



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Théorique et Computationnelle

Par :

M^{lle} ABDELLAOUI Hanane

Sur le thème

**CONTRIBUTION A L'ETUDE THERMODYNAMIQUE DES
SOLUTIONS D'ALCANOLAMINE D'INTERET POUR LE CAPTAGE
DES GAZ A EFFET DE SERRE A L'AIDE DES METHODES DE
CONTRIBUTION DE GROUPES.**

Soutenu publiquement le 22 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme. AYAD Amel	MCB	Université de Tlemcen	Présidente
Mme. BABA AHMED Nouria	MCB	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mme. BELABBACI Aouicha	MCB	Universitaire de Tlemcen	Encadrante

Année Universitaire : 2021 ~ 2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Dans un premier lieu je remercie infiniment mon dieu tout puissant, qui m'a donné le courage d'accomplir ce modeste travail, et de surmonter toutes les difficultés. Aussi je remercie particulièrement mes parents qui m'ont beaucoup encouragée et qui m'ont donné tous les moyens pour terminer mes études.

Ce mémoire a été réalisée dans le laboratoire de recherche "thermodynamique appliquée et modélisation moléculaire LATAM" du Département de chimie, Faculté des sciences, Université Abou-Bekr Belkaïd, Tlemcen.

*J'adresse mes plus sincères remerciements à « **Mme BELABBACI Aouicha** » Maître de Conférence B à l'université de Tlemcen, pour sa disponibilité, la patience et l'aide qu'elle m'apportée qui sans sa méthodologie, ses orientations et ses conseils précieux, ce travail n'aurait pas été accompli. J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur «**MEKELLECHE Sidi Mohamed**», Professeur à l'Université de Tlemcen qui m'a ouvert la porte pour cette spécialité (Chimie Théorique et Computationnelle). Je le remercie également pour son compréhension. Trouvez ici l'expression de mes profonds respects.*

*Je voudrais remercie «**Mme AYAD Amel** » maître de conférences B à L'université de Tlemcen qui a accepté de présider ce jury. Je tiens également à remercier «**Mme Baba ahmed Nouria** » maître de conférences B à l'université de Tlemcen d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.*

Merci à tous.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

- ❖ *A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie ma réussite et tout mon respect : mon chère père.*
- ❖ *A la femme qui souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse mon adorable mère.*
- ❖ *A mon oncle « Ibrahim », que dieu lui donne une longue et joyeuse vie.*
- ❖ *A Ma nièce « Wisal » et mon neveu « Mohamed Amir »*
- ❖ *A mes frères et mes sœurs et mon fiancé qui n'ont pas cessé de me conseiller et soutenir tout au long de mes étude que dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*
- ❖ *A Tous les membres de ma promotion de Chimie Théorique et Computationnelle que je souhaite le succès.*
- ❖ *A toutes personnes qui m'ont encouragé.*

Sommaire

Nomenclature	i
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	vi

Introduction générale	1
Références	5

Chapitre I : Généralités

I.1 Les solutions d'alcanolamines.....	6
I.1.1 Absorption	7
I.1.1.1 Absorption physique	7
I.1.1.2 Absorption chimique	7
I.1.2 Désorption	8
I.1.3 Méthode d'absorption pour l'élimination de CO ₂	8
I.1.4 Mécanisme de captage de CO ₂ par les solutions aqueuses d'alcanoamines	12
I.1.5 Propriétés chimique et physiques des solutions aqueuses des alcanolamines	13
I.2 Méthodes de modélisation	15
I.2.1 Coefficient d'activité.....	17
I.2.2 Modèles thermodynamique	18
I.2.2.1. Les modèles semi-prédictifs.....	19
I.2.2.1.1. Le modèle de Wilson	20
I.2.2.1.2. Le modèle de NRTL	23
I.2.2.1.3. Le modèle de UNIQUAC.....	24
I.2.2.2. Les modèles prédictifs :.....	28
I.2.2.2.1. Le modèle UNIFAC et ses modifications	28
Références.....	34

Chapitre II : Modélisation thermodynamique des équilibres liquide-vapeur à l'aide des modèles thermodynamiques.

II.1 Introduction	39
II.2 Calculs des équilibres liquide – vapeur à l'aide des modèles thermodynamiques	40
II.3 Résultats et discussion	42

II.3.1. Système Monoéthanolamine (1) +Eau (2).....	45
II.3.1.1. Paramètres d'interactions	45
II.3.1.2. Représentation graphique des différents modèles.....	47
II.3.1.3. Choix du modèle	48
II.3.1.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système MEA (1) + Eau(2).....	49
II.3.1.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système MEA (1) + Eau (2).....	50
II.3.2.Système 2-amino-2-Méthyl-1-Propanol(1) + eau (2).....	51
II.3.2.1. Paramètres d'interactions	51
II.3.2.2. Représentation graphique des différents modèles.....	54
II.3.2.3. Choix du modèle	54
II.3.2.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système AMP (1) + Eau(2).....	55
II.3.2.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système AMP (1) + Eau (2).....	56
II.3.3.Système Benzylamine (1) + eau (2).....	57
II.3.3.1. Paramètres d'interactions	57
II.3.3.2. Représentation graphique des différents modèles.....	60
II.3.3.3. Choix du modèle	60
II.3.3.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système Benzylamine(1) + Eau(2).....	61
II.3.3.5.Ecart par rapport à l'idéalité du système Benzylamine(1)+Eau (2)...	62
II.3.4.Système 4-Méthylmorpholine (1) + eau (2).....	63
II.3.4.1. Paramètres d'interactions	63
II.3.4.2. Représentation graphique des différents modèles.....	66
II.3.4.3. Choix du modèle	66
II.3.4.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système 4- Méthylmorpholine (1) + Eau(2).....	68
II.3.4.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système 4-Méthylmorpholine (1) + Eau (2).....	69
Références.....	70
Conclusion.....	71

NOMONCLATURE

Introduction générale :

OMS : L'organisation mondiale de la Santé.

CO₂ : Dioxyde de carbone.

H₂S : Sulfure d'hydrogène.

Chapitre I

Nomenclature :

MEA : Monoéthanolamine.

DGA : Diglycolamine.

DEA : Diéthanolamine.

DIPA : Di-isopropanolamine.

TEA : Triéthanolamine.

MDEA : N-méthyl-diéthanolamine.

AMP : 2-Amino-2-méthyl-1-propanol.

2-PE : 2-Pipéridineéthanol.

N₂O : L'oxyde nitrique.

RR'NH : L'alcanolamine secondaire.

RR'R''N : L'alcanolamine tertiaire.

RR'N⁺COO⁻ : L'ion zwitterion de l'amine secondaire.

H₂O : Eau.

OH⁻ : L'ion d'hydroxyde.

H⁺ : L'ion d'hydrogène.

HCO₃⁻ : L'hydrogénocarbonate.

Aq : Aqueux.

Vap : Vapeur.

KOH : L'hydroxyde de potassium.

Log p : Coefficient de partage.

Lettres majuscules :

T : Température (K).

P : Pression (Pa).

K : Degrés Kelvin.

X_i : Fraction molaire.

G^E : L'enthalpie libre d'excès.

ΔG^{mél} : L'énergie libre de Gibbs de mélange.

ΔS^{mél} : L'entropie libre de mélange.

N_A : Nombre de molécules du type A.

N_B : Nombre de molécules du type B.

V_{iL} : Le volume molaire du composant i à l'état liquide.

V_{k⁽ⁱ⁾} : Le numéro du groupe de type k dans la molécule i.

L_{ij} : L'écart des paramètres.

R : Constante de gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

P_i : Relatif au paramètre de volume i et r de la molécule et varie avec le type de molécules étudiées. sa valeur égale à 2/3.

Q_m : Paramètre de surface du groupe m.

Lettres minuscules :

i : Relatif au composé i.

q_i : Surface de Van der Waals de la molécule i.

r_i : Volume de Van der Waals de la molécule i.

a_{mn} : Le coefficient d'interaction binaire d'unifac.

g_{ji} : L'énergie d'interaction entre une paire de molécules i-j.

Lettres grecques :

γ_i : Coefficient d'activité de composé i.

$\mu_i^{\text{mél}}$: Potentiel chimique de l'espèce i.

γ_i^{Com} : Contribution combinatoire du coefficient d'activité de i.

$\gamma_i^{\text{rés}}$: Contribution résiduelle du coefficient d'activité de i.

a_{ij} : représente l'énergie d'interaction entre les molécules i et j.

ξ_i : Fraction de surface du constituant i.

Λ_{ij} : Paramètre binaire ajustable dans le modèle de Wilson.

λ_{ij} : Transition.

α_{ij} : Facteur de dispersion entre i et j de NRTL.

τ_{ij} : Paramètre d'interaction binaire entre i et j.

θ_i : Fraction surfaciale de la molécule i.

Φ_i : La fraction volumique d'un composé i.

ϕ_i : Coefficient de fugacité du composé ou du mélange i.

Γ_k : Le coefficient d'activité résiduel du groupe k.

$\Gamma_k^{(i)}$: Le coefficient résiduel du groupe k dans une solution contenant des groupements de l'espèce i seulement.

θ_m : La fraction surfacique du groupement m.

φ_i : Coefficient de fugacité du composé ou du mélange i.

Ψ_{mn} : Paramètre d'interaction binaire UNIFAC entre les groupements fonctionnels m et n.

Chapitre II**Nomenclature :**

HNO_3 : Acide nitrique.

Lettres majuscules :

Q_i : Paramètre de surface du groupe i.

R_i : Paramètre de volume du groupe i.

C_{ij}^0 ; C_{ji}^0 : Les paramètres d'interactions binaires ajustables NRTL.

ΔU_{ij}^0 ; ΔU_{ji}^0 : Les paramètres d'interactions binaires ajustables INIQUAC.

Lettres minuscules :

i : Relatif au composé i.

n : Nombre d'élément.

m : nombre de phase.

x_i : Fractions molaires du constituant i.

y_i : Fraction molaire du constituant i en phase vapeur.

Lettres grecques :

μ_i^α : Potentiel chimique de l'espèce i de phase α .

μ_i^β : Potentiel chimique de l'espèce i de phase β .

f_i : Fugacité du constituant i.

Λ_{ij}^0 , Λ_{ji}^0 : Les paramètres d'interactions binaires ajustables Wilson.

γ_1 : coefficient d'activité de composé 1.

γ_2 : coefficient d'activité de composé 2.

Conclusion générale :

N_2 : Azote.

O_2 : L'oxygène.

Liste des figures :

Numéro de figure :	Titre :	N° de page
Figure 1	Emissions de CO ₂ mondiales par source d'activité.	02
Figure I. 1	Simple schéma montre la différence entre l'absorption et la désorption.	08
Figure I.2	Schéma de traitement des gaz acides d'une usine.	11
Figure I.3	Unité d'absorption Schott.	12
Figure II.1	Dépendance en température des paramètres d'interactions: ($\blacksquare \Delta_{ij}^0$); ($\blacksquare \Delta_{ji}^0$) pour le système: MEA(1) + eau(2) avec le modèle de Wilson.	46
Figure II.2	Dépendance en température des paramètres d'interactions: ($\blacksquare C_{ij}^0$); ($\blacksquare C_{ji}^0$) pour le système: MEA(1) + eau(2) avec le modèle de NRTL.	46
Figure II.3	Dépendance en température des paramètres d'interactions: ($\blacksquare \Delta U_{ij}^0$); ($\blacksquare \Delta U_{ji}^0$) pour le système: MEA(1) + eau(2) avec le modèle de UNIQUAC.	47
Figure II.4	Modélisation des isothermes du système : MEA(1) + eau (2) (...) Wilson; (----) NRTL; (- - -), UNIQUAC; (-); Mod UNIFAC(La); (\blacklozenge 293.15 K; \bullet 323.15 K; \blacksquare 343.15; \blacktriangle 363.15 K) points expérimentaux.	48
Figure II.5	Comparaisons des coefficients d'activité γ_1 (\bullet , \circ), γ_2 (\blacktriangle , Δ) expérimentaux et ceux calculés, du système binaire: MEA(1) + eau(2) (\circ , Δ) Wilson ; (\bullet , \blacktriangle) Expérimentaux .	50
Figure II.6	Ecart par rapport à l'idéalité du système Monoéthanolamine (1) + eau(2); (\diamond , \circ , \square , Δ) points expérimentaux ; (\blacklozenge 293.15 K; \bullet 323.15 K; \blacksquare 343.15; \blacktriangle 363.15 K) Wilson.	51
Figure II.7	Dépendance en température des paramètres d'interactions: ($\blacksquare \Delta_{ij}^0$); ($\blacksquare \Delta_{ji}^0$) pour le système: AMP(1) + eau(2) avec le modèle de Wilson.	52
Figure II.8	Dépendance en température des paramètres d'interactions: ($\blacksquare C_{ij}^0$); ($\blacksquare C_{ji}^0$) pour le système: AMP(1) + eau(2) avec le modèle de NRTL.	53
Figure II.9	Dépendance en température des paramètres d'interactions: ($\blacksquare \Delta U_{ij}^0$); ($\blacksquare \Delta U_{ji}^0$) pour le système: AMP (1) + eau(2) avec le modèle de UNIQUAC.	53
Figure II.10	Modélisation des isothermes du système : AMP (1) + eau (2) (...) Wilson; (----) NRTL; (- - -),	54

	UNIQUAC; (—); Mod UNIFAC(Do); (◆ 293.15 K; ● 323.15 K; ■ 343.15; ▲ 363.15 K) points expérimentaux.	
Figure II.11	Comparaisons des coefficients d'activité γ_1 (●, ○), γ_2 (▲, Δ) expérimentaux et ceux calculés, du système binaire: AMP(1) + eau(2) (○, Δ) NRTL ; (●, ▲) expérimentaux.	56
Figure II.12	Ecart par rapport à l'idéalité du système AMP(1) + eau(2); (◇, ○, □, Δ) points expérimentaux; (◆ 293.15 K; ● 323.15 K; ■ 343.15; ▲ 363.15 K) NRTL.	57
Figure II.13	Dépendance en température des paramètres d'interactions: (□ Λ_{ij}^0); (□ Λ_{ji}^0) pour le système: Benzylamine (1) + eau(2) avec le modèle de Wilson.	58
Figure II.14	Dépendance en température des paramètres d'interactions: (■ C_{ij}^0); (■ C_{ji}^0) pour le système: Benzylamine (1) + eau(2) avec le modèle de NRTL.	59
Figure II.15	Dépendance en température des paramètres d'interactions: (■ ΔU_{ij}^0); (■ ΔU_{ji}^0) pour le système: Benzylamine (1) + eau(2) avec le modèle de UNIQUAC.	59
Figure II.16	Modélisation des isothermes du système : Benzyleamine (1) + eau (2) (...) Wilson; (-----) NRTL; (- - -), UNIQUAC; (—); Mod UNIFAC(La); (◆ 293.15 K; ● 323.15 K; ■ 343.15; ▲ 363.15 K) points expérimentaux.	60
Figure II.17	Comparaisons des coefficients d'activité γ_1 (●, ○), γ_2 (▲, Δ) expérimentaux et ceux calculés, du système binaire: Benzylamine (1) + eau(2) (○, Δ) NRTL ; (●, ▲) expérimentaux.	62
Figure II.18	Ecart par rapport à l'idéalité du système Benzylamine (1) + eau(2); (◇, ○, □, Δ) points expérimentaux ; (◆ 293.15 K; ● 323.15 K; ■ 343.15; ▲ 363.15 K) NRTL.	63
Figure II.19	Dépendance en température des paramètres d'interactions: (■ Λ_{ij}^0); (■ Λ_{ji}^0) pour le système: 4-Methylmorpholine (1) + eau(2) avec le modèle de Wilson.	64
Figure II.20	Dépendance en température des paramètres d'interactions: (■ C_{ij}^0); (■ C_{ji}^0) pour le système 4-Methylmorpholine (1) + eau(2) avec le modèle de NRTL.	67
Figure II.21	Dépendance en température des paramètres d'interactions: (■ ΔU_{ij}^0) (■ ΔU_{ji}^0) pour le système : 4-Methylmorpholine(1) +eau(2) avec le modèle d'UNIQUAC.	65

Figure II.22	Modélisation des isothermes du système : 4-Methylmorpholine (1) + eau (2) (...) Wilson; (-----)NRTL; (- - -), UNIQUAC; (—); Mod UNIFAC(La); (◆ 313.15 K; ● 323.15 K; ■ 343.15; ▲ 363.15 K) points expérimentaux.	65
Figure II.23	Comparaisons des coefficients d'activité γ_1 (●, ○), γ_2 (▲, Δ) expérimentaux et ceux calculés, du système binaire: 4-Methylmorpholine (1) + eau(2) (○, Δ) NRTL ; (●, ▲)expérimentaux.	68
Figure II.24	Ecart par rapport à l'idéalité du système 4-Methylmorpholine (1) + eau(2); (◇, ○, □, Δ) points expérimentaux; (◆ 293.15 K; ● 323.15 K; ■ 343.15; ▲ 363.15 K) NRTL.	69

Liste des tableaux :

Tableau :	Titre :	N° de page :
Tableau I.1	Caractéristiques physicochimiques de quelques alcanolamines.	14
Tableau I.2	Modèles thermodynamiques prédictifs et semi-prédictifs.	19
Tableau II.1	Les systèmes binaires étudiés.	43
Tableau II.2	Découpage des molécules selon le modèle UNIFAC.	44
Tableau II.3	Valeurs des paramètre d'interactions α_{ij} (NRTL).	44
Tableau II.4	Paramètres d'interactions de modèle de Wilson dans chaque température étudié de système de MEA (1) + eau (2).	46
Tableau II.5	Paramètres d'interactions de modèle de NRTL dans chaque température étudié de système MEA (1) + eau (2).	46
Tableau II.6	Paramètres d'interactions du modèle d'UNIQUAC pour chaque température étudié de système MEA (1) + eau (2).	47
Tableau II.7	Valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié de système MEA (1) + eau (2).	48
Tableau II.8	Paramètres d'interactions des différents modèles dans le domaine de température étudié de système MEA (1) + eau (2).	49
Tableau II.9	Paramètres d'interactions de modèle de Wilson pour chaque température étudié de système AMP (1) + eau (2).	52
Tableau II.10	Paramètres d'interactions de modèle de NRTL pour chaque température étudié de système AMP (1) + eau (2).	53
Tableau II.11	Paramètres d'interactions de modèle d'UNIQUAC pour chaque température étudié de système AMP (1) + eau (2).	53
Tableau II.12	Valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié de système AMP (1) + eau (2).	55
Tableau II.13	Paramètres d'interactions des différents modèles dans le domaine de température étudié de système AMP (1) + eau (2).	55

Tableau II.14	Paramètres d'interactions de modèle de Wilson pour chaque température étudié de système benzylamine (1) +eau (2).	58
Tableau II.15	Paramètres d'interactions de modèle de NRTL pour chaque température étudié de système benzylamine (1) +eau (2).	59
Tableau II.16	Paramètres d'interactions de modèle d'UNIQUAC pour chaque température étudié de système benzylamine (1) +eau (2).	59
Tableau II.17	Valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié benzylamine(1) +eau (2).	61
Tableau II.18	Paramètres d'interactions des différents modèles dans le domaine de température étudié de système benzylamine(1) +eau (2).	61
Tableau II.19	Paramètres d'interactions de modèle de Wilson pour chaque température étudié de système 4-Méthylmorpholine(1) (1) + eau (2).	64
Tableau II.20	Paramètres d'interactions de modèle de NRTL pour chaque température étudié de système 4-Méthylmorpholine(1) (1) + eau (2).	65
Tableau II.21	Paramètres d'interactions de modèle d'UNIQUAC dans chaque température étudié de système 4-Méthylmorpholine(1) (1) + eau (2).	65
Tableau II.22	Valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié de système 4-Méthylmorpholine(1) + eau(2).	67
Tableau II.23	Paramètres d'interactions des différents modèles dans le domaine de température étudié système 4-Méthylmorpholine(1) + eau(2).	67

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La pollution atmosphérique a des répercussions importantes sur la santé humaine et les intérêts économiques de la société. Malgré les efforts déployés depuis quelques décennies pour réduire ces émissions, l'exposition aux polluants atmosphériques constitue une source majeure pour la santé et représente un vrai problème de santé publique. Selon l'OMS (L'Organisation mondiale de la Santé), La pollution atmosphérique est à l'origine d'environ 7 millions de décès en 2016, ce qui la place parmi les principaux risques mondiaux pour la santé. **(Aghlallou, 2021)**

Après la vapeur d'eau, le CO₂ est le gaz à effet de serre présent en plus grande quantité dans l'atmosphère, et qui contribue le plus à l'effet de serre. C'est donc essentiellement sur ce gaz que les pays ont décidé d'agir. La prise de conscience qui est en cours a conduit les responsables politiques à contraindre ou à inviter les industriels à limiter les rejets de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Ainsi, depuis les accords de Kyoto en décembre 1997, certains pays ont imposé un seuil d'émission au-delà duquel le CO₂ émis est soumis à des taxes, afin d'inciter les industries produisant du CO₂ à trouver des solutions pour réduire l'émission de gaz dans l'atmosphère. **(Sandrine, 2005)**

Parmi les différentes solutions proposées afin de remédier à ce problème, la séquestration du CO₂ dans des formations géologiques suffisamment perméables du sous-sol (aquifère ou gisement en fin d'exploitation) apparaît comme une solution tout à fait envisageable techniquement et économiquement. Cette solution a ainsi été retenue par la compagnie pétrolière norvégienne (Statoil) qui a lancé en 1996 le premier programme industriel de séquestration de CO₂ dans un aquifère. L'ambition de ce programme est d'injecter et de stocker un million de tonnes de CO₂ tous les ans dans l'aquifère d'**Utsira** qui surmonte le gisement de gaz de : **Sleipner** en mer du Nord. Le CO₂ stocké est produit avec les hydrocarbures du gisement. **(Sandrine 2005)**

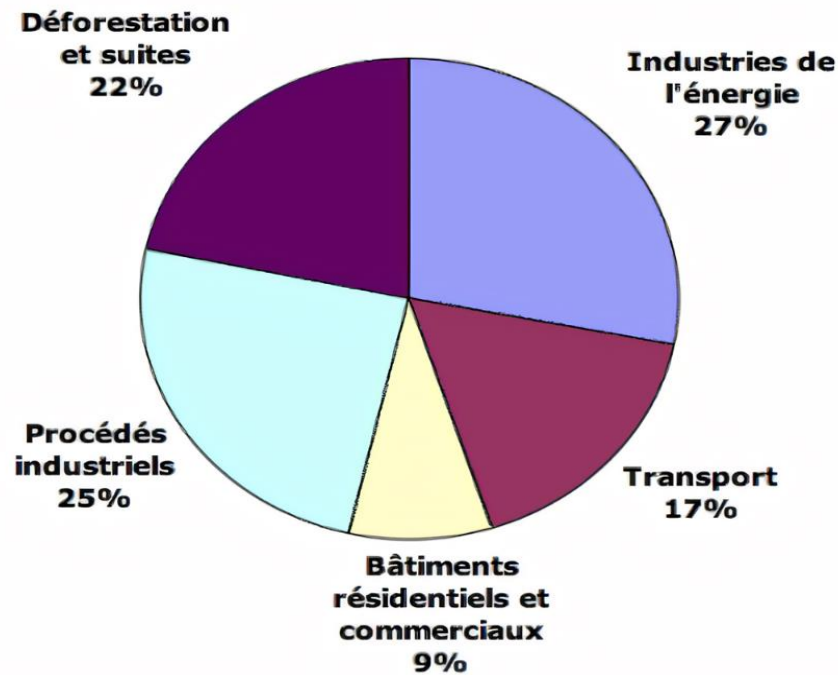


Figure .1. Emissions de CO₂ mondiales par source d'activité

L'accroissement de l'effet de serre est dû en grande partie au gaz carbonique, CO₂, injecté dans l'atmosphère par l'utilisation intense des combustibles fossiles : charbon, pétrole et gaz naturel. Ainsi, la hausse de la concentration moyenne de CO₂ atmosphérique est une des principales préoccupations environnementales actuelles. L'activité humaine augmente les quantités de gaz à effet de serre rejetées dans l'atmosphère à un rythme beaucoup plus brutal que celui imposé par les variations climatiques naturelles liées principalement aux glaciations, à l'échelle de quelques milliers d'années. (Petit et al, 1999)

L'élimination des impuretés des gaz acides telles que le CO₂ et le H₂S à l'aide d'alcanolamines requiert la connaissance de l'équilibre vapeur-liquide (ELV) de (gaz acide + alcanolamine aqueux). La représentation de données expérimentales ELV avec un modèle thermodynamique rigoureux est nécessaire pour que l'on puisse interpoler systématiquement entre les données expérimentales et les extrapoler au-delà. (Madhusree, 2007)

INTRODUCTION GENERALE

Le cadre thermodynamique est basé à la fois sur les équilibres de réaction chimique /dissociation et sur les équilibres liquide-vapeur- phase pour les espèces moléculaires. Pour modéliser la thermodynamique des systèmes (Gaz acide + Alcanolamine + Eau), nous devons comprendre les systèmes binaires constituants. Ce sont les sous - systèmes : (Alcanolamine + eau), (Gaz acide + eau), et (Gaz acide + Alcanolamine). Le mélange (Alcanolamine + eau) est un système d'électrolyte faible simple, et le degré de dissociation de l'électrolyte est négligeable, sauf à des dilutions élevées. Les équilibres physiques prédominent pour les systèmes (eau+ alcanolamine) et (eau+ acide gaz) et l'équilibre chimique peut être ignoré. **(Madhusree, 2007)**

Pour mettre au point de nouveaux procédés de captage, il est primordial de développer des modèles théoriques représentant les systèmes CO₂/amine/eau et amine/eau. Afin de les développer, il est particulièrement nécessaire d'avoir des informations sur les équilibres chimiques et physiques qui interviennent dans le processus de captage, ainsi que sur les grandeurs thermodynamiques de mélange associées. Un important défi en thermodynamique appliquée est la prédiction du comportement des équilibres de phases sans avoir recours à l'expérimentation. La modélisation thermodynamique des systèmes binaires du type amine/eau est basée sur le calcul de l'énergie de Gibbs d'excès ou le calcul de coefficients d'activité. **(Baba ahmed, 2014)**

Notre objectif, c'est l'application de modèles thermodynamiques de coefficients d'activité semi-prédictifs (Wilson, NRTL, UNIQUAC) et prédictifs (UNIFAC original, modifié Dortmund et modifié Larsen (Lyngby)) aux équilibres liquide-vapeur de plusieurs mélanges binaires formés d'un alcanolamine et de l'eau, et de trouver le modèle thermodynamique qui permet de restituer correctement et exactement les données expérimentales de ces systèmes.

La structure de ce manuscrit est divisée en deux chapitres :

- ✓ Dans une première partie (chapitre I), nous présentons en premier lieu une généralité sur les alcanolamines, en suite nous rapportons brièvement quelques notions de base de la thermodynamique, et les différents modèles :

INTRODUCTION GENERALE

Wilson/NRTL /UNQUAC/UNIFAC et ces modification.

✓ Le second chapitre est réservé à la modélisation thermodynamique des isothermes liquide-vapeur en utilisant les différents modèles thermodynamiques existant dans le programme PROSIM pour les quatre systèmes binaires suivants :

- Monoéthanolamine (1) + Eau (2)
- 2-amino-2-Methyl-1-Propanol (1) + Eau (2)
- Benzylamine (1) + Eau(2)
- 4-Methylmorpholine (1) + Eau(2)

Ce mémoire se termine par une conclusion.

Références

Aghlallou, y. Association de la pollution de l'air et du cancer dans la région du Grand Casablanca : une étude écologique. 2021.

Sandrine, P. Solubilité de CO₂ dans les saumures des bassins sédimentaires. 2005.

Petit, J. R. ; Jouzel, J. ; D. Raynaud, D. ; Barkov, N. I. ; J.-M. Barnola, J.M. ; Basile, I. ; Bender, M. ; Chappellaz, J. ; Davis, M. ; Delaygue, G. ; Delmotte, M. ; Kotlyakov, V. M. ; Legrand, M. ; Lipenkov, V. Y. ; Lorius, C. ; PÉpin, L. ; Ritz, C. ; Saltzman, E. ; Stievenard, M. Carottage de Vostok. *Nature*, 399.1999.

Madhusree, K. Thermodynamics of Alkanolamine + Water System .2007.

Baba ahmed, N. Etude thermodynamique des amines et de leurs mélanges : mesure et modélisation. Thèse doctorat. Université Tlemcen. 2014.

Chapitre I

Généralités

I.1. Les solutions aqueuses d'alcanolamines :

Une grande variété de solutions aqueuses d'alcanolamines a été proposée et étudiée comme solvants pour l'élimination des gaz acides, tels que le dioxyde de carbone (CO_2) et le sulfure d'hydrogène (H_2S), à partir de sources industrielles par un procédé d'absorption-désorption. (Kohl et al, 1997). Ce processus est de la nature réaction réversible. Il s'agit de mélanger le gaz acide avec des solutions aqueuses d'alcanolamines dans une colonne d'absorption dans des conditions proches de l'air ambiant et transfert de la solution enrichie en gaz dans une seconde colonne, connue sous le nom de colonne de décapage, pour la régénération à une température généralement comprise entre 373 et 393 K. (Rochelle et al, 2016)

Ainsi que à la dégradation d'alcanolamines en présence d'oxygène, corrosion des équipements et impact environnemental des émissions potentielles d'alcanolamines, constituent toujours des obstacles majeurs à l'application de cette technologie à grande échelle, en particulier pour les gaz de combustion. (Mac Dowell et al, 2010)

Le développement d'un procédé de captage de gaz acides économiques et moins d'intensité énergétique, avec un impact environnement réduit, repose sur la sélection des meilleurs solvants, car c'est précisément la chimie et les propriétés thermophysiques du solvant déterminent la performance globale et le coût de ces processus. (Luís et al, 2018)

Les solutions aqueuses d'alcanolamine sont fréquemment utilisées pour éliminer les gaz acides tels que le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène provenant des flux de gaz dans le gaz naturel, les industries synthétiques et de raffinage. Plusieurs options sont disponibles pour éliminer l'acide gaz, mais de loin le plus populaire est l'absorption par des solvants à base d'amine tels que monoéthanolamine (MEA), diglycolamine (DGA), diéthanolamine (DEA), diisopropanolamine (DIPA), triéthanolamine (TEA), N-méthyl-diéthanolamine (MDEA), 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP) et 2-pipéridineéthanol (2-PE) réversibles processus d'absorption-régénération. (Kohl et al, 1976)

I.1.1.Absorption :

L'absorption est un processus physique et chimique : pour un corps mis en contact avec un fluide ou une énergie, permet d'en prélever une partie. Le corps absorbé est inclus dans celui qui l'a absorbé.

I.1.1.1.Absorption physique :

Les processus d'absorption physique (**Burr et al, 2008**) sont le type de processus d'absorption où le solvant n'interagit que physiquement avec les gaz acides. Ce procédé peut être utilisé lorsque le gaz d'alimentation est caractérisé par une pression partielle CO₂/H₂S élevée et des températures basses. Le CO₂/H₂S est libéré à la pression atmosphérique. L'existence d'hydrocarbures lourds dans le gaz d'alimentation limite l'utilisation étendue de solvant physique. De plus, de faibles pressions partielles de gaz acides peuvent également décourager l'application de solvants physiques. Le choix du solvant physique dépend du cas, par exemple : le méthanol est un procédé de solvant physique qui a été utilisé pour éliminer le CO₂. L'inconvénient de ce procédé est qu'il faut régénérer le solvant à basse température. (**Tianyuan, 2017**)

I.1.1.2.Absorption chimique :

Les procédés d'absorption chimique sont utilisés pour éliminer les gaz acides par réaction chimique à action aqueuse entre un solvant et les gaz. Ces procédés utilisent un solvant, soit une alcanolamine (procédé aux amines (**Kohl et al, 1997**) soit un sel alcalin (procédés au carbonate de potassium chaud (**Rochelle et al 2017**)) dans une solution aqueuse. Le procédé aux amines est largement utilisé pour purifier gaz naturel avec une large gamme de pression partielle sur les gaz acides, et il a un coût d'équipement et d'exploitation inférieure Les solvants à base d'amines couramment utilisés pour le processus d'absorption sont MEA, DEA et MDEA qui réagissent avec le gaz acide (CO₂ et H₂S). H₂S et CO₂ peuvent être dissociés d'une solution aqueuse d'amine par la chaleur). (**Tianyuan, 2017**)

I.1.2. Désorption :

La désorption est le phénomène inverse de la sorption (adsorption ou absorption), ou les ions ou les molécules absorbées se détachent du substrat.

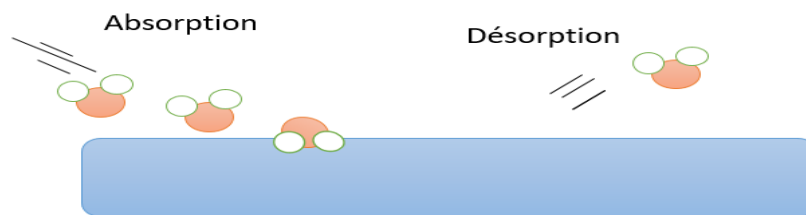


Figure I. 1. Simple schéma montre la différence entre l'absorption et la désorption.

I.1.3. Méthode d'absorption pour l'élimination de CO₂ :

L'élimination de CO₂ a été pratiquée à l'échelle industrielle depuis plusieurs décennies déjà et où dans la majorité des cas, elle est une étape nécessaire d'un bon nombre de procédés différents. A titre d'exemple, dans les procédés de gaz naturel, le dioxyde de carbone est éliminé pour réduire le coût de compression et de transport du gaz. Aussi dans les procédés de fabrication de l'ammoniac, le dioxyde de carbone est éliminé du courant d'hydrogène car il est considéré comme un contaminant (poison) pour le catalyseur dans la réaction entre l'hydrogène et l'azote. (Kabouche, 2007)

➤ Procédés d'élimination de CO₂ :

L'élimination ou la capture du gaz carbonique se fait grâce aux solutions d'alcanolamines qui sont soit des amines primaires, secondaires ou tertiaires et renferment un groupement hydroxyle pour faciliter la solubilité dans l'eau et qui ils ont un caractère basique et réagissent avec les gaz d'acide pour donner différents produits de réaction. Cette situation place le captage du gaz carbonique en tête des préoccupations économiques de la plupart des pays. (Kabouche, 2007)

La réduction du CO₂ est spécifiquement faite par les différentes alcanolamines dont on peut citer :

- **Primaire** : la monoéthanolamine (MEA) et la diglycolamine (DGA) qui sont les plus réactives avec les gaz acides et ils permettent des séparations de grande pureté. Cependant leur capacité d'absorption du CO₂ est relativement faible :

L'absorption d'une mole de CO₂ \longrightarrow deux moles d'amine.

- **Secondaire** : la diéthanolamine (DEA) et la diisopropanolamine (DIPA). Elles sont moins réactives que des amines primaires et ne sont donc à utiliser que pour des objectifs moins exigeants en termes de pureté. La tension de vapeur de la DEA est assez faible, limitant les pertes par évaporation. Par contre, il a plusieurs réactions irréversibles avec le CO₂ qui forment des produits de dégradation corrosifs.

- **Tertiaire** : la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) et la Triéthanolamine (TEA). Ces amines sont moins réactives que les amines secondaires mais leur capacité d'absorption est plus grande. Pour une solution aqueuse de MDEA : il faut une mole d'amine pour absorber une mole de CO₂. Puisque la vitesse de réaction de ces amines avec le gaz est très lente, ils sont parfois activées avec des amines primaires ou secondaires afin d'élever leur réactivité vis-à-vis du CO₂.



Il y a une abondante littérature qui s'est intéressée au sujet sous ses différents aspects, notamment la faisabilité des procédés et de la modélisation et simulation des phénomènes qui s'y accompagnent, l'étude de la physico-chimie des systèmes mis en place et la variabilité des systèmes gaz-liquide mis en contact. (Kabouche, 2007)

Quelque auteurs ont mesuré le flux de transfert de matière de la réaction de CO₂ avec la (MEA), la (DEA) et la (TEA), et ils sont comparés les différents flux. **(Danckwerts et al, 1979)**

Une autre étude expérimentale de l'absorption de CO₂ par différentes solutions d'alcanolamines, les auteurs dans laquelle ont montré que la réaction entre CO₂ et MEA est du premier ordre. Leurs données mesurées expérimentalement, sur DEA et DIPA ont été très bien exprimées en se basant sur le mécanisme qu'ils ont proposé. Ils ont montré qu'il y a une forte dépendance de l'ion hydroxyde OH qui a été d'ailleurs incorporé dans le mécanisme de la réaction. Avec TEA et MDEA, les résultats ont montré le non formation des alkyl-carbonates. **(Blauwhoff et al, 1984)**

Autre auteurs, ils ont déterminé expérimentalement la cinétique de désorption de CO₂ à partir d'une solution concentrée de méthyl-diéthanolamine dans l'intervalle de [312-383 K]. La désorption se passe en un régime réactionnel rapide selon la théorie du film. Dans leur travail, les auteurs ont dimensionné un appareil thermo régulé pour la mesure de l'aire interfaciale du réacteur dans le but d'effectuer des mesures précises de la désorption de CO₂ jusqu'à la température de 383K. **(Cadours et al, 1997)**

En 1997, **Pani** et al ont aussi déterminé expérimentalement la cinétique d'absorption de CO₂ par une solution concentrée de méthyl-diéthanolamine dans l'intervalle [296-343] K où la réaction s'est montrée du premier ordre. Leurs expériences ont été faites sur la base d'une alcanolamine (MDEA) ayant une concentration de 10 à 50 % en masse et les résultats ont été comparés avec ceux de la littérature. Les mesures de la cinétique ont été faites en enregistrant les valeurs de la pression grâce à un appareil du type Lewis thermo régulé. Les propriétés de transfert pour cet appareil ont été caractérisées par comparaison avec le système (MDEA + Eau + N₂O) à partir de corrélations. **(Pani et al, 1997)**

L'absorption sélective de H₂S réduit considérablement le coût de traitement des effluents gazeux, en réduisant le flux de transfert de CO₂. Ce flux est généralement beaucoup moins important pour les amines tertiaires que pour les amines secondaires et primaires, ce qui explique l'utilisation des amines tertiaires dans l'absorption

sélective. Par contre il est plus recommandé d'utiliser les amines primaire et secondaire quand il s'agit d'éliminer le CO₂ uniquement. (Blauwhoff et al, 1984)

L'étude la cinétique et le mécanisme des alcanolamines primaires et secondaires avec le dioxyde de carbone à savoir : 1-amino-2-propanol, 3-amino-1-propanol, 2-méthyl aminoéthanol et 2-éthyl aminoéthanol, prouve que le mécanisme réactionnel passe par la formation de carbamates donc en plusieurs étapes plutôt qu'une réaction qui se fait en une seule étape. Les auteurs ont utilisé par ailleurs, des données expérimentales de la littérature pour évaluer les constantes de vitesse de réaction à la température de 303 K. (Olgac et al, 1999)

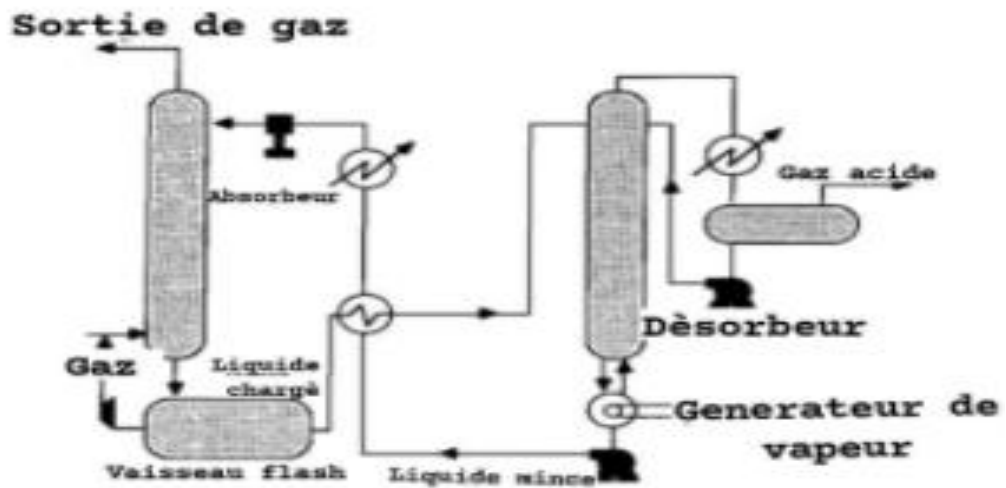


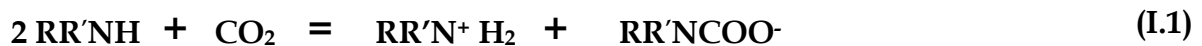
Figure I.2. Schéma de traitement des gaz acides d'une usine.



Figure I.3. Unité d'absorption Schott.

I.1.4. Mécanisme de captage de CO₂ par les solutions aqueuses d'alcanoamines :

Les amines primaires et secondaires peuvent former un carbamate avec le dioxyde de carbone selon la réaction :



Caplow a proposé le mécanisme réactionnel suivant pour expliquer la formation du carbamate. (Caplow et al, 1968)

D'abord, le CO₂ réagit avec une première molécule d'amine pour former un zwitterion intermédiaire :



Puis, le zwitterion réagit avec une seconde molécule d'amine pour former le carbamate :



Pour toutes les amines, une certaine quantité de carbamate s'hydrolyse selon la réaction :

- Formation de l'hydrogénocarbonate :



- Ionisation d'eau :



- Equilibre liquide-vapeur du CO₂ :



Dans le cas d'un encombrement stérique autour de l'azote, le carbamate est instable et la réaction est alors analogue à celle des amines tertiaires. (Sartori et al, 1983)

Pour les amines tertiaires, Barth et al, ont proposé un mécanisme réactionnel où elles réagissent avec le dioxyde de carbone et l'eau. (Barth, 1981)

Selon la réaction :



I.1.5. Propriétés chimique et physiques des solutions aqueuses des alcanolamines :

Les alcanolamines sont des composés chimiques spéciaux qui transportent les groupes fonctionnels " l'hydroxy (-OH) et l'amino (-NH₂, -NHR) " sur une chaîne carbonique. Le groupe amine de base est utilisé pour absorber le gaz acide de CO₂, alors que le groupe puissance associative augmente en raison de laquelle la pression de vapeur du solvant réduit. La raison pour l'utilisation des alcanolamines pour l'absorption de gaz comme le CO₂ du gaz naturel est que le taux de l'absorption de CO₂ est très élevé par rapport à d'autres solvants (comme le KOH). (Sourav, 2011)

Tableau I.1. Caractéristiques physicochimiques de quelques alcanolamines.

IUPAC	Numéro de CAS	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Log p
Monoethanolamine	141-43-5	C ₂ H ₇ NO	61,080	1,018	-1,310
2-amino-2-Methyl-1-Propanol	124-68-5	C ₄ H ₁₁ NO	89,140	0,930	-0,610
4-MethylMorpholine	109-02-4	C ₅ H ₁₁ NO	101,150	0,931	N/A
Benzylamine	100-46-9	C ₇ H ₉ N	107,200	0,979	-1.48
N-benzylethanolamine	104-63-2	C ₉ H ₁₃ NO	151,210	1,065	1,159
1,2 Bis (2-aminoethoxy) ethane	929-59-9	C ₆ H ₁₆ N ₂ O ₂	148,200	1,015	N/A
2-(2-diméthylamino -ethoxy) ethanol	1704-62-7	C ₆ H ₁₅ NO ₂	133,190	0,954	-0,443
3-diméthylamino-1-propanol	3179-63-3	C ₅ H ₁₃ NO	103,200	0,872	-0,490

I.2.Méthodes de modélisation.

La modélisation d'un système est basée sur la connaissance d'un certain nombre de propriétés des corps purs et des mélanges. Ces propriétés servent de base à la

détermination des propriétés thermodynamiques, de transfert et des équilibres entre phases. Ainsi, la qualité des résultats est directement liée aux données des corps purs, des mélanges et aux modèles choisis pour représenter le comportement thermodynamique du système considéré. Le choix du modèle thermodynamique est principalement dicté par le souci de rigueur, de fiabilité et de validité dans le domaine opératoire considéré. (Al-Aghbari et Al-Hajj, 2020)

Il existe deux méthodes pour calculer les équilibres entre phases.

➤ **La méthode d'approche ($\gamma - \varphi$) :**

Elle est appliquée aux deux phases en présence, des modèles différents: en phase liquide, le calcul est basé sur l'estimation des coefficients d'activité, qui sont d'ailleurs connus à partir des données expérimentales corrélées par l'un des modèles connus, et estimés à l'aide des méthodes de contribution de groupes. (Aznar et al, 1997)

Ces méthodes sont utilisées pour représenter l'hétérogénéité du système traité et sont classiquement appelées méthodes "hétérogènes". Leur application couvre plutôt le domaine des basses pressions. (Al-Aghbari et Al-Hajj, 2020)

➤ **La méthode ($\varphi - \varphi$) :**

C'est le groupement des méthodes dites "homogènes" qui utilisent le même modèle, généralement une équation d'état, aux deux phases en présence. Les équations d'état avec leurs règles de mélange classiques font partie de cette deuxième catégorie. En intégrant dans les règles de mélange des équations d'état et les modèles d'enthalpie d'excès, certains auteurs ont réussi à réunir ces deux approches. L'appellation attribuée à ce type de modèle est l'approche combinée. (Benson et al, 1958).

Une théorie est dite Prédictive si elle permet la détermination de la loi de variation de l'enthalpie libre d'excès (ou des coefficients d'activité) avec la composition de la solution d'une part et d'autre part, les paramètres Entrant dans les expressions ainsi établies peuvent être calculés à partir des caractéristiques des corps purs. (Benson et al, 1958).

- **C'est quoi un modèle ?**

Les modèles représentent les relations entre les entrées et les sorties d'un processus par des équations ; si ces équations sont algébriques, le modèle est dit

statique. Si ces équations sont différentielles ou des équations aux différences récurrentes, le modèle est dit dynamique. Un modèle est caractérisé par son domaine de validité, c'est-à-dire par le domaine de l'espace des entrées dans lequel, l'accord entre les valeurs des sorties du processus, calculées par le modèle et les valeurs mesurées correspondantes, est considéré comme satisfaisant, compte tenu de l'application du modèle. (Press et al, 1988)

➤ Introduction sur les modèles de coefficient d'activité :

Le modèle du coefficient d'activité (ou enthalpie libre en excès) est une méthode par laquelle on peut déterminer le coefficient d'activité des molécules en solutions.

Ils sont basés sur des calculs d'excès (potentiels chimiques notamment). La force de ce modèle est qu'il prend en considération différentes interactions et forces entre les molécules. (Hydrogène, dipôle-dipôle, van der Waals, liaisons ioniques, etc.). (Bouillot, 2020)

Il faut préciser que cette méthode suppose la connaissance des données thermodynamiques de la substance pure pour chaque composé.

- les modèles sont divisés en deux contributions :
 - une contribution enthalpique (ou résiduelle).
 - une contribution entropique (ou combinatoire).
- Les fonctions d'excès : sont des propriétés thermodynamiques des solutions qui sont en excès par rapport à une solution idéale dans les mêmes conditions (température, pression, composition). Pour une solution idéale, toutes les fonctions d'excès sont nulles.
 - ✓ Parmi ces grandeurs d'excès: La fonction principale et plus importante c'est : l'enthalpie libre d'excès G^E défini par :

$$G^E = G \text{ solution réelle } (T, P, X) - G \text{ solution idéale}$$

I.2.1. Coefficient d'activité :

Le coefficient d'activité est introduit pour tenir compte des écarts par rapport au comportement idéal des solutions. **(Belabbaci, 2012)**

Le coefficient d'activité donne le sens des effets de mélange et il trouve son origine dans le terme $\Delta G^{mél}$.

- Dans le cas idéal, $\gamma_i = 1$, sachant que :

$$\mu_{i\text{ mél}} = RT \ln x_i \tag{I.1}$$

$\Delta S^{mél}$ s'écrit :

$$\Delta S_{m\text{ idéal}} = -(N_A + N_B)R(x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)) \tag{I.2}$$

Cela correspond à une loi de mélange idéale : uniquement une contribution entropique (les molécules arrangent dans la solution). **(Bouillot, 2020)**

Lorsque l'on considère l'écart à l'idéalité, à la fois la contribution enthalpique (interactions moléculaires) et entropique (tenir compte la forme) sont affectées et sont intégrées dans le(s) coefficient(s) d'activité γ_i , via l'enthalpie libre d'excès G^E :

$$G_m^E(T, P, x) = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \tag{I.3}$$

$$= \Delta G_{mél} - RT(x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)) \tag{I.4}$$

On peut exprimer le coefficient d'activité par une somme des deux contributions : enthalpique/résiduelle et entropique/combinatoire :

$$\forall i, \ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{rés} + \ln \gamma_i^{com} \quad (I.5)$$

Le coefficient d'activité est présenté pour tenir compte des écarts par rapport au comportement idéal des solutions. Cette quantité peut être liée à l'énergie d'excès de Gibbs :

$$\ln \gamma_i = \frac{G^E}{RT} - \sum_k X_k \left(\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial x_i} \right)_{P, T; X_{j \neq i, k}} \quad (I.6)$$

I.2.2. Modèles thermodynamique :

L'expression "modèle" inclut : certains paramètres caractéristiques de la nature des constituants du mélange et les conditions y afférent, Ces paramètres sont déterminés à partir de mesures expérimentales.

On a deux grandes catégories de modèles :

1 - les modèles semi-prédictifs qui nécessitent des paramètres ajustables.

2 - les modèles prédictifs que ne sont pas besoins de ce type de paramètres, ou pas sous cette forme contraignante.

Tableau I.2. Modèles thermodynamiques prédictifs et semi-prédictifs

Modèles prédictifs :	Modèles semi-prédictifs :
<ul style="list-style-type: none">• Contribution de groupe :	- Van Laar
- UNIFAC	- Mergules
- UNIFAC (modifiée)	- Wilson
- Flory-huggins	- Hildebrand
<ul style="list-style-type: none">• Modèles COSMO :	- NRTL
- COSMO-RS	- UNIQUAC.....
- COSMP- SAC	

I.2.2.1. Les modèles semi-prédictifs :

Ils nécessitant des données expérimentales. Généralement, des paramètres d'interaction sont établis à partir de celles-ci, et permettent l'usage de la méthode de manière plus large (à toutes les températures désirées). Il a plusieurs types de modèles semi-prédictifs, avec des approches différentes au nombre de complexes.

Parmi les modèles les plus simples, on retrouvera les équations :

- de Van Laar.

-de Mergules.

Ensuite, on trouve des modèles plus complexes basés sur le concept de composition locale, comme les modèles de :

– Wilson.

– NRTL (et variantes).

– UNIQUAC.

I.2.2.1.1. Le modèle de Wilson :

Le modèle de Wilson est un modèle thermodynamique à enthalpie libre d'excès. C'est un modèle classique de la prédiction d'équilibres liquide-vapeur ou de l'estimation d'enthalpie libre d'excès de mélanges miscibles. (Wilson et al, 1964).

Le modèle semi - théorique de Wilson, est fondé sur le concept de composition locale. Il s'applique correctement, aux mélanges s'écartant beaucoup de l'idéalité. Il définit empiriquement la composition locale en volume ζ_i :

$$\zeta_i = \frac{x_i V_{iL} \exp(-a_{ii}/RT)}{\sum_j x_j V_{jL} \exp(-a_{ij}/RT)} \quad (I.7)$$

Où a_{ij} représente l'énergie d'interaction entre les molécules i-j ($a_{ij} = a_{ji}$ mais $a_{ii} \neq a_{jj}$) et V_{iL} : le volume molaire du composant i à l'état liquide.

➤ **Le concept de composition locale :**

C'est un concept important dans ce modèle (partagé par d'autres modèles qui ont suivi comme UNIQUAC, UNIFAC...)

Cette hypothèse implique que la composition locale autour d'une molécule i est indépendante de la composition locale autour d'une molécule j différente (la concentration autour d'une molécule est différente de la concentration de la solution). La notion de composition locale fait intervenir ce que l'on appelle le nombre de coordination, c'est-à-dire le nombre de plus proches voisins autour d'une molécule, utile pour quantifier les variations d'énergie lors d'un mélange. Au final, la composition locale peut être étendue à toute la solution par l'intermédiaire de facteurs de Boltzmann. À noter que ce type de modèles n'est pas cohérent

thermodynamiquement, l'hypothèse de la composition locale étant fautive comme l'ont montré Flemr ou McDermott. (Flemr, 1976) et (McDermott et al, 1977)

Cela ne les empêche pas d'être parmi les meilleurs pour modéliser les écarts à l'idéalité dans la phase liquide.

Les fractions locales ou les concentrations locales, sont définies en termes probabilistes en utilisant la distribution des énergies de Boltzmann. L'introduction du nouveau concept de composition dans le modèle de Flory-Huggins (1942) pour les mélanges athermiques, donne l'expression de l'énergie d'excès de Gibbs généralisée pour des systèmes à plusieurs constituants :

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_i x_i \ln(\sum_j x_j \Lambda_{ij}) \quad (I.8)$$

Les paramètres ajustables sont définis ainsi :

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_{jL}}{V_{iL}} \exp\left[\frac{\lambda_{ij}}{RT}\right] \quad (I.9)$$

Avec : $\lambda_{ij} = \mathbf{a}_{ij} - \mathbf{a}_{ii}$.

Les coefficients d'activité obtenus à partir de l'équation générale sont représentés comme suit :

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln \sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj} - \sum_{i=1}^N \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij}} \quad (I.10)$$

Le modèle de Wilson est développé pour les systèmes binaires et on a à la fin l'expression suivant :

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (\text{I.11})$$

On a donc pour les paramètres :

- Lorsque $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$, la solution est idéale.
- Si Λ_{12} et Λ_{21} sont plus grands que 1, la solution présente un écart négatif par rapport à l'idéalité ($G_m^E < 0$).
- Si Λ_{12} et Λ_{21} sont plus petits que 1, l'écart est positif ($G_m^E > 0$).

Où L'écart des paramètres (L_{ij} / l'unité) : donne une indication sur la non-idéalité de la solution.

Les coefficients d'activités est alors sont données par :

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right) \quad (\text{I.13})$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right) \quad (\text{I.14})$$

L'équation de Wilson est réputée pour donner une bonne représentation de l'enthalpie libre d'excès pour un grand nombre de mélanges liquides contenant des solvants miscibles. Elle se montre particulièrement efficace dans le cas de solutions polaires ou de composés associatifs (comme les acides carboxyliques) dans des solvants non polaires. **(Bouillot, 2021)**

Le modèle de Wilson souffre cependant de deux désavantages :

- Il ne peut être utilisé pour des liquides partiellement miscibles qu'en ajoutant un troisième paramètre. (Tsuboka et al, 1975)
- il n'est pas intéressant pour les systèmes où les fonctions $\ln \gamma_i = f(x_i)$ montrent des minima (certaines équations ne le permettent pas).

I.2.2.1.2. Le modèle de NRTL :

NRTL, pour deux liquides non aléatoires (Renon et al, 1968) : est un modèle thermodynamique basé sur deux concepts importants :

a- **Le concept de composition locale (C.F. Wilson).**

b- **Le concept de dispersion non aléatoire** : traduit l'aspect non aléatoire de la répartition des molécules dans la solution intervient par les différences d'énergies d'interaction entre les molécules. Précédemment dans le modèle de Wilson, ces deux aspects étaient réunis dans les paramètres ajustables. (Bouillot, 2021)

Il est basé sur l'introduction de la notion de fraction molaire locale.

$$x_{ij} = \frac{x_i \exp(-a_{ji} \tau_{ji})}{\sum_k x_k \exp(-a_{ki} \tau_{ki})} \quad (\text{I.15})$$

$$\text{Où : } \tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT \quad (\text{I.16})$$

g_{ji} : est l'énergie d'interaction entre une paire de molécules i-j et a_{ij} est similaire à celle de l'équation de Wilson.

L'expression générale pour G^E et définit dans le cas d'un système binaire, par :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (\text{I.17})$$

Donc les expressions du coefficient d'activité sont données par les formules suivantes :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (\text{I.18})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (\text{I.19})$$

Le modèle NRTL n'a pas les mêmes restrictions comme le modèle de Wilson, et il est parfaitement utilisable pour des mélanges partiellement miscibles. Il excelle d'ailleurs dans tous les systèmes fortement non idéaux ou dans des mélanges de solvants partiellement immiscibles (équilibres liquide-liquide). **(Bouillot, 2021)**

L'équation NRTL a été dérivée pour l'énergie libre d'excès de mélanges de nonélectrolytes. Cette équation donne de bonnes représentations des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide en ajustant ses trois paramètres. Elle possède l'avantage d'avoir un nombre adéquat de paramètres (trois à une température donnée) pour une bonne représentation de fortes déviations par rapport à l'idéalité, incluant les équilibres liquide-liquide, pour tous les types de systèmes nonélectrolytes. Son extension aux mélanges à plusieurs constituants ne nécessite pas de paramètres additionnels, mais uniquement des paramètres pour des interactions binaires qui ont besoin d'être connus afin de calculer la propriété de n'importe quel mélange de nonélectrolytes. **(Renon et al, 1968)**

1.2.2.1.3. Le modèle d'UNIQUAC :

Le modèle UNIQUAC (**Abrams et al, 1975**) : pour **UNI**versal **QU**asi Chemical, est un autre modèle thermodynamique bien connu, utilisé principalement pour des mélanges liquide-liquide ou liquide-vapeur. C'est également un modèle basé sur le concept de composition locale et aussi sur les théories réticulaires est plus complexe, d'application très générale (**(Smith et al, 1996), (Prausnitz et al, 1986)**) et (**Raal et al, 1997**). C'est un modèle pour G^E et donc pour les coefficients d'activité. Il est très utilisé pour traiter les équilibres entre phases. Le modèle UNIQUAC comprend fondamentalement une partie combinatoire, essentiellement due aux différences de tailles et de formes des molécules (effets entropiques) dans le mélange, et une partie résiduelle qui dépend des propriétés des composés purs et aussi des paramètres d'interactions binaires (terme enthalpique). Par conséquent, ce modèle comprend deux paramètres caractérisant chaque espèce d'un mélange, plus deux paramètres binaires pour chaque paire d'espèces distinctes : Dans le cas d'un mélange binaire, cela signifie 6 paramètres. Les tailles des groupements fonctionnels et les aires de surface d'interaction sont introduites à partir des données de structure moléculaire indépendamment de celles obtenues des composés purs. **Abrams et Prausnitz (1975)** ont montré que le modèle UNIQUAC donne une bonne représentation des deux équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide pour les mélanges binaires et multiples contenant une variété de non-électrolytes tels que les hydrocarbures, cétones, esters, eau, amines, alcools, nitriles, etc. (**Belabbaci, 2012**).

Généralement l'expression de l'énergie d'excès de Gibbs est donnée par :

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} - \sum_i q_i x_i \ln (\sum_j \theta_j \tau_{ji}) \quad (\text{I.20})$$

Avec :

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} : \text{La fraction superficielle d'un composé } i. \quad (\text{I.21})$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} : \text{La fraction volumique d'un composé } i. \quad (\text{I.22})$$

Z=10 : numéro de coordination.

Le paramètre ajustable τ_{ij} est exprimé comme :

$$\tau_{ij} = \exp \left[-\frac{\Delta\mu_{ij}}{T} \right] \quad (\text{I.23})$$

$$\text{Où : } \Delta\mu_{ij} = \mu_{ij} - \mu_{ii} \quad (\text{I.24})$$

Les τ_{ij} sont des paramètres ajustables à la manière des paramètres des modèles Wilson et NRTL. Ces paramètres traduisent les interactions entre les molécules i et j en solution. Quel que soit le nombre d'espèces en jeu, le modèle ne prend pas compte que des paramètres d'interaction binaire, c'est-à-dire qu'il ne prend en compte que les interactions entre les différentes molécules une à une. Dans le cas d'un système binaire solvant/soluté, ces paramètres sont au nombre de deux ($\Delta\mu_{12}$ et $\Delta\mu_{21}$). **(Bouillot, 2022)**

Les paramètres r_i et q_i sont, respectivement, les mesures de volumes moléculaires de van der Waals et les aires de surface moléculaire. Ces paramètres sont calculés comme la somme des contributions des groupes fonctionnels formant la molécule.

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_K \quad (\text{I.25})$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_K \quad (\text{I.26})$$

$v_k^{(i)}$: Le numéro du groupe de type k dans la molécule i .

En UNIQUAC, on divise l'écriture du coefficient d'activité en deux parties :

- Une partie dite combinatoire, qui décrit la contribution entropique.

- Une partie dite résiduelle, qui décrit la contribution enthalpique.

$$\gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} + \ln \gamma_i^{\text{résiduelle}} \quad (\text{I.27})$$

La partie combinatoire est défini par :

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\theta_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{I.28})$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{I.29})$$

La partie résiduelle est défini par :

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^m \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{I.30})$$

L'expression de G^E/RT s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} = x_1 \left[\ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{q_1 z}{2} \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1} - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) \right] \\ + x_2 \left[\ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{q_2 z}{2} \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2} - q_1 \ln(\theta_1 \tau_{12} + \theta_2) \right] \end{aligned} \quad (\text{I.31})$$

Le modèle UNIQUAC constitue une base pour l'élaboration de la méthode UNIFAC (Fredenslund et al, 1975), dans laquelle les coefficients d'activité sont calculés grâce aux contributions des divers groupes qui composent les molécules en solution. (Belabbaci, 2012)

On applique la méthode UNIQUAC de nombreux liquides nonélectrolytiques contenant des molécules soit polaires ou non polaire et aussi des solutions partiellement miscibles. Lorsque on 'utilise que deux paramètres ajustables pour un

mélange binaire, la méthode est plutôt simple à utiliser, mais nécessite des données expérimentales (comme tout modèle semi-empirique).

L'inconvénient principal de ce modèle est la complexité de son expression et la limitation qui se produit dans la représentation des données, puisque les résultats obtenus avec ces expressions sont moins bonnes que ceux provenant d'équations simples.

I.2.3.2. Les modèles prédictifs :

Il est important d'obtenir des informations sur les coefficients d'activité de solutions pour lesquelles peu, voir pas, de données sont disponibles. Afin de permettre des estimations qui s'affranchissent au maximum de données expérimentales, des modèles dits prédictifs ont été mis au point. Les plus connus d'entre eux sont certainement les modèles de contribution de groupes comme UNIFAC et ses dérivés. Les modèles COSMO, basés sur des calculs de chimie quantique ont été récemment développés et se montrent généralement intéressants en liquide-liquide et liquide-vapeur. **(Bouillot, 2022)**

On s'intéressera dans cette partie principalement aux modèles

UNIFAC, UNIFAC modifié (Dortmund), UNIFAC modifié (Larsen).

I.2.3.2.1. Le modèle UNIFAC et ses modifications :

UNIFAC : **UNI**versal **F**unctional **A**ctivity **C**oefficient, est un développement du modèle UNIQUAC. Il appartient à la catégorie des modèles de contribution de groupes, qui reposent sur un concept bien particulier qui a donné naissance à de nombreuses déclinaisons. C'est un modèle de composition locale. **(Fredenslund et al, 1975)**

➤ Le concept de contributions de groupes :

Ce concept repose sur l'idée que les propriétés d'une molécule se déduisent de façon additive de celles des groupes fonctionnels qui la composent. En particulier, on suppose que les interactions entre deux molécules proviennent des interactions

deux à deux des groupes qui les composent. L'avantage de ce concept est évident, puisqu'il suffit en principe de connaître les interactions entre groupes fonctionnels (relativement peu nombreux) pour être capable de prédire les interactions entre n'importe quelles molécules.

- La molécule n'est pas considérée comme une entité entière, mais comme une somme de ses groupes fonctionnels (voir figure I.4). Par exemple Le 2-méthyl-1-propanol ($C_4H_{10}O$) devient : deux groupement CH_3 , un groupement CH_2 et un groupement de CH et un groupement OH .

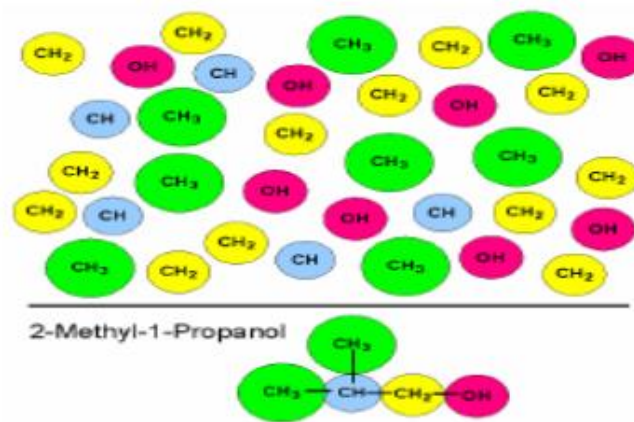


Figure I.4 : Illustration des méthodes de contribution de groupes

A - UNIFAC Original :

Comme UNIQUAC, UNIFAC divise le coefficient d'activité en deux parties (combinatoire et résiduelle). La partie combinatoire s'écrit de la même manière mais se calcule un peu différemment (l'application de l'approche de contribution de groupes pour les calculs des surfaces et volumes molaires). **(Bouillot, 2022)**

La partie résiduelle s'écrit :

$$\ln \gamma_I^R = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \tag{I.32}$$

Γ_k : Le coefficient d'activité résiduel du groupe k

$\Gamma_k^{(i)}$: Le coefficient résiduel du groupe k dans une solution contenant des groupements de l'espèce i seulement (interaction soluté-soluté).

Les coefficients d'activité résiduels s'expriment par l'équation :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_m \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (\text{I.33})$$

θ_m : La fraction surfacique du groupement m avec :

$$\theta_m = Q_m X_m / \sum_n Q_n X_n \quad (\text{I.34})$$

X_n : c'est la fraction molaire du groupe m dans la solution.

Ψ_{mn} : le paramètre d'interaction entre les groupes m et n.

La somme sur m se fait sur l'ensemble des groupes dans la solution, et dans le cas de $\Gamma_k^{(i)}$, elle se fait sur les groupes de la molécule i uniquement.

Le paramètre d'interaction s'écrit :

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (\text{I.35})$$

a_{mn} : Le coefficient d'interaction binaire, C'est le nombre que l'on retrouve dans les tables de coefficients d'interaction d'UNIFAC.

Remarque: Ψ_{mn} dépend de la température.

UNIFAC est une méthode très utilisée pour les équilibres liquide-vapeur.

B- UNIFAC modifié (Dortmund)

Le modèle UNIFAC a plusieurs variations le plus connue c'est la version modifiée appelée UNIFAC mod. (Dortmund) (Weidlich et al, 1987)

Il existe aussi UNIFAC mod. (Larsen, 1987) et d'autres...

La nouvelle version n'est qu'une adaptation des paramètres d'UNIFAC pour des équilibres particuliers (par exemple, les paramètres d'interaction ont été calculés à partir d'équilibres liquide-liquide pour bien améliorer le modèle dans ce type de mélanges). Dans le modèle d'UNIFAC mod. (Dortmund), la différence se trouve principalement au niveau de formule de Ψ_{mn} :

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn} + b_{mn}T + c_{mn}T^2}{T}\right) \quad (I.36)$$

L'expression de la contribution combinatoire est aussi légèrement modifiée. Cette modification du modèle initial a été développée afin de mieux tenir en compte la température dans le terme résiduel. A la fin tout comme la version originale, cette méthode se montre efficace dans la prédiction d'équilibres liquide-liquide ou liquide-vapeur.

C- modèle UNIFAC modifié (Larsen et al, Lyngby.) :

Les modifications du modèle UNIFAC réalisées par Larsen et al. Incluent des modifications de la partie combinatoire et son expression en fonction de la température, pour les paramètres d'interaction a_{nm} . Les travaux effectués par Sayegh et Vera ont montré que dans certains cas, le terme correctif de Stavernmann-Guggenheim donne des valeurs combinatoires d'entropie d'excès négatives. Al-Aghbari et Al-Hajj, 2020)

L'expression combinatoire utilisée dans le modèle UNIFAC modifiée par Larsen devient :

$$\ln(\gamma_i^c) = \ln\left(\frac{w_i}{x_i}\right) + 1 - \left(\frac{w_i}{x_i}\right) \quad (\text{I.37})$$

Autre étude a montré qu'une modification empirique de la fraction volumique dans le terme de Flory, permettait d'obtenir de meilleurs résultats pour la prédiction des coefficients d'activité à dilution infinie. (Donohue et Prausnitz, 1975)

$$w_i = \frac{x_i r_i^{p_i}}{\sum_j x_j r_j^{p_j}} \quad (\text{I.38})$$

p_i : est relatif au paramètre de volume i et r de la molécule et varie avec le type de molécules étudiées. sa valeur égale à $2/3$. (Kikic et al, 1980)

$$w_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (\text{I.39})$$

La partie résiduelle suit la même démarche de calcul que le modèle original sauf que, Larsen et al. Où ils ont utilisés trois paramètres pour décrire l'effet de la température sur les paramètres d'interactions (Skjold et al, 1979) :

$$a_{nm} = a_{nm,1} + a_{nm,2}(T - T_0) + a_{nm,3}\left(T \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) + T - T_0\right) \quad (\text{I.40})$$

$$\psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{nm,1} + a_{nm,2}(T - T_0) + a_{nm,3}\left(T \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) + T - T_0\right)}{T}\right) \quad (\text{I.41})$$

T_0 est fixée à 298.15 K.

$$\Delta g_{nm} = a_{nm} k \quad (\text{I.42})$$

Cette relation a été établie en considérant que le terme a_{nm} est relié à une fonction d'intégration de Gibbs:

Où : k : est la constante de Boltzmann.

Le coefficient d'activité résiduel du groupe k ainsi que la fraction surfacique du groupe m dans le mélange, sont définis par :

$$\ln \Gamma_k = \frac{Z}{2} Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mK} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (\text{I.43})$$

$$\theta_m = (Q_m \frac{z}{2} X_m) / \sum_n Q_n \frac{z}{2} X_n \quad (\text{I.45})$$

Où :

$$Q_m \frac{z}{2} = \frac{A_{wm}}{2.5 \cdot 10^9} \quad (\text{I.44})$$

Références

Kohl, A.L.; Nielsen, RB. Gas purification. Gulf Professional Publishing .1997.

Bottoms, R. R. (Girdler Corp).Separating acid gases, U.S. Patent 1783901. 1930.

Rochelle, G.T. Amine Scrubbing for CO₂ Capture. Science; 325:1652-4.2009.

Mac Dowell, N.; Florin,N. ; Buchard,A.; Hallett, J., Galindo,A; 3:1645.2010.

Luís, M. C. Pereira. ; Lovell, F. ; Alkhatib,I. ; Lourdes, F. Vega. Towards the Development of a Solvent Screening Tool for CO₂ Capture Using Molecular Thermodynamics.2018.

Kohl, L. and Nielsen, R. B. Gas Purification, 5th ed, Gulf, Houston, U.S. 1997.

Tianyuan,W.Aspect thermodynamique du captage des gaz acides à partir du gaz naturel.2017.

B. Burr, B.;Lyddon, L. A comparison of physical solvents for acid gas removal, in: 87th Annu. Gas Process. Assoc. Conv. Grapevine TX March, 2008: pp. 2-5. <https://www.bre.com/PDF/A-Comparison-of-Physical-Solvents-for-Acid-GasRemoval-REVISED.pdf> .July 21, 2017.

Kohl, A.L.; Nielsen, R.Gas Purification, Gulf Professional Publishing. 1997.

Rochelle, G.T. ; Cullinane, J. Polyamine/alkali salt blends for carbon dioxide removal from gas streams, US8070856 B2, 2011. <http://www.google.ch/patents/US8070856> .July 21, 2017.

Kabouche, A. Etude de l'élimination de CO₂ et H₂S par absorption utilisant des solutions d'alcanolamines. Test du couplage de différentes théories de transfert de matière. 2007.

Danckwerts, P.V. The reaction of CO₂ with ethanolamines. Chem. Eng. Sc. 34, 443-446.1979.

Blauwhoff, P.M.M.; Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M., A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions. Chem. Eng. Sc. 39, 207-225. 1984.

Cadours, R. ; Bouallou, C. ; Gaunand, A.; Richon, D. Kinetics of CO₂ desorption from highly concentrated and CO₂ loaded MDEA aqueous solutions in the range 312-383 K. Ind. Eng. Chem. Res. 36, 5384.1997.

Pani, F.; Gaunand, A.; Richon, D.; Cadours, R.; Bouallou, C. Absorption of H₂S by Aqueous Methyldiethanolamine Solution at 296 and 343 K'. J. Chem. Eng. Data. 1997, 42, 865-870.

Blauwhoff, P.M.M.; Versteeg, G.F.; van Swaaij, W.P.M.A. Study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions. Chem. Eng. Sc.39, 207-225. 1984.

Olgac, B.; Bouhamra, W.; Alper, E., Reaction mechanism and kinetics of aqueous solution of 2-amino-2-methyl-1, 3- propandiol and carbon dioxide. Chem. Eng. Sci., 73, 67-70. 1999.

Sourav, M. Application of UNIQUAC model in modelling VLE of acid gaz alkanolamines systems. 2011.

National Institute of Standards and Technology | NIST (<https://www.nist.gov>).

PubChem (nih.gov) : (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>)

CAS Number Search - Chemsrvc. (<https://www.chemsrc.com/en/cas/1704-62>)

Caplow, M. J. Am. Chem. Soc. 90 .6795-6803. .1968.

Sartori, G. ; Savage,D.W. Ind. Eng. Chem. Res. 22 .239-249. 1983.

D. Barth, C. Tondre, G. Lappai, J. J. Delpuech, J. Phys. Chem. 85[24] . 3660-3667. 1981.

Al-Aghbari.S ; Al-Hajj,M. Modélisation du comportement thermodynamique de mélanges de composés organiques.2020.

Aznar, M.; Mattedi, S.; Tavares, F.W. ; Castier,M. ; Silva Telles, A.A review of group contribution methods for the prediction of phase equilibrium. Latin. American. Applied Research, 27, 1-24.1997.

Benson, S.W.; Buss, J.H. Additive rules for the estimation of molecular thermodynamic properties. J. Chem. Phys., 29, 546-572.1958.

Press, W.H. ; Flanery, B.P. ; Teukolsky, S.A. ; Vatterling ,W.T.Numerical recipes in the art of science computing.Cambridge University Press, New York.1988.

Bouillot,B. Choix d'un modèle thermodynamique et simulation . Version 2020-2021.

Flemr,V. Note on excess gibbs energy equations based on local composition concept. Collection of Czechoslovak Chemical Communications. 41(11) : 3347-3349.1976.

McDermott, C.; Ashton, N. Note on the definition of local composition. Fluid Phase Equilibria. 1(1): 33-35.1977.

Tsuboka, T.; Katayama, T. Modified Wilson Equation for Vapor-Liquid and Liquid Equilibria. J. Chem. Eng. Japan. 8, 181-187.1975.

Renon, H.; Prausnitz, J.M. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. AIChE journal, 14(1) : 135 - 144.1968.

Abrams, D.S. ; J.M. Prausnitz, J.M..Statistical thermodynamics of liquid mixtures - new expression for excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. AIChE journal, 21(1) :116-128. 1975.

Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R.N. ; de Azevedo, E.G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, 2 ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.1986.

Smith, J. M.; van Ness, H.C.; Abbot, M.M. Introduction to chemical engineering thermodynamics, 5 ed. McGraw-Hill, New York.1996.

Raal, J. D.; Muhlbauer, A.L. Phase equilibria : measurement and computation .Taylor and Francis, Washington.1997.

Belabbaci, A. Etude des équilibres liquide-vapeur des mélange {Amine-eau} et {alcools-hydrocarbures}: Mesure et modélisation. Thèse doctorat , Université Tlemcen .2012.

Tsonopoulos, C. Second virial coefficients of polar haloalkanes. AIChE J. 21, 827-829. 1975.

Wilson, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI: A new expression for the excess free energy of mixing'. J. Am. Chem. Soc. 86, 127- 130. 1964.

Fredenslund, A. ; Jones, R.L. ; Prausnitz, J.M. Group-contribution estimation of activity-coefficients in non ideal liquid-mixtures. AIChE journal, 21(6) :1086-1099.1975.

Weidlich, U.; Gmehling, J. A modified unifac model .1. prediction of vle, he, and gamma-infinity. Industrial & Engineering Chemistry Research, 26(7) :1372-1381. JUL 1987.

Larsen, B.L. ; Rasmussen, P. ; Fredenslund, A. A modified unifac groupcontribution model for prediction of phase-equilibria and heats of mixing. Industrial & Engineering Chemistry Research, 26(11) :2274-2286.NOV 1987.

Al-Aghbari,S ; Al-Hajj,M. Modélisation du comportement thermodynamique de mélanges de composés organiques.2020.

Larsen, B.L.; Rasmussen, P.; Fredenslund A.A modified UNIFAC group- Contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. Ind Eng Chem. Res. 26. 2274-2286. 1987.

Sayegh, S.G. ; Vera, J.H. Model-free methods for vapor – liquid equilibria calculations Binary systems .Chem. Eng. Sci.,35. 2247-2256. 1980.

Donohue, M. D. ; Prausnitz, J. M. Combinatorial Entropy of Mixing Molecules that Differ in Size and Shape. A Simple Approximation for Binary and Multicomponent Mixtures. Can. J. Chem., 53. 1586-1592. 1975.

Kikic, I. ; Alessi, P. ; Rasmussen, P. ; Fredenslund, A. On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models. Can. J. Chem. Eng., 58, 253-258. 1980.

Skjold, J.S. ; Kolbe, B. ; Gmehling, J. P. Rasmussen.Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.,18. 714-722. 1979.

Chapitre II

Modélisation thermodynamique des équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires

II.1 Introduction

Il est primordial pour un laboratoire de thermodynamique de posséder des outils de modélisation. En effet, par ce moyen, le chercheur pourra prédire ses données, ajuster ses résultats et comparer avec d'autres auteurs.

Le logiciel ProSimPlus est un logiciel de la société Française ProSim, créée en 1989 à partir des travaux d'une équipe de recherche du Laboratoire de Génie Chimique à Toulouse (France). La structure du logiciel de ProSim est particulière. C'est aussi l'une des raisons de son succès. Le logiciel de ProSim est découpé en plusieurs parties, en plusieurs logiciels indépendants et interconnectés :

- ProSimPlus : "simulation et optimisation des procédés industriels continus".
- Simulis® Thermodynamics : "calculs de propriétés de mélanges et d'équilibres entre phases".
- BatchReactor : "simulation des réacteurs chimiques discontinus".
- Ariane : "optimisation des centrales de production d'énergie".
- ProSimPlus HNO₃ : "simulation d'unités de production d'acide nitrique et d'absorption de vapeurs nitreuses".

Chacun de ces logiciels est indépendant mais souvent ils doivent communiquer avec les autres. Les plus importants pour l'étude thermodynamique sont : ProSimPlus et Simulis® Thermodynamics. **(Bouillot, 2021)**

Dans ce travail nous avons utilisé simulis®, pour étudier l'équilibre liquide vapeur.

Simulis Thermodynamics permet de :

- Calculer les propriétés et les équilibres sur des systèmes mono constituants et les systèmes intégrant jusqu'à 2300 composés chimiques.

- Calculs de propriétés thermodynamiques : propriétés de transfert, enthalpie, entropie, propriétés de compressibilité, propriétés d'écart à l'idéalité...
- Calculs d'équilibre entre phases : équilibres liquide-vapeur, liquide-liquide, liquide-liquide-vapeur (température de bulle, pression de bulle et de rosée, flash enthalpiques, enveloppes de phases, etc...)
- Une bibliothèque complète de modèles thermodynamiques : Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Lee-Kesler-Plöcker, NRTL, UNIFAC, ... Des modèles sélectionnés pour leur fiabilité et robustesse.
- Intégration et ouverture : la possibilité d'intégrer vos propres bases privées de constituants ou de modèles thermodynamiques.
- Un outil puissant de prédiction de propriétés de corps purs pour les molécules qui ne sont pas dans la base de données ou pour lesquelles il y a peu de propriétés mesurées.
- Une décomposition automatique des molécules « utilisateurs » en groupements fonctionnels pour les modèles prédictifs implémentés dans Simulis (différents UNIFAC, PSRK...).

II.2 Calculs des équilibres liquide -vapeur à l'aide des modèles thermodynamique :

Pour un système fermé qui a d'éléments n et phases m en équilibre à température et pression données. **(Belabbaci, 2012)**

L'équilibre est déterminé par la condition suivante:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^m \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

L'équilibre entre phases s'exprime par l'égalité des fugacités de chaque constituant entre les phases liquide et vapeur :

$$f_i^{(L)}(T, P, x) = f_i^{(V)}(T, P, y) \quad \forall i = 1, \dots, n \quad (\text{II.1})$$

CHAPITRE II : MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES LIQUIDE –VAPEUR DES SYSTEME BINAIRES.

Dans un mélange liquide, quand on choisit comme état de référence pour le constituant i l'état de corps pur liquide dans les mêmes conditions de température et de pression, la fugacité de ce constituant s'exprime comme :

$$f_i^{(L)} = \gamma_i x_i f_i \quad (\text{II.2})$$

La fugacité du constituant i en phase vapeur est égale à sa pression partielle :

$$f_i^{(V)} = \gamma_i P \quad (\text{Hypothèse du gaz parfait}). \quad (\text{II.3})$$

Où f_i : la fugacité d'un composant pur i à la pression et la température du mélange.

Donc on définit l'enthalpie d'excès $g^E(T, P, x)$:

$$g^E = RT \sum_{i=1}^n \gamma_i x_i \quad (\text{II.4})$$

II.3 Résultats et discussion :

Dans le cadre de ce travail quatre diagrammes d'équilibres liquide-vapeur expérimentaux à différentes températures (tableau II.1) ont été corrélées à l'aide de plusieurs modèles thermodynamiques de coefficientse d'activité ; Wilson (1964), NRTL (Renon et Prausnitz (1968)), UNIQUAC (Abrams et Prausnitz, 1975), UNIFAC modifiée Dortmund (Weidlich (1987)), (Gmehling (1993,1998)), UNIFAC modifiée Lyngby (Larsen et al 1987). On obtient aussi les différents paramètres d'interactions binaires.

Pour modéliser un système il faut suivre ces trois étapes :

1. Ajustement des paramètres d'interactions par régression sur les données expérimentales liquide-vapeur.
2. Optimisation des paramètres d'interactions binaires à chaque température.
3. Minimisation de l'erreur (SSQ), à chaque température, puis dans tout le domaine de température.

$$SSQ = \frac{100}{N} \sum \left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{p_{exp}} \right)^2 \quad (II.5)$$

- L'utilisation du modèle de contribution de groupes UNIFAC et ses différentes versions, nécessite le découpage de chaque molécule et la connaissance des valeurs des r_i et q_i le volume relatif et la surface relative de la molécule respectivement.

**CHAPITRE II : MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES
LIQUIDE –VAPEUR DES SYSTEME BINAIRES.**

Tableau II.1 .Les systèmes binaires étudiés :

Systèmes	T [K]	Référence
MEA (1) + Eau (2)	283.15	Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of (Monoethanolamine + Water) and (4-Methylmorpholine + Water) Binary Systems at Several Temperatures. Belabbaci, A.; Razzouk, A.; Mokbel, I.; Jose, J.; Negadi, L.J. <i>Chem. Eng. Data</i> , 2009, 54, 2312–2316.
	293.15	
	303.15	
	313.15	
	323.15	
	343.15	
	353.15	
363.15		
AMP (1) +Eau (2)	283.15	Investigation of the Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of Aqueous 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP), N-Benzylethanolamine or 3-Dimethylamino-1-Propanol Solutions at Several Temperatures. Belabbaci, A.; Chial-BabaAhmed, N.; Mokbel, I.; Negadi, L.J. <i>Chem. thermodynamics</i> , 2010, 42, 1158–1162
	293.15	
	303.15	
	313.15	
	323.15	
	343.15	
	353.15	
363.15		
Benzyleamine (1) +Eau (2)	283.15	Phase Equilibrium Properties of Binary Aqueous Solutions of Benzylamine, 1, 2-bis (2-Aminoethoxy) ethane, or 2-[2-(Dimethylamino)ethoxy]ethanol. Belabbaci, A.; Mokbel, I.; Ait Kaci. A.; Jose. J.; Negadi. L.J. <i>Chem. Thermodynamics</i> , 2011, 43, 17–21.
	293.15	
	303.15	
	313.15	
	323.15	
	343.15	
	353.15	
363.15		
4-Methylmorpholine (1) + Eau (2)	303.15	Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of (Monoethanolamine + Water) and (4-Methylmorpholine + Water) Binary Systems at Several Temperatures. Belabbaci, A.; Razzouk, A.; Mokbel, I.; Jose, J.; Negadi, L.J. <i>Chem. Eng. Data</i> , 2009, 54, 2312–2316.
	313.15	
	323.15	
	343.15	
	353.15	
	363.15	

**CHAPITRE II : MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES
LIQUIDE –VAPEUR DES SYSTEME BINAIRES.**

Tableau II.2: Découpage des molécules selon le modèle UNIFAC.

Composé	Groupe	Q _i	R _i	q _i	r _i
Monoethanolamine	[CH ₂ NH ₂]			2.5735	2.360
	[CH ₂]	-	-		
	[OH]				
2-amino-2-Methyl-1-Propanol	[CH ₃] ₂	-	-	3.9208	3.516
	[OH]				
Benzyleamine	[CH ₂ NH ₂]			4.3909	3.360
	[C _{AR}]	-	-		
	[CH] ₅				
4-Methylmorpholine ^a	[CH ₂ O] ₁	1.1434	1.2495	4.1155 ^a	4.323 ^a
	[CH ₂ N] ₁	1.0746	0.824		
	[CH ₂] ₂	0.6325	0.7081		
	[CH ₃] ₁	0.6325	1.0608		

(a) Ce travail

r_i : volume relatif du groupement (i)

q_i : surface relative du groupement (i)

Tableau II.3 : Valeurs du paramètre d'interactions α_{ij} (NRTL).

Système	Domaine de température	Alpha(α_{ij})
Monoethanolamine + Eau	283.15 - 363.15	0.3
2-amino-2-Methyl-1-Propanol+ Eau	293.15 - 363.15	0.3
Benzyleamine + Eau	283.15 - 363.15	0.3
4-Methylmorpholine + Eau	313.15 - 363.15	0.3

II.3.1. Système Monoéthanolamine (1) + Eau (2)

II.3.1.1. Paramètres d'interactions :

Pour le système MEA (1) + eau (2), les paramètres d'interactions binaires Δ_{ij}^0 et Λ_{ji}^0 obtenus à l'aide de modèle de Wilson sont regroupés dans le tableau (II.4). La figure (II.1) montre une variation de ces paramètres d'interactions binaires dans tout l'intervalle de température étudié $T \in [283.15 \text{ K}, 363.15 \text{ K}]$.

Les paramètres d'interactions binaires ajustables du modèle NRTL sont regroupés dans le tableau (II.5). La figure (II.2) représente la variation des paramètres d'interactions C_{ij}^0 et C_{ji}^0 en fonction de la température. On constate que pour ce système, les paramètres d'interactions binaires C_{ji}^0 et C_{ij}^0 varient légèrement dans l'intervalle $T \in [300 \text{ K}, 350 \text{ K}]$.

Le tableau (II.3) regroupe les valeurs des paramètres d'interaction NRTL (α_{ij}) optimisés dans le domaine de température, pour les quatre systèmes binaires que nous avons traités. On constate que la valeur de α optimisée aux différentes températures est constante et de valeur de 0.3.

Nous avons regroupé les valeurs des paramètres d'interactions binaires UNIQUAC, ΔU_{ij}^0 et ΔU_{ji}^0 dans le tableau (II.6). D'après la littérature (**Prausnitz et al, 1958**), les paramètres d'interactions binaires sont faiblement dépendants de la température avec le modèle UNIQUAC, effectivement les ΔU_{ij}^0 et ΔU_{ji}^0 sont presque constants dans l'intervalle de température [300-350], par contre pour le reste des températures, on remarque une légère dépendance en température de ces paramètres comme montre la figure (II.3).

a- Modèle Wilson.

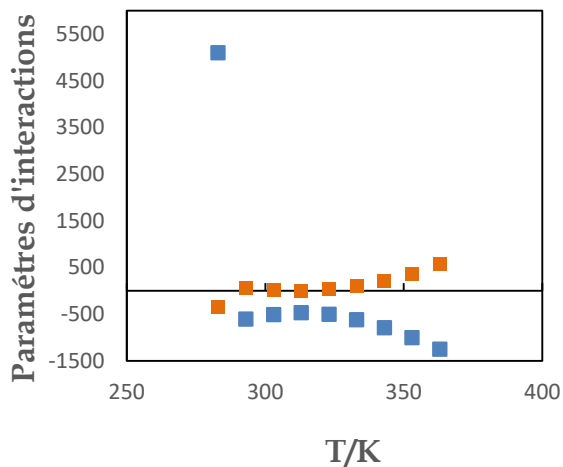


Tableau. II.4

T (K)	Δ_{ij}^0 (cal/mol)	Δ_{ji}^0 (cal/mol)
283.15	5099,484	-345,168
293.15	-602,964	54,394
303.15	-510,172	17,199
313.15	-469,034	8,092
323.15	-503,909	34,709
333.15	-618,109	101,920
343.15	-791,720	210,505
353.15	-1004,367	362,912
363.15	-1244,886	567,915

Figure II.1. Dépendance en température des paramètres d'interactions: (■ Δ_{ij}^0); (■ Δ_{ji}^0) pour le système: MEA(1) + eau(2) avec le modèle de Wilson.

b- Modèle NRTL.

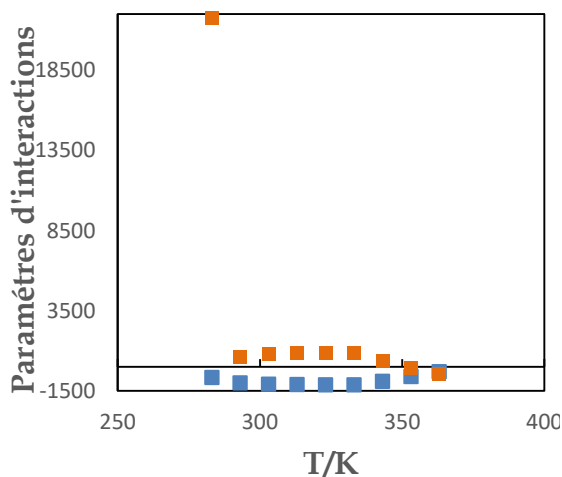


Tableau. II.5

T (K)	C_{ij}^0 (cal/mol)	C_{ji}^0 (cal/mol)
283.15	-646,792	21754,093
293.15	-994,242	610,308
303.15	-1082,053	806,314
313.15	-1103,721	844,441
323.15	-1117,454	861,818
333.15	-1116,936	844,058
343.15	-894,685	385,395
353.15	-604,759	-50,381
363.15	-295,118	-407,999

Figure II.2. Dépendance en température des paramètres d'interactions: (■ C_{ij}^0); (■ C_{ji}^0) pour le système: MEA(1) + eau(2) avec le modèle de NRTL.

c- Modèle UNIQUAC.

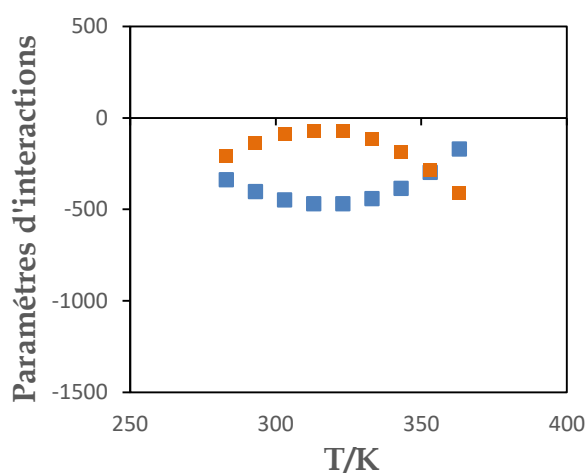


Tableau. II.6

T (K)	ΔU_{ij}^0 (cal/mol)	ΔU_{ji}^0 (cal/mol)
283.15	-337,526	-208,297
293.15	-403,806	-137,437
303.15	-448,470	-88,060
313.15	-468,835	-74,326
323.15	-468,835	-74,327
333.15	-441,454	-114,650
343.15	-386,243	-185,030
353.15	-298,909	-283,250
363.15	-171,073	-408,0571

Figure II.3. Dépendance en température des paramètres d'interactions: (■ ΔU_{ij}^0); (■ ΔU_{ji}^0) pour le système: MEA(1) + eau(2) avec le modèle de UNIQUAC.

II.3.1.2. Représentation graphique des différents modèles :

La modélisation de diagramme d'équilibre liquide - vapeur du système MEA (1) + eau (2) a été effectuée pour huit températures, par un pas de 10°C.

Nous avons choisi que quatre températures à représenter uniquement (293.15 K; 323.15 K; 343.15k; 363.15 K). La reproduction des valeurs expérimentales par les modèles utilisés, à savoir le modèle de Wilson, NRTL, UNIQUAC et UNIFAC Modifiée (La) est décrite par la figure (II.4); On remarque que le modèle Wilson (Tableau II.7) est celui qui lisse le mieux les valeurs expérimentales dans tout le domaine de température étudié.

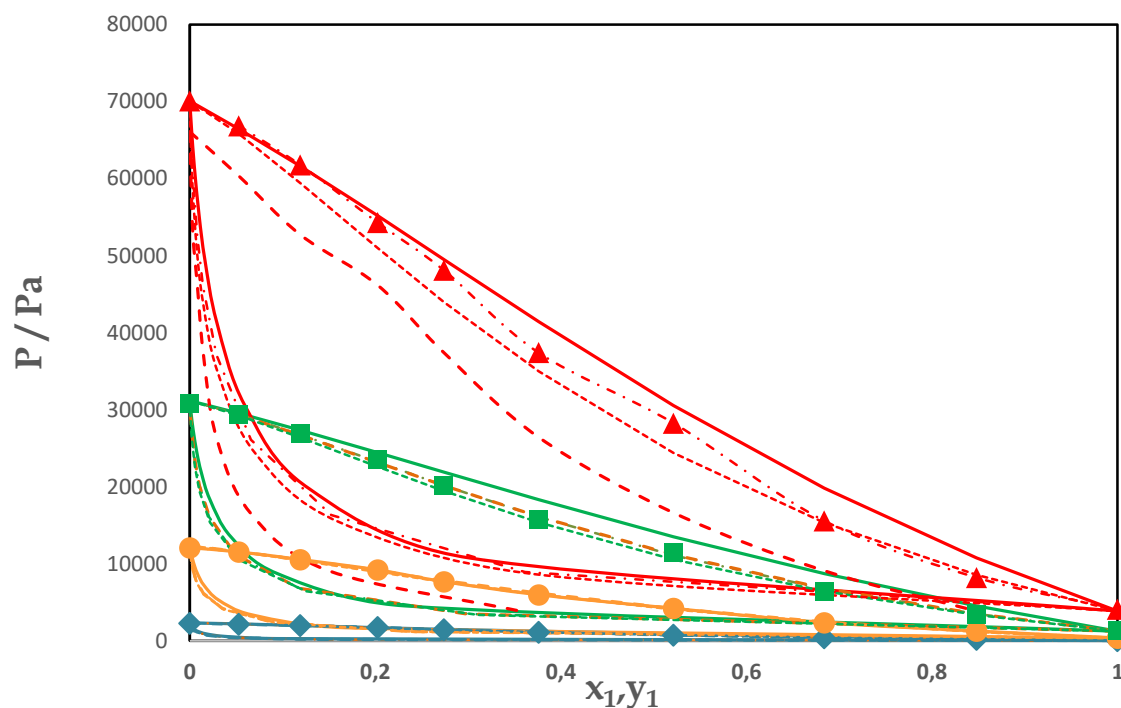


Figure II.4. Modélisation des isothermes du système : MEA(1) + eau (2) (...) Wilson; (- - -) NRTL; (- - -), UNIQUAC; (—); Mod UNIFAC(La); (◆ 293.15 K; ● 323.15 K; ■ 343.15; ▲ 363.15 K) points expérimentaux.

II.3.1.3. Choix du modèle :

Pour l'étude de ce système, a comparaison du carré de l'erreur relative (SSQ) obtenu à l'aide de chaque modèle, (Tableau II.7), et l'étude des diagrammes entre phase (Figure II.4) ont permis de montrer que le modèle de Wilson est celui qui représente le mieux les données (P-x-y) du système MEA(1) + eau (2).

Tableau II.7. Valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié de système MEA (1) + eau (2).

Modèle	SSQ
UNIFAC Modifiée (La)	3,4629
Wilson	0,0108
NRTL	2,619
UNIQUAC	0,212

**CHAPITRE II : MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES
LIQUIDE –VAPEUR DES SYSTEME BINAIRES.**

Tableau II.8. Paramètres d'interactions des différents modèles dans le domaine de température étudié de système MEA (1) + eau (2).

Modèles	Δ_{ij}^0 (cal/mol)	Δ_{ji}^0 (cal/mol)
Wilson	-721,222	112,593
	C_{ij}^0 (cal/mol)	C_{ji}^0 (cal/mol)
NRTL	-615,038	46,924
	ΔU_{ij}^0 (cal/mol)	ΔU_{ji}^0 (cal/mol)
UNIQUAC	-390,501	-167,586

II.3.1.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : MEA (1) + Eau (2)

La figure (II.5) représente les coefficients d'activité γ_1 , γ_2 en fonction de la composition de la phase liquide en MEA, à quatre températures différentes. On observe que les coefficients d'activité calculés par le modèle Wilson sont quasiment les mêmes que les valeurs expérimentales dans un domaine de fraction molaire en monoéthanolamine $0 < x_1 < 1$. Un léger décalage pour γ_1 et γ_2 dans le domaine $x_1 < 0,5$ et pour γ_2 dans le domaine $x_1=1$ pour les 2 premières températures et pour les d'autres températures (343.15 et 363.15) on a un décalage surtout en $x_1 < 0,5$.

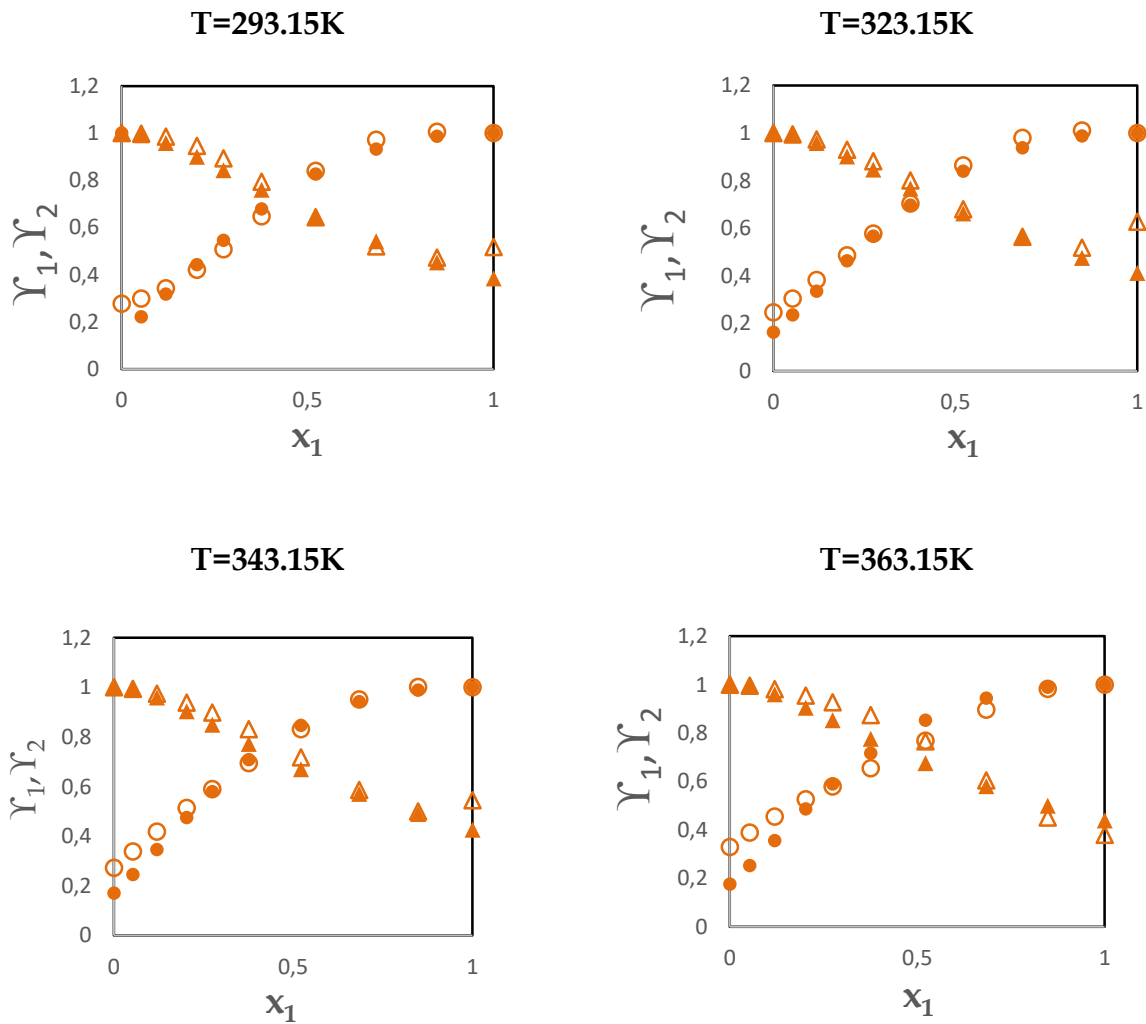


Figure II.5. Comparaisons des coefficients d'activité γ_1 (●, ○), γ_2 (▲, △) expérimentaux et ceux calculés, du système binaire: MEA (1) + eau(2) (○, △) Wilson ; (●, ▲) Expérimentaux.

II.3.1.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système MEA (1) + Eau (2) :

Pour finir l'étude du système MEA (1) + eau (2), l'écart par rapport à l'idéalité est montré dans la figure (II.6); dans l'ensemble, Wilson donne une assez bonne représentation des courbes y_1 en fonction de x_1 , dans le domaine $0 < x_1 < 0.5$ avec un écart négatif par rapport à l'idéalité.

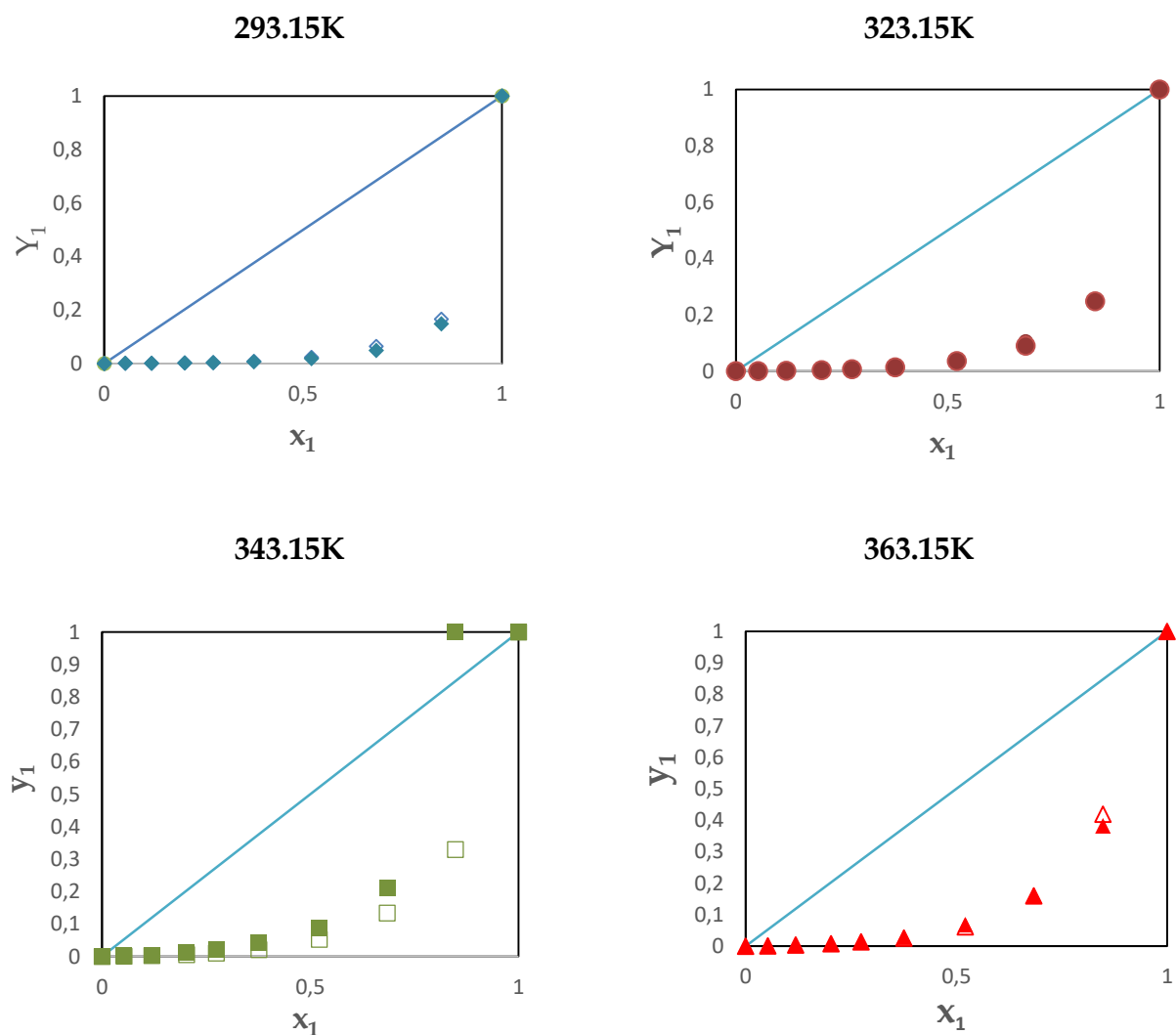


Figure II.6. Ecart par rapport à l'idéalité du système Monoéthanolamine (1) + eau(2); (\diamond , \circ , \square , Δ) points expérimentaux ; (\blacklozenge 293.15 K; \bullet 323.15 K; \blacksquare 343.15; \blacktriangle 363.15 K) Wilson.

II.3.2. Système 2-amino-2-Methyl-1-Propanol (1) +Eau (2) :

II.3.2.1. Paramètres d'interactions :

Pour le système AMP (1) + eau (2), les paramètres d'interactions binaires Λ_{ij}^0 et Λ_{ji}^0 obtenus à l'aide de modèle de Wilson sont regroupés dans le tableau (II.9). La figure (II.7) montre une variation des paramètres d'interactions binaires Λ_{ij}^0 dans tout

l'intervalle de température étudié $T \in [293.15 \text{ K}, 363.15 \text{ K}]$ et que Δ_{ji}^0 varie très légèrement avec l'augmentation de la température.

Les paramètres d'interactions binaires ajustables pour le modèle NRTL sont regroupés dans le tableau (II.10) et la variation de ces paramètres est représentée en fonction de la température dans la figure (II.8). On observe que pour ce système, les paramètres d'interactions binaire C_{ji}^0 et C_{ij}^0 sont indépendants de la température dans l'intervalle $T \in [300 \text{ K} - 340 \text{ K}]$ puisque ils varient légèrement et ils sont dépendants de la température dans le reste d'intervalle.

Nous avons donné les valeurs des paramètres d'interactions binaires obtenus en utilisant UNIQUAC, ΔU_{ij}^0 et ΔU_{ji}^0 dans le tableau (II.11). Contrairement à la littérature (Prausnitz et al, 1958) ces paramètres sont fortement dépendants de la température comme montre la figure (II.9).

a- Modèle Wilson.

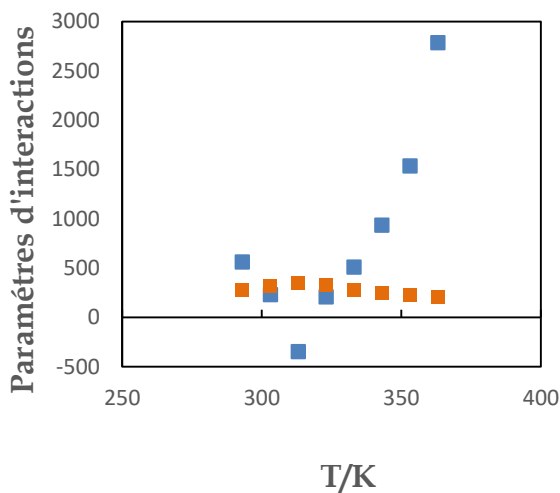


Tableau II.9

T (K)	$\Delta_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta_{ji}^0(\text{cal/mol})$
293.15	562,543	273,180
303.15	228,910	318,066
313.15	-348,916	348,923
323.15	206,154	323,874
333.15	508,652	283,002
343.15	935,106	247,799
353.15	1536,521	223,033
363.15	2783,842	207,170

Figure II.7. Dépendance en température des paramètres d'interactions: (■ Δ_{ij}^0); (■ Δ_{ji}^0) pour le système: AMP(1) + eau(2) avec le modèle de Wilson.

b- Modèle NRTL.

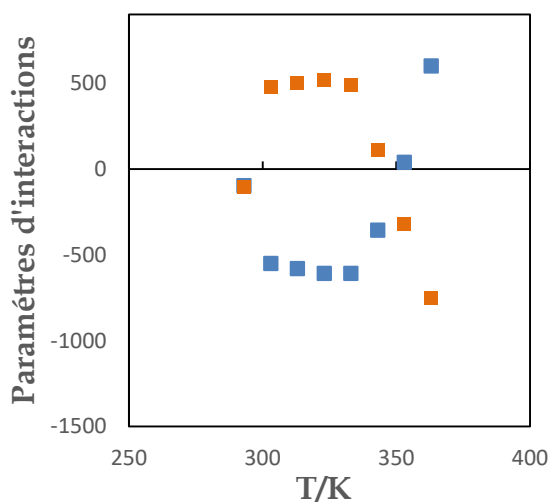


Tableau II.10

T (k)	Cij ⁰ (cal/mol)	Cji ⁰ (cal/mol)
293.15	-96,803	-102,199
303.15	-550,917	476,356
313.15	-580,903	502,460
323.15	-608,440	520,663
333.15	-608,811	492,606
343.15	-356,401	109,848
353.15	38,236	-323,295
363.15	599,849	-751,739

Figure II.8. Dépendance en température des paramètres d'interactions: (■ Cij⁰); (■ Cji⁰) pour le système: AMP(1) + eau(2) avec le modèle de NRTL.

c- Modèle UNIQUAC.

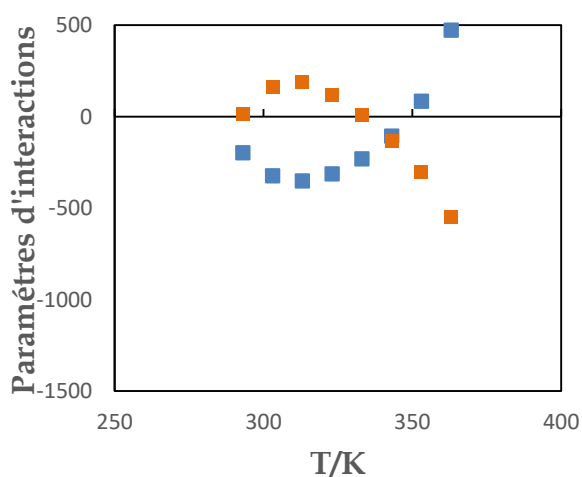


Tableau II.11

T (K)	ΔUij ⁰ (cal/mol)	ΔUji ⁰ (cal/mol)
293.15	-198,852	14,513
303.15	-324,176	164,065
313.15	-351,189	188,441
323.15	-312,724	120,121
333.15	-231,087	7,296
343.15	-106,458	-132,331
353.15	83,815	-301,522
363.15	471,824	-548,572

Figure II.9. Dépendance en température des paramètres d'interactions: (■ ΔUij⁰); (■ ΔUji⁰) pour le système: AMP (1) + eau(2) avec le modèle de UNIQUAC.

II.3.2.2. Représentation graphique des différents modèles :

Les résultats de modélisation pour quatre températures uniquement (293.15 K; 323.15 K; 343.15; 363.15 K) ont été présentés dans la figure (II.10), pour une bonne visualisation des différents lissages, malgré que le système ait été étudié pour dix températures. La figure (II.10) montre que parmi les quatre modèles utilisés, les modèles NRTL et UNIQUAC lissent mieux les valeurs expérimentales par rapport au modèle de Wilson, par contre le modèle de UNIFAC (La), ne les reproduit pas correctement.

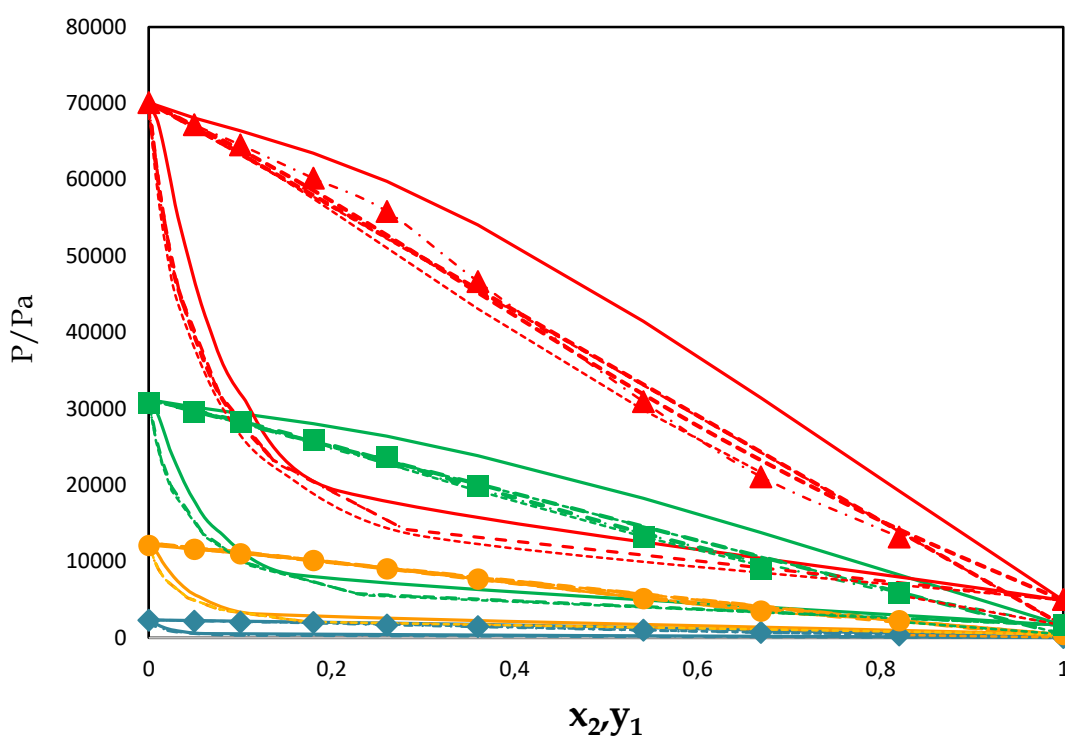


Figure II.10. Modélisation des isothermes du système : AMP (1) + eau (2) : (...) Wilson; (-----) NRTL; (- - -), UNIQUAC; (—); Mod UNIFAC(Do); (◆ 293.15 K; ● 323.15 K; ■ 343.15; ▲ 363.15 K) points expérimentaux.

II.3.2.3. Choix du modèle :

Afin de choisir le modèle qui représente le mieux les résultats expérimentaux du système AMP(1) + eau (2) , nous avons comparé les valeurs de la somme du carré

**CHAPITRE II : MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES
LIQUIDE –VAPEUR DES SYSTEME BINAIRES.**

de l'erreur relative (SSQ). Le modèle qui décrit le mieux les valeurs expérimentales est le modèle NRTL avec une valeur de SSQ minimum (0.005).

Tableau II.12. Valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié de système AMP(1) + eau (2).

Modèle	SSQ
UNIFAC Modifiée (La)	5,055
Wilson	0,080
NRTL	0.005
UNIQUAC	0,006

Tableau II.13. Paramètres d'interactions des différents modèles dans le domaine de température étudié de système AMP (1) + eau (2).

Modèles	Δ_{ij}^0 (cal/mol)	Δ_{ji}^0 (cal/mol)
Wilson	498,423	273,334
	C_{ij}^0 (cal/mol)	C_{ji}^0 (cal/mol)
NRTL	-96,802	-102,198
	ΔU_{ij}^0 (cal/mol)	ΔU_{ji}^0 (cal/mol)
UNIQUAC	-198,852	14,513

II.3.2.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : AMP (1) + Eau (2)

La figure (II.11) montre la représentation graphique des coefficients d'activité en fonction de la composition de la phase liquide en AMP. Le modèle NRTL choisi pour

représenter le système AMP (1) + eau (2) ne décrit pas correctement les valeurs des coefficients d'activité γ_1 et γ_2 dans tout le domaine de composition.

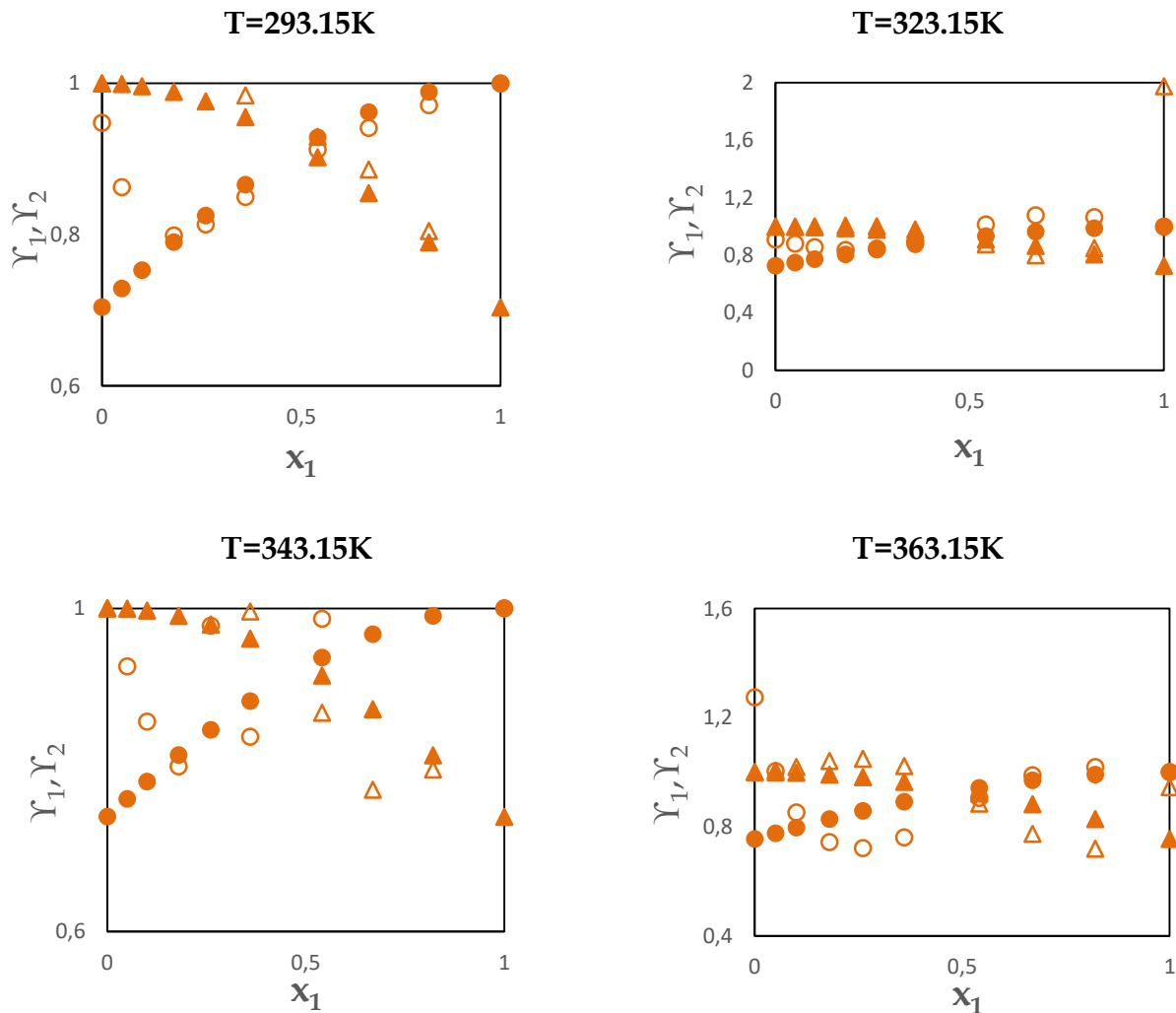


Figure II.11. Comparaisons des coefficients d'activité γ_1 (\bullet , \circ), γ_2 (\blacktriangle , \triangle) expérimentaux et ceux calculés, du système binaire: AMP(1) + eau(2) (\circ , \triangle) NRTL ; (\bullet , \blacktriangle) expérimentaux.

II.3.2.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système AMP (1) + Eau (2) :

L'écart par rapport à l'idéalité est négatif comme montre la figure (II.12). Le modèle NRTL reproduit correctement les valeurs expérimentales, et ceci pour toutes les domaines de température étudié, aussi que dans le domaine de $0 \leq x_1 \leq 1$.

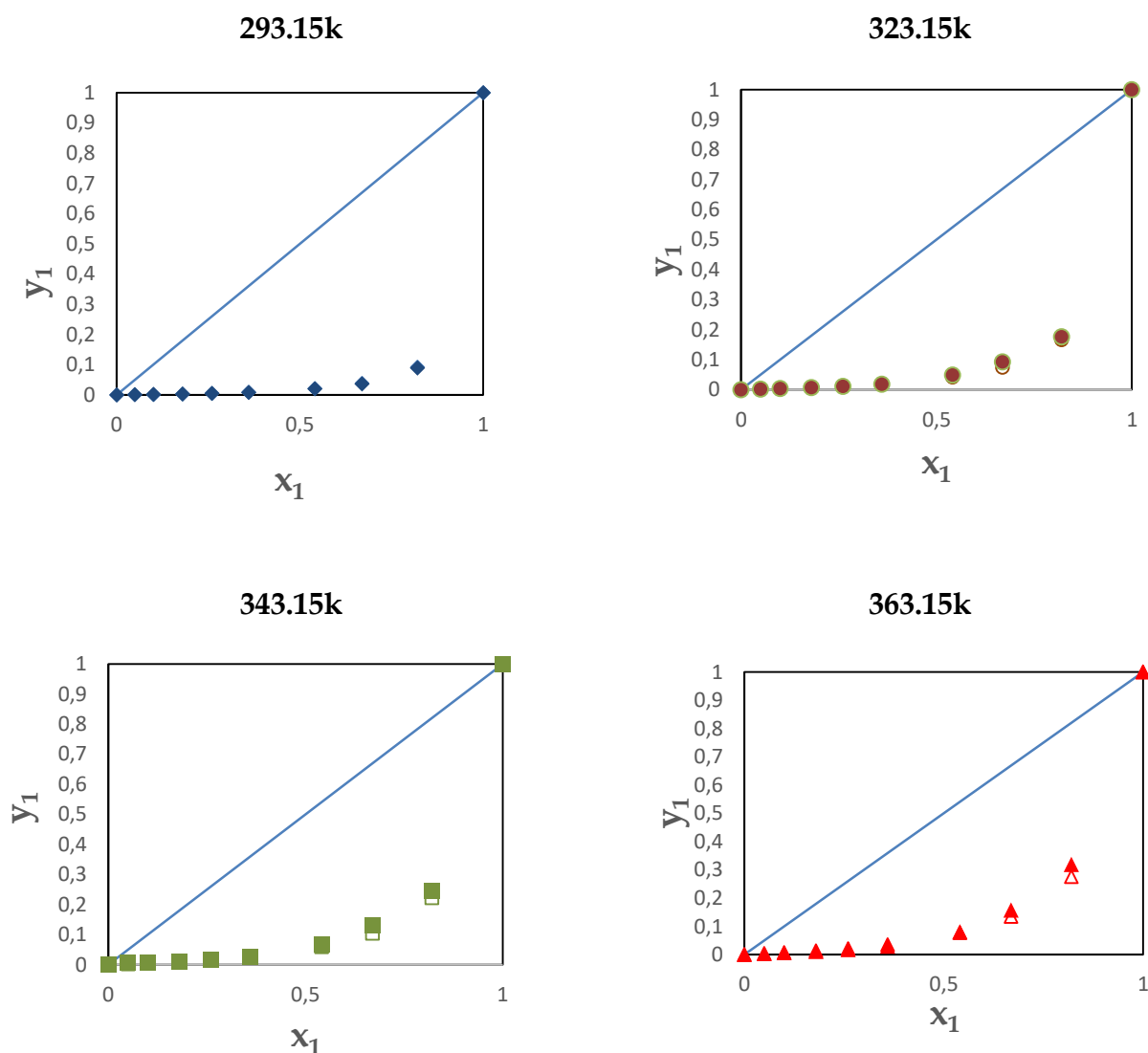


Figure II.12. Ecart par rapport à l'idéalité du système AMP(1) + eau(2); (\diamond , \circ , \square , Δ) points expérimentaux; (\blacklozenge 293.15 K; \bullet 323.15 K; \blacksquare 343.15; \blacktriangle 363.15 K) NRTL.

II.3.3. Système Benzylamine (1) +Eau (2) :

II.3.3.1. Paramètres d'interactions :

De la même manière que les systèmes précédents, nous avons ajusté les paramètres d'interactions binaires pour le système Benzylamine (1) + eau (2) en utilisant les quatre modèles dans le domaine de température (283.15K-363.15K).

Le tableau (II.14), résume les valeurs des paramètres d'interactions binaires pour le modèle de Wilson. La figure (II.13) montre que les paramètres d'interactions

binaires Δ_{ij}^0 et Δ_{ji}^0 sont presque constants dans l'intervalle de température $T \in [293.15 \text{ K}, 363.15 \text{ K}]$.

Pour NRTL les paramètres d'interactions binaires ajustables sont regroupés dans le tableau (II.15) et la variation de ces paramètres est représentée en fonction de la température dans la figure (II.14). On remarque pour le C_{ij}^0 , il y a un léger changement avec la température dans le domaine [250K-330K], par contre pour les C_{ji}^0 , on observe qu'ils sont fortement dépendantes de la température dans l'intervalle $T \in [300 \text{ K}-340 \text{ K}]$ puisque ils varient.

Le tableau (II.16) et la figures (II.15) regroupent les valeurs des paramètres d'interactions binaires UNIQUAC, ΔU_{ij}^0 et ΔU_{ji}^0 , l'évolution des paramètres binaires ΔU_{ij}^0 et ΔU_{ji}^0 de modèle UNIQUAC, est irrégulière avec la température.

a-Modèle Wilson.

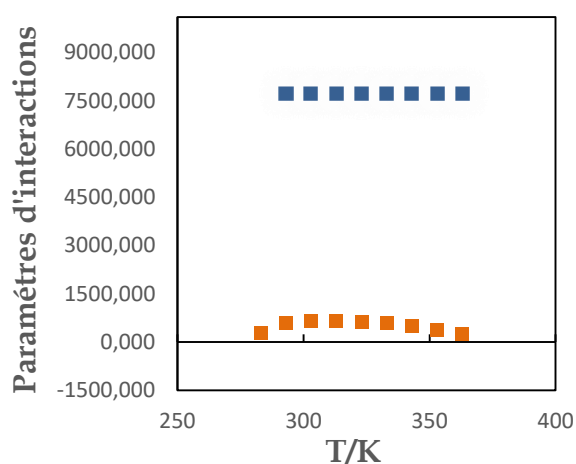


Tableau II.14

T (k)	$\Delta_{ij}^0(\text{cal/mol})$	$\Delta_{ji}^0(\text{cal/mol})$
283.15	11095,668	281,450
293.15	7727,657	573,025
303.15	7727,657	655,102
313.15	7727,658	660,655
323.15	7727,657	632,245
333.15	7727,657	578,385
343.15	7727,657	497,939
353.15	7727,657	387,871
363.15	7727,656	244,800

Figure II.13. Dépendance en température des paramètres d'interactions: (■ Δ_{ij}^0); (■ Δ_{ji}^0) pour le système: Benzylamine (1) + eau(2) avec le modèle de Wilson.

b- Modèle NRTL.

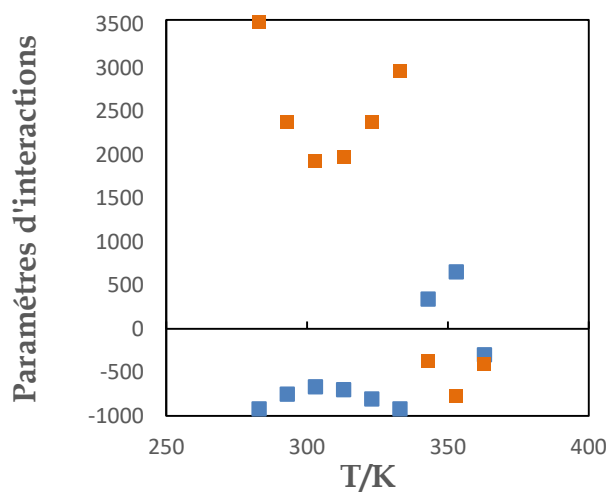


Tableau II.15

T (K)	C_{ij}^0 (cal/mol)	C_{ji}^0 (cal/mol)
283.15	-917,397	3531,677
293.15	-747,587	2377,429
303.15	-663,884	1930,903
313.15	-695,754	1981,095
323.15	-803,167	2372,489
333.15	-917,030	2967,895
343.15	342,521	-370,980
353.15	657,326	-769,934
363.15	-295,118	-407,999

Figure II.14. Dépendance en température des paramètres d'interactions: (■ C_{ij}^0); (■ C_{ji}^0) pour le système: Benzylamine (1) + eau(2) avec le modèle de NRTL.

c- Modèle UNIQUAC.

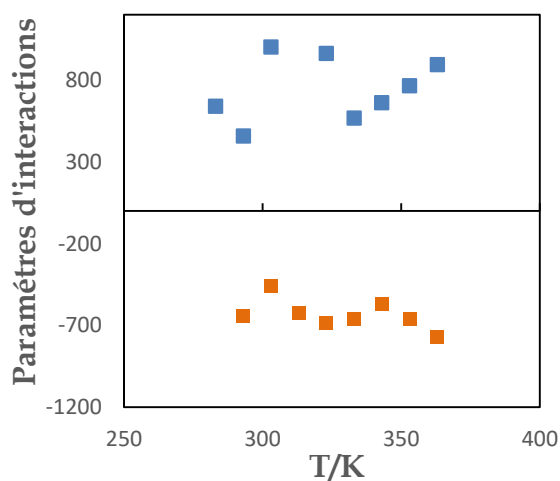


Tableau II.16

T(K)	ΔU_{ij}^0 (cal/mol)	ΔU_{ji}^0 (cal/mol)
283.15	640,429	-640,429
293.15	457,754	-457,753
303.15	1001,935	-621,624
313.15	1225,086	-684,436
323.15	962,293	-659,298
333.15	567,282	-566,813
343.15	660,921	-660,609
353.15	765,638	-770,329
363.15	894,331	-892,222

Figure II.15. Dépendance en température des paramètres d'interactions: (■ ΔU_{ij}^0); (■ ΔU_{ji}^0) pour le système: Benzylamine (1) + eau(2) avec le modèle de UNIQUAC.

II.3.3.2. Représentation graphique des différents modèles :

La modélisation du système Benzylamine (1) + eau (2) a été faite pour huit températures, par pas de 10°C.

Le lissage des valeurs expérimentales par les modèles utilisés est représentée dans la figure (II.16), Le diagramme montre que parmi les quatre modèles utilisés, le modèle NRTL lisse mieux les valeurs expérimentales par rapport au modèle de Wilson et UNIQUAC, par contre le modèle de UNIFAC (La), s'est révélé insuffisant pour les reproduire correctement.

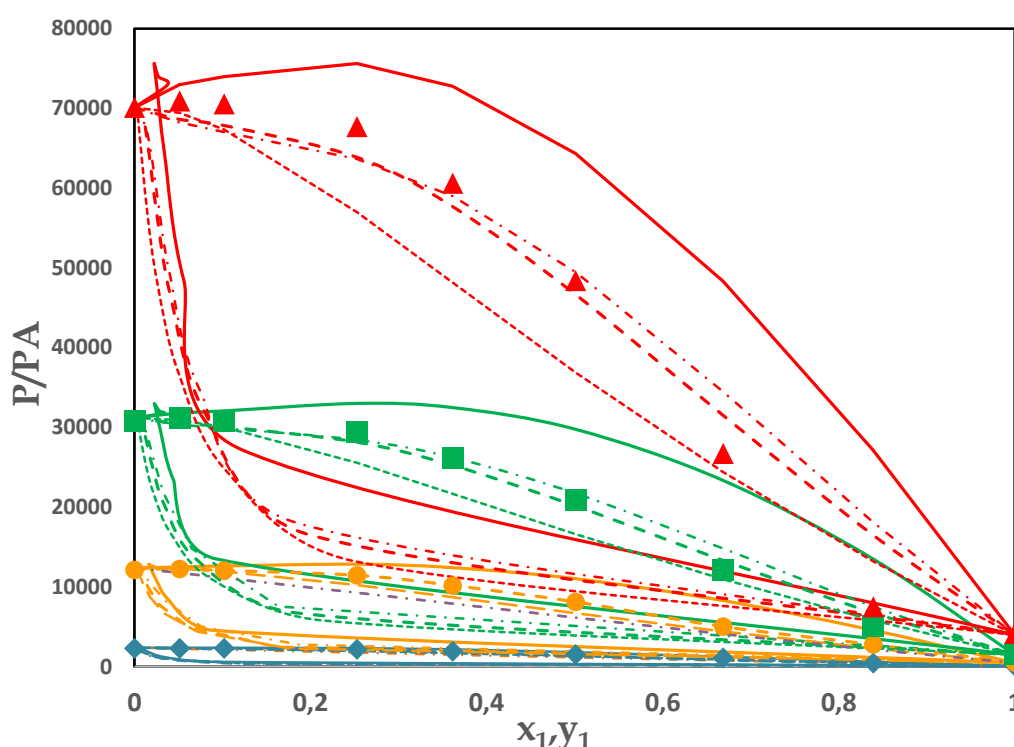


Figure II.16. Modélisation des isothermes du système : Benzylamine (1) + eau (2) (...)
Wilson; (-----) NRTL; (- - -), UNIQUAC; (—); Mod UNIFAC(La); (◆) 293.15 K; (●) 323.15 K;
■ 343.15; ▲ 363.15 K) points expérimentaux.

II.3.3.3. Choix du modèle :

Pour système Benzyleamine (1) + eau (2), La valeur minimal du carré de l'erreur relative (SSQ) est obtenu à l'aide de modèle NRTL.

**CHAPITRE II : MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES
LIQUIDE –VAPEUR DES SYSTEME BINAIRES.**

Tableau II.17. Valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié de système Benzylamine (1) + eau (2).

Modèle	SSQ
UNIFAC Modifiée (La)	1.398
Wilson	2.457
NRTL	0.007
UNIQUAC	0.542

Tableau II.18. Paramètres d'interactions des différents modèles dans le domaine de température étudié de système Benzylamine (1) + eau (2).

Modèles	Δ_{ij}^0 (cal/mol)	Δ_{ji}^0 (cal/mol)
Wilson	11758,090	442,415
	C_{ij}^0 (cal/mol)	C_{ji}^0 (cal/mol)
NRTL	-747,575	2377,076
	ΔU_{ij}^0 (cal/mol)	ΔU_{ji}^0 (cal/mol)
UNIQUAC	694,158	-603,184

II.3.3.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système Benzylamine (1) + Eau(2)

La figure (II.17) montre la représentation des coefficients d'activité en fonction de la composition de la phase liquide en benzylamine. Le modèle NRTL choisi pour représenter le système Benzylamine (1) + eau (2) décrit correctement les valeurs des coefficients d'activité γ_1 et γ_2 dans tout le domaine de composition, un léger décalage est remarquable pour $x_1 < 0,2$ à $T=293.15 ; 323.15$ k et pour $x_1 < 0.2$ à $T= 343.15$ et 363.15 K.

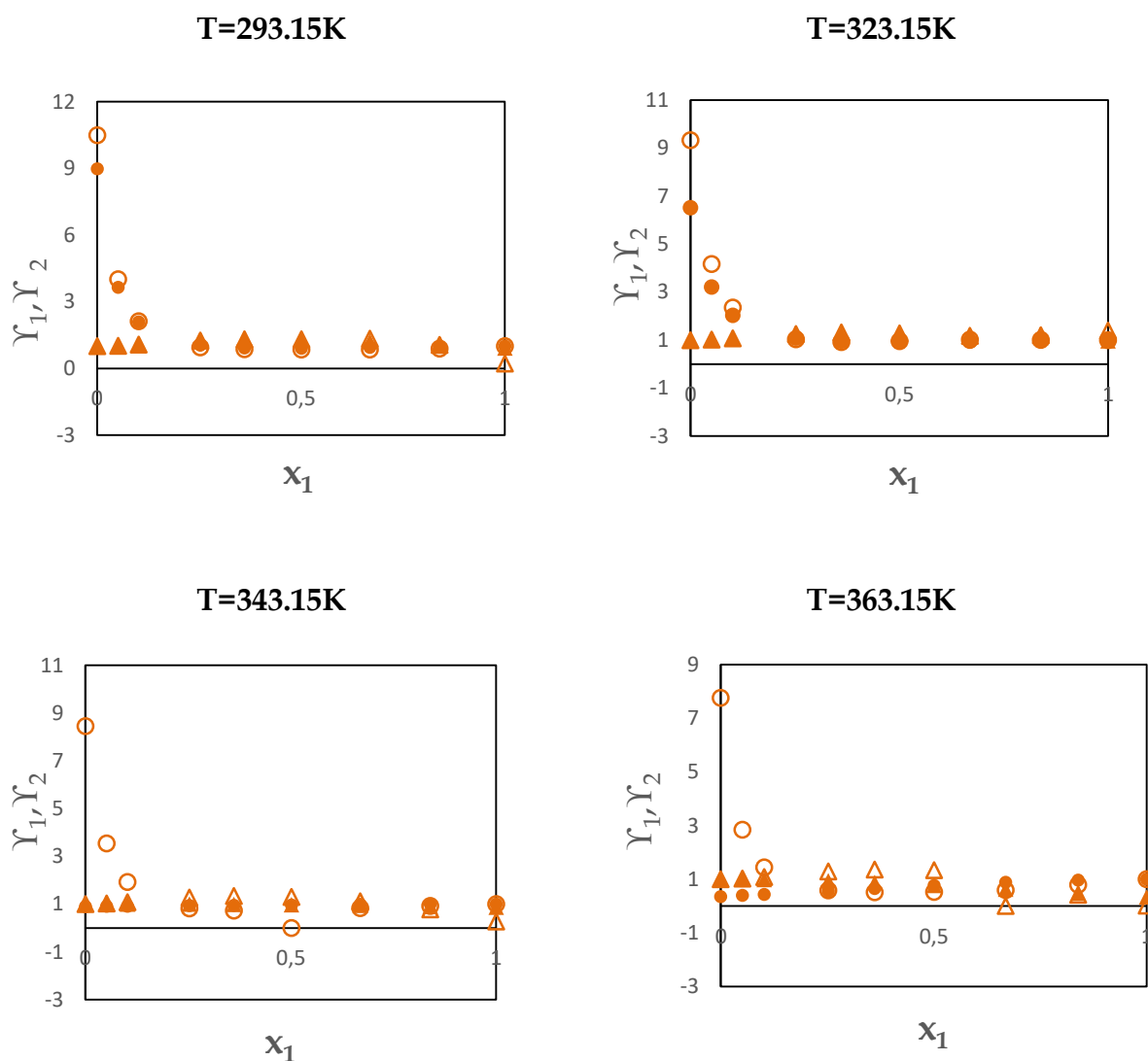


Figure II.17. Comparaisons des coefficients d'activité γ_1 (•, ○), γ_2 (▲, △) expérimentaux et ceux calculés, du système binaire: Benzylamine (1) + eau(2) (○, △) NRTL ; (•, ▲) expérimentaux.

II.3.3.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système Benzylamine (1) + Eau (2) :

Pour ce système, on observe que l'écart à l'idéalité est décrit correctement avec le modèle NRTL (NON RANDOM TOW LIQUIDS), et la figure (II.18) montre que la déviation est négative.

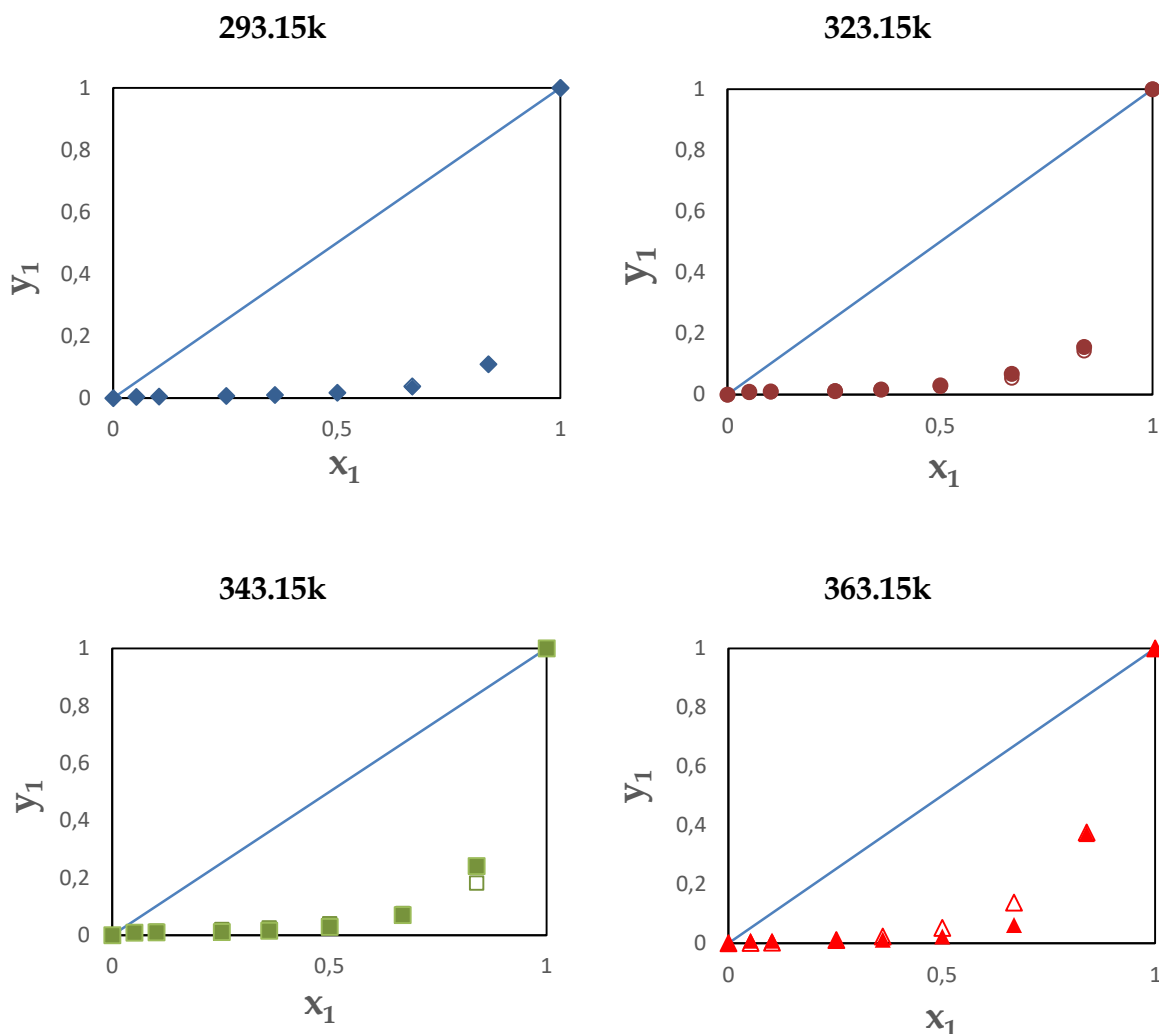


Figure II.18. Ecart par rapport à l'idéalité du système Benzylamine (1) + eau(2); (\diamond , \circ , \square , Δ) points expérimentaux ; (\diamond 293.15 K; \bullet 323.15 K; \blacksquare 343.15; \blacktriangle 363.15 K) NRTL.

II.3.4. Système 4-Méthylmorpholine (1) +Eau (2) :

II.3.4.1. Paramètres d'interactions :

De même façon que les systèmes déjà étudiés, nous avons ajusté les paramètres d'interactions binaires pour le système 4-Méthylmorpholine (1) + eau (2) dans le domaine de température (313.15- 363.15) K en utilisant trois modèles thermodynamiques semi-prédictifs NRTL, Wilson, UNIQUAC et le modèle thermodynamique prédictif UNIFAC modifiée (La).

Pour Wilson, le paramètre Δj_i^0 varie dans tout le domaine de température, Par contre Δi_j^0 varie légèrement avec la température. Les résultats sont regroupés dans le tableau (II.19) et la figure (II.19).

Les paramètres C_{ij}^0 et C_{ji}^0 pour NRTL, varient fortement avec la température dans tout le domaine (tableau (II.20), figure (II.20)).

Pour UNIQUAC (tableau(II.21) ; figure(II.21)), on remarque que le ΔU_{ij}^0 diminue et ΔU_{ji}^0 augmente légèrement avec l'augmentation de température.

Remarque : Nous avons calculé le volume relatif et la surface relative de la molécule 4-Methylmorpholine respectivement r_i et q_i (le tableau II.2) à partir des paramètres R_k et Q_k (Bondi, 1968).

a- Modèle Wilson.

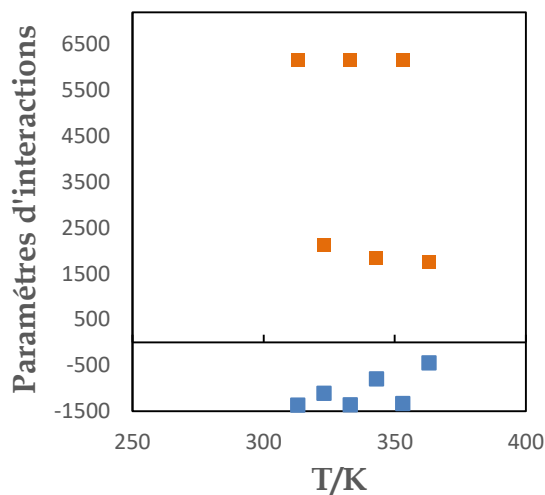


Tableau II.19

T (K)	$\Delta i_j^0(\text{cal/mol})$	$\Delta j_i^0(\text{cal/mol})$
313.15	-1369,024	6159,221
323.15	-1112,165	2119,264
333.15	-1363,315	6159,224
343.15	-797,050	1846,749
353.15	-1335,861	6159,233
363.15	-448,018	1749,145

Figure II.19. Dépendance en température des paramètres d'interactions: (■ Δi_j^0); (■ Δj_i^0) pour le système: 4-Methylmorpholine (1) + eau(2) avec le modèle de Wilson.

b- Modèle NRTL.

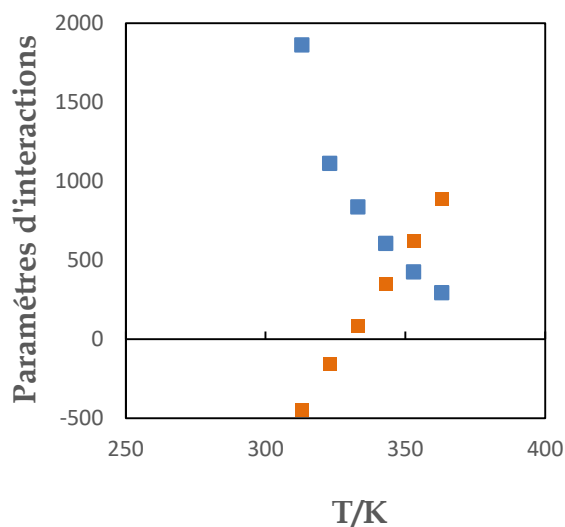


Tableau II.20

T (K)	C_{ij}^0 (cal/mol)	C_{ji}^0 (cal/mol)
313.15	-1082,054	806,314
323.15	1112,606	-158,330
333.15	836,768	80,582
343.15	605,131	346,199
353.15	425,682	618,847
363.15	292,863	884,684

Figure II.20. Dépendance en température des paramètres d'interactions: (■ C_{ij}^0); (■ C_{ji}^0) pour le système 4-Methylmorpholine (1) + eau (2) avec le modèle de NRTL.

c- Modèle UNIQUAC.

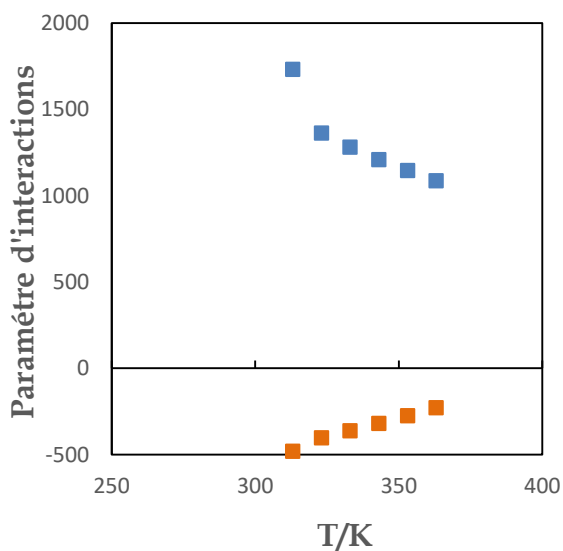


Tableau II.21

T (K)	ΔU_{ij}^0 (cal/mol)	ΔU_{ji}^0 (cal/mol)
313.15	1733,055	-479,339
323.15	1362,353	-402,526
333.15	1282,210	-361,736
343.15	1210,176	-318,899
353.15	1145,855	-274,342
363.15	1087,722	-228,092

Figure II.21. Dépendance en température des paramètres d'interactions: (■ ΔU_{ij}^0) (ΔU_{ji}^0 ■) pour le système : 4-Methylmorpholine (1) +eau (2) avec le modèle d'UNIQUAC.

II.3.4.2. Représentation graphique des différents modèles :

Après l'étude des diagrammes de phases obtenus figure (II.22) dans un domaine de température allant de 313.15K à 363.15K, avec les différents quatre modèles, nous pouvons dire que les modèles NRTL, UNIQUAC et Wilson représentent correctement les valeurs expérimentales et aussi bien l'azéotrope pour les quatre températures choisies, contrairement au UNIFAC modifiée (La).

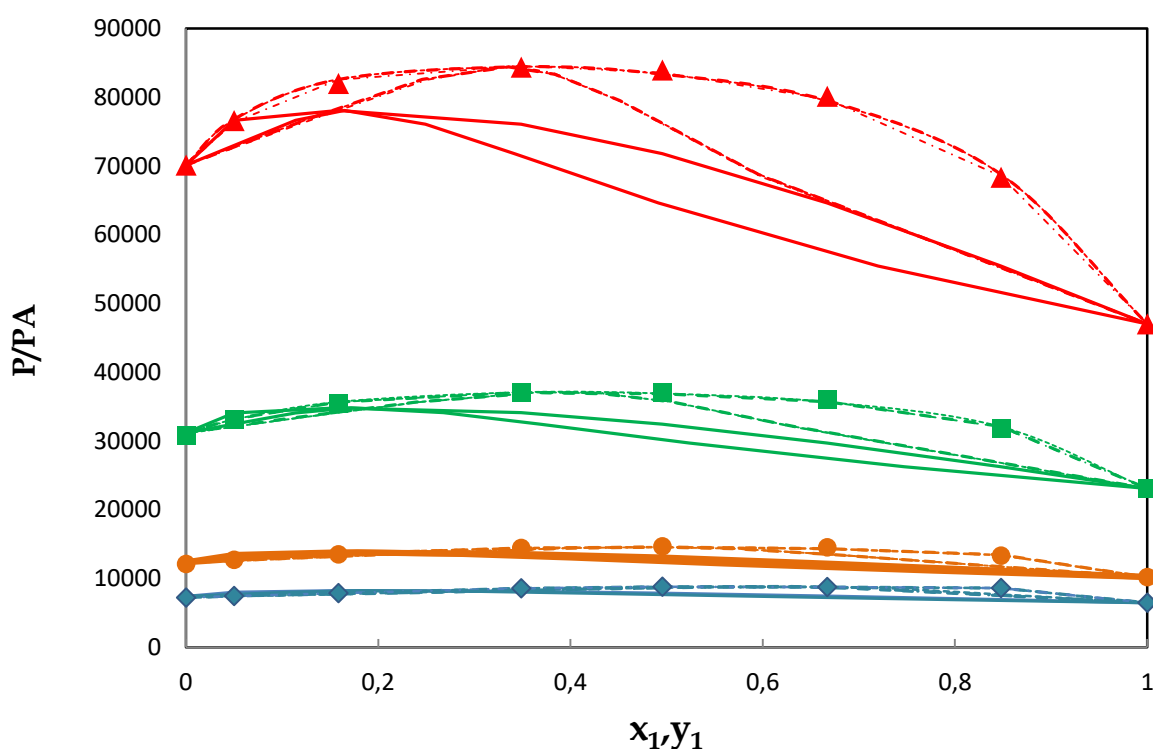


Figure II.22. Modélisation des isothermes du système : 4-Methylmorpholine (1) + eau (2) (...) Wilson; (- - -)NRTL; (- - -), UNIQUAC; (—); Mod UNIFAC(La); (\blacklozenge) 313.15 K; (\bullet) 323.15 K; (\blacksquare) 343.15; (\blacktriangle) 363.15 K) points expérimentaux.

II.3.4.3. Choix du modèle :

La série des paramètres d'interactions binaires déterminés après la régression sur les valeurs expérimentales de quatre modèles pour le système de 4-Methylmorpholine (1)+Eau (2) de tout le domaine de température est présentée dans le tableau (II.23) et les valeurs des SSQ des différents modèles sont regroupées dans le

**CHAPITRE II : MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES
LIQUIDE –VAPEUR DES SYSTEME BINAIRES.**

tableau (II.22) on constate que les trois modèles Wilson (SSQ = 0,0003), NRTL (SSQ = 0,0008) et UNIQUAC (SSQ = 0,00183) lissent correctement les valeurs expérimentales, par contre UNIFAC (La) s'est révélé incapable de représenter les différentes isothermes pour ce système.

Tableau II.22. Valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié de système 4-Méthylmorpholine(1) + eau(2).

Modèle	SSQ
UNIFAC Modifiée (La)	0,0820
Wilson	0,0003
NRTL	0,0008
UNIQUAC	0.0183

Tableau II.23. Paramètres d'interactions des différents modèles dans le domaine de température étudié système 4-Méthylmorpholine(1) + eau(2).

Modèles	Δ_{ij}^0 (cal/mol)	Δ_{ji}^0 (cal/mol)
Wilson	-1368,895	6159,235
	C_{ij}^0 (cal/mol)	C_{ji}^0 (cal/mol)
NRTL	1861,834	-451,691
	ΔU_{ij}^0 (cal/mol)	ΔU_{ji}^0 (cal/mol)
UNIQUAC	1438,489	-409,831

II.3.2.4. Influence de la température sur le coefficient d'activité : système 4-Methylmorpholine (1) + Eau(2) :

Le modèle NRTL restitue mieux les valeurs expérimentales des coefficients d'activités pour le système 4-Méthylmorpholine (1) + Eau (2) dans un domaine de fraction molaire en 4-Méthylmorpholine $0 < x_1 < 1$.

Un léger décalage pour quelque fraction molaire est observé pour : $x_1 = 0 ; 0,35 ; 0,65 ; 0,85 ; 1$ à $T = 313.15\text{k}$ et 323.15k .

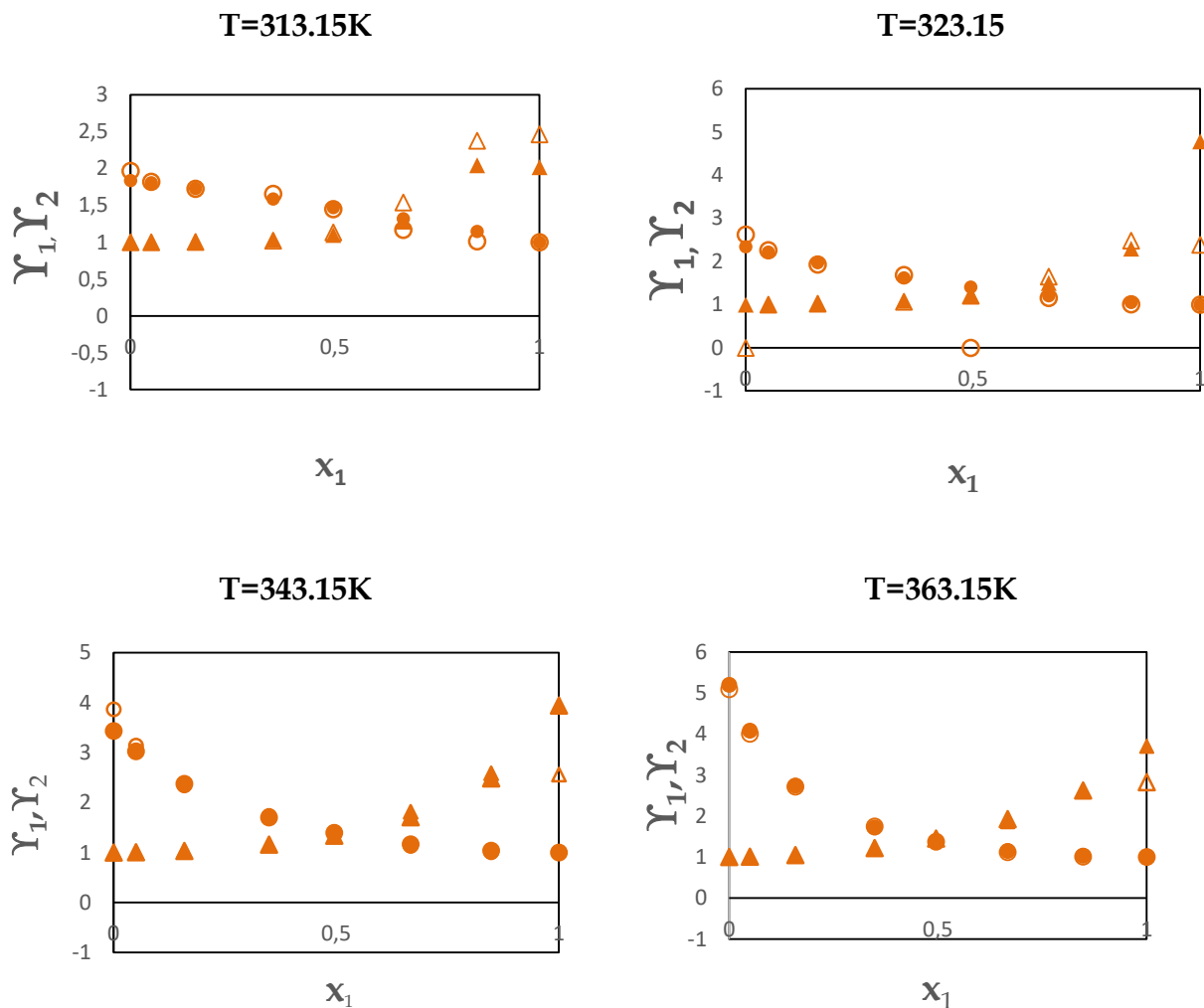


Figure II.23. Comparaisons des coefficients d'activité γ_1 (●, ○), γ_2 (▲, △) expérimentaux et ceux calculés, du système binaire: 4-Methylmorpholine (1) + eau(2) (○, △) NRTL ; (●, ▲) expérimentaux.

II.3.4.5. Ecart par rapport à l'idéalité du système 4-Methylmorpholine (1) + Eau (2) :

Pour l'écart à l'idéalité, nous avons représenté la fraction molaire de 4-Methylmorpholine dans la phase vapeur (y_1) en fonction de la fraction molaire dans la phase liquide (x_1) (figure II.24) pour quatre températures. On remarque que l'écart par rapport à l'idéalité est positif pour $x_1 < 0.5$ et négatif pour $x_1 > 0.5$ dans tous le domaine de température et donc une azéotrope vers $x_1=0.34$. Par ailleurs, les valeurs de $x_1 > 0.5$ ne sont pas restituées par le modèle NRTL Pour de températures $> 330K$.

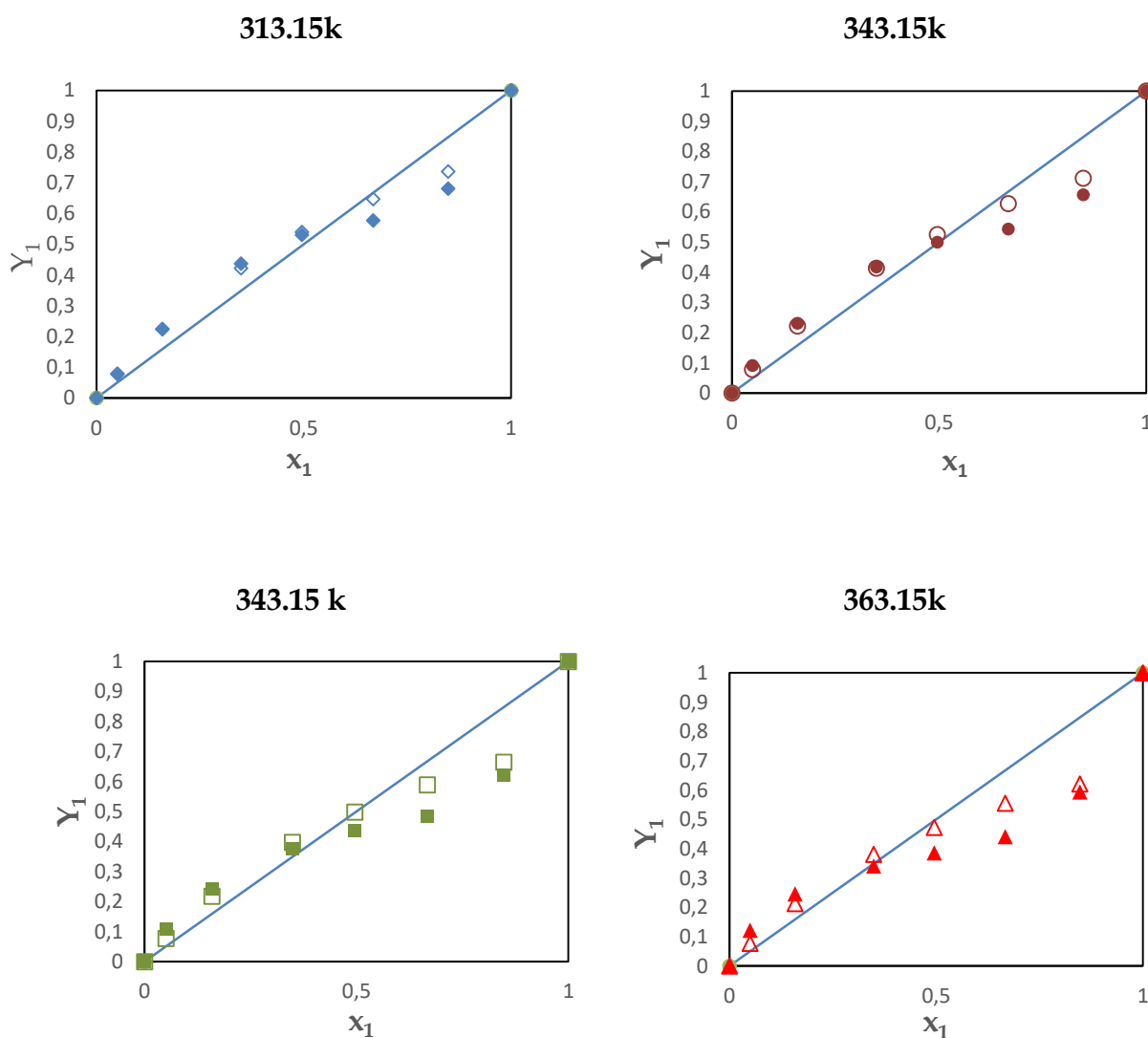


Figure II.24. Ecart par rapport à l'idéalité du système 4-Methylmorpholine (1) + eau(2); (\diamond , \circ , \square , Δ) points expérimentaux; (\blacklozenge 293.15 K; \bullet 323.15 K; \blacksquare 343.15; \blacktriangle 363.15 K) NRTL.

Références

- Bouillot, B. Choix d'un modèle thermodynamique et simulation. Version 2020-2021.
- Logiciels de simulation et d'optimisation de procédés et de génie chimique (prosim.net) (<http://www.prosim.net>)
- Belabbaci, A. Etude des équilibres liquide-vapeur des mélange {Amine-eau} et {alcools- hydrocarbures}: Mesure et modélisation.These doctorat,Univercité de Tlemcen 2012.
- Équilibres liquide-vapeur de mélanges [Thermodynamique : résumé du cours] (mines-albi.fr) : (http://nte.mines-albi.fr/ThermoIntro/fr/co/uc_ELV.html).
- Belabbaci, A.; Razzouk, A.; Mokbel, I.; Jose, J.; Negadi, L.J. *Chem. Eng. Data*, 54, 2312–2316. 2009.
- Belabbaci, A.; Chial-BabaAhmed, N.; Mokbel, I.; Negadi, L.J. *Chem. thermodynamics*, 42, 1158–1162. 2010.
- Belabbaci, A.; Mokbel, I.; Ait Kaci, A.; Jose. J.; Negadi, L.J. *Chem. Thermodynamics*, 43, 17–21. 2011.
- Renon, H.; Prausnitz, J.M. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE journal*, 14(1) :135 – 144. 1968.
- 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, 116-128. 1975.
- Anderson T.F., Prausnitz, J.M.Application of the UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase-equilibria. 1-Vapor-liquid equilibria. *I.E.C. Process Des. Dev.* 17, 4, 552-560. 1978.
- Weidlich, V., Gmehling, J.A Modified UNIFAC Model: 1. Prediction of VLE, H^E , and γ^∞ . *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 1372-1381. 1987.
- Larsen, B. L.; Rasmussen,P. ; Fredunslund, A. A Modified UNIFAC Group Contribution Model for Predictionof Phase Equilibria and Heats of Mixing. *Ind.* 1987.
- Bondi, A. ; Wiley, J and Sons. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases.* 1968.

Conclusion

CONCLUSION

Notre objectif principal de ce travail, est la modélisation des équilibres liquide-vapeur des plusieurs solutions d'alcanolamines à l'aide de différents modèles : (UNIFAC mod, Wilson, NRTL, UNIQUAC).

Dans le cadre de ce travail nous avons présenté dans un premier lieu, une revue bibliographique sur les solutions alcanolamines et leurs rôle de captage de CO₂, qui ont attiré l'attention de beaucoup de chercheurs. Ensuite, nous avons passé en revue des différents modèles thermodynamiques.

Dans une deuxième étape, nous avons représenté les résultats de modélisation des diagrammes isothermes d'équilibre liquide - vapeur des systèmes binaires étudiés: MEA(1) + eau (2), AMP(1) + eau (2), Benzylamine (1) + eau (2) et 4-Méthylemorpholine (1) + eau(2) à différentes températures à l'aide de quatre modèles :

- ✓ UNIFAC mod (La/Do).
- ✓ Wilson.
- ✓ NRTL.
- ✓ UNIQUAC.

Nous avons abordé la modélisation de ces systèmes à l'aide des modèles basés sur le concept de contribution de groupes (UNIFAC mod) et aussi sur le concept de composition local Wilson/NRTL/UNIQUAC.

Nous avons donc pu constater, que la prédiction des diagrammes d'équilibre liquide - vapeur à l'aide ces modèles permis de représenter correctement les courbes d'ébullition et de rosé pour tous les mélanges binaires traités.

Ensuite nous avons étudié l'influence de la température sur le coefficient d'activité et L'écart par rapport à l'idéalité de différents systèmes.

Cette étude nous a permis de montrer que les modèles NRTL, Wilson et UNIQUAC, étaient capables de représenter correctement le comportement des systèmes binaires étudiés puisque ils ont permis une corrélation des données expérimentales comparable à celle obtenu avec UNIFAC, à l'exception de système

CONCLUSION

MEA (1)+eau (2) et AMP (1)+eau (2), des mauvaises reproductions sont observées pour le système de Benzylamine (1)+ eau (2) et 4-Méthylmorpholine (1)+eau (2), nous avons observé que la plus part de paramètres obtenus sont dépendants de la température, nous avons aussi montré que les systèmes étudiés ne sont pas idéales .

Abstract

Gas emissions have become a global problem that has been compromised by its impact on the environment and pollution problems. Various techniques for the removal of gaseous emissions exist, including the absorption by alkanolamine solutions used in the present work, in terms of modelling. In order to develop new capture processes, it is interesting to develop theoretical models representing the [CO₂-H₂O-amine] systems, which must allow the estimation of physico-chemical quantities. Most of these thermodynamic models in the literature are developed to correlate and predict liquid-vapor equilibrium.

Keywords: modelling, models, liquid-vapor equilibrium, alkanolamines, capture.

Résumé

L'émission de gaz est devenue un problème mondial qui a été compromis par son impact sur l'environnement et les problèmes de pollution. Différentes techniques de dépollution des émissions gazeuses existent, parmi lesquelles l'absorption par des solutions d'alcanolamines qui a été retenue dans le présent travail, sous l'aspect de la modélisation. Pour mettre au point de nouveaux procédés de captage, il est intéressant de développer des modèles théoriques représentant les systèmes [CO₂-H₂O-amine], ils doivent permettre l'estimation des grandeurs physico-chimiques. La plupart ces modèles thermodynamiques de la littérature sont développées pour corrélérer et prédire les équilibres liquide-vapeur.

Mots clés : modélisation, modèles, équilibre liquide-vapeur, alcanolamines.

مخلص

أصبحت انبعاثات الغاز مشكلة عالمية تعرض للخطر بسبب تأثيرها على البيئة ومشاكل التلوث. توجد تقنيات مختلفة لإزالة الانبعاثات الغازية، بما في ذلك امتصاص محاليل الألكانولامينات المستخدمة في العمل الحالي، من حيث النمذجة. من أجل تطوير عمليات التقاط جديدة من المثير للاهتمام تطوير نماذج نظرية تمثل النظم [ماء - ألكانولامين - أكسيد الكربون] والتي يجب ان تسمح بتقدير الكميات الفيزيائية والكيميائية. تم تطوير معظم هذه النماذج الديناميكية الحرارية في لربط وتوقع التوازنات بخار - سائل.

الكلمات المفتاحية: النمذجة، النماذج، توازن البخار السائل، الألكانولامينات.