

## Gas absorption in reactive solutions: adapted instrumentation of a stirred cell for kinetic study and application to CO<sub>2</sub>/amine systems

Serena DELGADO<sup>1,2</sup>, Renaud CADOURS<sup>1</sup>, Christophe COQUELET<sup>2,3</sup>, Alain GAUNAND<sup>2</sup>, Céline VOLPI<sup>1</sup>

1 : TotalEnergies SE, Tour Coupole, 2 place Jean Millier, 92078 Paris La Défense Cedex France

2 : Mines Paris, Université PSL, Centre Thermodynamique des Procédés (CTP), 35, rue Saint Honoré, 77305 Fontainebleau cedex, France

3 : Université de Toulouse, Mines Albi, Centre RAPSODEE UMR CNRS 5302, Campus Jarlard, Albi, France

**Abstract :** The elimination of impurities from natural gas (water, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, mercaptans) is an obligation: in Europe, a max. of 20 mg/Sm<sup>3</sup> in total sulfur (at 15°C and 1 atm) is allowed, as well as 2.5 vol% in CO<sub>2</sub>. It maximizes the calorific value of delivered gas and limits chemical risks (corrosion, toxicity) associated with this transition fuel to cleaner energy sources. Acid gas separation is commonly performed by reactive gas-liquid absorption. Raw gas and absorptive solution are brought into counter current contact in an absorber at 40-80°C and 30-80 bar. Then the acid-gas loaded solvent is sent to a stripper where acid gas desorption from the solvent takes place at T between 105 and 140°C and P ≤ 2.5 bar.

The solvent is an aqueous base (e.g., amine) solution. A good solvent has a high reactivity with the dissolved gas during absorption and a low regeneration energy, hence the advantage of mixtures of two amines. Here we study an aqueous solution of a small amount of piperazine (PZ) added to methyldiethanolamine (MDEA). PZ reacts faster with CO<sub>2</sub> than MDEA, and the major reaction product with CO<sub>2</sub> is the hydrogen carbonate ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, which lowers the solvent regeneration duty.

This work aims at characterising the kinetics of the absorption of CO<sub>2</sub> in an aqueous solution of MDEA-PZ. Indeed, no consensus has been found on the reaction mechanism of CO<sub>2</sub> in this amine mixture; the synergies between MDEA and PZ observed in the literature remain poorly explained. However, its knowledge is essential to optimize solvent formulation and industrial unit design.

## **Absorption de gaz par des solutions réactives : adaptation de l'instrumentation d'une cellule agitée d'étude cinétique et application à des systèmes CO<sub>2</sub>/amines**

Serena Delgado<sup>1,2</sup>, Renaud Cadours<sup>1</sup>, Christophe Coquelet<sup>2,3</sup>, Alain Gaunand<sup>2</sup>, Céline Volpi<sup>1</sup>

1 : TotalEnergies SE, Tour Coupole, 2 place Jean Millier, 92078 Paris La Défense Cedex France

2 : Mines Paris, Université PSL, Centre Thermodynamique des Procédés (CTP), 35, rue Saint Honoré, 77305 Fontainebleau cedex, France

3 : Université de Toulouse, Mines Albi, Centre RAPSODEE UMR CNRS 5302, Campus Jarlard, Albi, France

L'élimination des impuretés du gaz naturel (eau, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, mercaptans) est une obligation : en Europe, les teneurs max. autorisées sont de 20 mg/Sm<sup>3</sup> en soufre total (à 15°C et 1 atm) et 2,5 vol% en CO<sub>2</sub>. Elle permet de maximiser le pouvoir calorifique du gaz délivré et de limiter les risques chimiques (corrosion, toxicité) liés à ce combustible de transition vers des sources d'énergies plus propres. La séparation des gaz acides se fait communément par absorption gaz-liquide avec réactions chimiques. Le gaz à traiter et la solution sont alors mis en contact à contre-courant dans un absorbeur à 40-80°C et 30-80 bar. Puis le solvant chargé en gaz acides se dirige vers une colonne de régénération où la désorption des gaz acides du solvant a lieu à T comprises entre 105 et 140°C et P ≤ 2,5 bar.

Le solvant est une solution aqueuse de base (e.g., d'amine). Un bon solvant a une grande réactivité avec le gaz dissous lors de l'absorption et une faible énergie de régénération, d'où l'avantage des mélanges de deux amines. Ici, nous étudions une solution aqueuse avec une faible concentration de pipérazine (PZ) ajoutée à la méthyl-diéthanolamine (MDEA). La PZ réagit plus rapidement avec le CO<sub>2</sub> que la MDEA, et le produit majoritaire de réaction avec le CO<sub>2</sub> est l'ion hydrogénécarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ce qui abaisse l'énergie requise pour régénérer le solvant.

L'objectif de ce travail est la caractérisation cinétique de l'absorption de CO<sub>2</sub> par une solution aqueuse de MDEA-PZ. En effet, le mécanisme réactionnel du CO<sub>2</sub> dans ce mélange d'amines ne fait pas consensus ; les synergies entre MDEA et PZ observées dans la littérature demeurent mal expliquées. Or, sa connaissance est primordiale pour optimiser la formulation du solvant et le dimensionnement des unités industrielles.

### **Nouveau contacteur gaz-liquide : cellule de Lewis munie d'un capteur de pression différentielle**

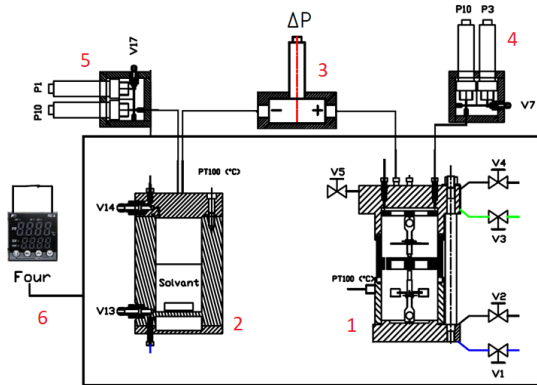
Nous avons développé et mis en œuvre un contacteur gaz-liquide adapté à l'étude de l'absorption dans des systèmes très réactifs. Il s'agit d'une cellule de Lewis munie d'un capteur de pression différentielle de type Keller PD-33X (étendue de mesure 0-1 bar) connecté à une cellule de référence à la même température et contenant la même solution, ce qui permet une mesure directe de la pression partielle du gaz absorbé (figure 1). L'intérêt du capteur différentiel réside dans sa précision d'étalonnage, ±0,3 mbar, qui ne pourrait être obtenue à l'aide des capteurs de pression absolue.

La cellule de mesure (V = 293,1 ± 0,1 mL) est construite en titane avec un tube central en quartz. Elle a un diamètre intérieur de 60,0 ± 0,1 mm. L'agitation est assurée indépendamment en phase liquide par une turbine de Rushton à six pales de diamètre 40,0 ± 0,1 mm, et en phase gazeuse par une hélice à quatre pales de même diamètre. La vitesse d'agitation est connue à ± 2 tr/min. Quatre contre-pales verticales de Téflon d'épaisseur 6,0 ± 0,1 mm ainsi qu'un anneau de diamètre 40,0 ± 0,1 mm à hauteur de l'interface ont pour rôle de limiter la formation de vortex dans la phase liquide. L'aire interfaciale (A), géométriquement connue, est de 11,78 ± 0,07 cm<sup>2</sup>. La température dans la cellule de mesure est mesurée indépendamment dans la phase liquide et la phase gazeuse par deux sondes PT100 (précision d'étalonnage ±0,03 K).

La cellule de référence ( $V = 194,8 \pm 0,1$  mL) est construite en titane. La phase liquide est agitée par un barreau aimanté.

La pression absolue est également mesurée dans les deux cellules séparément au moyen de capteurs de pression de type Keller PAA-35XHTC d'étendues de mesure 0-3 bar et 0-10 bar (précision d'étalonnage  $\pm 0,3$  mbar).

La température des deux cellules est contrôlée par une enceinte à air thermostatée. Les capteurs de pression, placés hors du four, sont surchauffés en permanence à 100°C au moyen de cartouches chauffantes pour éviter la condensation du solvant et une perturbation de la mesure de la pression. Les essais ont été réalisés entre 25 et 70°C, sur une gamme de pression allant de 0 à 3 bar.



**Figure 1** Schéma des éléments principaux de l'équipement

- 1 : Cellule de mesure
- 2 : Cellule de référence
- 3 : Capteur de pression différentielle
- 4 et 5 : Capteurs de pression des cellules de mesure et de référence
- 6 : Etuve à air thermostatée

Au cours d'un essai, un volume connu de solution dégazée est introduit dans la cellule de mesure tel que le niveau de liquide atteigne la zone d'interface, et dans la cellule de référence lors des essais avec le capteur de pression différentielle. La température à l'intérieur de l'étuve est ensuite réglée à la température souhaitée et l'agitation est lancée. A partir de l'équilibre thermique, une injection ponctuelle de gaz ( $N_2O$  ou  $CO_2$ ) est effectuée jusqu'à une pression cible. La diminution de la pression dans la cellule en fonction du temps est enregistrée et permet de calculer le flux d'absorption physique ( $N_2O$ ) ou chimique ( $CO_2$ ). Dans le cas des solutions aqueuses de MDEA-PZ, on augmente progressivement le taux de charge en  $CO_2$  par plusieurs injections successives.

### Caractérisation hydrodynamique en phase liquide

Une caractérisation du coefficient de transfert de matière en phase liquide de la cellule de mesure a été effectuée par des mesures de flux d'absorption physique de  $N_2O$  dans l'eau pure et des solutions aqueuses de MDEA entre 26 et 60°C et pour des vitesses d'agitation de la phase liquide comprises entre 36 et 177 tr/min. Les conditions opératoires sont choisies pour être compatibles en termes de nombres de Reynolds et de Schmidt avec celles des essais d'absorption chimique de  $CO_2$  qui ont suivi.

Le calcul du flux d'absorption physique est issu d'un bilan de matière de  $N_2O$  dans la cellule de mesure :

$$\frac{dn_{N_2O,G}}{dt} + k_L A \left( \frac{RT_G}{V_G H_{N_2O}} + \frac{1}{V_L} \right) n_{N_2O,G} = k_L A \frac{n_{N_2O,tot}}{V_L} \quad (1)$$

Où  $n_{N_2O,tot}$  est la quantité de  $N_2O$  total injectée dans la cellule de mesure,  $n_{N_2O,G} = n_{N_2O,tot} - n_{N_2O,L}$  est la quantité de  $N_2O$  dans la phase gazeuse (mol) à l'instant t,  $k_L$  est le coefficient de transfert de  $N_2O$  en phase liquide dans les conditions étudiées (m/s), R est la constante des gaz parfaits ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ),  $T_G$  et  $V_G$  sont la température au sein de la phase gazeuse (K) et son volume ( $m^3$ ), respectivement,  $V_L$  est le volume de la phase liquide ( $m^3$ ),  $H_{N_2O}$  est la constante de Henry du  $N_2O$  ( $Pa \cdot m^3/mol$ ). L'évaluation

des propriétés thermo-physiques des solutions aqueuses de MDEA et de l'eau pure est décrite dans la thèse de Delgado (2022).

A partir de l'éq. 1 et par intégration, on en déduit :

$$\ln\left(\frac{n_{N_2O,G}(t) - n_{N_2O,G,\text{éq}}}{n_{N_2O,\text{tot}} - n_{N_2O,G,\text{éq}}}\right) = \beta t \quad (2)$$

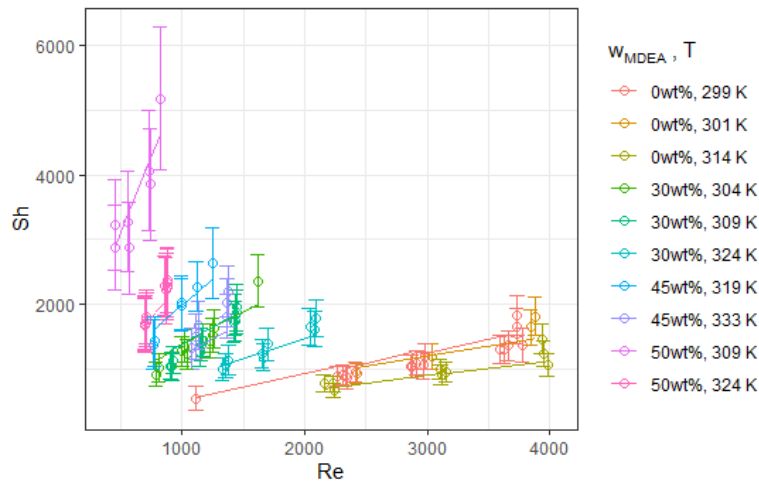
Où  $n_{N_2O,G,\text{éq}} = n_{N_2O,\text{tot}} \left(1 + \frac{V_L RT_G}{V_G H_{N_2O}}\right)^{-1}$  est la quantité de  $N_2O$  théorique en phase gazeuse à l'équilibre liquide-vapeur (mol). Deux corrélations entre les nombres adimensionnels de Sherwood ( $Sh = \frac{k_L D_{\text{Cellule}}}{D_{N_2O,L}}$ ), Reynolds ( $Re = \frac{\rho_L N_L D_{\text{Agitateur}}^2}{60 \times \mu_L}$ ) et Schmidt ( $Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{N_2O,L}}$ ) ont été construites sur la base de trente essais réalisés, de forme :

$$\frac{Sh}{Re^{0,8} Sc^{1/3}} = a + b Sc^{1/2} \quad (3)$$

Deux ensembles de paramètres ont été ajustés en fonction de la valeur du nombre de Schmidt car une corrélation unique ne permettait pas de représenter les données de manière satisfaisante :

**Tableau 1** Paramètres des corrélations de transfert de matière en phase liquide

Domaine	a	b
$Sc < 3250$	$(0,16 \pm 0,01)$	$(5,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$
$Sc \geq 3250$	$(-0,14 \pm 0,03)$	$(8,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$



**Figure 2** Représentation des mesures de Sh par les corrélations de transfert établies

### Absorption de $CO_2$ dans des solutions de PZ : validation de la cellule et caractérisation cinétique

Le fonctionnement de la cellule a ensuite été validé par des mesures de flux d'absorption chimique de  $CO_2$  dans des solutions aqueuses de PZ non chargées et une comparaison avec l'étude de référence dans une cellule de Lewis de Derks et al. (2006). Les mesures effectuées sont récapitulées dans le tableau 2 et le bilan de matière permettant l'interprétation du flux expérimental dans l'éq. 4.

**Tableau 2** Conditions des essais de validation de l'équipement dans des solutions aqueuses de PZ

$\omega_{PZ}$	$c_{PZ}$ (mol/m <sup>3</sup> )	T (°C)	$N_L$ (tr/min)	$N_G$ (tr/min)	$p_{CO_2,max}$ (bar)	$p_{CO_2}$ (bar)
0,052	600	25 et 41	75	0, 150 et 200	0,20-0,28	0,02-0,04
0,085	1000	31	65 et 100	200	0,16-0,61	0,02-0,04

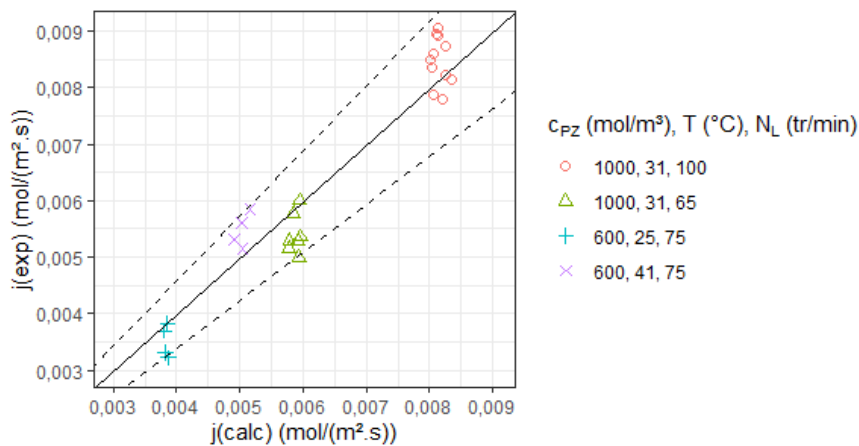
$$\frac{dp_{CO_2}}{dt} + \frac{k_L E' RT_G A}{V_G H_{CO_2,app}} p_{CO_2} = \frac{k_L E' RT_G A}{V_G H_{CO_2,app}} p_{CO_2,eq} \quad (4)$$

Où  $p_{CO_2}$  est la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans la cellule de mesure (Pa), mesurée ici directement à l'aide du capteur de pression différentielle,  $p_{CO_2,eq}$  est la pression partielle de CO<sub>2</sub> à l'équilibre au-dessus de la solution (Pa) et  $H_{CO_2,app}$  est la constante de Henry du CO<sub>2</sub> apparente, définie comme le rapport de la pression partielle et de la concentration de CO<sub>2</sub> moléculaire à l'interface (Pa.m<sup>3</sup>/mol).  $H_{CO_2,app}$  est estimée par les valeurs données dans Derks et al. (2006).  $E'$  est la densité de flux normée définie par  $j_{CO_2} = k_L E' / H_{CO_2,app} (p_{CO_2} - p_{CO_2,eq})$ . Par intégration, on en déduit :

$$\ln \left( \frac{p_{CO_2}(t) - p_{CO_2,eq}}{p_{CO_2,max} - p_{CO_2,eq}} \right) = \beta t \quad (5)$$

$$j_{CO_2} = - \frac{\beta V_G}{RT_G A} (p_{CO_2} - p_{CO_2,eq}) \quad (6)$$

Pour les mesures de flux d'absorption en solutions vierges,  $p_{CO_2,eq}$  est négligeable devant  $p_{CO_2}$ . Pour interpréter les flux d'absorption mesurés selon l'étude de Derks et al. (2006), nous avons repris les paramètres des auteurs, leurs hypothèses de transfert et leur loi cinétique, à savoir une absorption avec une réaction irréversible :  $CO_2 + 2PZ \rightarrow PZCOO^- + PZH^+$ . La cinétique de cette réaction est d'ordre 1 par rapport au CO<sub>2</sub> et par rapport à la PZ :  $r = k_{CO_2} c_{PZ}$ , avec une loi d'Arrhénius qui s'écrit :  $k = \exp \left( 18 - \frac{4100}{T} \right) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (valable entre 20 et 40°C). De plus, l'approximation de transfert de DeCoursey (1974) est utilisée pour interpréter les mesures de flux, et malgré les faibles pressions partielles de CO<sub>2</sub> exploitées, la résistance au transfert en phase gazeuse est négligée. Nos résultats sont présentés en figure 3.

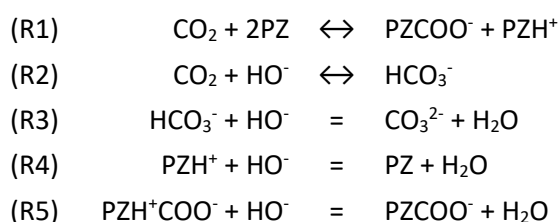


**Figure 3** Validation des flux d'absorption de CO<sub>2</sub> mesurés dans la cellule de Lewis dans des solutions aqueuses de PZ non chargées – Comparaison avec les résultats des travaux de Derks et al. (2006) (Pointillés ±15%)

Parallèlement à ce travail, nous avons développé un modèle de transfert de matière en régime permanent basé sur le modèle du film stagnant (Whitman (1923)). Le modèle permet d'explicitier les couplages entre les flux dus à la stœchiométrie des réactions en introduisant les variables d'avancements de réaction (éq. 7). Le modèle complet ainsi que la représentation des propriétés thermo-physiques des solutions et les données brutes sont décrits dans la thèse de Delgado (2022).

$$j_i = j_{1T,0} \left( \delta_{1i} + \sum_{j \text{ réactions}} \nu_{ij} \xi_j \right) \quad (7)$$

Où  $j_i$  et  $j_{1T,0}$  sont les flux de l'espèce  $i$  et d'absorption total du gaz absorbé, d'indice  $i=1$ , ici le  $\text{CO}_2$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\delta_{1i}$  est le symbole de Kronecker ( $\delta_{1i}=1$  si  $i=1$ ,  $\delta_{1i}=0$  sinon),  $\nu_{ij}$  est le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $i$  et  $\xi_j$  est l'avancement de la réaction  $j$ . Toutes les réactions (R1 à R5) sont prises en compte, à la fois les réactions de vitesse finie et les réactions à l'équilibre, telles que les réactions acido-basiques.



A partir de nos mesures de flux d'absorption de  $\text{CO}_2$  dans des solutions aqueuses de PZ non chargées, nous avons cherché à déterminer les paramètres de la loi d'Arrhénius (éq. 8) de la réaction R1 décrite ci-dessus. Nous avons considéré dans le mécanisme réactionnel la réaction du  $\text{CO}_2$  avec l'ion  $\text{HO}^-$ , de cinétique caractérisée précédemment à partir de mesures de flux d'absorption de la littérature (Delgado (2022)), et les équilibres acido-basiques en solution (réactions R3-R5).

La formation de l'espèce  $\text{PZ}(\text{COO}^-)_2$  est négligée. Les résultats sont donnés dans le tableau 3, avec  $n_m$  le nombre de mesures dans les expressions de la déviation relative absolue (DRA) et du biais (en %) :

$$\ln k = A - \frac{E_A}{RT} \quad (8)$$

$$\text{DRA} = \frac{1}{n_m} \sum_{i=1}^{n_m} \left| \frac{j_i^{\text{calc}} - j_i^{\text{exp}}}{j_i^{\text{exp}}} \right| \cdot 100 \quad (9)$$

$$\text{biais} = \frac{1}{n_m} \sum_{i=1}^{n_m} \frac{j_i^{\text{calc}} - j_i^{\text{exp}}}{j_i^{\text{exp}}} \cdot 100 \quad (10)$$

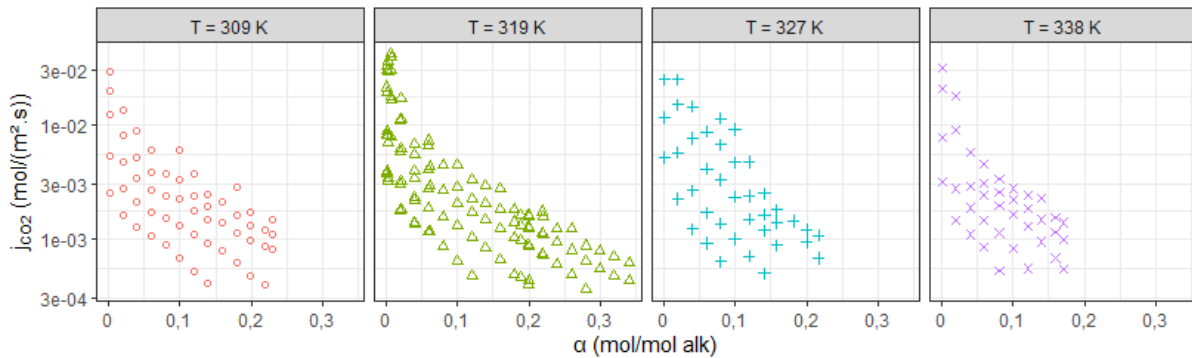
**Tableau 3** Résultats de l'ajustement des paramètres d'Arrhénius de la constante de vitesse de la réaction R1 à partir des mesures de flux d'absorption de  $\text{CO}_2$  dans des solutions non chargées de PZ

Modèle	A	$E_A/R$ (K)	DRA (%)	Biais (%)	$k(25^\circ\text{C})$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$k(40^\circ\text{C})$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
Ce travail	18,35	4157	7,7	0,73	82	159
Derks et al. (2006)	18,00	4100	-	-	70	134

### Campagne expérimentale de mesures de flux d'absorption de CO<sub>2</sub> dans MDEA-PZ-eau

Nous avons effectué plusieurs séries de mesures de flux d'absorption chimique de CO<sub>2</sub> dans le mélange d'amines étudié à une composition d'intérêt industriel (38-6wt%) à des températures comprises entre 36 et 65°C et des taux de charge en CO<sub>2</sub> jusqu'à 0,34 mol/mol d'alcalinité (notée alk par la suite), en choisissant la vitesse d'agitation en phase liquide telle que  $Re \approx 1000$ . En phase gazeuse,  $N_G \approx 200$  tr/min. Le mode opératoire est le même que celui décrit pour le système PZ-eau-CO<sub>2</sub>, mais des chargements successifs de CO<sub>2</sub> sont effectués dans la même solution pour augmenter progressivement le taux de charge. Pour chaque injection de CO<sub>2</sub>, l'évolution de la pression en fonction du temps est enregistrée et permet de calculer le flux d'absorption sur une durée de 30 s.

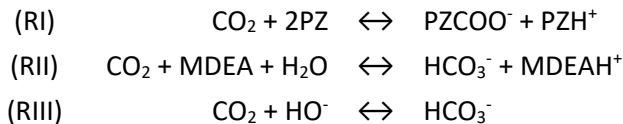
La figure 4 donne le flux d'absorption de CO<sub>2</sub> calculé aux quatre températures étudiées, à des taux de charge multiples de 0,02 mol/mol alk et pour des forces motrices d'absorption  $p_{CO_2} - p_{CO_2, \text{éq}}$  égales à 2,5, 5, 10, 15 et 20 kPa.



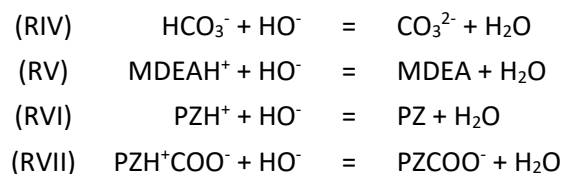
**Figure 4** Flux d'absorption de CO<sub>2</sub> mesurés dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ 38-6wt% entre 36 et 65°C pour des taux de charge en CO<sub>2</sub> croissants

### Interprétation des mesures de flux en cinétique initiale

L'analyse des mesures de flux d'absorption de CO<sub>2</sub> a pour but l'exploration de la synergie entre les deux amines sur la base des principaux mécanismes proposés dans la littérature, présentés ci-après. En premier lieu, nous nous sommes limités aux mesures de flux en cinétique initiale ( $\alpha=0$  mol/mol alk). A ce taux de charge, Bishnoi & Rochelle (2002) prédisent une production négligeable du second carbamate  $PZ(COO^-)_2$ . Nous avons d'abord prédit le flux d'absorption de CO<sub>2</sub> avec notre modèle et un mécanisme composé uniquement des réactions RI à RIII présentées ci-dessous, réversibles et de vitesse finie, et dont la cinétique a été caractérisée dans chaque sous-système (Delgado (2022)).



Puis, nous avons ajouté les synergies acido-basiques en solution. Le mécanisme réactionnel RI à RVII correspond au mécanisme proposé par Derks (2006).



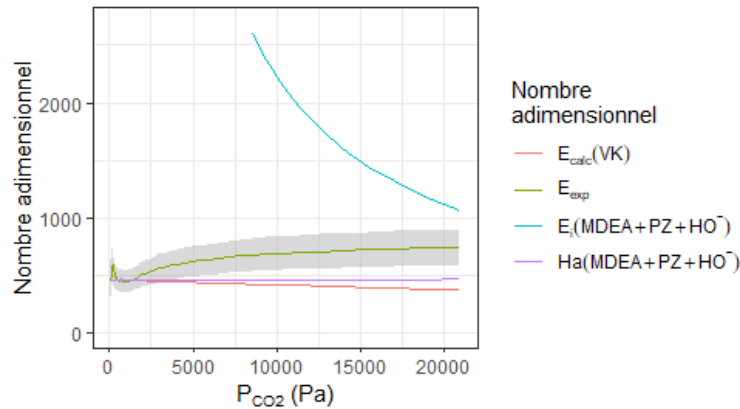
Pour les mesures de flux d'absorption initiale, c'est-à-dire dans des solutions aqueuses non chargées en CO<sub>2</sub>, Samanta et al. (2007a) et Bishnoi & Rochelle (2002) proposent que la MDEA participe à la réaction du CO<sub>2</sub> avec la PZ comme base (réaction RVIII en plus du mécanisme comportant les réactions RI à RVII). Nous avons pris la loi de vitesse proposée par Samanta et al. (2007a), car nous avons aussi utilisé leurs mesures de solubilité physique de N<sub>2</sub>O dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ pour calculer H<sub>CO<sub>2</sub>,app</sub> en solutions non chargées.



Dans un premier temps, nous avons analysé les résultats obtenus pour une injection de CO<sub>2</sub> à 46°C dans une solution non chargée par la « théorie de Hatta », en considérant les réactions RI à RIII irréversibles et en traçant les nombres de Hatta (éq. 11) et le facteur d'accélération instantané E<sub>i</sub> (éq. 12), ainsi que le facteur d'accélération expérimental E<sub>exp</sub> (éq. 4) et le facteur d'accélération prédit par l'expression de van Krevelen & Hoftijzer (1948) E<sub>calc</sub>(VK) – par extension du cas particulier de l'absorption avec une réaction irréversible – en fonction de la pression partielle de CO<sub>2</sub> (figure 5).

$$Ha = \frac{\sqrt{(k_{RI}c_{PZ} + k_{RII}c_{MDEA} + k_{RIII}c_{(HO^-)})D_{CO_2}}}{k_L} \quad (11)$$

$$E_i = 1 + \frac{c_{PZ}D_{PZ}H_{CO_2,app}}{2p_{CO_2}D_{CO_2}} + \frac{c_{MDEA}D_{MDEA}H_{CO_2,app}}{p_{CO_2}D_{CO_2}} + \frac{c_{(HO^-)}D_{(HO^-)}H_{CO_2,app}}{p_{CO_2}D_{CO_2}} \quad (12)$$



**Figure 5** Nombres adimensionnels de (Ha, Ei, E<sub>calc</sub>(VK) et E<sub>exp</sub>) en fonction de la pression partielle de CO<sub>2</sub> pour la première injection de CO<sub>2</sub> dans MDEA-PZ-eau à 46°C (zone grisée : barre d'erreur du facteur d'accélération expérimental)

On remarque que le facteur d'accélération expérimental est supérieur au nombre de Hatta et au facteur d'accélération prédit par l'expression de Van Krevelen & Hoftijzer (1948), jusqu'à des pressions très faibles (p<sub>CO<sub>2</sub></sub><2 kPa). Or, c'est la réaction du CO<sub>2</sub> avec la PZ qui détermine le nombre de Hatta, même en considérant les deux autres espèces absorbantes. La constante de vitesse de celle-ci a été déterminée à partir de mesures de flux d'absorption de CO<sub>2</sub> dans des solutions de PZ seule. On observe ici une indication concrète de la présence d'une synergie entre les deux amines, car c'est le seul moyen d'expliquer la valeur mesurée du facteur d'accélération et les écarts entre E<sub>exp</sub> et Ha.

Le tableau 4 donne les résultats du modèle vis-à-vis des mesures de flux en solutions non chargées avec chacun des mécanismes testés.



**Tableau 4** Résultats de modélisation cinétique vis-à-vis des mesures de flux en solutions de MDEA-PZ non chargées en CO<sub>2</sub> avec chacun des mécanismes testés

Mécanisme	DRA (%)	Biais (%)
RI à RIII	62,2	-62,2
RI à RVII	53,6	-53,6
RI à RVIII	34,2	-29,1

De manière cohérente avec l'analyse des nombres adimensionnels avec trois réactions irréversibles, les mesures de flux de CO<sub>2</sub> dans des solutions non chargées sont sous-estimées en considérant les réactions de vitesse finie RI à RIII avec ou sans prise en compte des équilibres acido-basiques (biais < 0 et DRA = biais). L'ajout de la réaction RVIII avec la loi de vitesse de Samanta et al. (2007a) conduit à moins sous-estimer les flux d'absorption expérimentaux (biais = -29,1%). Cependant, ce mécanisme ne permet pas d'expliquer les mesures de flux en solutions non chargées effectuées (DRA = 34,2%).

Pour expliquer le comportement similaire de leurs mesures, Ying et al. (2017) supposent de manière qualitative que la MDEA et le carbamate PZCOO<sup>-</sup> peuvent réagir pour régénérer l'amine PZ. Une telle réaction ne repose sur aucune base théorique mais expliquerait nos mesures de flux.

### Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons mis en œuvre un nouveau contacteur gaz-liquide de type cellule de Lewis équipé d'un capteur de pression différentielle et démontré son intérêt pour les mesures de cinétique d'absorption du CO<sub>2</sub> dans des solutions très réactives telles que les solutions aqueuses de PZ et de MDEA-PZ. Les flux d'absorption de CO<sub>2</sub> mesurés dans des solutions aqueuses de MDEA-PZ à une composition d'intérêt industriel permettent d'étudier la synergie des deux amines vis-à-vis de l'absorption de CO<sub>2</sub>.

Par ailleurs, un modèle d'absorption avec réactions chimiques – de vitesse finie ou à l'équilibre – a été développé afin de comparer plusieurs hypothèses de mécanismes réactionnels. Son utilisation est illustrée sur les mesures de flux d'absorption initiale pour comparer des mécanismes réactionnels. Les résultats indiquent que les mécanismes simplifiés de la littérature ne rendent pas compte de l'ampleur de la synergie entre les deux amines, en solutions non chargées. Pour améliorer la représentation du modèle, une réaction de type catalyse pour la PZ pourrait être considérée.

### Références bibliographiques

- Bishnoi, S. & Rochelle, G.T., Absorption of CO<sub>2</sub> into aq. PZ/MDEA. *AIChE J.*, 2002, 48 (12), 2788-2799.
- DeCoursey, W.J., Absorption with chemical reaction: development of a new relation for the Danckwerts model. *Ch. Eng. Sci.*, 1974, 29, 1867-1872.
- Delgado, S., Absorption de gaz acides par de nouveaux solvants chimiques – Expériences et modélisation. Thèse de doct., Université PSL, 2022.
- Derks, P.W.J., CO<sub>2</sub> absorption in PZ activated MDEA. Thèse de doct., Université de Twente, 2006.
- Derks, P.W.J. et al. Kinetics of absorption of CO<sub>2</sub> in aq. PZ solutions. *Ch. Eng. Sci.*, 2006, 61, 6837–6854.
- Samanta, A. et al., Absorption of CO<sub>2</sub> into PZ activated aqueous MDEA. *Chemical Engineering Science*, 2007a, 171 (3), 734-741.
- Samanta, A. et al., Physical solubility and diffusivity of N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in aq. solutions of PZ and (MDEA+PZ). *J. Ch. & Eng. Data*, 2007b, 52 (4), 1381-1385.
- van Krevelen, D.W. & Hoftijzer, P.J., Kinetics of gas-liquid reactions part I. General theory. *Recueils Trav. Chim. Pays-Bas*, 1948, 67, 563.
- Whitman, W.G., The two-film theory of gas absorption. *Ch. Metal. Eng.*, 1923, 29, 146-148.
- Ying, J. et al., The activator mechanism of PZ in aq. MDEA solutions. *Energy Procedia*, 114, 2078-2087.