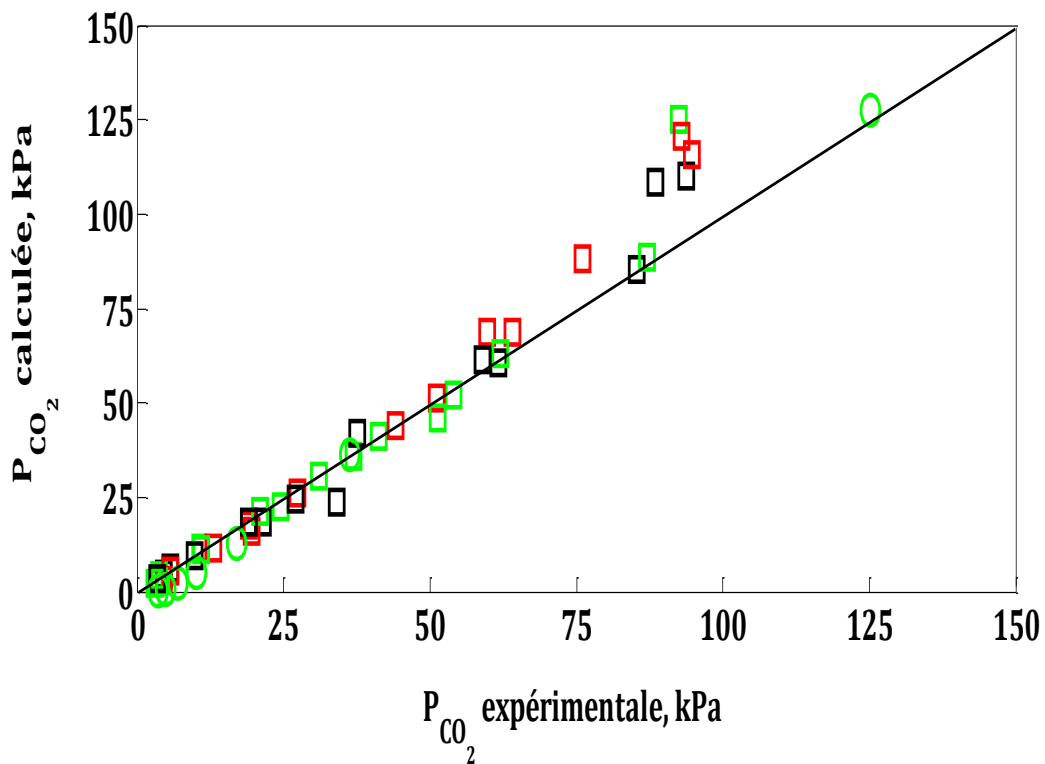


Figure 5-14. Comparaison entre les pressions partielles en CO_2 calculées et expérimentes pour les solutions aqueuses en MDEA 23.8, 30 et 46.88% MDEA dans un intervalle de températures de 298.07-323 K. □ : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005; O : S-Boumedine et al; 2004.

% MDEA	T (K)	P _{CO₂} (kPa)	Sources	n	MER / %
46.88	298, 348	3.62 - 1055.4	S.Boumedine et al ; 2004	21	43.5
23.8, 30	303, 313, 323	2.99 - 94.7	Kundu et Bandyopadhyay ; 2005	43	11
50	328, 343, 358	65.75 - 813.4	Ma'mun et al ; 2005	34	18
50	298	0.441 - 212.57	Huttenhuis et al ; 2007	9	28

Tableau 5-3. Les résultats de la régression pour le système MDEA-CO₂-H₂O en utilisant le modèle UNIQUAC-électrolyte et la méthode du Simplexe de Nelder-Mead

Les paramètres d'interactions obtenus sont données la Tableau 5-4 et dans l'Annexe 1.

Référence	Pair	u_{ij}^0	u_{ij}^t
Kundu et Bandyopadhyay; 2005 T=313 K %MDEA=30	MDEAH ⁺ - MDEA	0.84586	3.0526
	MDEA- HCO ₃	3.2897	-14.685
	MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	12.196	11.549

Tableau 5-4. Paramètres d'interactions du modèle UNIQUAC pour le système MDEA-CO₂-H₂O

5.1.3 Le système AMP-CO₂-H₂O

Pour le système AMP-CO₂-H₂O, les données expérimentales proviennent des travaux de Tontiwachwuthikul et al ; 1991, Li et Chang; 1994, Kundu et al; 2003 et Tong et al; 2012. Ces mesures de solubilité couvrent des températures de 293 à 393 °K, des teneurs massiques en AMP de 18 à 30 % et des taux de charge inférieurs à 1.

Les Figures (5-15 et 5-17 à 5-20) ainsi que les Figures (5-21 et 5-22) pour les températures 333 et 353 K, montrent que le modèle représente bien les données expérimentales avec une moyenne d'erreurs relative de 16 % (Tableau 5-5) pour les teneurs massiques en AMP et la gamme de température de 303-323 K et de pressions partielles en CO₂ allant de 1.12 à 444.4 kPa. Par contre, le modèle présente une surestimation des données de régression par rapport aux données expérimentales de Tontiwachwuthikul et al ; 1991 pour des températures de 293 et 313 K et pour des taux de charge supérieurs à 0.7 (Figures 5-21 et 5-22). On remarque aussi que le modèle donne une mauvaise représentation des données de Tong et al ; 2012 dans le cas des températures élevées (Figure 5-16). Les paramètres d'interactions sont donnés dans le Tableau 5-6 (Kundu et al ; 2003, T=313K et %AMP=25), et pour les autres solutions (Voir Annexe 1).

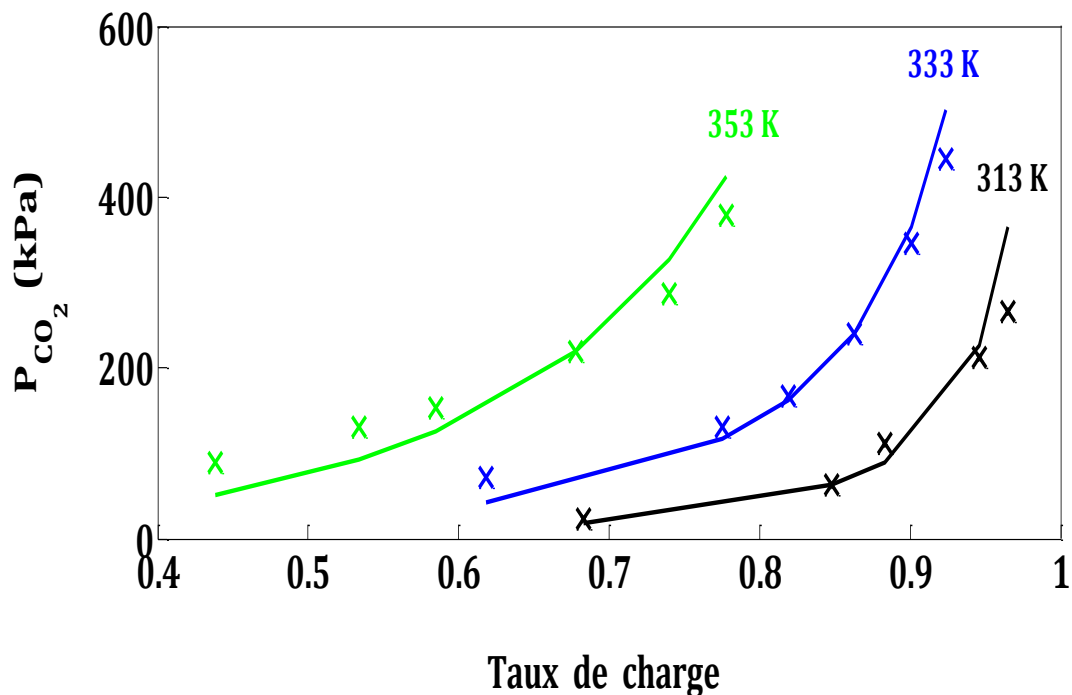


Figure 5-15 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 30 % massique pour des températures de 313, 333 et 353 K. x : Tong et al; 2012, - : Modèle

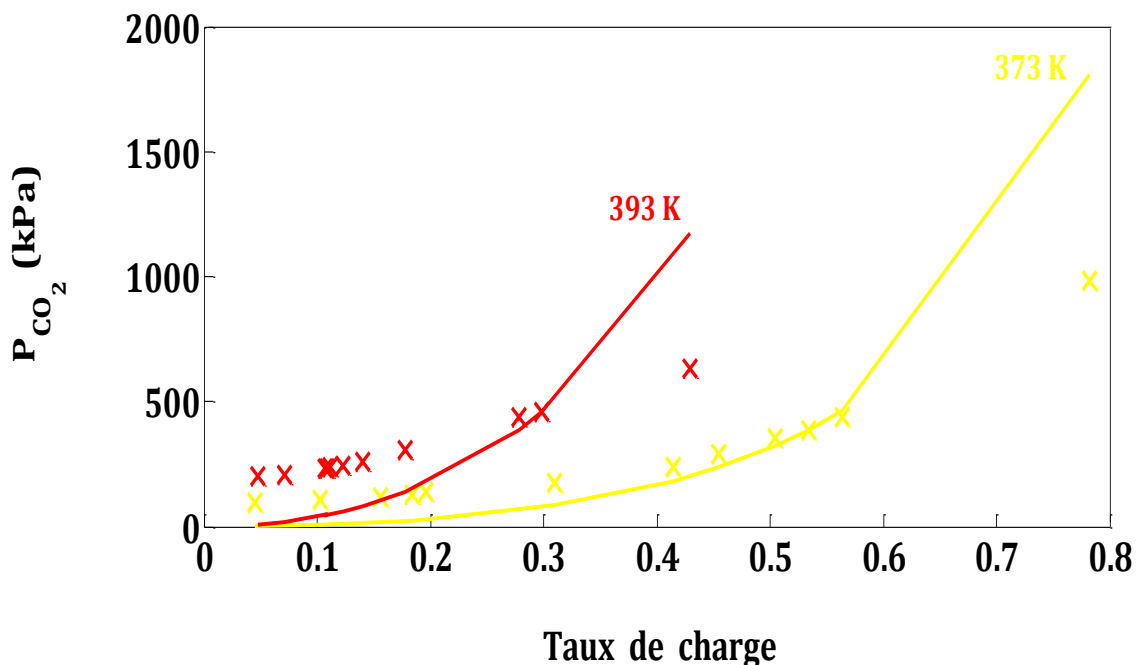


Figure 5-16 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 30 % massique pour des températures de 373 et 393 K. x : Tong et al; 2012, - : Modèle

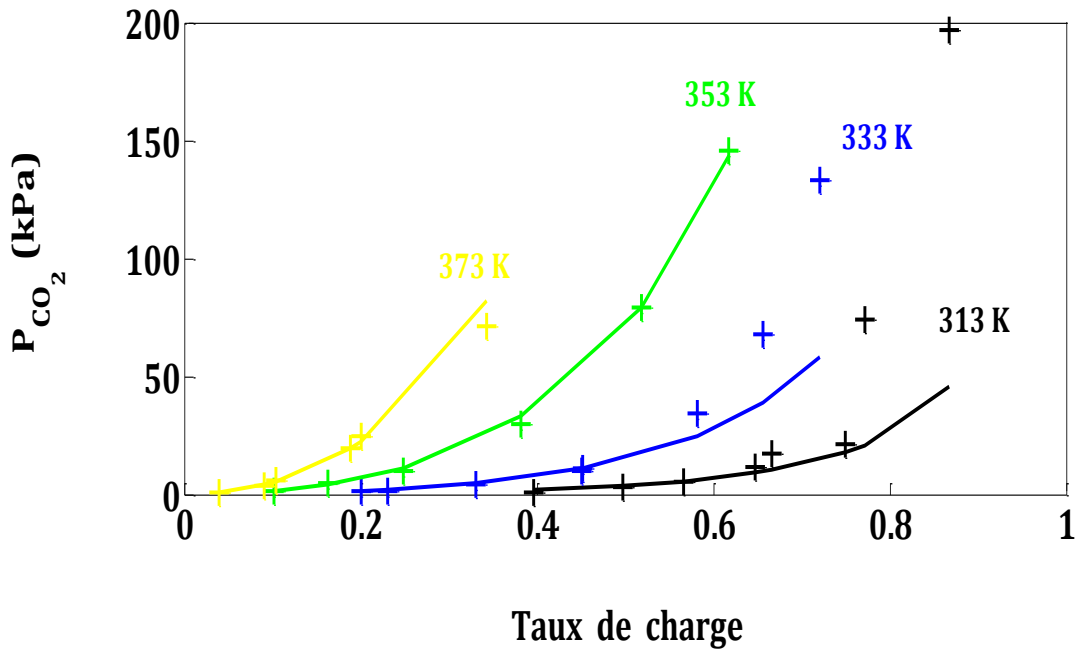


Figure 5-17 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 30 % massique pour des températures de 313, 333, 353 et 373 K. + : **Li et Chang; 1994**, - : Modèle

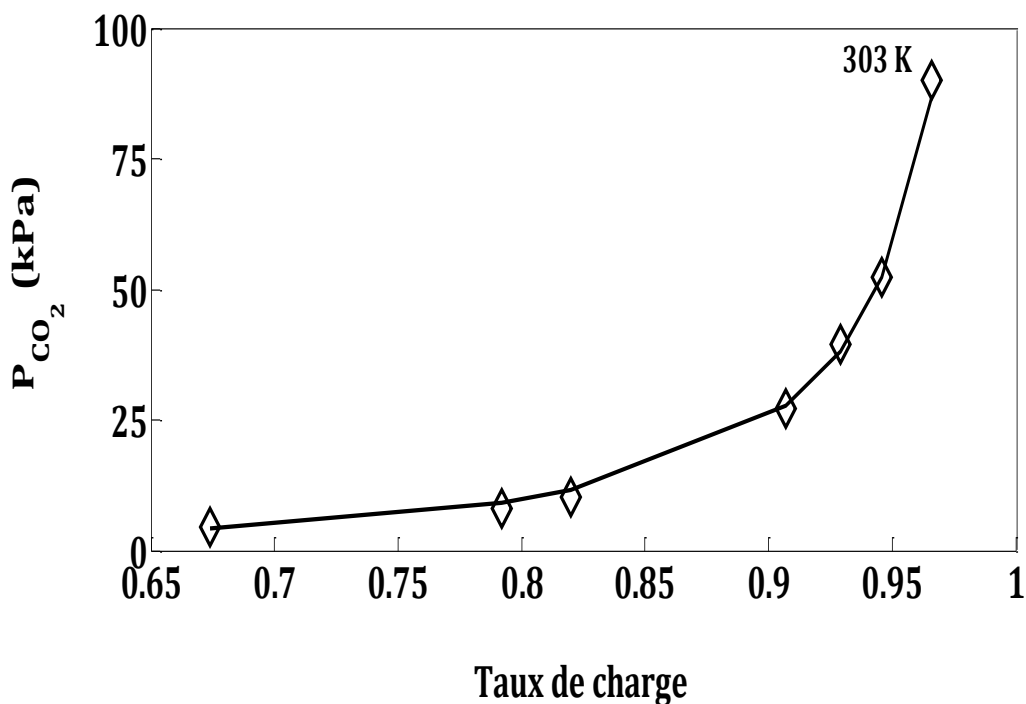


Figure 5-18 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 18 % massique pour une température de 303 K. ◇ : **Kundu et al; 2003**, - : Modèle

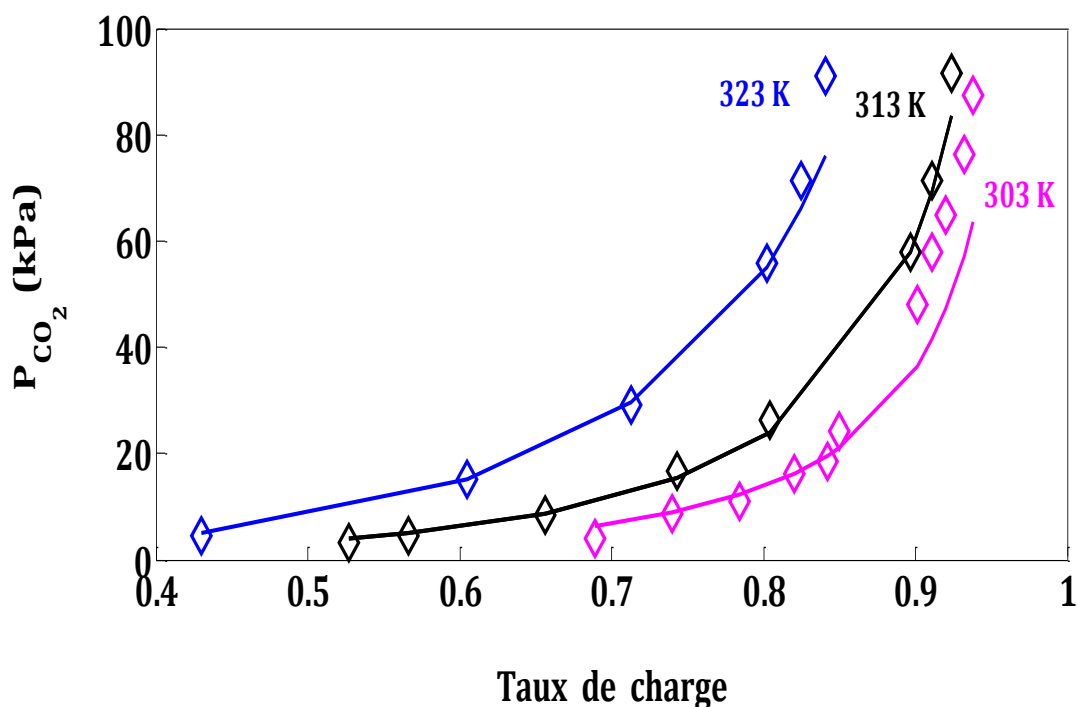


Figure 5-19 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse de AMP en 25 % massique pour des températures de 303, 313 et 323 K. \diamond : Kundu et al; 2003, - : Modèle

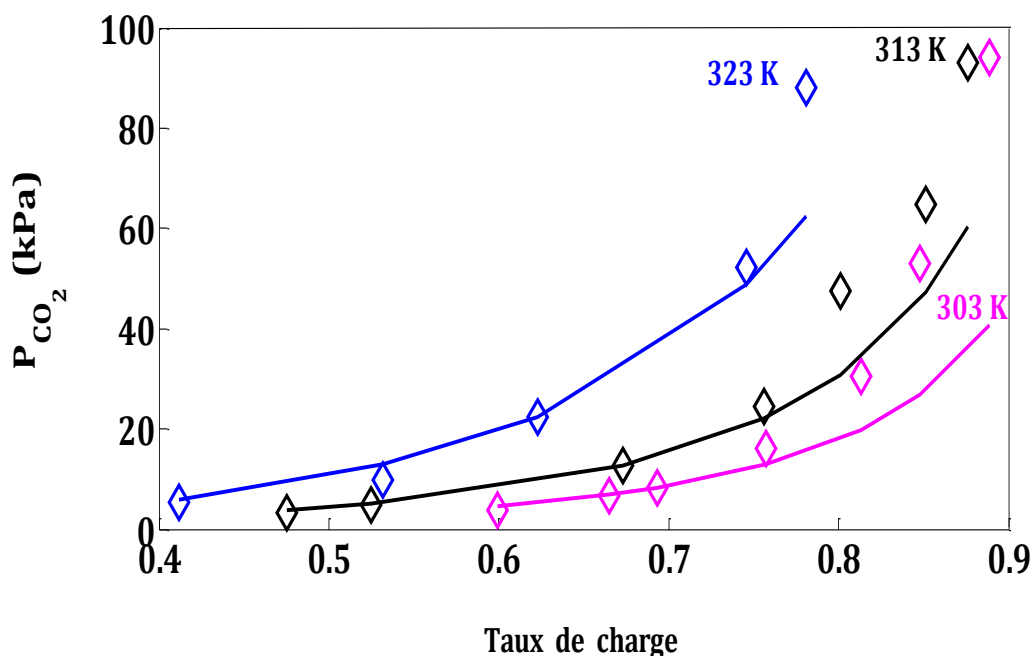


Figure 5-20 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse de AMP en 30 % massique pour des températures de 303, 313 et 323 K. \diamond : Kundu et al; 2003, - : Modèle

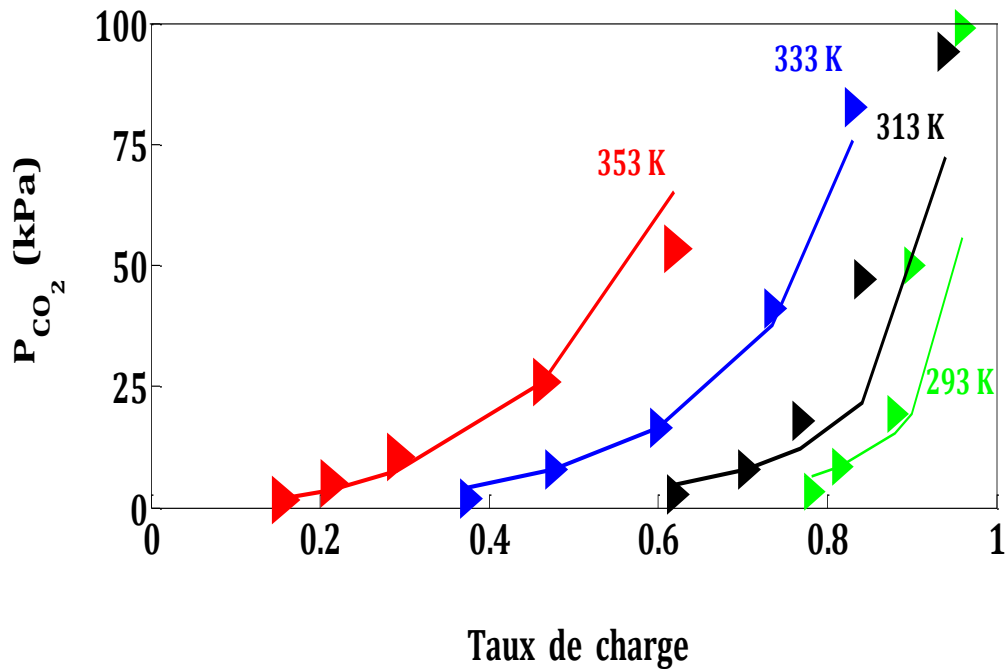


Figure 5-21 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 18 % massique pour des températures de 293, 313, 333 et 353 K. ▷ Tontwachwuthkul et al ; 1991, - : Modèle

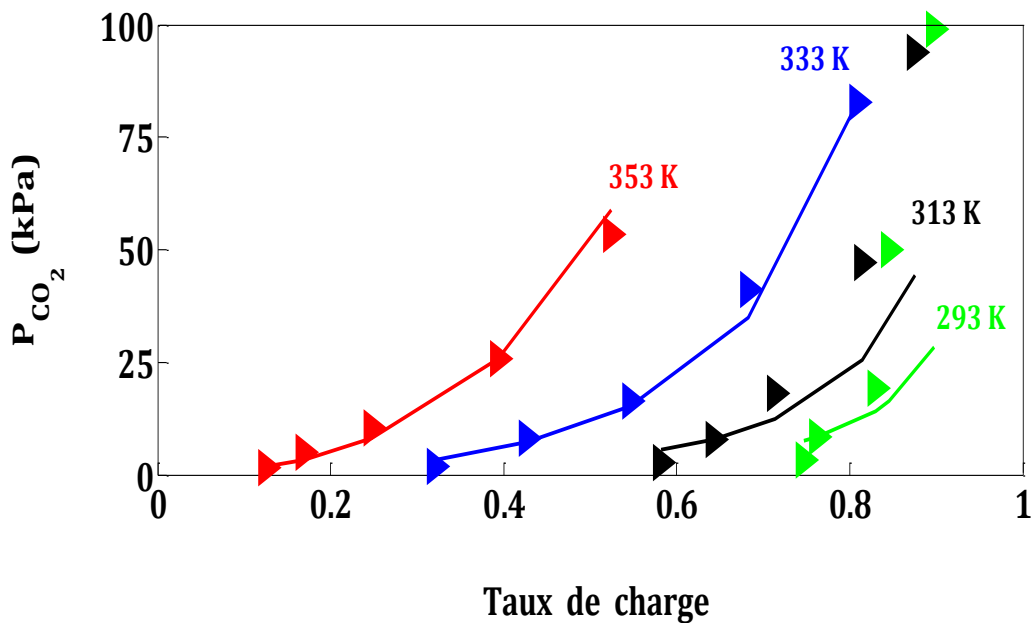


Figure 5-22 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 27 % massique pour des températures de 293, 313, 333 et 353 K. ▷ Tontwachwuthkul et al ; 1991, - : Modèle

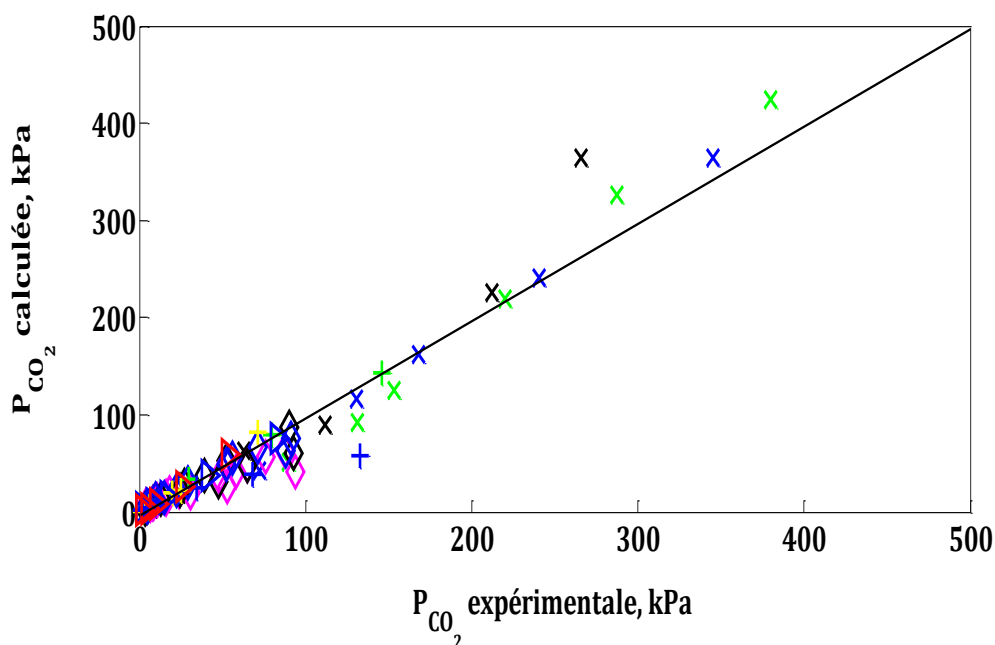


Figure 5-23. Comparaison entre les pressions partielles en CO₂ calculées et expérimentes pour les solutions aqueuses en AMP 18, 27 et 30% dans un intervalle de températures de 303-373 K.
 ▷ : Tontiwachwuthikul et al ; 1991, x : Li et Chang ; 1994, ◇ : Kundu et al; 2003, + : Tong et al ; 2012.

% AMP	T(K)	P _{CO₂} (kPa)	Sources	n	MER / %
18, 27	333,353	1.59 – 82.66	Tontiwachwuthikul et al ; 1991	40	20
30	333, 353, 373	1.12 – 146	Li et Chang ; 1994	28	15
18, 25, 30	303, 313, 323	3.20 – 94.0	Kundu et al ; 2003	51	14
30	313, 333, 353	22.7 – 444.4	Tong et al ; 2012	40	16

Tableau 5-5. Les résultats de la régression pour le système AMP-CO₂-H₂O en utilisant le modèle UNIQUAC-électrolyte et la méthode du Simplexe de Nelder-Mead

Source	Pair	u_{ij}^0	u_{ij}^t
Kundu et al; 2003 T=313 K %AMP=25	AMP-HCO ₃ ⁻	4.9981	4.9717
	AMP-AMPCOO ⁻	4.0087	4.0162
	AMP-AMPH ⁺	6.0039	6.0155
	AMPH ⁺ - HCO ₃ ⁻	9.0346	9.0869
	AMPH ⁺ - AMPCOO ⁻	9.0479	9.1455

Tableau 5-6. Paramètres d'interactions du modèle UNIQUAC pour le système AMP-CO₂-H₂O

5.2 Le modèle PITZER et la méthode du simplexe de Nelder-Mead (PITZER/SNM)

5.2.1 Le système MEA-CO₂-H₂O

Pour les mêmes données expérimentales utilisées dans le système MEA-CO₂-H₂O. Les comparaisons avec nos résultats de régression sont présentées sur les Figures 5-24 à 5-29. La comparaison des données expérimentales avec nos résultats de régression en utilisant le modèle de PITZER permet d'avoir une moyenne d'erreurs relative de 25% (modèle 1) et 24% (modèle 2) toujours pour la pression partielle de CO₂ (Tableau 5-7). Là aussi, on remarque que le modèle 1 donne les meilleurs résultats sauf dans le cas des données de Tong et al pour les températures de 313 et 393K (Figure 5-29). Les paramètres d'interactions obtenus pour le système MEA-CO₂-H₂O (Wagner et al ; 2013 à T=313 K et %MEA=15) sont présentés dans le Tableau 5-8. Les autres résultats pour différents teneurs en MEA et températures sont présentés dans l'Annexe 2.

% MEA	T (K)	P _{CO₂} (kPa)	Sources	n	PITZER	MEA / %
30	393	7.354 - 191.9	Ma'mun et al ; 2005	19	Modèle 1	16
					Modèle 2	19
					Negar [130]	20
15, 30	313, 333, 353	0.0016 - 16.002	Aronu et al ; 2011	69	Modèle 1	20
					Modèle 2	21
30	313, 393	3.95 - 408.17	Tong et al ; 2012	21	Modèle 1	40
					Modèle 2	30.5
15, 30	313, 353, 393	1.38 - 78.7	Wagner et al ; 2013	58	Modèle 1	23
					Modèle 2	25

Tableau 5-7. Les résultats de la régression pour le système MEA-CO₂-H₂O en utilisant le modèle de PITZER et la méthode du Simplexe de Nelder-Mead

Référence	Pair	β_{ij}^0	β_{ij}^1
Wagner et al; 2013 T=313 K %MEA=15 Modèle 1	MEA-HCO ₃ ⁻	46.18	10.021
	MEA-MEACOO ⁻	37.439	-15.506
	MEA-MEAH ⁺	104.18	-89.333
	MEA ⁺ - HCO ₃ ⁻	-113.59	43.425
	MEA ⁺ - MEACOO ⁻	43.343	144.91

Tableau 5-8. Paramètres d'interactions de l'équation de PITZER pour le système MEA-CO₂-H₂O

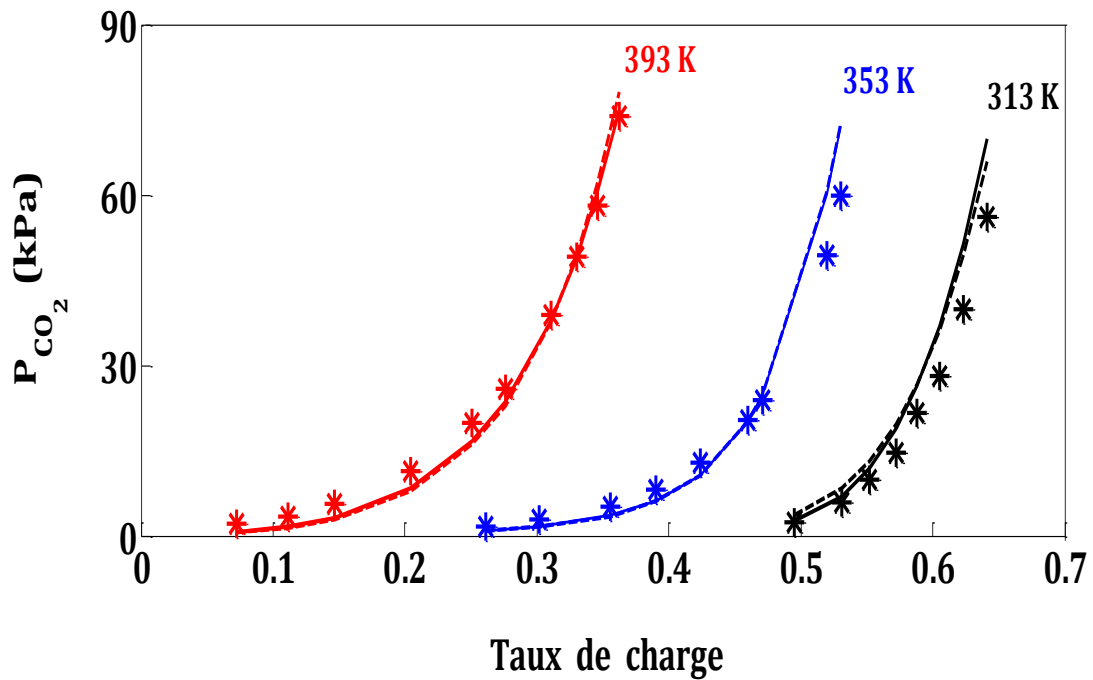


Figure 5-24 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 15% massique pour des températures de 313, 353 et 393 K. * : **Wagner et al; 2013**, - : Modèle 1, -- : Modèle 2.

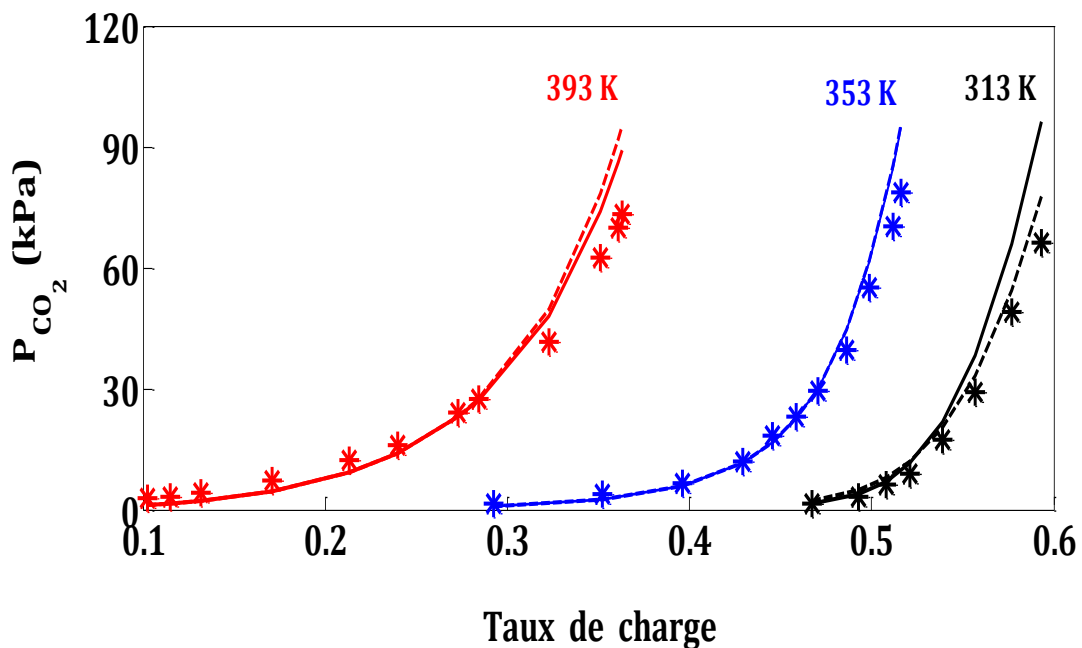


Figure 5-25 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour des températures de 313, 353 et 393 K. * : **Wagner et al; 2013**, - : Modèle 1, -- : Modèle 2.

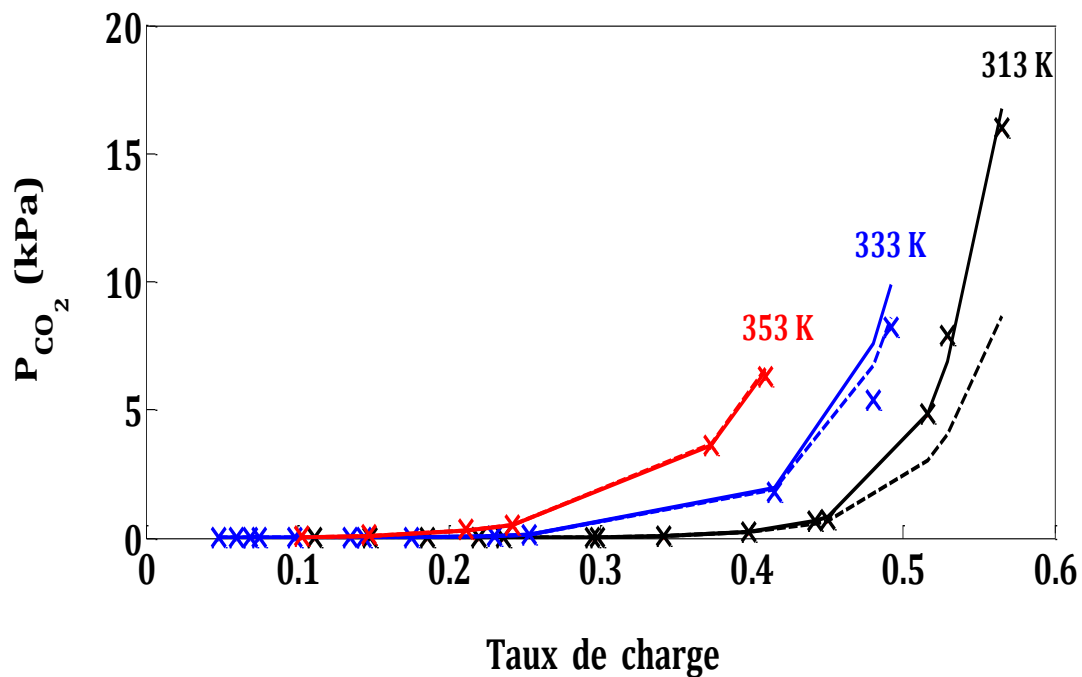


Figure 5-26 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 15% massique pour des températures de 313, 333 et 353 K. × : Aronu et al; 2011, - : Modèle 1, -- : Modèle 2.

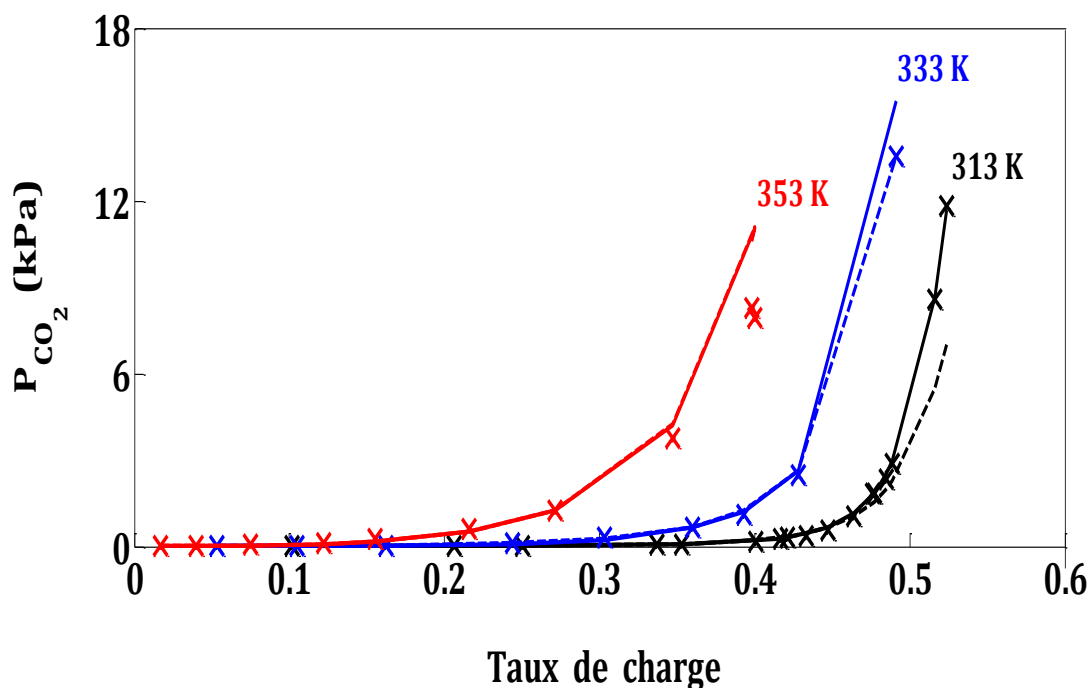


Figure 5-27 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour des températures de 313, 333 et 353 K. × : Aronu et al; 2011, - : Modèle 1, -- : Modèle 2.

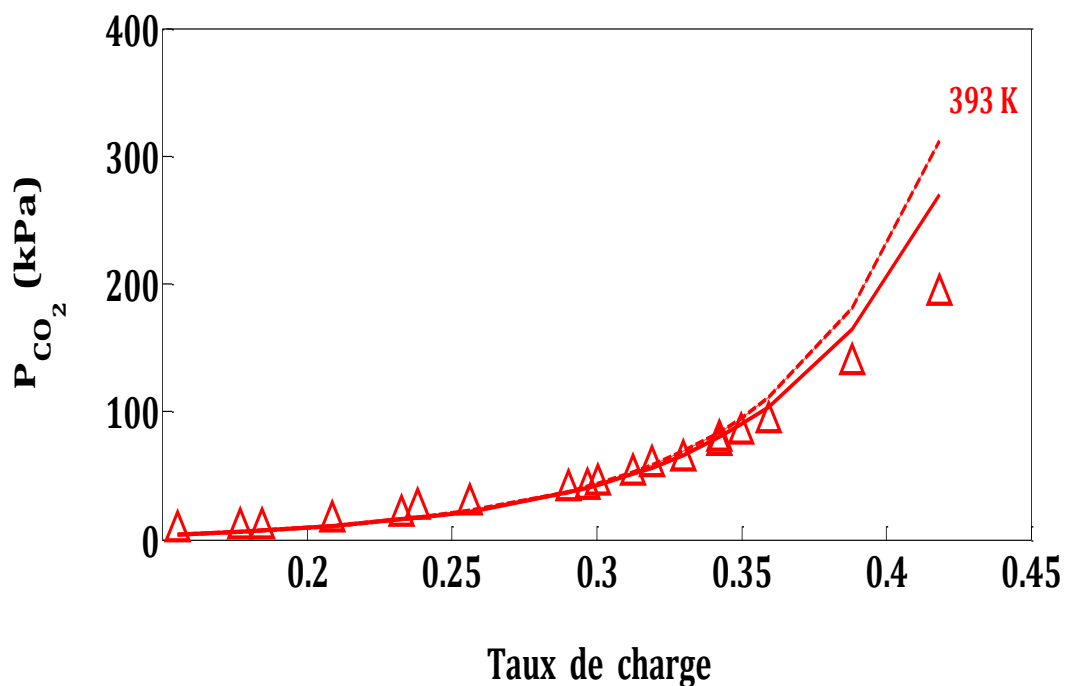


Figure 5-28 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour une température de 393K. Δ : Ma'mun et al; 2005, - : Modèle 1, -- : Modèle 2.

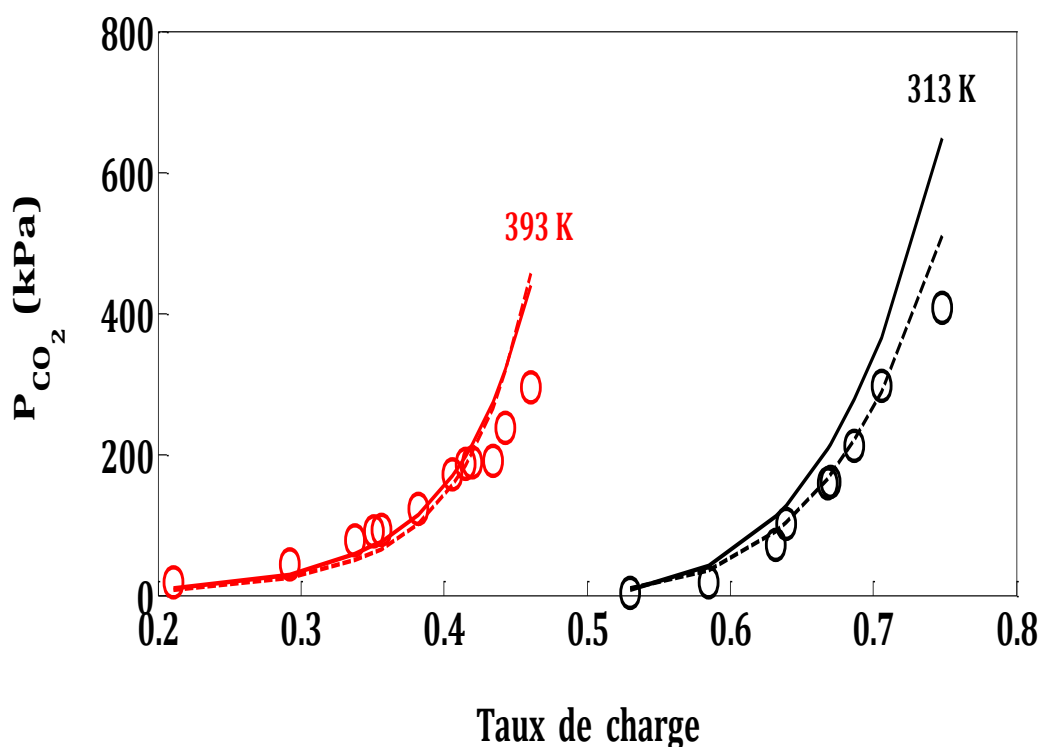


Figure 5-29 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour des températures de 313 et 393 K. \circ : Tong et al ; 2012, - : Modèle 1, -- : Modèle 2.

5.2.2 Le système MDEA-CO₂-H₂O

La comparaison de nos résultats de régression avec les données expérimentales pour le système MDEA-CO₂-H₂O est représentée dans les Figures (5-30 à 5-34). Les résultats présentés dans le Tableau 5-9 montre que l'utilisation du modèle de PITZER n'a pas d'influence sur la valeur de la moyenne d'erreurs relative (mêmes valeurs).

% MDEA	T(K)	P _{CO₂} (kPa)	Sources	n	MER / %
46.88	298, 348	3.62 - 1055.4	S.Boumedine et al ; 2004	21	43.5
23.8, 30	303, 313, 323	2.99 - 94.7	Kundu et Bandyopadhyay ; 2005	43	11
50	328, 343, 358	65.75 - 813.4	Ma'mun et al ; 2005	34	18
50	298	0.441 - 212.57	Huttenhuis et al ; 2007	9	28

Tableau 5-9. Les résultats de la régression pour le système MDEA-CO₂-H₂O en utilisant le modèle de PITZER et la méthode du Simplexe de Nelder-Mead

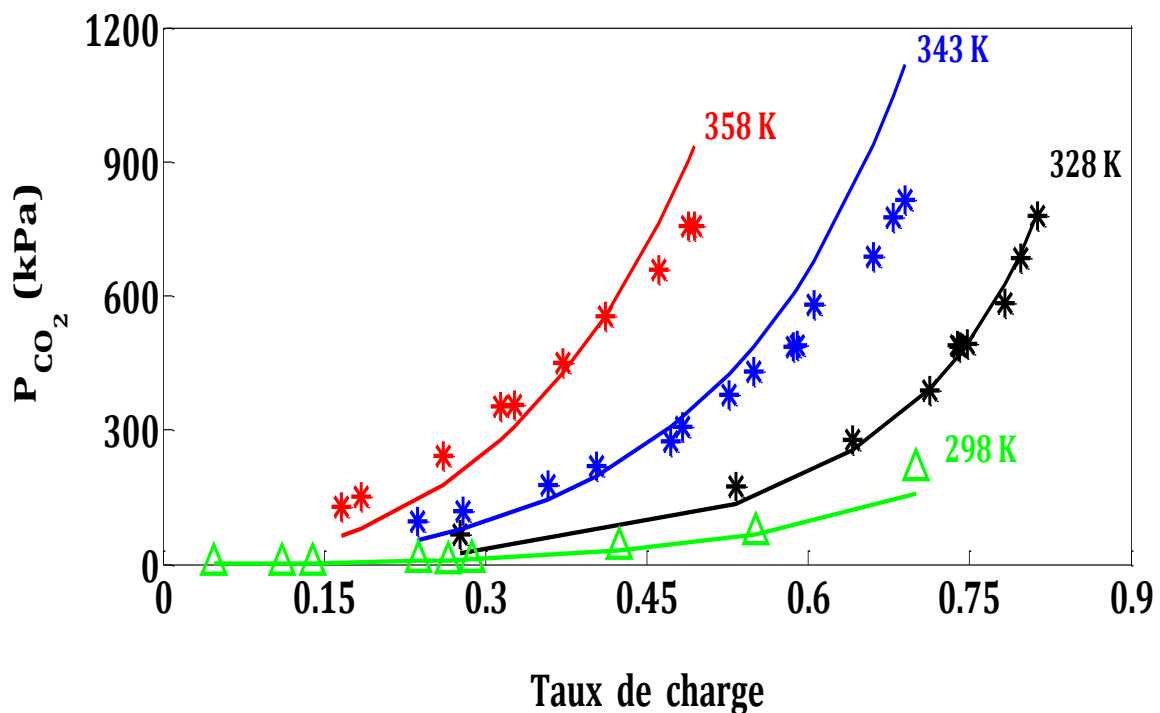


Figure 5-30 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 50% massique pour des températures de 298, 328, 343 et 358 K. Δ : **Huttenhuis et al ; 2007**, * : **Ma'mun et al ; 2005**, - : Modèle.

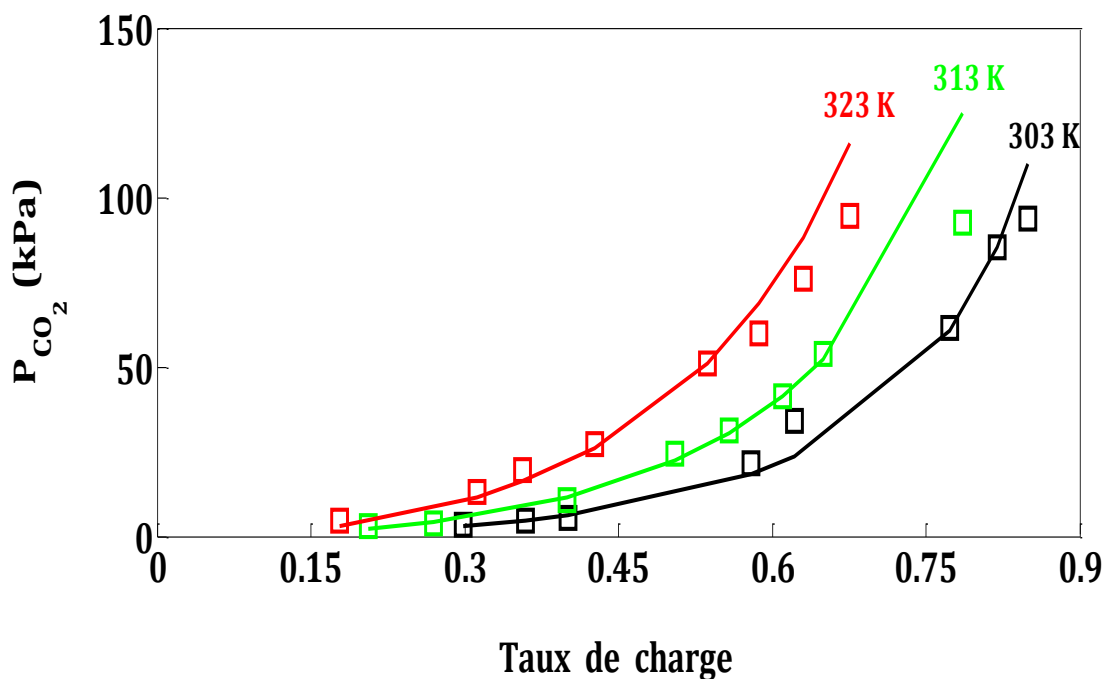


Figure 5-31 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 23.8 % massique pour les températures 303, 313, et 323 K. □: Kundu et al; 2005, - : Modèle

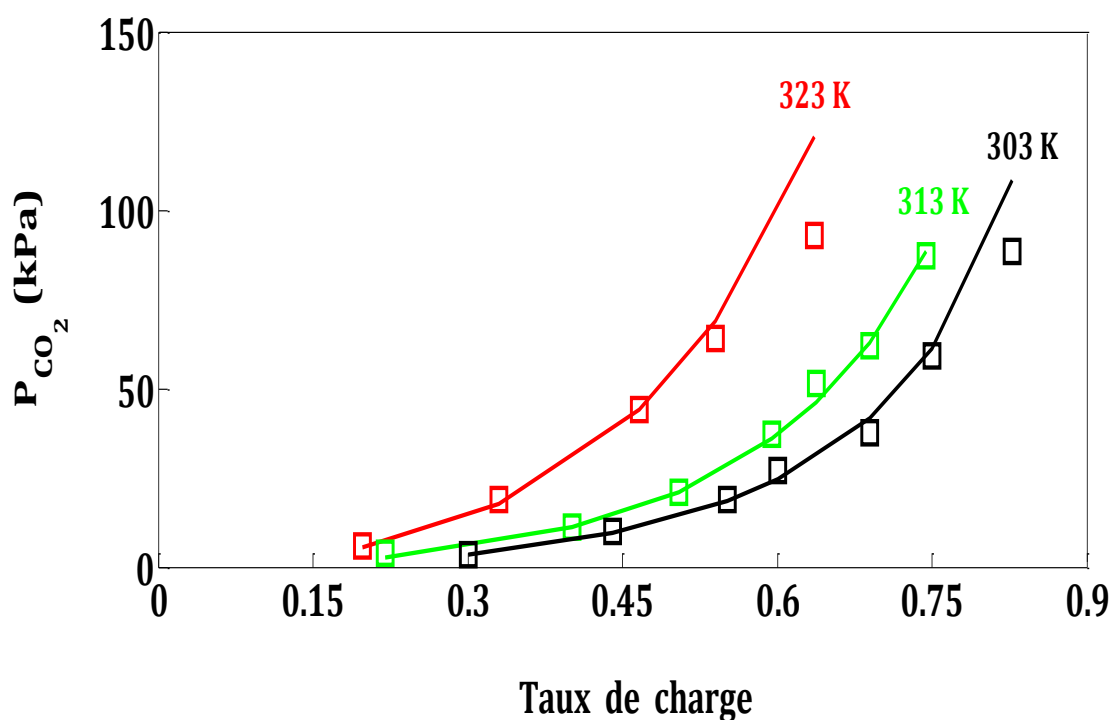


Figure 5-32 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 30 % massique pour les températures 303, 313, et 323 K. □: Kundu et al; 2005, - : Modèle

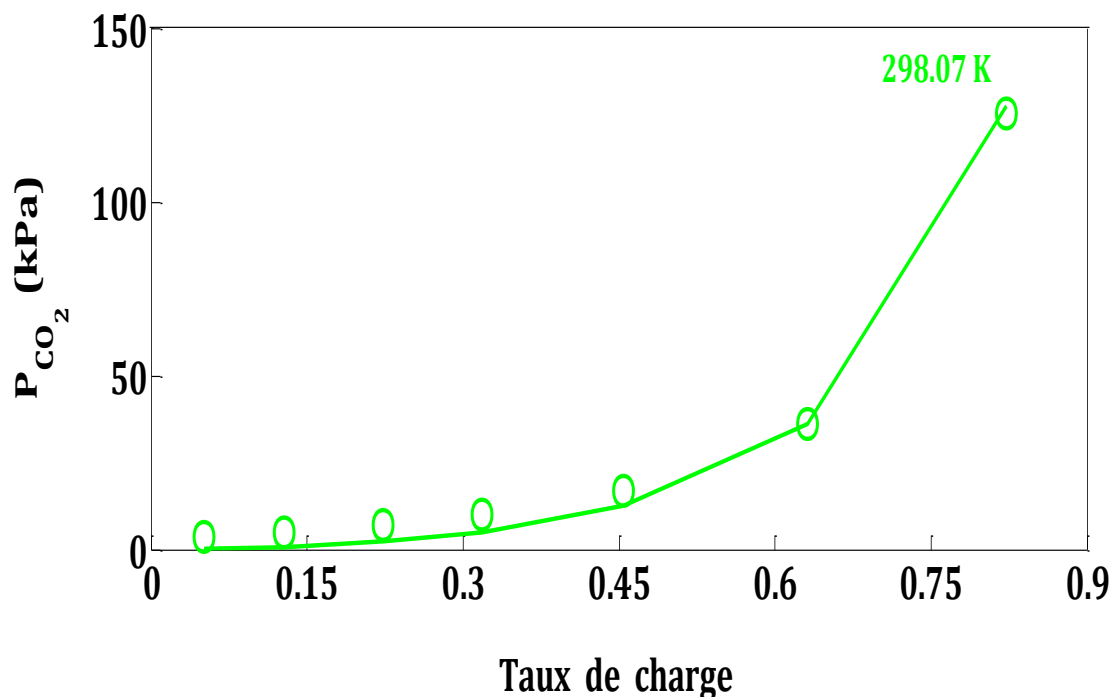


Figure 5-33 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA en 46.88 % massique pour une température de 298.07 K. ○ : S-Boumedine et al; 2004, - : Modèle

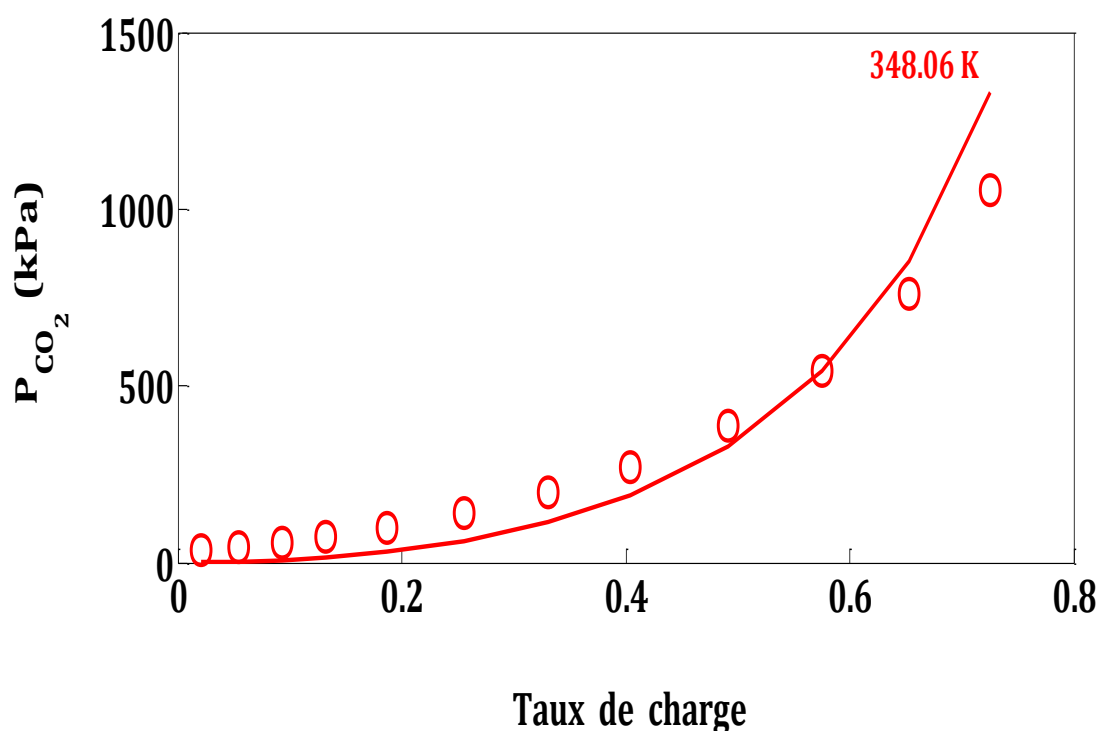


Figure 5-34 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA en 46.88 % massique pour une température de 348.06 K. ○ : S-Boumedine et al; 2004, - : Modèle

Les paramètres d'interactions β_{ij}^0 et β_{ij}^1 obtenus sont données dans le Tableau 5-10.

Source	Pair	β_{ij}^0	β_{ij}^1
Ma'mun et al; 2005 T=323 K %MDEA=50	MDEAH ⁺ - MDEA	5.8975	3.5040
	MDEA- HCO ₃ ⁻	2.9103	2.9607
	MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	-129.81	2.0096

Tableau 5-10. Paramètres d'interactions de l'équation de Pitzer pour le système (MDEA-CO₂-H₂O)

5.2.3 Le système AMP-CO₂-H₂O

La comparaisons des différentes données expérimentales avec nos résultats de simulation en utilisant le modèle de PITZER présentée sur les Figues (5-35 à 5-42) a permet d'avoir une valeur moyenne d'erreurs relative de 20.5 % (Tableau 5-11) pour les mêmes teneurs massiques en AMP, de température et de pressions partielles en CO₂. Dans la littérature, on trouve que Kundu et al ;2003, ont obtenu des valeurs de 14.3 et 18% en utilisant les techniques de recuit simulé et de Levenberg-Marquart respectivement. On trouve aussi les mêmes résultats concernant la surestimation des données de régression par rapport aux données expérimentales de Tontiwachwuthikul et al ; 1991 pour des températures de 293 et 313 K et pour des taux de charge supérieurs à 0.7 (Figures 5-41 et 5-42) et la mauvaise représentation des données de Tong et al ; 2012 dans le cas des températures élevées (Figure 5-36). Les paramètres d'interactions binaires de l'équation de PITZER pour le système AMP-CO₂-H₂O (Li et Chang ; 1994 pour T=353 K et %AMP=30) sont présentés dans le Tableau 5-12.

% AMP	T(K)	P _{CO₂} (kPa)	Sources	n	MER / %
18, 27	333,353	1.59 – 82.66	Tontiwachwuthikul et al ; 1991	40	23
30	333, 353, 373	1.12 – 146	Li et Chang ; 1994	28	15
18, 25, 30	303, 313, 323	3.20 – 94.0	Kundu et al ; 2003 14.3 (SA), 18 (LM)	51	21
30	313, 333, 353	22.7 – 444.4	Tong et al ; 2012	40	23

Tableau 5-11. Les résultats de la régression pour le système AMP-CO₂-H₂O en utilisant le modèle de PITZER et la méthode du Simplexe de Nelder-Mead

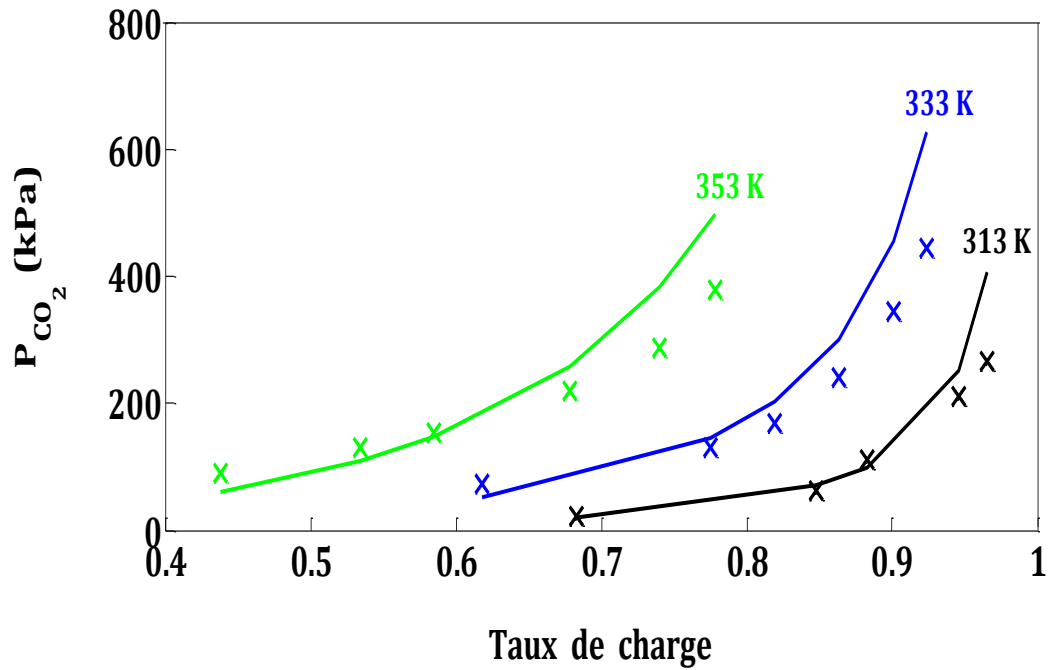


Figure 5-35 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 30 % massique pour des températures de 313, 333 et 353 K. x : Tong et al; 2012, - : Modèle

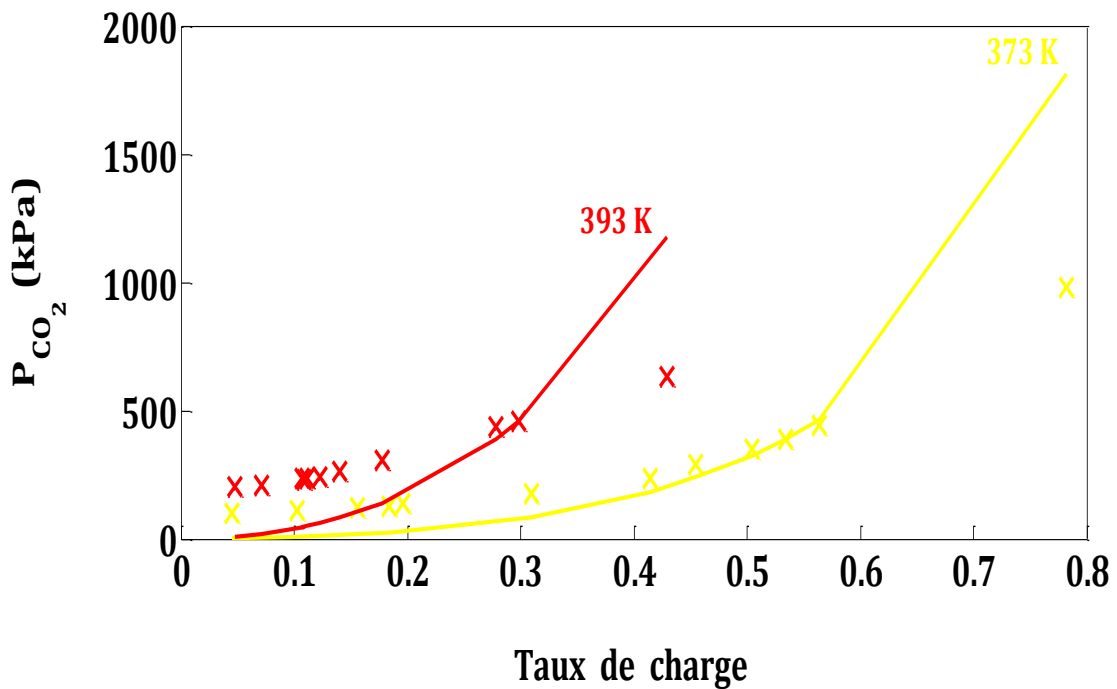


Figure 5-36 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 30 % massique pour des températures de 373 et 393 K. x : Tong et al; 2012, - : Modèle

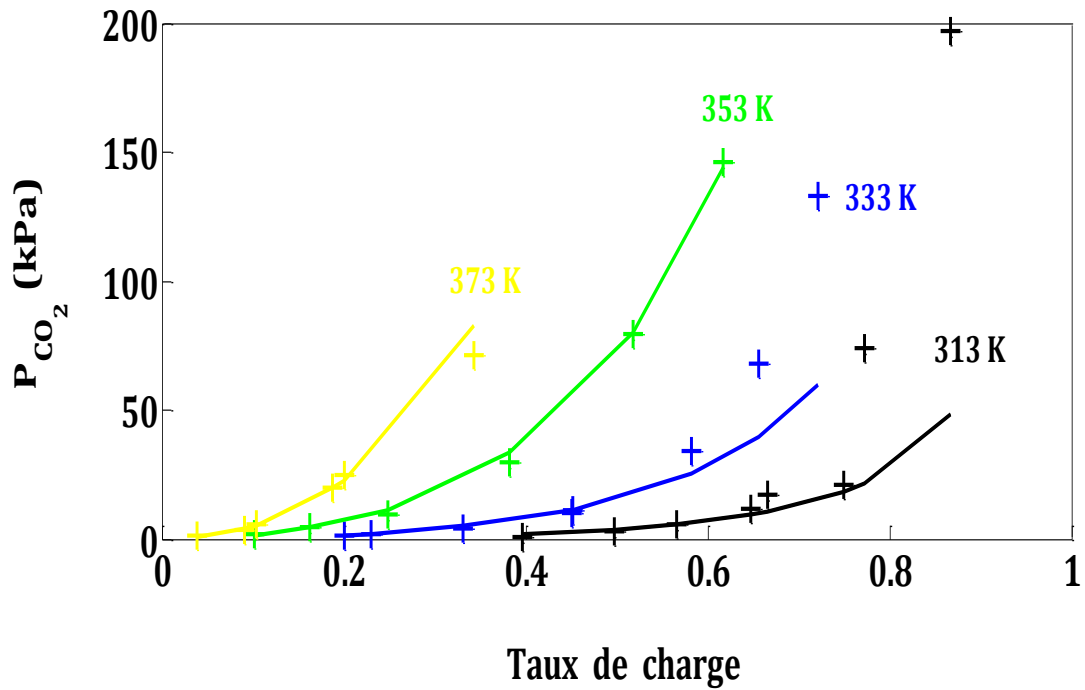


Figure 5-37 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 30 % massique pour des températures de 313, 333, 353 et 373 K. x : **Li et Chang; 1994**, - : Modèle

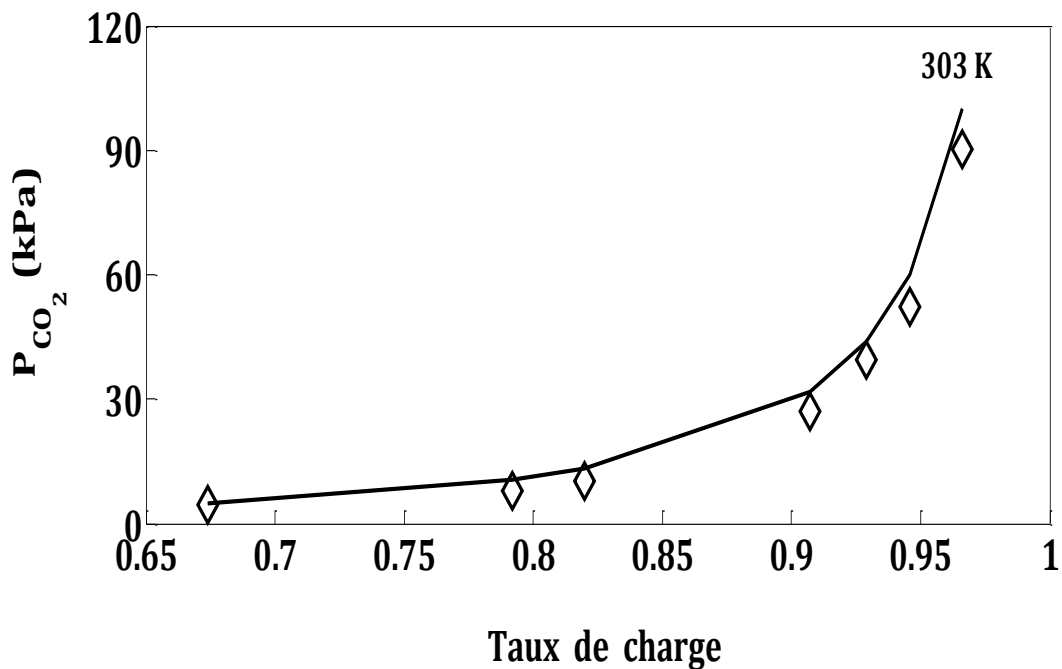


Figure 5-38 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 18 % massique pour une température de 303 K. ◇ : **Kundu et al; 2003**, - : Modèle

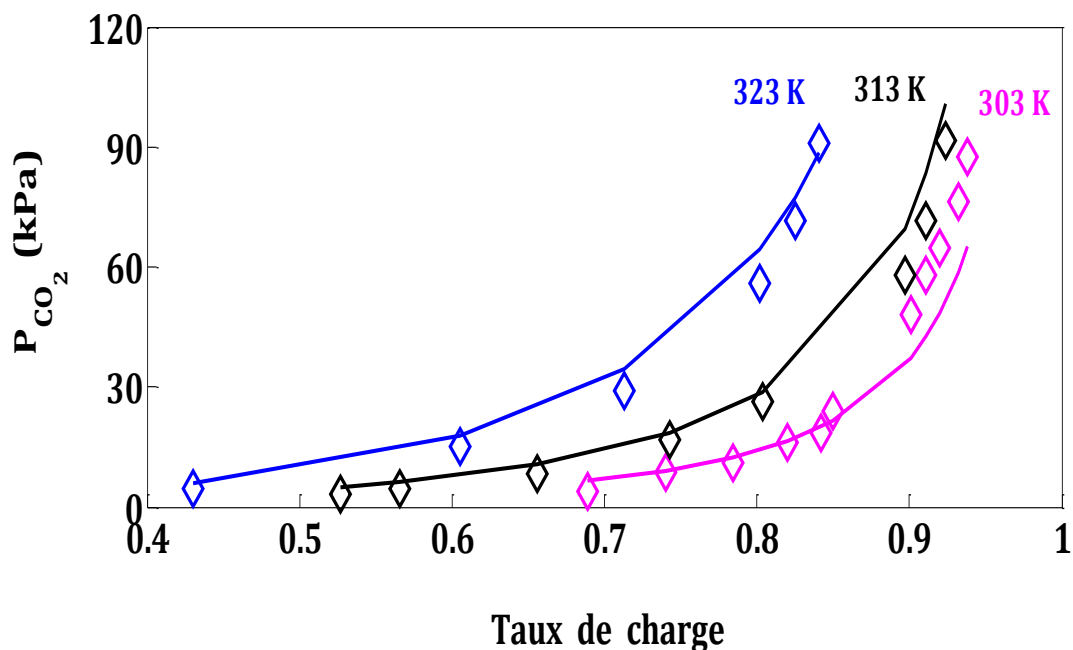


Figure 5-39 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 25 % massique pour des températures de 303, 313 et 323 K. \diamond : Kundu et al; 2003, - : Modèle

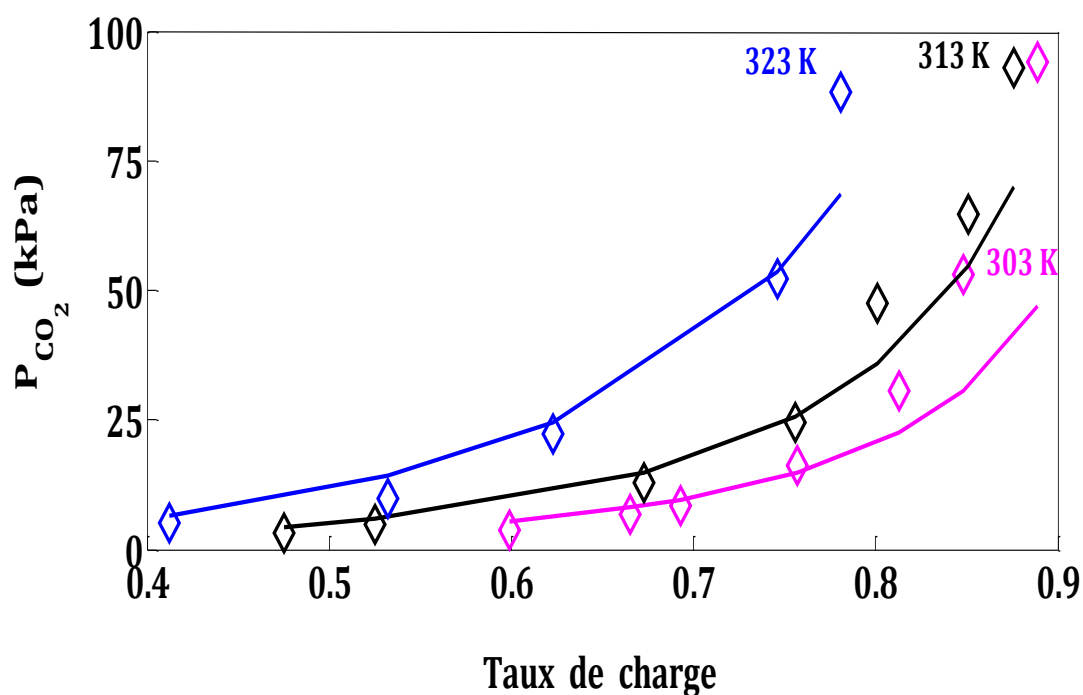


Figure 5-40 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 30 % massique pour des températures de 303, 313 et 323 K. \diamond : Kundu et al; 2003, - : Modèle

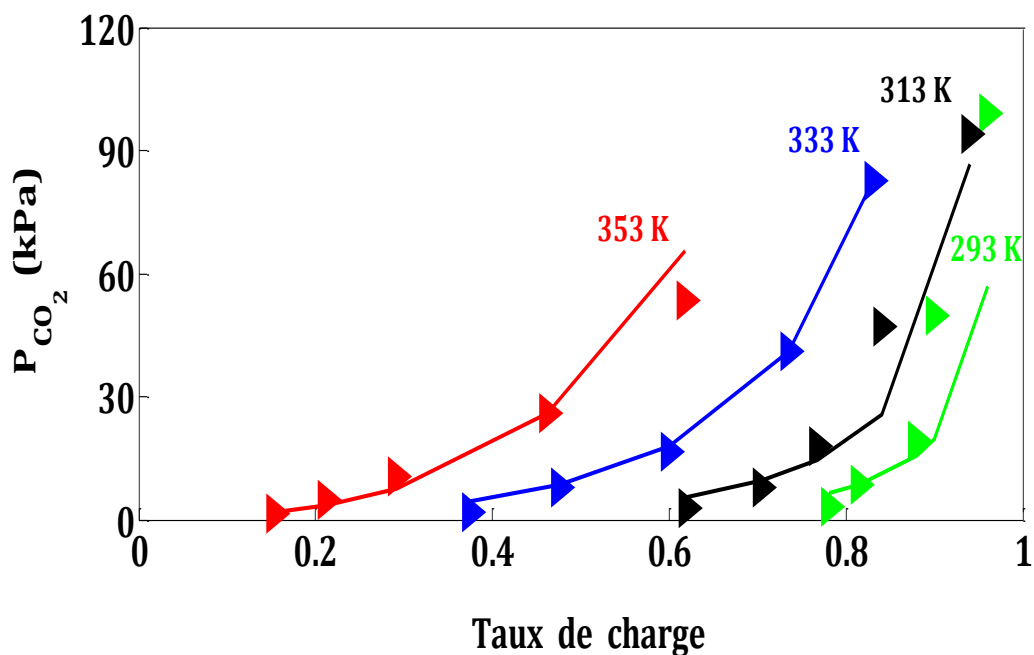


Figure 5-41 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 18 % massique pour des températures de 293, 313, 333 et 353 K. ▷: Tontlwachwuthkul et al ; 1991, - : Modèle

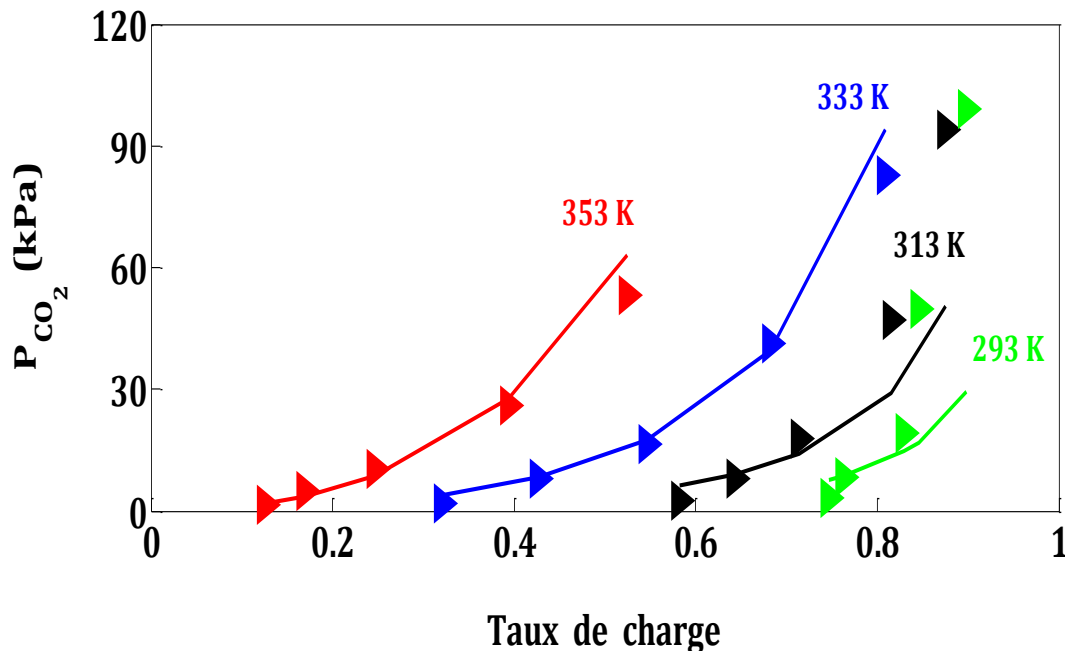


Figure 5-42 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/SNM pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 27 % massique pour des températures de 293, 313, 333 et 353 K. ▷: Tontlwachwuthkul et al ; 1991, - : Modèle

Source	Pair	β_{ij}^0	β_{ij}^1
Li et Chang; 1994 T=353 K %AMP=30	AMP-HCO ₃ ⁻	5.2735	-2.9129
	AMP-AMPCOO ⁻	-17.458	-3.6549
	AMP-AMPH ⁺	17.440	5.3528
	AMPH ⁺ -HCO ₃ ⁻	3.1603	42.064
	AMPH ⁺ -AMPCOO ⁻	64.826	6.5433

Tableau 5-12. Paramètres d'interactions de l'équation de Pitzer pour le système (AMP-CO₂-H₂O)

5.3 L'algorithme génétique (AG)

5.3.1 Le système MEA-CO₂-H₂O

Les Figures (5-43 à 5-50) représentent nos résultats de régression pour les systèmes MEA-CO₂-H₂O en fonction de la taille de population pour la méthode de génétique algorithmique. On a utilisé différentes données expérimentales (Wagner et al ; 2013, Tong et al ; 2011, Ma'mun et al ; 2005), on remarque que le modèle UNIQUAC-électrolyte donne de bons résultats même à faible taille de population.

Dans les Figures (5-43, 5-47 et 5-49), avec une taille de population égale à 5 et 10, on remarque le modèle donne presque les mêmes résultats obtenus si on utilise la méthode du simplexe de Nelder-Mead. Par contre, dans les Figures (5-44, 5-46 et 5-50), on remarque que le modèle de PITZER donne de mauvais résultats en choisissant une taille de population trop petite mais pour améliorer sa solution il a besoin d'une taille élevée.

Pour les données de Ma'mun et al ; 2005 (Figure 5-44), le modèle à besoin d'une taille de 150 pour avoir un bon résultat mais avec un temps de calcul élevé et pour les données de Tong et al ; 2012 et Wagner et al ; 2013, même en choisissant une taille de population très élevée (1000 et 1500) et qui demande un temps de calcul très élevé, le résultat est amélioré mais il ne donne pas de bons résultats comme dans le cas du modèle de UNIQUAC.

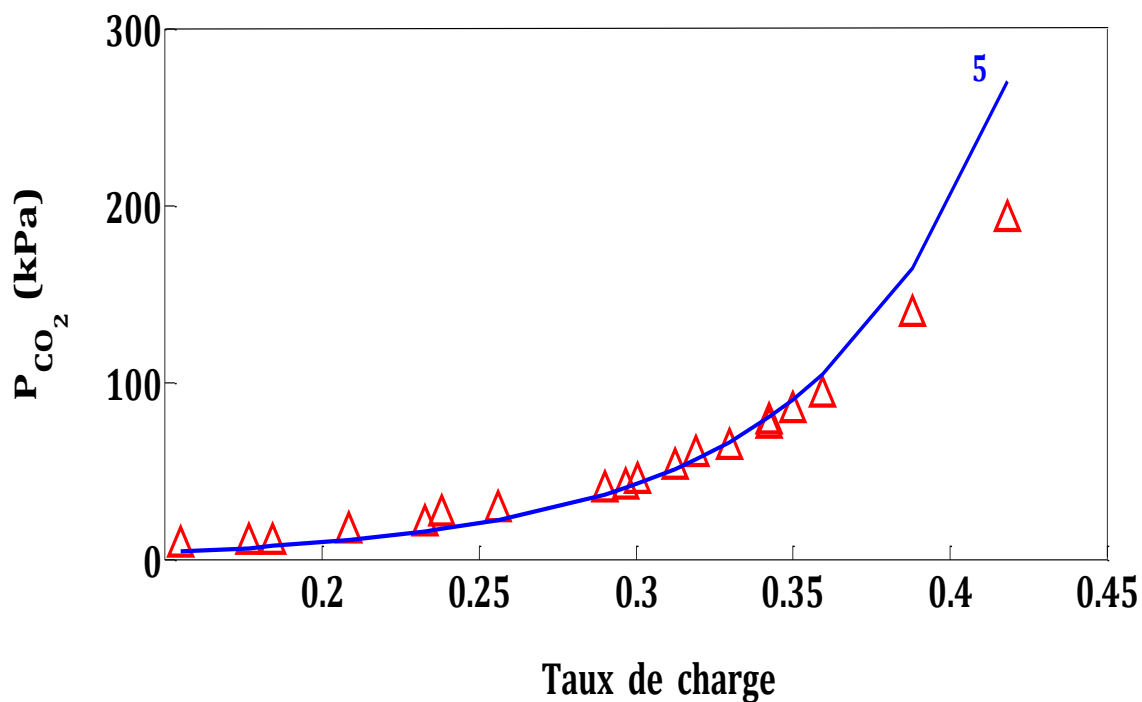


Figure 5-43 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour une température de 393K. Δ : Ma'mun et al ; 2005, - : Modèle 1.

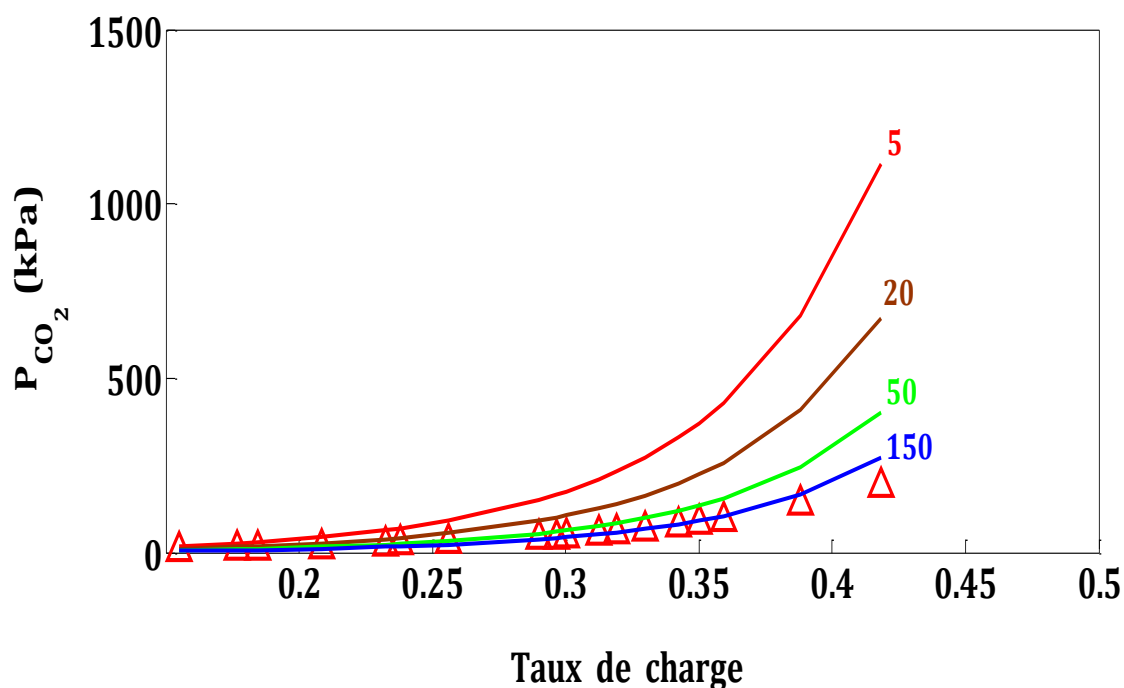


Figure 5-44 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour une température de 393K. Δ : Ma'mun et al ; 2005, - : Modèle 1.

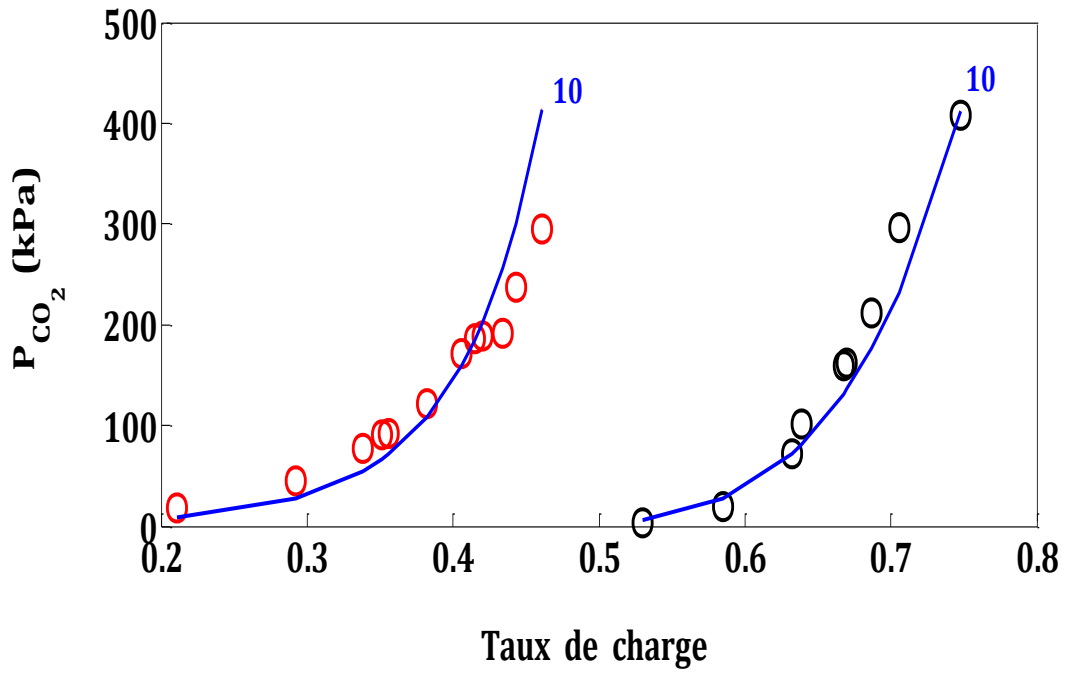


Figure 5-45 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour les températures de 313 et 393K. ○ : Tong et al ; 2012, - : Modèle 1.

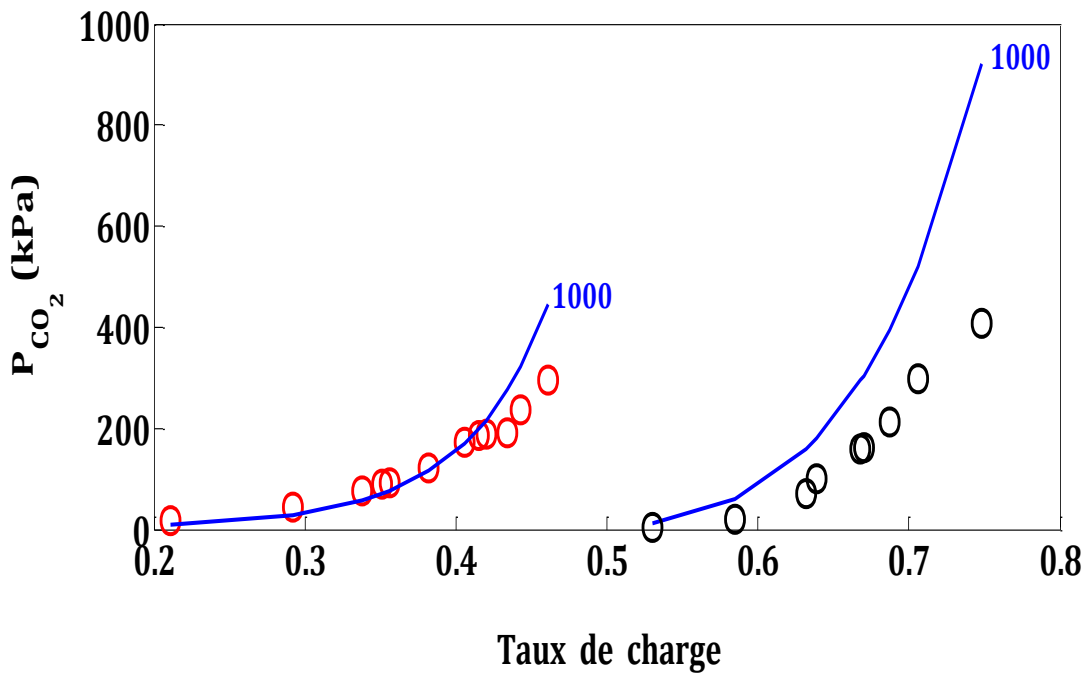


Figure 5-46 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour les températures de 313 et 393K. ○ : Tong et al ; 2012, - : Modèle 1.

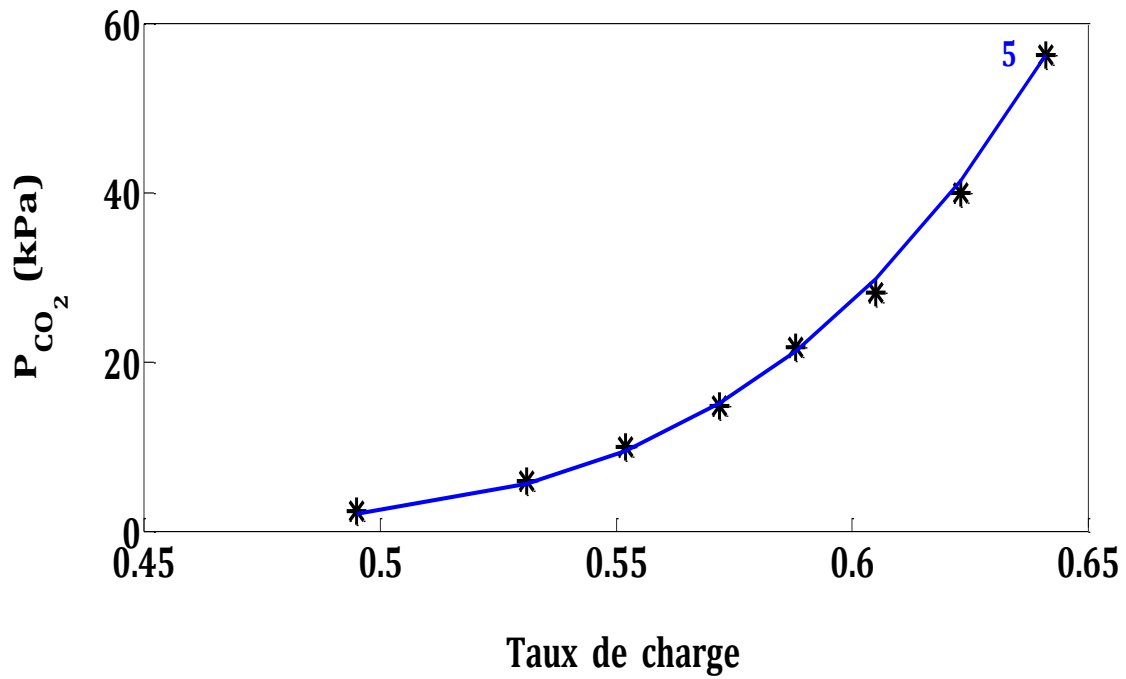


Figure 5-47: Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 15% massique pour une température de 313K. * : Wagner et al ; 2013, - : Modèle 1.

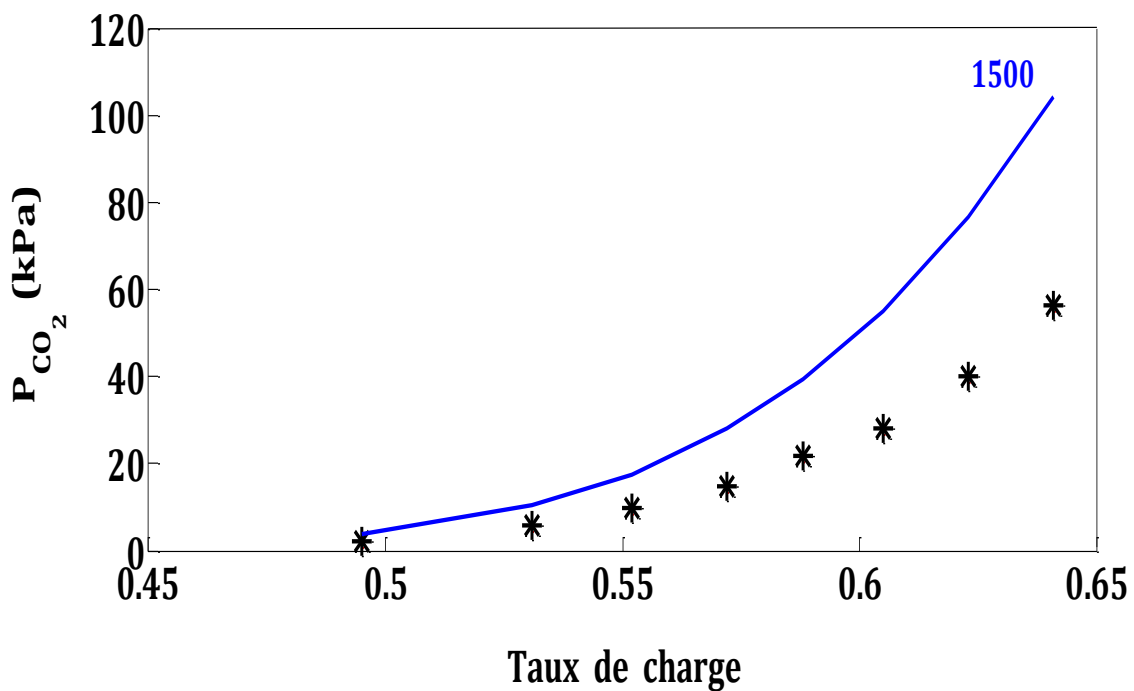


Figure 5-48 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 15% massique pour une température de 313K. * : Wagner et al ; 2013, - : Modèle 1.

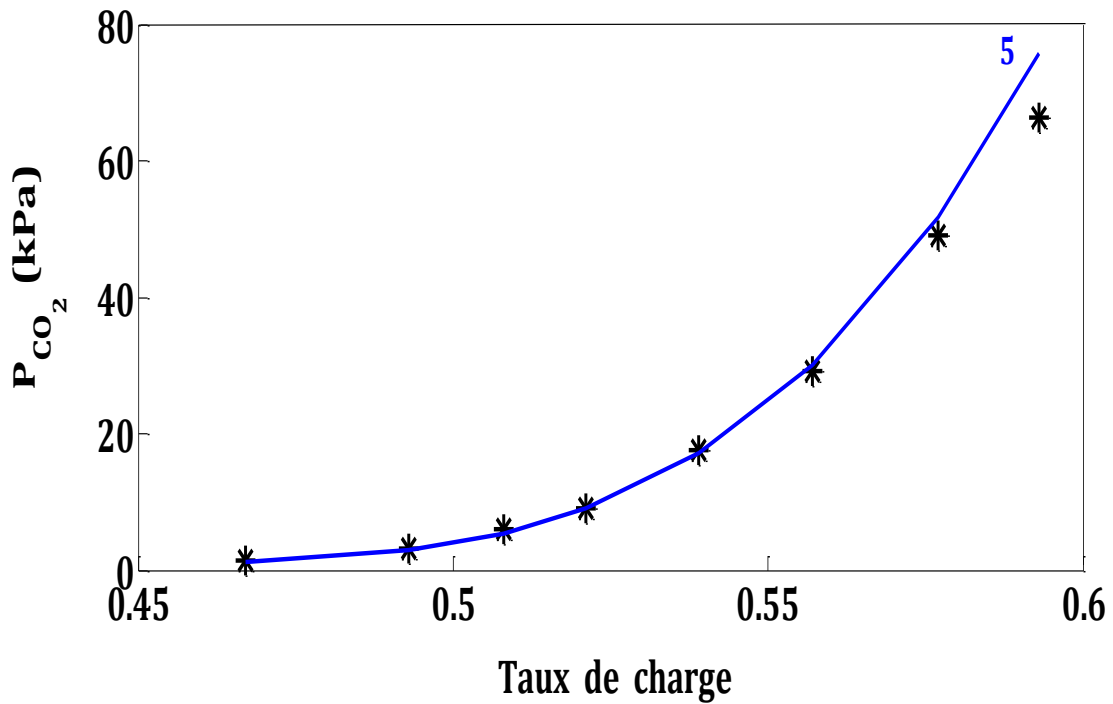


Figure 5-49 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour une température de 313K. * : Wagner et al ; 2013, - : Modèle 1.

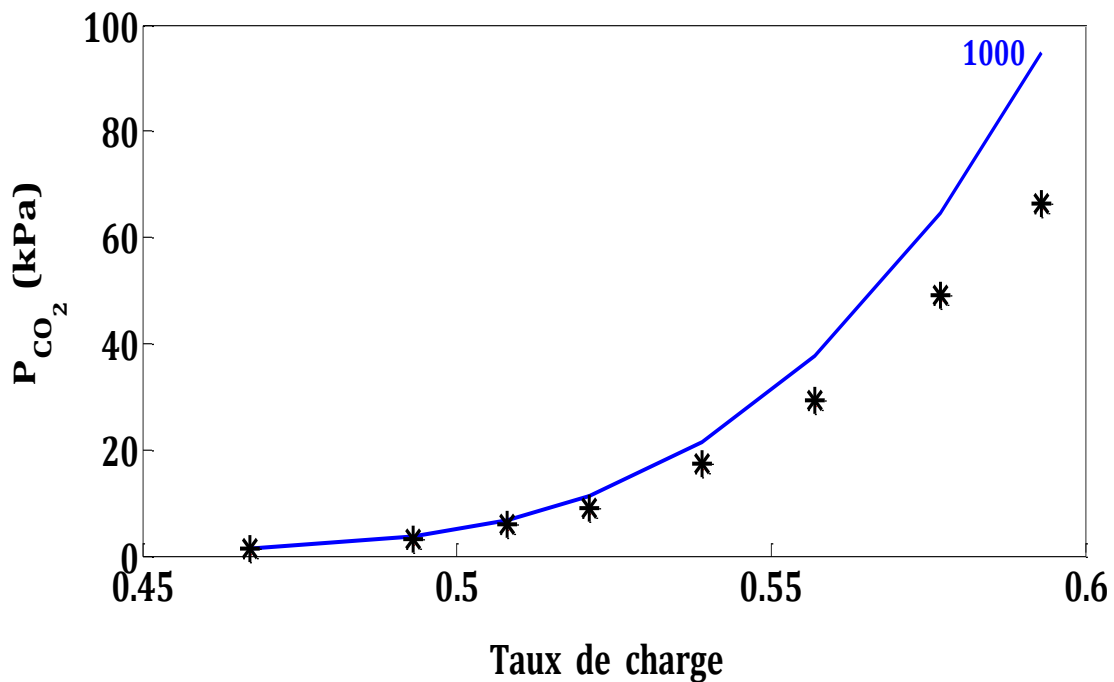


Figure 5-50 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA en 30% massique pour une température de 313K. * : Wagner et al ; 2013, - : Modèle 1.

5.3.2 Le système MDEA-CO₂-H₂O

Pour le système MDEA-CO₂-H₂O, on a utilisé les données expérimentales de Kundu et Bandyopadhyay ; 2005 et S. Boumedine et al ; 2004 et Huttenhuis et al 2007.

D'après nos résultats de régression, les Figures (5-51 à 5-60) pour les données de Kundu et Bandyopadhyay ; 2005 montrent que le modèle UNIQUAC a besoin d'une valeur de taille de population légèrement inférieure à celle de le modèle de PITZER pour aboutir à une bonne solution. On remarque que, en augmentant la température les deux modèles ont besoin d'une taille de population plus faible. Les Figures (5-51 et 5-52) montrent que pour une température de 303K, la valeur de la taille de population nécessaire afin d'avoir un bon résultat est très élevée.

Concernant les données de Huttenhuis et al ; 2007 et S. Boumedine ; 2004, pour une température de 298K, le modèle UNIQUAC a donné un très mauvais résultat même avec une taille de population très élevée, par contre le modèle de PITZER a donné presque la même solution trouvée en utilisant la méthode du simplexe de Nelder-Mead (Figures 5-61 et 5-62). A une température de 348.06 K pour les données de S. Boumedine ; 2004, avec une taille de population trop petite, les deux modèles donnent le même résultat à celui trouvé en utilisant la méthode du simplexe (Figure 5-63).

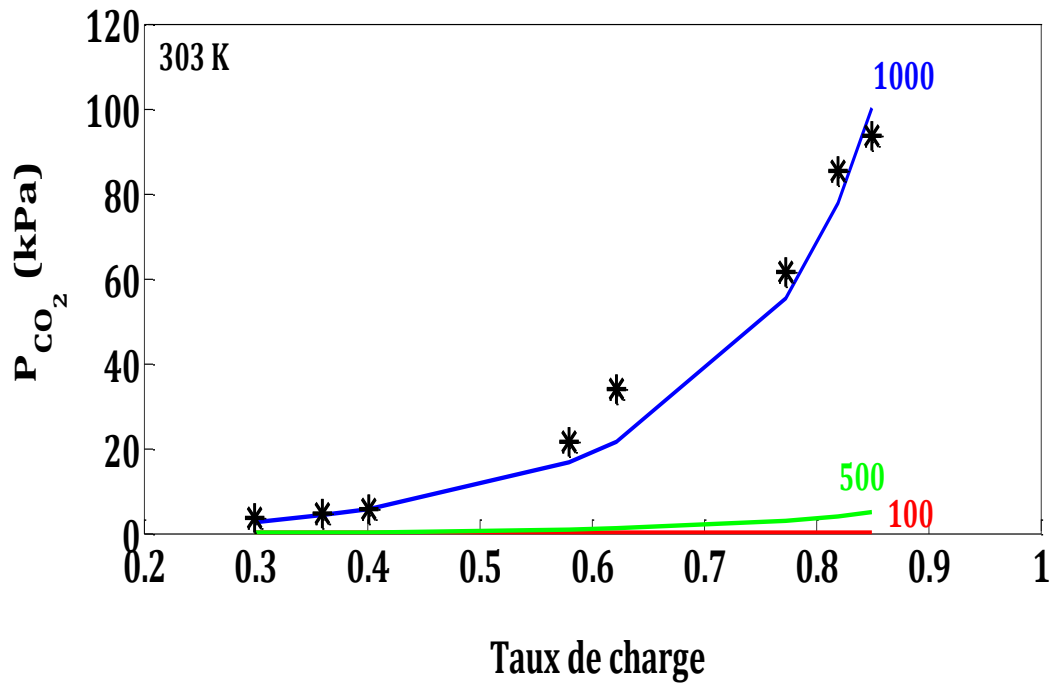


Figure 5-51 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 23.8% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.

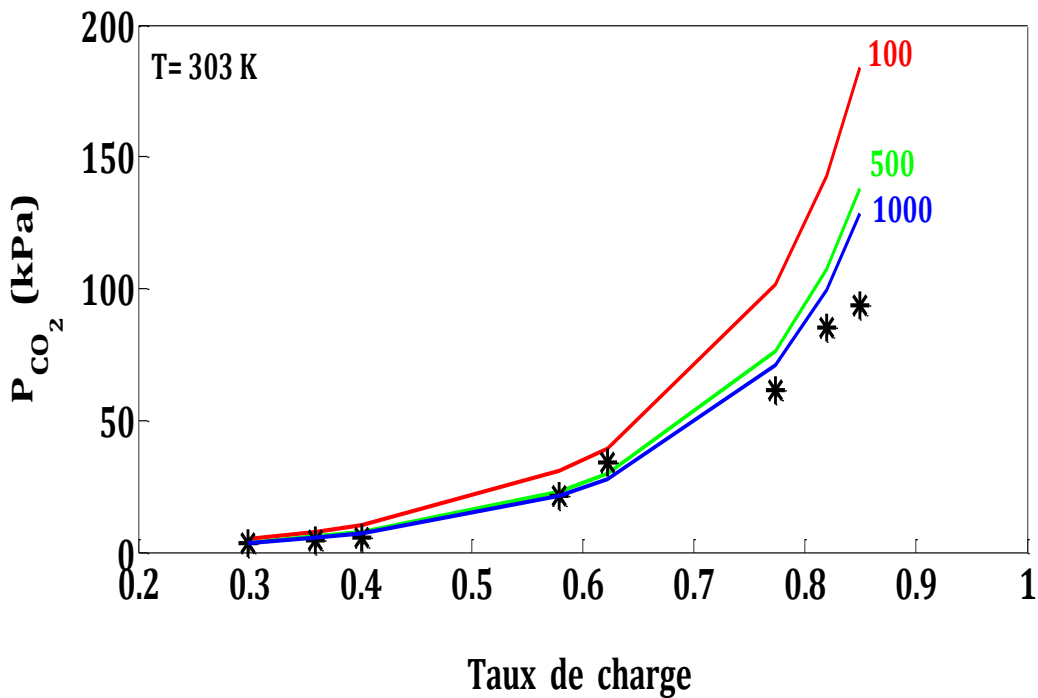


Figure 5-52 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 23.8% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.

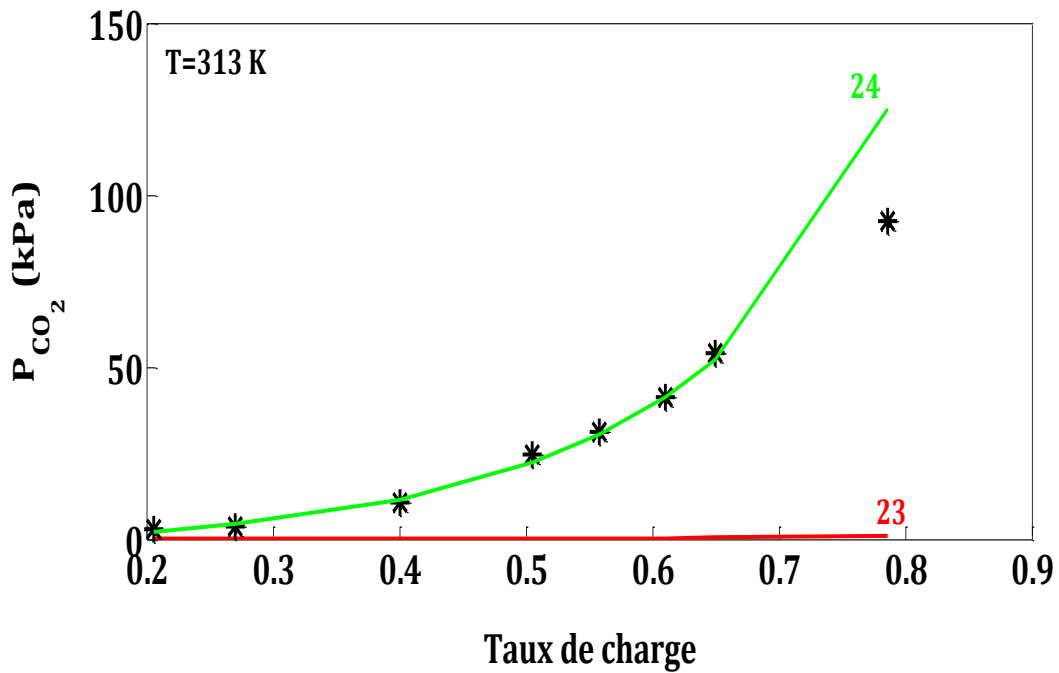


Figure 5-53 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 23.8% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.

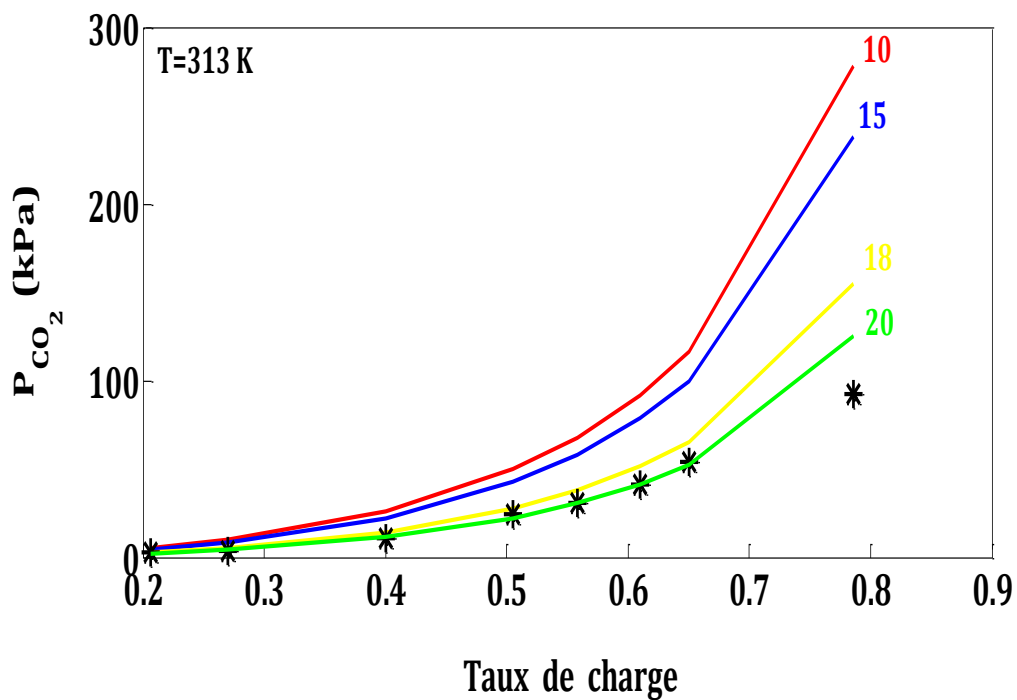


Figure 5-54 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 23.8% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.

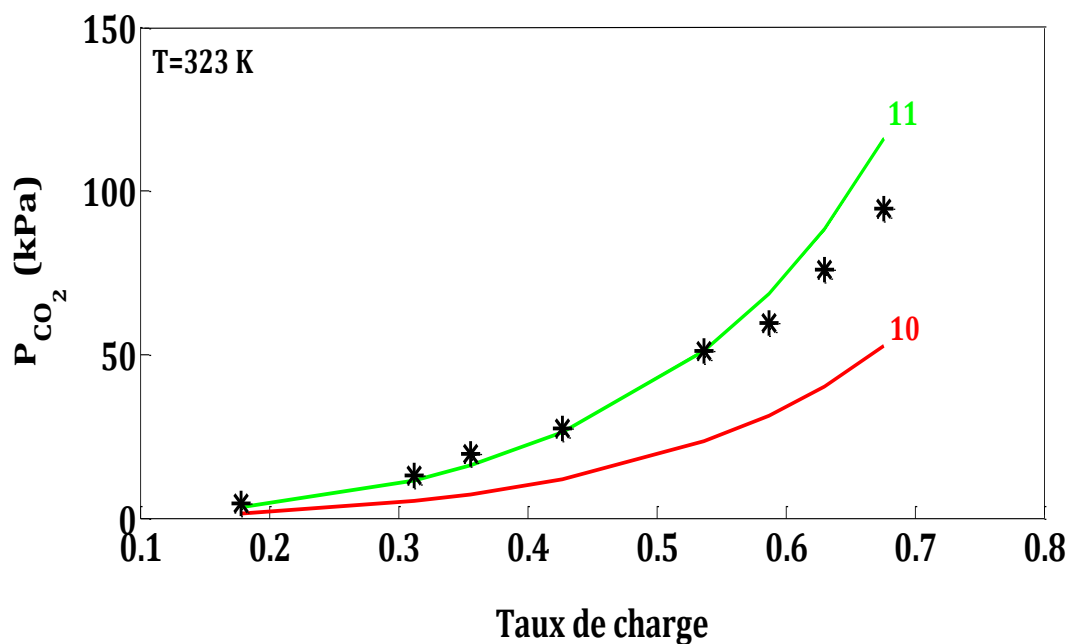


Figure 5-55 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 23.8% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.

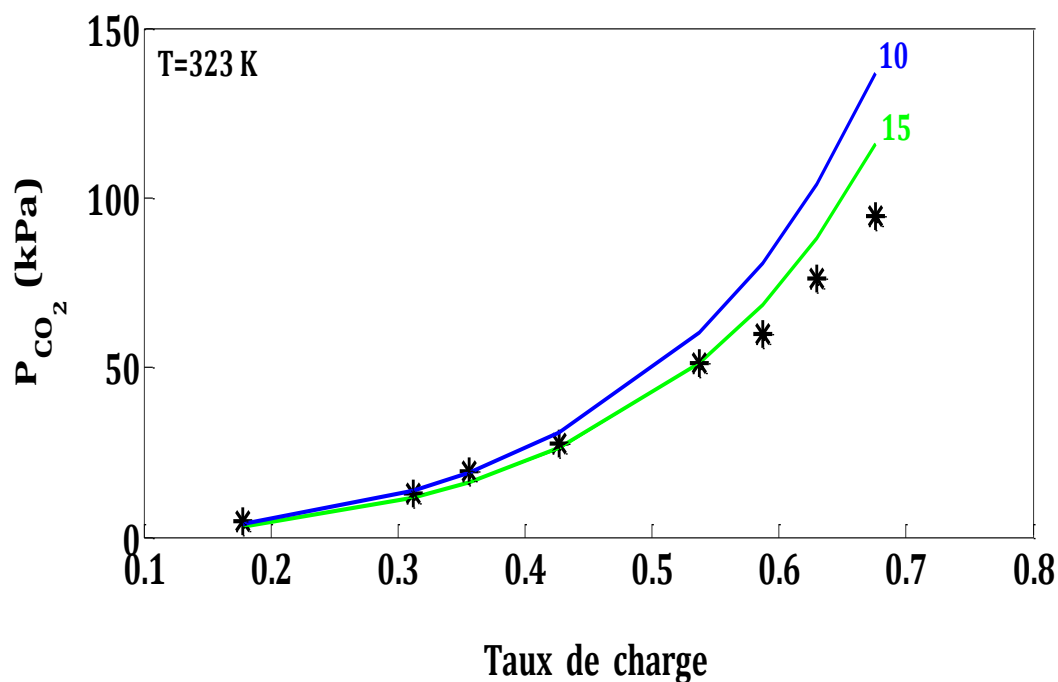


Figure 5-56 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 23.8% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.

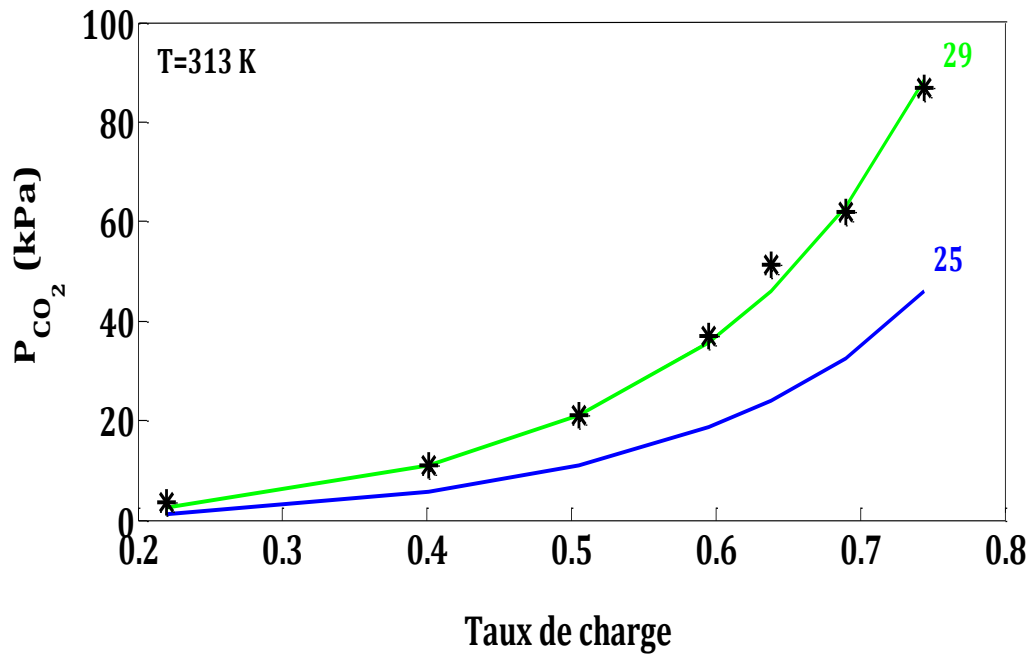


Figure 5-57 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA en 30% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.

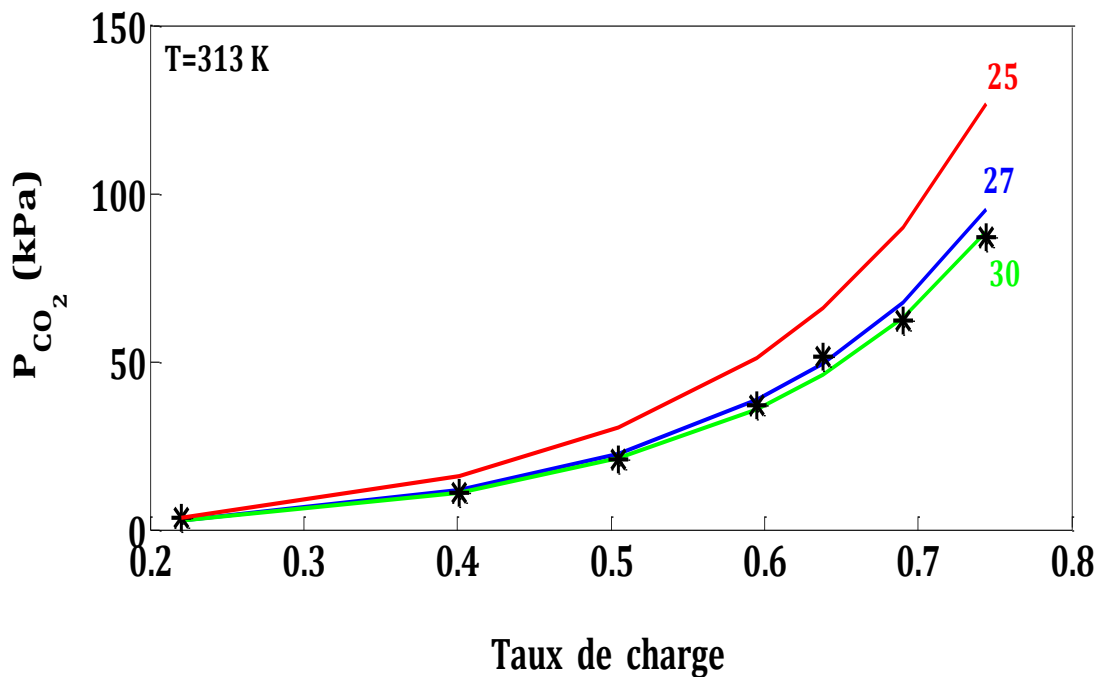


Figure 5-58 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA en 30% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.

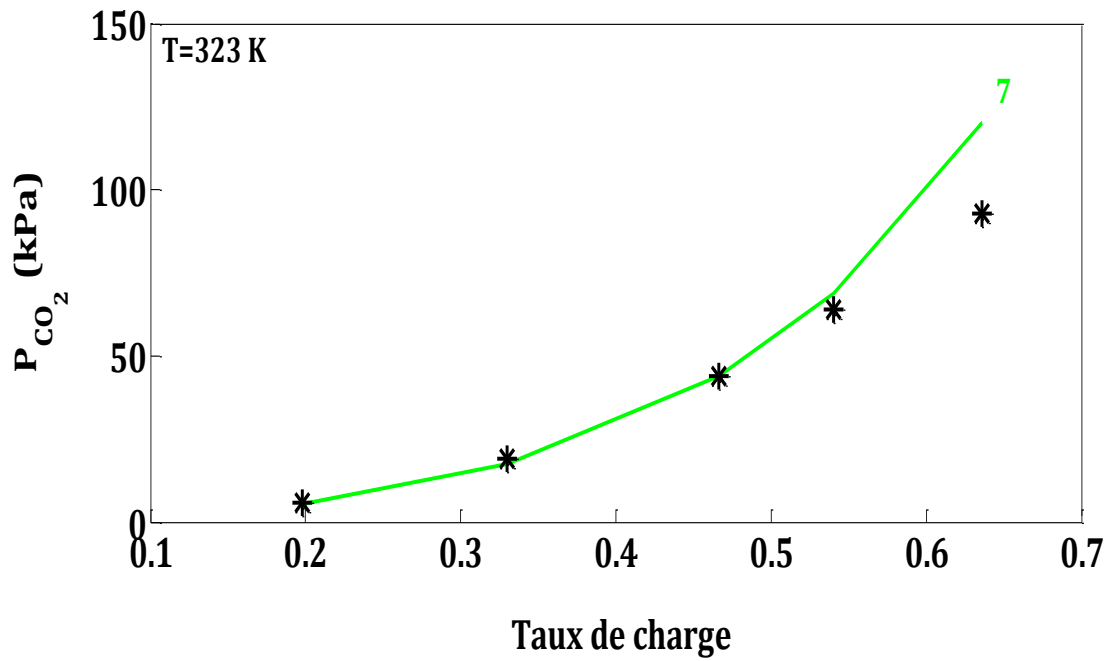


Figure 5-59 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 30% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.

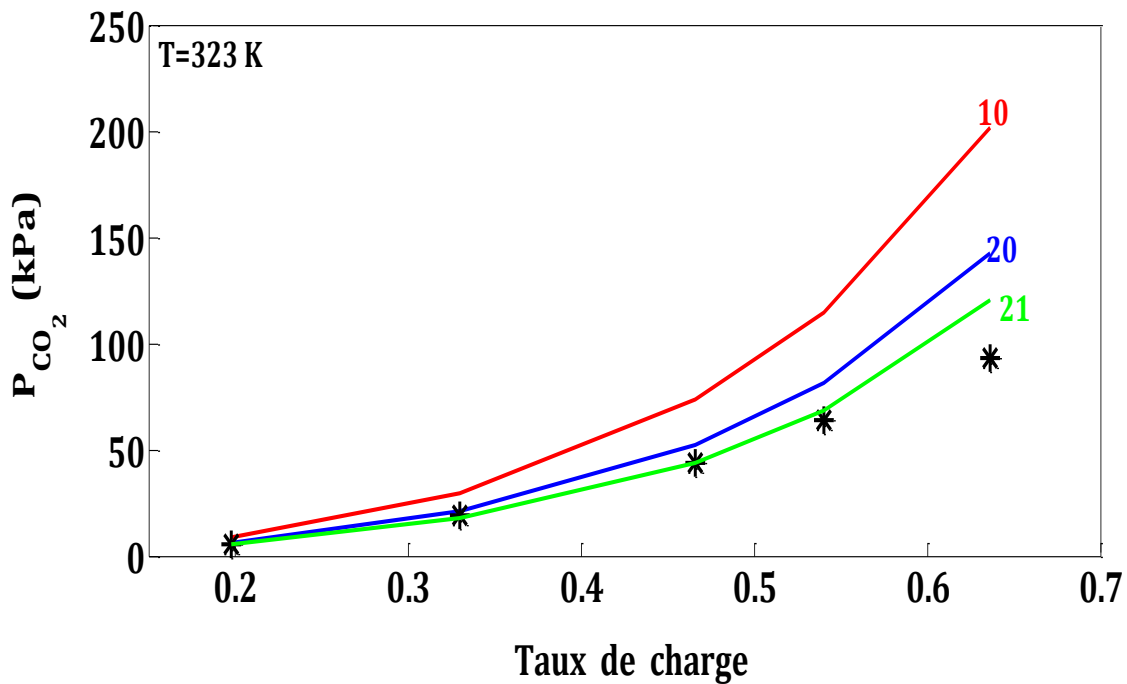


Figure 5-60 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 30% massique. * : Kundu et Bandyopadhyay ; 2005, - : Modèle.

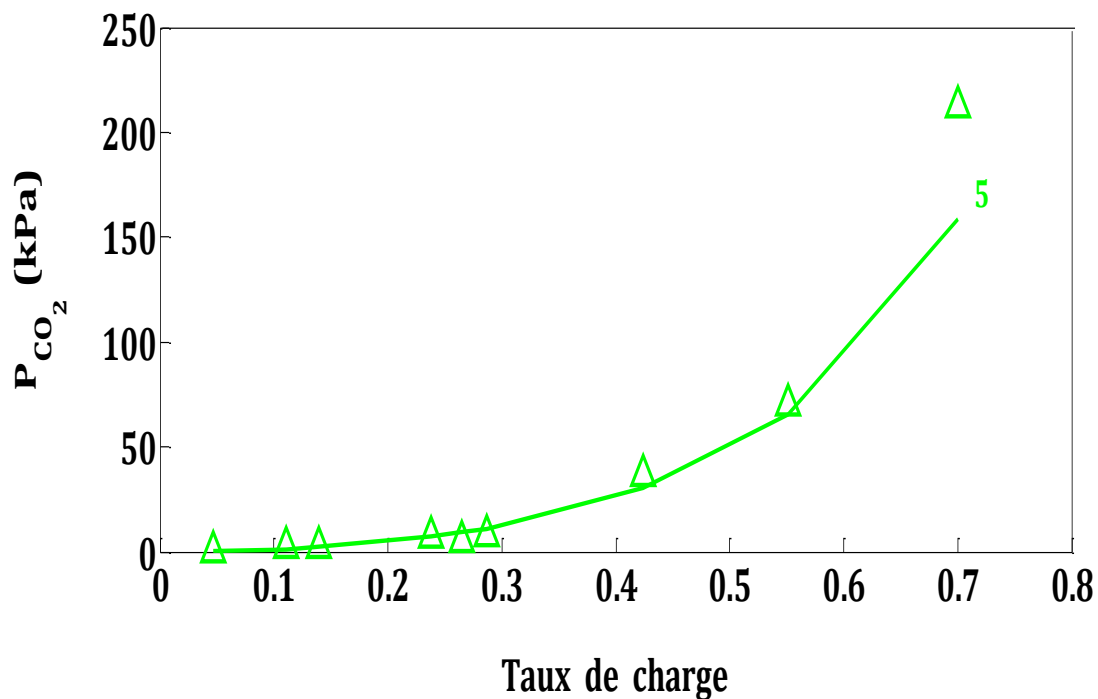


Figure 5-61 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 50% massique pour une température de 298K. * : **Huttenhuis et al ; 2007**, - : Modèle.

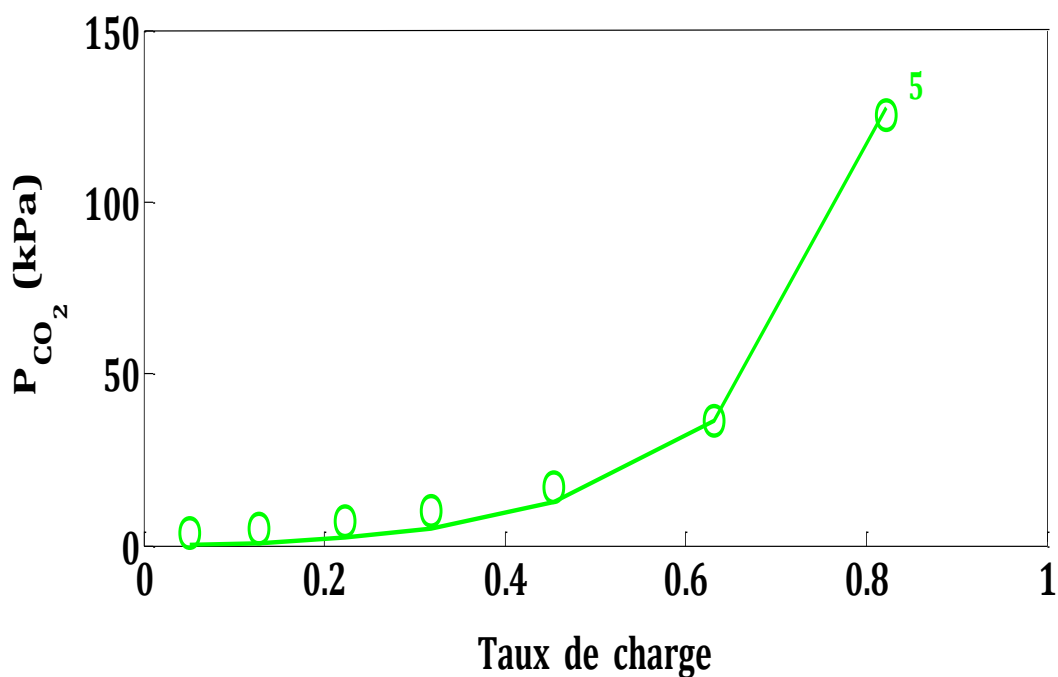


Figure 5-62 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER/AG pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA en 46.88% massique pour une température de 298.07 K. O : **S. Boumedine et al ; 2004**, - : Modèle.

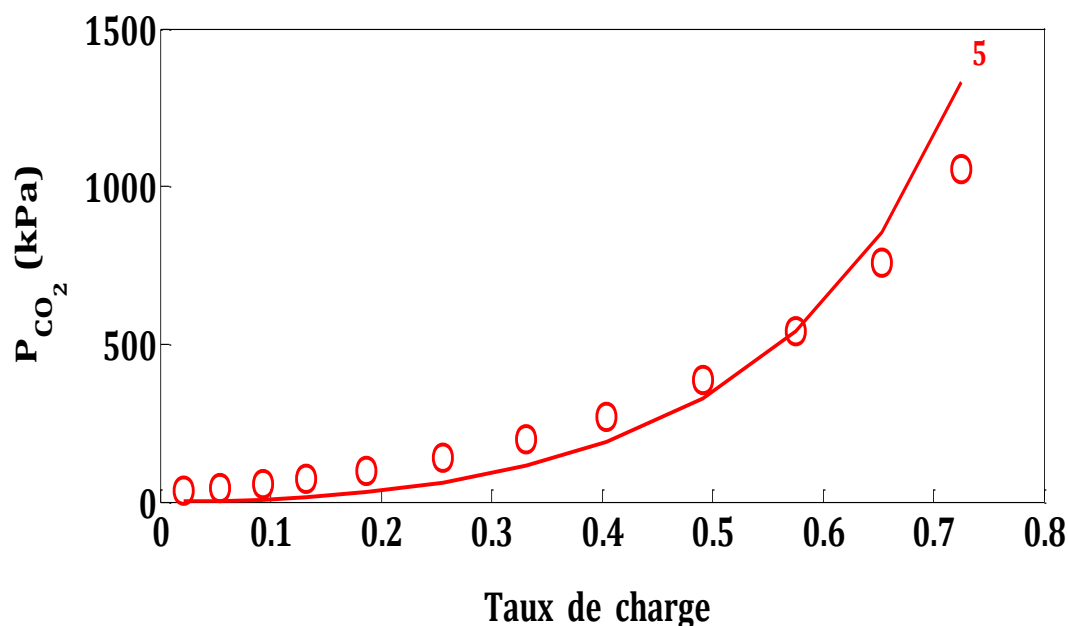


Figure 5-63 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression des deux modèles PITZER et UNIQUAC/AG pour l'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA en 46.88% massique pour une température de 348.06 K. \circ S. Boumedine et al ; 2004, - : Modèle.

5.3.3 Le système AMP- CO_2 - H_2O

Pour le système AMP- CO_2 - H_2O , les Figures (5-64 à 5-69) représentent nos résultats de régression en fonction de la taille de population pour la méthode de génétique algorithmique. On a utilisé les données expérimentales suivantes : Kundu et al ; 2003, Li et Chang ; 1994, Tontiwachwuthikul et al ; 1991. Là aussi, on remarque que le modèle UNIQUAC-électrolyte donne de bons résultats même avec une taille de population trop petite.

Dans les Figures (5-64, 5-66 et 5-68), avec une taille de population égale à 5, on remarque le modèle donne les mêmes résultats obtenus si on utilise la méthode du simplexe de Nelder-Mead. Par contre, dans les Figures (5-65, 5-67 et 5-69), on remarque que le modèle de PITZER a besoin d'une taille plus élevée pour donner une solution satisfaisante.

Pour les données de Tontiwachwuthikul et al ; 1991 (Figure 5-67), même en choisissant une taille de population très élevée (égale à 1000) et qui demande un temps de calcul très élevé, le résultat est amélioré mais il ne donne pas de bonne solution comme celle donnée en appliquant le modèle de UNIQUAC.

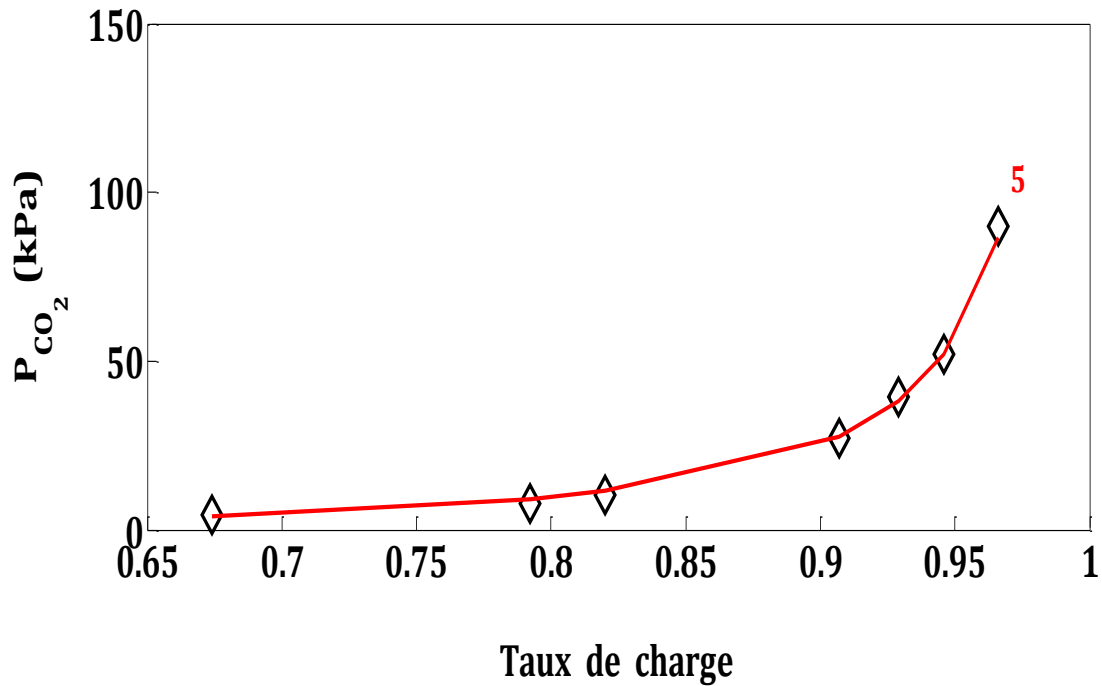


Figure 5-64 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 18 % massique pour une température de 303 K. \diamond : Kundu et al; 2003, - : Modèle

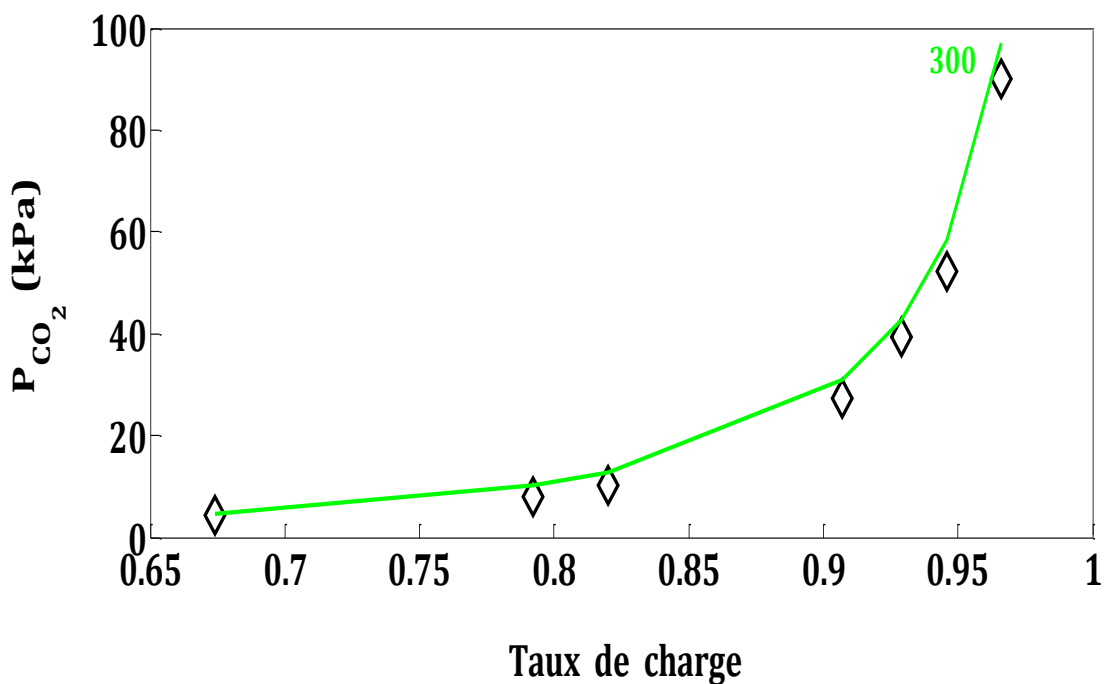


Figure 5-65 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle de PITZER pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 18 % massique pour une température de 303 K. \diamond : Kundu et al; 2003, - : Modèle

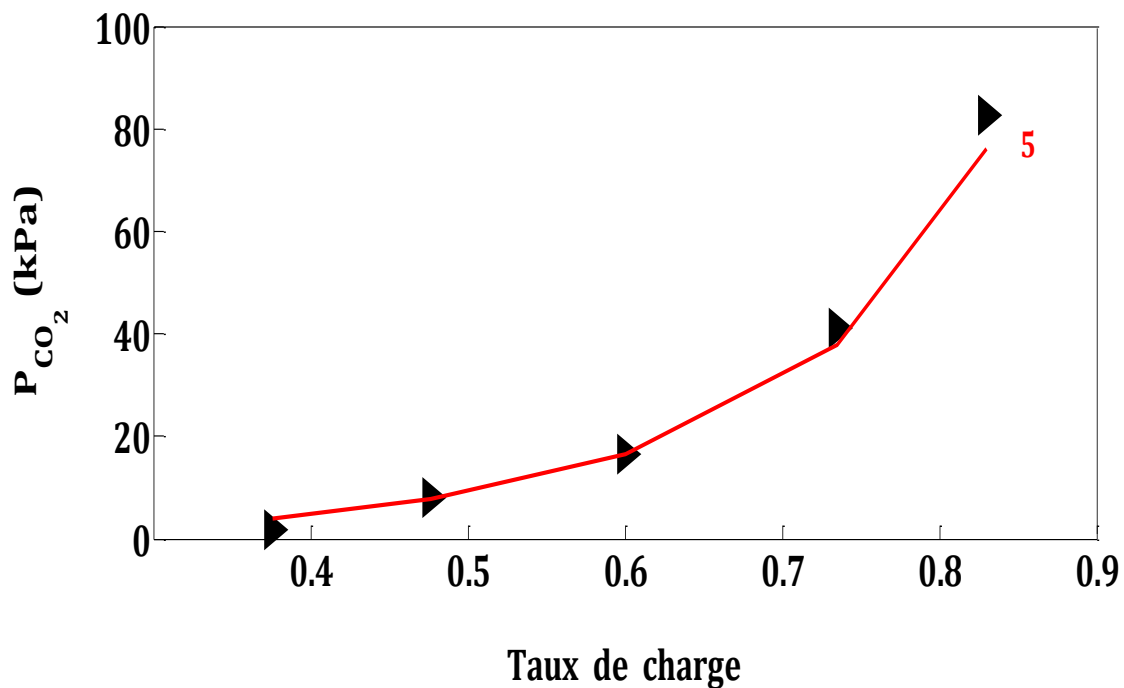


Figure 5-66 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle UNIQUAC pour l'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse de AMP en 18 % massique pour une température de 333 K. \blacktriangleright : Tontiwachwuthikul et al; 1991, - : Modèle

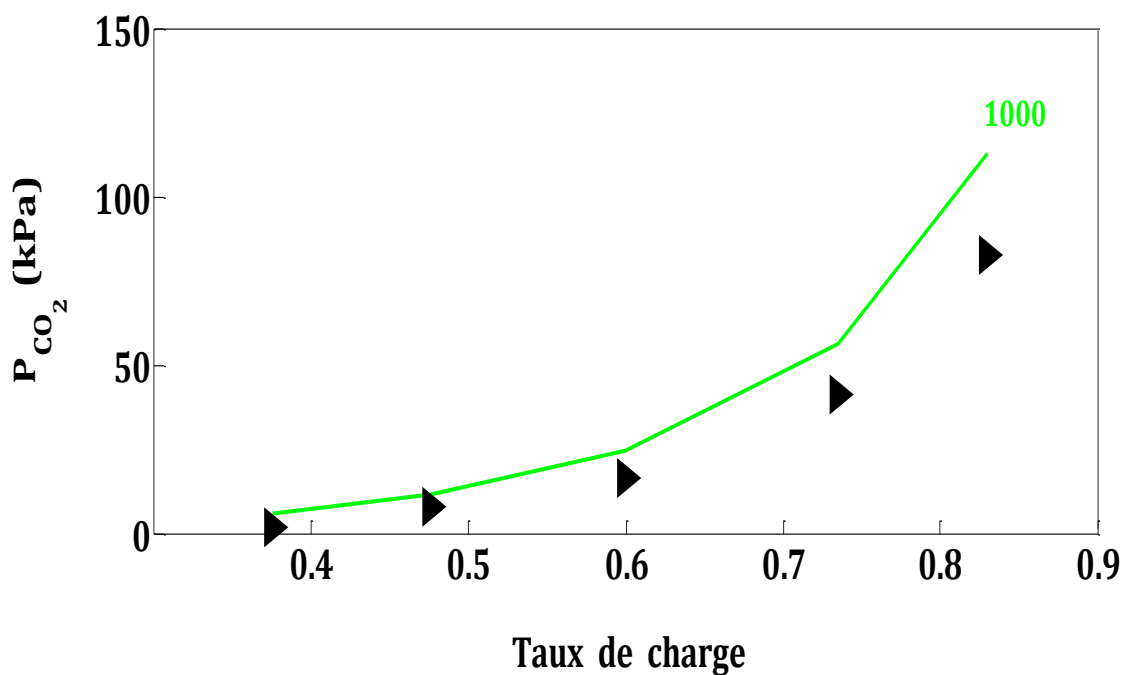


Figure 5-67 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle de PITZER pour l'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse de AMP en 18 % massique pour une température de 333 K. \blacktriangleright : Tontiwachwuthikul et al; 1991, - : Modèle

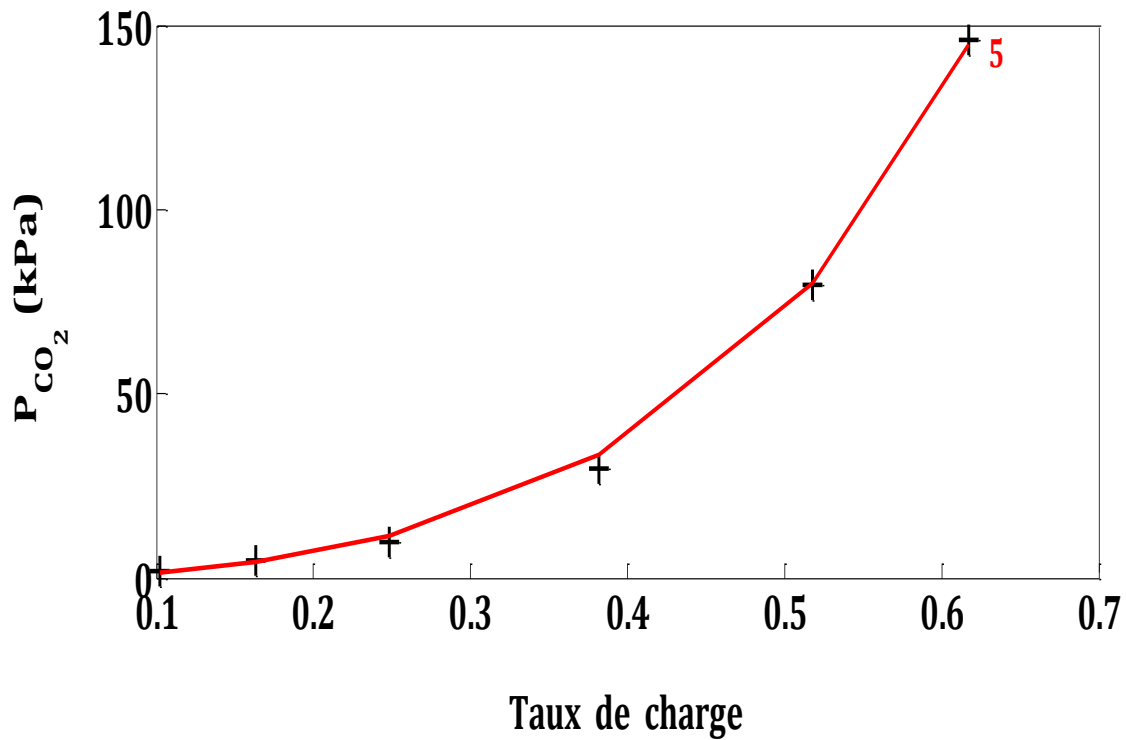


Figure 5-68 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression u modèle UNIQUAC pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 30 % massique pour une température de 353 K. + : Li et Chang; 1994, - : Modèle

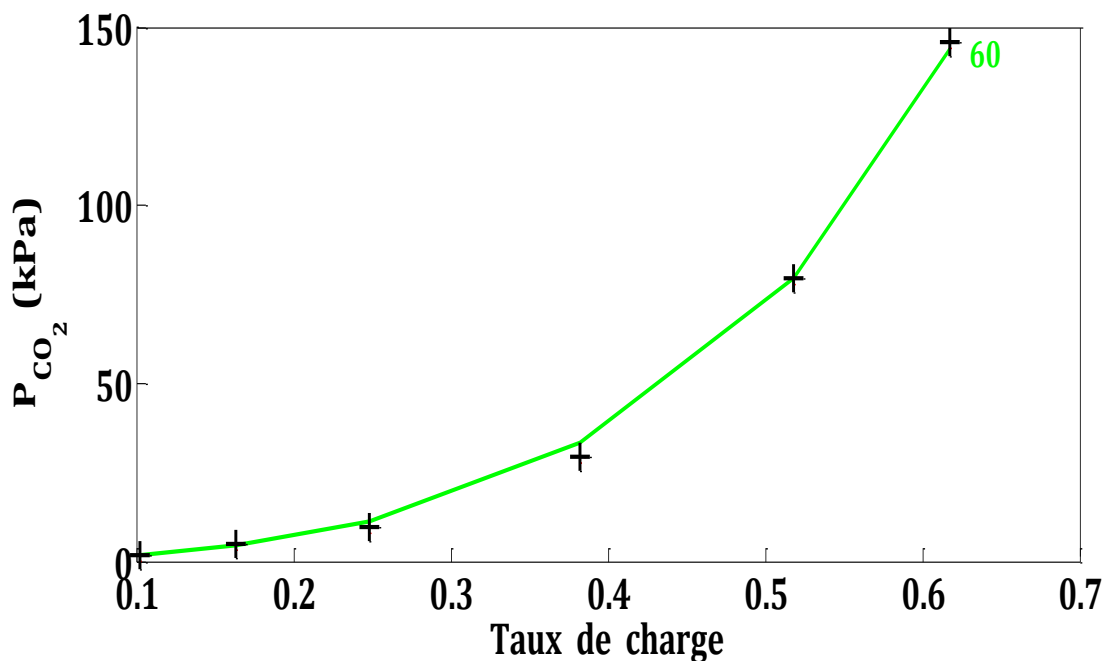


Figure 5-69 : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la régression du modèle PITZER pour l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de AMP en 25 % massique pour une température de 353 K. + : Li et Chang; 1994, - : Modèle

CONCLUSION GENERALE

Notre travail dans cette thèse porte sur une étude thermodynamique de l'absorption chimique du CO₂ dans des solutions aqueuses d'alcanolamines qui fait intervenir des espèces électrolytiques en phase liquide. Un modèle thermodynamique rigoureux a été développé qui prend en compte la non idéalité des phases liquide et gaz ainsi que les réactions chimiques résultant de la dissociation du dioxyde de carbone dans les solutions aqueuses d'alcanolamines. L'approche hétérogène ($\gamma - \phi$) a été adoptée afin de décrire les équilibres liquide-vapeur des systèmes ternaires (Amine-CO₂-H₂O). Pour la représentation de la phase gazeuse, une équation d'état de viriel tronquée a été employée afin de calculer les coefficients de fugacité. En parallèle, deux modèles d'énergie de Gibbs d'excès, UNIQUAC et Pitzer ont été utilisés pour calculer les coefficients d'activité des espèces présentes dans la phase liquide. Pour les réactions chimiques au sein de la phase liquide, on a utilisé des constantes d'équilibre issues de la littérature, ces derniers sont fonction seulement de la température.

Au cours de ce travail, trois systèmes ternaires (CO₂-MEA-H₂O), (CO₂-MDEA-H₂O) et (CO₂-AMP-H₂O) ont été choisis, plusieurs références bibliographiques concernant principalement les données d'équilibre liquide-vapeur pour ces systèmes de diverses teneurs massiques en amine (23.8 – 50%), pour une large gamme de températures allant de 298 à 393 K et de pression partielle en CO₂ de 0.0016 jusqu'à 1055.4 kPa, et pour des taux de charge inférieurs à l'unité, ont été utilisées pour estimer les paramètres d'interaction des deux modèles choisis.

L'estimation des paramètres d'interaction a été faite à l'aide de deux types de méthodes d'optimisation, une méthode déterministe où on a choisi la méthode du simplexe de Nelder-Mead et une autre méthode qui appartient aux méthodes probabilistes où on a utilisé l'algorithme génétique.

Nos résultats de régression ont été comparés à différentes données d'équilibre liquide-vapeur issues de la littérature. Dans le cas de la monoéthanolamine (amine primaire) pour lequel la

formation d'un carbamate peut être envisagée, deux alternatives des corrélations ont été adoptées pour le calcul des constantes d'équilibre des réactions chimiques concernant la déprotonation de l'amine, la dissociation du dioxyde de carbone et de la formation de carbamate. La comparaison des deux modèles thermodynamiques UNIQUAC et PITZER, montre que le modèle 1 qui utilise l'équation (4.12) donne des meilleurs résultats par rapport au modèle 2 qui utilise l'équation (4.11)

Les résultats obtenus ont montré que de la méthode du simplexe de Nelder-Mead est assez rapide et donne des bonnes solutions. Par contre, l'algorithme génétique a besoin d'un temps de calcul élevé pour aboutir à un résultat raisonnable ce qui représente un des inconvénients des méthodes stochastiques.

Concernant les modèles thermodynamiques employés dans ce travail, on a trouvé que nos résultats de régression en utilisant les deux modèles (UNIQUAC et PITZER) sont en bon accord avec les données expérimentales issues de la littérature même avec la simplification apporté au modèle. Nos résultats montrent que la valeur de la moyenne d'écart calculée en utilisant le modèle UNIQUAC est inférieure à celle trouvée par rapport au modèle de PITZER pour les trois systèmes ternaires considérés et pour une même famille d'amine (les éthanolamines).

On peut conclure que le modèle UNIQUAC-électrolyte prédit mieux les données de solubilités du CO₂ par rapport au modèle de PITZER. En plus, il est nécessaire d'utiliser une meilleure méthode d'optimisation pour une prédiction précise des équilibres liquide-vapeur.

Références

Bibliographiques

- [1] Raupach. M. R, Le Quéré. C, Peters. G. P, Canadell. J. G, Anthropogenic CO₂ Emissions. Nature Climate Change, 3(7) 2013, 603-604.
- [2] Roussy, J. E. A. N, Études Expérimentales du Comportement en Décharge de Suies de Centrale Thermique. Journal Français d'Hydrologie, 21(2) (1990), 217-228.
- [3] Bolland. O, Mathieu. P, Comparison of two CO₂ Removal Options in Combined Cycle Power Plants, Energy Conversion and Management, 1998, 39 (16-18), 1653-1663.
- [4] Kohl. A. L, Riesenfeld. F.C, Gas purification, 4th Ed. Gulf Publishing Co., Houston, TX, 1985.
- [5] Grancher. P, Blanc. C, Mathieu. P, Nougayrède. J, Tellier. J, Développements Récents des Techniques de Claus Appliquées aux Gaz Naturels et aux Gaz de Raffineries, Information Chimie, (1980) 199, 145.
- [6] Dupart. M. S, Bacon. T. R, Edwards. D. J, Understanding Corrosion in Alkanolamine gas Treating Plants Part1&2, Hydrocarbon processing, Apr-May 1993.
- [7] Lecomte. F, Broutin. P, Lebas. E, Le Captage du CO₂ : Des Technologies pour Réduire les Emissions des Gaz à Effet de Serre, Edition TECHNIP, IFP Publications, (2010).
- [8] Captage, stockage et transport du CO₂ au Havre, Séminaire - MS francophone (IGE) et international (EnvIM), Institut Supérieur d'Ingénierie et de Gestion de l'environnement - janvier 2010.
- [9] Groupe Total (www.total.com/fr/societe-environnement/environnement/climat-et-CO2-0).
- [10] Club CO₂ (www.captage-stockage-valorisation-co2.fr/comment-capter).

- [11] Wildenborg. T, Coossy. P, Doukelis. A, Ekstrom. C, Georgiou. G, Gkountanis. S, Kramers. L, Van Der Kuipp, M, Linderberg. E, Nordbo. O, Serbutoviez. S, Simonsson. D, Scenarion for Large-Scale Implementation of CCS in Europe. *Energie Procdia* 1, 1 (2009) 4265-4272.
- [12] Beaudaux S., Master 1 EGTP, (2006).
- [13] ClubCO₂ (www.captage-stockage-valorisation-CO2.fr/comment-capter#!prettyPhoto).
- [14] Club CO₂ (www.captage-stockage-valorisation-co2.fr/pilote-de-lacq).
- [15] Maddox. R. N, Mains. G. J, Rahma. M. A, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 26 (1987) 27-31.
- [16] Bailey. D. W, Feron. P. H. M, *Post-combustion Decarbonisation Processes*, *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP*, 2005, 60(3), 461-474.
- [17] Carrette. P. L, Lemaire. E, Raynal. L, *Comment Réduire le Coût du Captage du CO₂ en Postcombustion ?* *Journal de la Société Chimique de France*, (2013), 47-51.
- [18] Caplow. M, *Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown*, *J. Am. Chem. Soc.*, 24 (1968) 6795-6803.
- [19] Danckwerts. P. V, *The Reaction of CO₂ with Ethanolamines*, *Chem. Eng. Sci.*, 34 (1979) 443-446.
- [20] Blawhoff. P. M. M, Versteeg. G. F, Van Swaij. W. P. M, *A Study on the Section between CO₂ and Alkanolamines in aqueous solutions*, *Chem. Eng. Sci.*, 39 (1984) 207.
- [21] Donaldson. T. L, Nguyen. Y. N, *Carbon Dioxide Reaction and Transport into aqueous Amine Membranes*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19 (1980) 260.
- [22] Kent. R. L, Einsenberg. B, *Better Data for Amine Treating*, *Hydrocarbon Processing*, 55 (1976) 87-90.
- [23] Danckwerts. P. V, Mc Neil. K. M, *The Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Amine Solutions and Effet of Catalysis*, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 45 (1967) T32.
- [24] Hu. W, Chakma. A, *A modeling of Equilibrium Solubility of CO₂ and H₂S in Aqueous Amino Methyl Propanol (AMP) solutions*, *Chem. Eng. Comm.*, 94 (1990) 53-61.
- [25] Li. Yi-Gui, Mather. A. E, *Correlation and Prediction of the solubility of Carbon Dioxide in a Mixed Alkanolamine Solution*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994) 2006-2015.
- [26] Park. S. H. Lee. K. B, Hyun. J. C, Kim. S. H, *Correlation and Prediction of the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamine and Mixed Alkanolamine Solutions*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 1658-1665.

- [27] Posey. M. L, Tapperson. K. G, Rochelle. G. T, A Simple Model for Predictions of Acid Gas Solubilities in Alkanolamines, *Gas. Sep. Purif*, 10 (1996) 181-186.
- [28] Gabrielsen. J, Michelsen. M. L, Stenby. E. H, Kontogeorgis. G. M, A Model for Estimating CO₂ Solubility in Aqueous Alkanolamines, *Ind. Eng. Chem. Res*, 44 (2005) 3348-3354.
- [29] Blanchon- Le Bouhelec. E, Mouglin. P, Barreau. A, Solimando. R, Rigorous Modeling of the Acid Gas Heat of Absorption in Alkanolamine Solutions, *Energy & Fuels* 21 (2007) 2044-2055.
- [30] Oscarson. J. L, Chen. X, Izaat. R. M, Gas Processors Association, Research Report 130 (1995).
- [31] Deshmukh. R. D, Mather. A. E, A mathematical model for equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous alkanolamine solutions, *Chem. Eng. Sci*, 36 (1981) 355-362.
- [32] Peng. D. Y, Robinson. D. B, A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 15 (1976) 59-64.
- [33] Augesten. D. M, Rochelle. G. T, Peng. X, Chen. C. C, Model of Vapor Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation, *Ind. Eng. Chem. Res*, 28 (1989) 1060-1073.
- [34] Redlich. O, Kwong. J. N. S, On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State Fugacities of Gaseous Solutions, *Chem. Rev*, 44 (1949) 233-244.
- [35] Aronu. U. E, Gondal. S, Hessen. E. T, Haug-Warberg. T, Hartono. T, Hoff. K. A, Svendsen. H. F, Solubility of CO₂ in 15, 30, 45 and 60 mass% MEA from 40 to 120 °C and Model Representation Using Extended UNIQUAC Framework, *Chem. Eng. Sci*, 66 (2011) 6393-6406.
- [36] Soave. G, Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State, *Chem. Eng. Sci*, 27 (1972) 1197-1203.
- [37] Wagner. M, Harbou. I, Kim. J, Ermatchkova. I, Maurer. G, Hasse. H, Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Monoethanolamine in the Low and High Gas Loading Regions, *J. Chem. Eng. Data*, 58 (2013) 883-895.
- [38] Tong. D, Martin Trusler. J. P, Maitland. G. C, Gibbins. J, Fennell. P. S, Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solution of Monoethanoamine or 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol : Experimental Measurements and Modelling, *Inter. J. Gre. Gas. Contr*, 6 (2012) 37-47.
- [39] Kaewsichan. L, Al-Bofersen. O, Yesavage. V. F, Sami Selim. M, Predictions of the Solubility of Acid Gases in Monoethanolamine (MEA) and Methyldiethanolamine (MDEA) Solutions Using the Electrolyte-UNIQUAC Model, *Fluid Phase Equilibria*, 183 (2001) 159-171.
- [40] Faramarzi. L, Kontogeorgis. G. M, Thomsen. K, Stendy. E. H, Extended UNIQUAC Model for Thermodynamic Modeling of CO₂ Absorption in Aqueous Alkanolamine Solutions, *Fluid Phase Equilibria*, 282 (2009) 121-132.

- [41] Al-Rashed. O. A, Ali. S. H, Modeling the Solubility of CO₂ and H₂S in DEA-MDEA Alkanolamine Solutions Using the Electrolyte-UNIQUAC Model, *Sep. Puri. Tech*, 94 (2012) 71-83.
- [42] Zhang. Y, Que. H, Chen. C. C, Thermodynamic Modeling for CO₂ Absorption in Aqueous MEA Solution with Electrolyte NRTL Model, *Fluid Phase equilibria*, 311 (2011) 67-75.
- [43] Pitzer. K. S, Thermodynamics of Electrolytes. 1 . Theoretical Basis and general Equations, *J. Phys. Chem*, 97 (1973) 268-277.
- [44] Kuranov. G, Rumpf. B, Maurer. G, Smirnova. N, Solubility of Single Gases Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions of N-methyldiethanolamine in the Temperature range 313-413 K at Pressures up to 5 MPa, *Ind. Eng. Chem. Res*, 35 (1996) 1959-1966.
- [45] Arcis. H, Rodier. L, Bellerat-Busserolles. K, Coxam. J. Y, Modeling of (Vapor+liquid) Equilibrium and Enthalpy of Solution of Carbon Dioxide (CO₂) in Aqueous Methyldiethanolamine (MDEA) Solutions, *J. Chem. Thermodynamics*, 41 (2009) 783-789.
- [46] Kundu. M, Chitturi. A, Bandyopadhyay. S. S, Prediction of Equilibrium Solubility of CO₂ in Aqueous Alkanolamines Using Differential Evolution Algorithm, *Can. J. Chem. Eng*, 86 (2008) 117-126.
- [47] Silkenbaumer. D, Rumpf. B, Lichtenthaler. R. N, Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol and n-methyldiethaloamine and their Mixtures in the Temperature Range from 313 to 353 K and Pressure up to 2.7 MPa, *Ind. Eng. Chem. Res*, 37 (1998) 3133-3141.
- [48] Clegg. S. L, Pitzer. K. S, Thermodynamics of Multicomponent, miscible, ionic Solutions: Generalized Equations for Symmetrical Electrolytes, *J. Phys. Chem*, 96 (1992) 3513-3520.
- [49] Ma'mun. S, Nilsen. R Svendsen. H. F, Solubility of Carbon Dioxide in 30 mass% Monoethanolamine and 50 mass% Methyldiethanolamine solutions, *J. Chem. Eng. Data*, 50 (2005) 630-634.
- [50] Li. M. H, Chang. B. C, Solubilities of Carbon Dioxide in Water + Monoethanolamine + 2-Amino-2-methyl-1-propanol, *J. Chem. Eng. Data*, 39 (1994) 448-452.
- [51] Tontlwachwuthkul. P, Melsen. A, Jim Lim. C, Solubility of CO₂ in 2-Amino-2-methyl-1-propanol Solutions, *J. Chem. Eng. Data*, 36 (1991) 130-133.
- [52] Kundu. M, mandal. B. P, Bandyopadhyay. S. S, Vapor-liquid Equilibrium of CO₂ in Aqueous of 2-Amino-2-methyl-1-propanol, *J. Chem. Eng. Data*, 48 (2003) 789-796.
- [53] Huttenhuis. P. J. G, Agrawal. N. J, Hogendoorn. J. A, Versteeg. G. F, Gas Solubility of H₂S and CO₂ in Aqueous Solutions of N-methyldiethanolamine, *J. Petro. Sci. Eng*, 55 (2007) 122-134.
- [54] Sidi-Boumedine. R, Hrsmann. S, Fischer. K, Provost. E, Furst. W, Gmehling. J, Experimental Determination of Carbon Dioxide Solubility Data in Aqueous Alkanolamine Solutions, *Fluid Phase Equilibria* 218 (2004) 85-94.

- [55] Kundu. M, Bandyopadhyay. S. S, Modeling Vapor-liquid Equilibrium of CO₂ in Aqueous of N-methyldiethanolamine Through the Simulated Annealing Algorithm, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 83 (2005) 344-353.
- [56] Wilczek-Vera. G, Rodil. E, Vera. J. H, A Complete Discussion of Rationale Supporting the Experimental Determination of Individual Ionic Activities. *Fluid phase Equilibria*, 244 (2006) 33-45.
- [57] Archane. A, Etude de l'Absorption des Gaz Acides dans des Solvants Mixtes : Développement d'une approche expérimentale originale et modélisation des données par une équation d'état d'électrolytes, Thèse de Doctorat (2009), Ecole des Mines de Paris, France.
- [58] ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UP/Pedago/chimie/01/02-Liaison_chimique/deug/pdf/02-liaison_chimique.pdf
- [59] Neveux. T, Modélisation et Optimisation des Procédés de Captage de CO₂ par Absorption Chimique, Thèse de Doctorat (2013), Université de Lorraine, France.
- [60] P. Bruder, A. Grimstvedt, T. Mejdell, H. F. Svendsen, CO₂ Capture into Aqueous Solutions of Piperazine Activated 2-amino-2-methyl-1-propanol, *Chem. Eng. Sci.*, 66 (2011) 6193-6198.
- [61] Furst. W, Renon. H, Representation of Excess Properties of Electrolyte Solutions Using a New Equation of State, *AIChE Journal*, 39(2) (1993) 335–343.
- [62] A. Najafloo, F. Feyzi, A. T. Zoghi, Modeling solubility of CO₂ in Aqueous MDEA Solution Using Electrolyte SAFT-HR EoS, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 58 (2016), 381-390.
- [63] Haghtalab. A, Mazloumi. S. H, Electrolyte Cubic Square-Well Equation of State for Computation of the Solubility CO₂ and H₂S in Aqueous MDEA Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(13) (2010), 6221–6230.
- [64] S. H. Mazloumi, A. Haghtalab, A. H. Jalili, and M. Shokouhi, Solubility of H₂S in Aqueous Diisopropanolamine + Piperazine Solutions: New Experimental Data and Modeling with the Electrolyte Cubic Square-Well Equation of State, *J. Chem. Eng. Data*, 57 (10) (2012), 2625-2631.
- [65] Debye. P, Huckel. E, The Theory of Electrolytes. I. Lowering of Freezing Point and Related Phenomena, *Phys. Z.*, 24 (1923) 185-206.
- [66] Deshmukh. R. D, Mather. A. E, A mathematical model for equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous alkanolamine solutions, *Chem. Eng. Sci.* 36 (1981) 355-362.
- [67] Weiland. R. H, Chakravarty. T, Mather. A. E, Solubility of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Alkanolamines, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 1419-1430.
- [68] Böttinger. W, Maiwald. M, Hasse. H, Online NMR spectroscopic study of species distribution in MEA-H₂O-CO₂ and DEA-H₂O-CO₂, *Fluid Phase Equilibria*, 263 (2008) 131-143.

- [69] Wilson. G. M, Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing, *Journal of the American Chemical Society*, 86 (1964) 127-130.
- [70] Chen. C. C, Britt. H. I, Boston. J. F, Evans. L. B, Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems, Part I: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems, *AIChE J*, 28(4) (1982), 588-596.
- [71] Pitzer. K. S, Electrolytes From Dilute Solutions to Fused Salts, *J. Am. Chem. Soc*, 102 (1980), 2902-2906.
- [72] Renon. H, Prausnitz. J. M, Local Compositions in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures, *AIChE J*, 14 (1968), 135.
- [73] Chen. C. C, Evans. L. B, A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems, *AIChE J*, 32 (1986) 444-454.
- [74] Posey. M. L, Thermodynamic Model for Acid Gas Loaded Aqueous Alkanolamine Solutions, PhD Thesis, University of Texas, Austin, (1996).
- [75] Hilliard. M. D, A Predictive Thermodynamic Model for an Aqueous Blend of Potassium Carbonate, Piperazine, and Monoethanolamine for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas, PhD Thesis, University of Texas, Austin, (2008).
- [76] Sander. B, Extended UNIFAC/UNIQUAC models for 1) Gas solubility calculations and 2) Electrolyte solutions. Ph. D. Thesis Technical University of Denmark, 1984 Denmark.
- [77] Thomsen. K, Rasmussen. P, Modeling of Vapor-liquid-solid Equilibrium in Gas-aqueous Electrolyte Systems, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 1787-1802.
- [78] Kaewsichan. L, Al-Bofersen. O, Yesavage. V. F, Sami Selim. M, Predictions of the Solubility of Acid Gases in Monoethanolamine (MEA) and Methyldiethanolamine (MDEA) Solutions Using the Electrolyte-UNIQUAC Model, *Fluid Phase Equilibria*, 183 (2001) 159-171.
- [79] Sander, BO., Fredenslund, A., Rasmussen, P., Calculation of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems Using an Extended UNIQUAC Equation, *Chem. Eng. Sc*, 41(5) 1986, 1171-1183.
- [80] Monda. T. K, Phase Equilibrium Modeling in Gas Purification System, Dissertation of Master of Technology, Chem. Eng. Dep, National Institute of Technology, (2009), India.
- [81] Mehdizadeha. H, Gupta. M, Da Silva. E. F, Svendsen. H. F, Representation of Piperazine-CO₂-H₂O System Using Extended-UNIQUAC and Computational Chemistry, *Energy Procedia* 37 (2013) 1871-1880.
- [82] Abrams. D. S, Prausnitz. J. M, Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures : A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J*, 21 (1975) 116-128.

- [83] Maurer. G, Prausnitz. J. M, On the Derivation and Extension of the UNIQUAC Equation. Fluid Phase Equilibria, 2 (1978) 91-99.
- [84] Pitzer. K. S, Electrolyte Theory- Improvements since Debye and Hückel, Acc. Chem. Res. 10 (1977) 371.
- [85] Guggenheim, E. A, The Specific Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Strong Electrolytes, Phil. Mag, 19 (1935) 588-643.
- [86] Beutier. D, Renon. H, Representation of $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, and $\text{NH}_3\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ Vapor-Liquid Equilibria, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev, 17(3) (1978) 220-230.
- [87] Chen, C., Britt, H, I., Boston, J, F., Evan, L, B., Extension and Application of the Pitzer Equation for Vapor-Liquid Equilibrium of Aqueous Electrolyte System with Molecular Solutes. AIChE J, 1979, 25(5), 820-831.
- [88] Benguedouar. Y, Algorithme d'Optimisation par Essaim de Particules (OEP) : Application à l'Amélioration des Moteurs, Mémoire de fin d'études, Diplôme de Master en Génie Electrique, Université de M'sila (2012) Algérie.
- [89] Tfaili. W, Conception d'un Algorithme de Colonie de Fourmis pour L'optimisation Continue Dynamique», Thèse de Doctorat de l'Université de Paris 12-Val De Marne, (2007) France.
- [90] M. Minoux, « Programmation Mathématique : Théories et Algorithmes », Dunod, vol. 1, Paris, 1983.
- [91] Hestenes. M. R , Stiefel. E, Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 49 (1952) 409-436.
- [92] Fletcher. R, Reeves. C. M, Function Minimization by Conjugate Gradients. The Computer Journal, 7 (1964) 149-154.
- [93] Polak. E, Ribiere. G, Note sur la Convergence de Méthodes de Directions Conjuguées. Revue Française d'Informatique et de Recherche Opérationnelle, 3 (1969) 35-43.
- [94] Spendley. W, Hext. G, Himsworth. F, Sequential Application of Simplex Designs in Optimization and Evolutionary Operation, Technometrics 4 (1962) 441-461.
- [95] Nelder. J, Mead. R, A Simplex Method for Function Minimization, Computer Journal, 7 (1965) 308-313.
- [96] https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9thode_de_Nelder-Mead.
- [97] Levenberg. K, A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares, Quart. Appl. Math, 2 (1944), 164-168.
- [98] Marquardt. D, An Algorithm for Least Squares Estimation of Nonlinear Parameters, SIAM. J. Appl. Math, 11 (1963), 431-441.

- [99] Metropolis. N, Ulam. S, The Monte Carlo Method, Journal of the American Statistical Association, 44 (1949) 335-341.
- [100] Baranger. C - Julien Mathiaud. J, Cours : Méthode de Monte-Carlo, ENSTA, Année 2012/2013, France.
- [101] Singh. C, Sarkar. D, Practical Considerations in the Optimisation of Induction Motor Design , Electric Power Applications, 139 (1992) 365-373.
- [102] Kirkpatrick. S, Gelatt. C. D, Vecchi. M. P, Optimization by Simulated Annealing, Science 220 (1983) 671-680.
- [103] Cerny. V, Thermodynamical Approach to the Traveling Salesman Problem : A Efficient Simulation Algorithm, Journal of Optimization Theory and Application, 45 (1985) 41-51.
- [104] Metropolis. N, Rosenbluth. A. W, Rosenbluth. M. N, Teller. A. H, Teller. E, Equations of State Calculations by Fast Computing Machines, Journal of Chemical Physics, 21 (1953) 1087-1092.
- [105] Hastings. W. K, Monte Carlo Sampling Methods Using Markov Chains and Their Applications, Biometrika, 57 (1970) 97-109.
- [106] Berthiau. G, Siarry. P, Etat de l'Art des Méthodes d'Optimisation Globale, RAIRO Oper. Res, 35 (2001) 329-365.
- [107] Holland. J. H, Adaptation in Natural and Artificial Systems : An Introductory Analysis with Applications to Biology, Control, and Artificial Intelligence, University of Michigan Press, (1975)-183 pages.
- [108] Goldberg. D, Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning, Addison-Wesley Professional, 11 janvier 1989, ISBN 978-0201157673.
- [109] Alliot. J. M, Schiex. T, Intelligence Artificielle et Informatique Théorique, Editions Cepadues, 1993, ISBN 2-85428-324-4.
- [110] Grierson. D. E, Emergent Computing Methods in Engineering Design : Applications of Genetic Algorithms and Neural Networks, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH&Co. K (1996).
- [111] Melanie. M, An Introduction to Genetic Algorithms. Cambridge, Mass: MIT Press, 1996, 205p.
- [112] Adouane. A, Modélisation des Equilibres entre les Phases Liquides - Application à la substitution des solvants polluants, Master en Génie des Procédés 2015, Département Chimie Industrielle, Université Mohamed Khider de Biskra, ALGERIE.
- [113] Bouallagui. S, Techniques d'Optimisation Déterministe et Stochastique pour la Résolution de Problèmes difficiles en cryptologie, Thèse de Doctorat, Mathématiques. INSA de Rouen, 2010. France.

- [114] Edwards. T. J, Maurer. G, Newman. J, Prausnitz. J. M, Vapor-liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes, *AICHE J*, 24 (1978) 966-976.
- [115] Hamborg. E. S, Versteeg. G. F, Dissociation Constants and Thermodynamic Properties of Amines and Alkanolamines from 293 to 353 K. *J. Chem. Eng. Data*, 54 (2009) 1318-1328.
- [116] Kim. J. H, Dobrogowska. C, Hepler. L, Thermodynamics of Ionization of Aqueous Alkanolamines, *Can. J. Chem*, 65 (1987), 1726-1728.
- [117] Aroua. M. K, Benamor. A, Haji-Sulaiman. M. Z, Equilibrium Constant for Carbamate Formation from Monoethanolamine and its Relationship with Temperature, *J. Chem. Eng. Data*, 44 (1999) 887-891.
- [118] Silkenbaumer. D, Rumpf. B, Lichtenthaler. R. N, Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol and n-methyldiethaloamine and their Mixtures in the Temperature Range from 313 to 353 K and Pressure up to 2.7 MPa, *Ind. Eng. Chem. Res*, 37 (1998) 3133-3141.
- [119] Saul. A, Wagner. W, International Equations for the Saturation Properties of Ordinary Water Substance, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16 (1987) 893-901.
- [120] Rumpf. B, Maurer. G, An Experimental and Theoretical Investigation on the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Strong Electrolytes, *Ber. Bensen-Ges. Phys. Chem.* 97 (1993) 85-97.
- [121] Bieling. V, Kurz. F, Rumpf. B, Maurer. G, Simultaneous Solubility of Ammonia and Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Sodium Sulfate in the Temperature Range 313-393 K and Pressures up to 3 MPa, *Ind. Eng. Chem. Res*, 34 (1995) 1449-1460.
- [122] Plyasunov. A. V, Shock. E. L, Second Cross Virial Coefficients for Interactions Involving Water. *Critical Data Compilation*, *J. Chem. Eng. Data*, 48 (2003) 808-821.
- [123] R. Fowler, E. A, Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, University press, Cambridge, 1949.
- [124] Mehdizadeha. H, Guptaa. M, Kim. I, Da Silva. E, Haug-Warberga. T, Svendsena. H. F, AMP-CO₂-water Thermodynamics, a Combination of UNIQUAC Model, *Computational Chemistry and Experimental Data*, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 18 (2013) 173-182.
- [125] K. Thomsen, P. Rasmussen, R. Gani, Correlation and Prediction of Thermal Properties and Phase Behaviour for a Class of Aqueous Electrolyte Systems, *Chem. Eng. Sci*, 51 (1996) 3675-3683.
- [126] Thomsen. K, Modeling Electrolyte Solution with the Extended Universal Quasi-chemical (UNIQUAC) Model, *Pure Appl. Chem*, 77 (2005) 531-542.
- [127] Li. Y. G, Mather. A. E, Correlation and Prediction of the Solubility of CO₂ and H₂S in Aqueous Solutions of Methyldiethanolamine, *Ind. Eng. Chem. Res*, 36 (1997) 2760-2765.
- [128] Haji-Sulaiman. M. Z, Aroua. M. K, Pervez. M. I, Equilibrium Concentration Profiles of Species in CO₂-alkanolamine-water Systems, *Gas. Sep. Purif*, 10 (1996) 13-18.

- [129] Patterson. C, Slocum. G, Busey. R, Mesmer. R, Carbonate Equilibria in Hydrothermal Systems: First Ionization of Carbonic Acid in NaCl Media to 300 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 46 (1982) 1653-1663.
- [130] Negar. S, Acid Gas Removal from Natural Gas with Alkanolamines : A Modeling and Experimental Study, PhD Thesis, Technical University of Denmark, DK-2800 Lyngby, Denmark (2013).
- [131] Mondal. K. T, Phase Equilibrium Modeling in Gas Purification System, Dissertation of Master of Technology, Chemical Engineering Department, National Institute of Technology, India (2009).
- [132] Djaballah. M. L, Kabouche. A, Vapor-Liquid Equilibrium Prediction of Carbon Dioxide in an Aqueous Alkanolamine Solution Using Deterministic and Stochastic Algorithms, *Chem. Eng. Trans*, 43 (2015) 1837-1842.

ANNEXES

Annexe 1

Paramètres d'interactions utilisés dans le modèle UNIQUAC-électrolyte

1.1 Système (CO₂-H₂O-MEA)

Référence	Pair	u_{ij}^0	u_{ij}^t
Wagner et al; 2013 T=313 K %MEA=15 Modèle 1	MEA-HCO ₃ ⁻	4.9724	5.2360
	MEA-MEACOO ⁻	3.3946	4.0681
	MEA-MEAH ⁺	5.998	6.3464
	MEA ⁺ -HCO ₃ ⁻	8.9074	9.1005
	MEA ⁺ -MEACOO ⁻	8.3291	8.5606

Référence	Pair	u_{ij}^0	u_{ij}^t
Wagner et al; 2013 T=353 K %MEA=15 Modèle 1	MEA-HCO ₃ ⁻	5.4993	5.6085
	MEA-MEACOO ⁻	5.6634	2.3960
	MEA-MEAH ⁺	6.1991	4.6912
	MEA ⁺ -HCO ₃ ⁻	10.801	7.7623
	MEA ⁺ -MEACOO ⁻	10.074	7.04746

Référence	Pair	u_{ij}^0	u_{ij}^t
Wagner et al; 2013 T=393 K %MEA=15 Modèle 1	MEA-HCO ₃ ⁻	6.7798	5.4441
	MEA-MEACOO ⁻	9.8801	3.8300
	MEA-MEAH ⁺	6.6588	2.7205
	MEA ⁺ H ⁺ - HCO ₃ ⁻	10.205	8.1199
	MEA ⁺ H ⁺ - MEACOO ⁻	9.8801	11.486

Référence	Pair	u_{ij}^0	u_{ij}^t
Aronu et al; 2011 T=313 K %MEA=15 Modèle 1	MEA-HCO ₃ ⁻	5.0964	5.0587
	MEA-MEACOO ⁻	4.1291	4.0110
	MEA-MEAH ⁺	5.9962	5.9759
	MEA ⁺ H ⁺ - HCO ₃ ⁻	9.0887	9.0442
	MEA ⁺ H ⁺ - MEACOO ⁻	8.9797	9.0422

Référence	Pair	u_{ij}^0	u_{ij}^t
Aronu et al; 2011 T=333 K %MEA=15 Modèle 1	MEA-HCO ₃ ⁻	5.0488	5.1158
	MEA-MEACOO ⁻	3.6281	3.9253
	MEA-MEAH ⁺	5.9253	6.0126
	MEA ⁺ H ⁺ - HCO ₃ ⁻	8.9179	9.1489
	MEA ⁺ H ⁺ - MEACOO ⁻	9.1369	9.1714

Référence	Pair	u_{ij}^0	u_{ij}^t
Aronu et al; 2011 T=353 K %MEA=15 Modèle 1	MEA-HCO ₃ ⁻	7.5673	5.9162
	MEA-MEACOO ⁻	5.3588	3.7747
	MEA-MEAH ⁺	7.6370	6.0841
	MEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	9.7972	11.207
	MEAH ⁺ - MEACOO ⁻	7.2370	12.414

1.2 Le système MDEA-CO₂-H₂O

Référence	Pair	u_{ij}^0	u_{ij}^t
Kundu et Bandyopadhyay; 2005 T=303 K %MDEA=23.8	MDEAH ⁺ - MDEA	8.8139	2.0480
	MDEA- HCO ₃ ⁻	2.2393	-76.927
	MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	-19.038	30.299

Référence	Pair	u_{ij}^0	u_{ij}^t
Kundu et Bandyopadhyay; 2005 T=313 K %MDEA=23.8	MDEAH ⁺ - MDEA	1.1407	6.4379
	MDEA- HCO ₃ ⁻	0.45642	17.211
	MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	2.5418	5.4100

Référence	Pair	u_{ij}^0	u_{ij}^t
Kundu et Bandyopadhyay; 2005 T=323 K %MDEA=23.8	MDEAH ⁺ - MDEA	1.4048	-2.7590
	MDEA- HCO ₃ ⁻	1.4151	11.209
	MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	-0.30304	3.1494

Référence	Pair	u_{ij}^0	u_{ij}^t
Kundu et Bandyopadhyay; 2005 T=303 K %MDEA=30	MDEAH ⁺ - MDEA	0.15871	-18.898
	MDEA- HCO ₃ ⁻	8.4869	9.8116
	MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	13.930	138.00

Référence	Pair	u_{ij}^0	u_{ij}^t
Kundu et Bandyopadhyay; 2005 T=313 K %MDEA=30	MDEAH ⁺ - MDEA	0.84586	3.0526
	MDEA- HCO ₃ ⁻	3.2897	-14.685
	MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	12.196	11.549

Référence	Pair	u_{ij}^0	u_{ij}^t
Kundu et Bandyopadhyay; 2005 T=323 K %MDEA=30	MDEAH ⁺ - MDEA	7.5749	5.1460
	MDEA- HCO ₃ ⁻	0.51421	10.435
	MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	5.4709	10.019

1.3 Le système (AMP-CO₂-H₂O)

Référence	Pair	u_{ij}^0	u_{ij}^t
Kundu et al; 2003 T=313 K %AMP=25	AMP-HCO ₃ ⁻	4.9981	4.9717
	AMP-AMPCOO ⁻	4.0087	4.0162
	AMP-AMPH ⁺	6.0039	6.0155
	AMPH ⁺ - HCO ₃ ⁻	9.0346	9.0869
	AMPH ⁺ - AMPCOO ⁻	9.0479	9.1455

Annexe 2

Paramètres d'interactions utilisés dans le modèle de PITZER

2.1 Le Système (CO₂-H₂O-MEA)

Référence	Pair	β_{ij}^0	β_{ij}^1
Wagner et al; 2013 T=313 K %MEA=15 Modèle 1	MEA-HCO ₃ ⁻	46.18	10.021
	MEA-MEACOO ⁻	37.439	-15.506
	MEA-MEAH ⁺	104.18	-89.333
	MEA ⁺ H ⁺ - HCO ₃ ⁻	-113.59	43.425
	MEA ⁺ H ⁺ - MEACOO ⁻	43.343	144.91

Référence	Pair	β_{ij}^0	β_{ij}^1
Wagner et al; 2013 T=313 K %MEA=30 Modèle 1	MEA-HCO ₃ ⁻	32.98	4.8975
	MEA-MEACOO ⁻	7.1082	-3.9721
	MEA-MEAH ⁺	36.333	7.6249
	MEA ⁺ H ⁺ - HCO ₃ ⁻	-24.336	35.869
	MEA ⁺ H ⁺ - MEACOO ⁻	1.3303	16.101

Référence	Pair	β_{ij}^0	β_{ij}^1
Tong et al; 2012	MEA-HCO ₃ ⁻	45.095	12.244
T=313 K	MEA-MEACOO ⁻	-35.074	-1.7115
%MEA=30	MEA-MEAH ⁺	57.893	23.041
Modèle 1	MEA ⁺ - HCO ₃ ⁻	-107.83	13.947
	MEA ⁺ - MEACOO ⁻	10.682	25.524

Référence	Pair	β_{ij}^0	β_{ij}^1
Tong et al; 2012	MEA-HCO ₃ ⁻	14.651	-6.1996
T=393 K	MEA-MEACOO ⁻	-21.821	34.496
%MEA=30	MEA-MEAH ⁺	30.092	22.816
Modèle 1	MEA ⁺ - HCO ₃ ⁻	-25.328	49.936
	MEA ⁺ - MEACOO ⁻	16.368	14.655

Référence	Pair	β_{ij}^0	β_{ij}^1
Ma'mun et al; 2005	MEA-HCO ₃ ⁻	5.8972	1.4342
T=393 K	MEA-MEACOO ⁻	4.2803	-23.261
%MEA=30	MEA-MEAH ⁺	88.911	-51.168
Modèle 1	MEA ⁺ - HCO ₃ ⁻	34.194	23.202
	MEA ⁺ - MEACOO ⁻	-42.812	-56.110

Référence	Pair	β_{ij}^0	β_{ij}^1
Aronu et al; 2011 T=313 K %MEA=15 Modèle 1	MEA-HCO ₃ ⁻	15.797	-39.832
	MEA-MEACOO ⁻	16.031	8.3054
	MEA-MEAH ⁺	22.334	-6.5735
	MEA ⁺ -HCO ₃ ⁻	-11.606	65.735
	MEA ⁺ -MEACOO ⁻	94.819	-1.6340

Référence	Pair	β_{ij}^0	β_{ij}^1
Aronu et al; 2011 T=313 K %MEA=30 Modèle 1	MEA-HCO ₃ ⁻	7.7833	5.8369
	MEA-MEACOO ⁻	6.7650	3.3715
	MEA-MEAH ⁺	-10.305	15.627
	MEA ⁺ -HCO ₃ ⁻	40.966	44.225
	MEA ⁺ -MEACOO ⁻	-7.9876	47.421

2.2 Le Système (CO₂-H₂O-MDEA)

Référence	Pair	β_{ij}^0	β_{ij}^1
Ma'mun et al; 2005 T=323 K %MDEA=50	MDEAH ⁺ - MDEA	5.8975	3.5040
	MDEA- HCO ₃ ⁻	2.9103	2.9607
	MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	-129.81	2.0096

Référence	Pair	β_{ij}^0	β_{ij}^1
Huttenhuis et al; 2005 T=298 K %MDEA=50	MDEAH ⁺ - MDEA	0.4759	2.6936
	MDEA- HCO ₃ ⁻	1.2913	1.4352
	MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	4.2311	4.4192

Référence	Pair	β_{ij}^0	β_{ij}^1
Kundu et Bandyopadhyay; 2005 T=303 K %MDEA=23.8	MDEAH ⁺ - MDEA	-23.168	15.490
	MDEA- HCO ₃ ⁻	-5.2076	-2.0635
	MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	-170.66	18.155

Référence	Pair	β_{ij}^0	β_{ij}^1
Kundu et Bandyopadhyay; 2005 T=313 K %MDEA=23.8	MDEAH ⁺ - MDEA	-84.518	3.8974
	MDEA- HCO ₃ ⁻	1.1032	5.5711
	MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	-19.481	64.571

Référence	Pair	β_{ij}^0	β_{ij}^1
Kundu et Bandyopadhyay; 2005 T=323 K %MDEA=23.8	MDEAH ⁺ - MDEA	-85.534	3.3933
	MDEA- HCO ₃ ⁻	3.6790	1.7595
	MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	-36.639	66.588

2.3 Le système AMP-CO₂-H₂O

Référence	Pair	β_{ij}^0	β_{ij}^1
Li et Chang; 1994 T=353 K %AMP=30	AMP-HCO ₃ ⁻	5.2735	-2.9129
	AMP-AMPCOO ⁻	-17.458	-3.6549
	AMP-AMPH ⁺	17.440	5.3528
	AMPH ⁺ -HCO ₃ ⁻	3.1603	42.064
	AMPH ⁺ -AMPCOO ⁻	64.826	6.5433

Référence	Pair	β_{ij}^0	β_{ij}^1
Li et Chang; 1994 T=353 K %AMP=30	AMP-HCO ₃ ⁻	5.0169	-1.8172
	AMP-AMPCOO ⁻	12.507	-26.335
	AMP-AMPH ⁺	-12.302	30.874
	AMPH ⁺ -HCO ₃ ⁻	4.5298	4.0926
	AMPH ⁺ -AMPCOO ⁻	15.571	25.877

Annexe 3

Les paramètres de volume r_i et de l'aire de surface q_i du modèle UNIQUAC

Constituant	r	q	Référence
H ₂ O	0.9200	1.400	[125]
CO ₂	5.4710	6.0806	[82]
MEA	4.2800	4.2800	[40]
MDEA	1.67	1.56	[40]
AMP	7.0904	4.8002	[124]
MEAH ⁺	1.0241	2.5150	[77]
AMPH ⁺	7.2157	6.4637	[124]
MDEAH ⁺	0.12	0.19	[40]
MEACOO ⁻	1.0741	0.1106	[77]
AMPCOO ⁻	12.6945	10.8643	[124]
OH ⁻	9.3973	8.8171	[74]
CO ₃ ⁻²	9.7452	6.4614	[77]
HCO ₃ ⁻	9.1571	6.3461	[77]
H ⁺	0.13779	10 ⁻¹⁵	[74]