

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

projet de fin d'étude

Thème

**Simulation de l'évaluation et du captage du
CO₂ émis par une cimenterie d'Alger**

Dirigé par :

Pr DERRICHE R.

Présenté par :

AIT ALI LEILA

LABII AMEL

Soutenu le 30 juin 2010 devant le jury composé de :

Pr SELATNIA. A.....Président
Pr BENYOUSSEF E-H. Examineur
Melle KIES F..... Examineur
Mr ACHOURI F. invité
Pr DERRICHE R..... Rapporteur

Promotion 2010



Remerciements

Nous tenons à adresser nos plus vifs remerciements et à exprimer notre profonde gratitude à tous ceux qui ont participé à l'élaboration de ce travail et en particulier notre promotrice Pr DERRICHE Ratiba pour nous avoir confié ce sujet et pour l'intérêt particulier et ces conseils déterminants qu'elle a porté à notre projet .

Nous sommes aussi très reconnaissantes au Dr LABII Toufik pour son aide précieuse et ses conseils tout au long du projet.

Nous remercions aussi Melle N. REBAI pour nous avoir guidés et dirigés pour la maîtrise du logiciel.

Nous tenons à remercier :

Le professeur A .SELATNIA pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury ;

Le professeur E-H. BENYOUSSEF pour avoir accepté d'examiner notre travail ;

Monsieur F.ACHOURI pour sa disponibilité, son aide et pour avoir accepté d'être membre de notre jury ;

Melle F.KEIS pour avoir accepté d'être membre de notre jury ;

Comme nous exprimons notre entière reconnaissance à tous les enseignants du Génie Chimique, pour leur disponibilité, leur gentillesse, et la qualité de leur enseignement.

Dedicaces

Je dédie ce modeste travail

A ma formidable mère

A mon adorable père

A ma chère grand-mère

A mes sœurs adorées: Souhila, Rachda et ses filles Lylia et Maria Serine.

A mes frères bien aimés Achour et Makhelouf.

A tous mes cousins et cousines et surtout Djouher.

A ma chère binôme Amel et à Houda grâce à qui j'ai pu surmonter la difficulté de la vie à la cité d'El Alia.

A tous mes amis de Rouïba surtout Mouna et Dounia

Et à tous mes amis de l'ENP.



Lila.

Dedicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mon adorable mère et tendre père, pour leurs soutiens et leurs encouragements

A mes grands parents Mamie et Papi pour leur gentillesse incommensurable

A ma très chère et adorable tante Mounia et son mari pour leur présence et leur soutien tout au long de mes études.

A mes oncles :

Larbi et sa femme Houda

Nadir

Khali Reda et sa très chère Nadia

Djallil et sa femme Rafika

A ma précieuse sœur Dallel et mon incroyable frère Zaki

A mes cousines Maissa, Randa et l'adorable Nouha

A tous mes cousins surtout Raouf, Akrem et Touhami

A mon binôme Leila et copain Houda pour les merveilleux moments partagés ensemble

A ma très chère amie Samira

A mon amie d'enfance Karima

A tous mes amis de polytechnique et surtout Abdou qui a su nous faire rire tout le long de ces trois ans de spécialité.



Amel

Thème : simulation de l'évaluation et du captage du CO₂ émis par une cimenterie d'Alger

Résumé

Des quantités importantes de CO₂ sont émises chaque année par l'industrie et particulièrement celle du ciment. Le présent travail porte donc sur le dimensionnement d'une unité de captage en postcombustion sur une cimenterie de la région d'Alger. L'évaluation des quantités de CO₂ émises par la cimenterie de Rais Hamidou par simulation (UniSim) a donné un pourcentage de 28% molaire de CO₂ dans les fumées.

Le captage par absorption chimique avec une solution de monoéthanolamine a été proposé. Le dimensionnement des colonnes d'absorption et de régénération s'est fait par le logiciel Hysys, et nous obtenons une colonne d'absorption de 4,1 m de diamètre et de 4,5 m de hauteur et une colonne de régénération de 6,4 m de diamètre et une hauteur de 7,3 m. Les dimensions sont effet importantes c'est pour cela que nous proposons comme première approche pour résoudre le problème de diviser le débit et d'obtenir deux trains de captage au lieu d'un.

Mots clés : captage CO₂, postcombustion, MEA, absorption chimique, dimensionnement, Hysys, UniSim, cimenterie, colonne d'absorption, colonne de régénération.

Theme: simulation of Evaluation and capturing CO₂ emitted by a cement plant in Algiers

Summary

Significant amounts of CO₂ are emitted each year by the industry and particularly that of cement. This paper therefore focuses on the design of a post-combustion capture unit on a cement plant near Algiers. The estimated amounts of CO₂ emitted by the cement of Rais Hamidou simulation (UNISIM) gave a percentage of 28 mol% CO₂ in flue gas.

The capture by chemical absorption with a monoethanolamine solution was proposed. The design of absorption columns and regeneration was done by the software HYSYS, and we get an absorption column of 4.1 m in diameter and 4.5 m in height and a regeneration column 6, 4 m in diameter and a height of 7.3 m. The dimensions are indeed important for this reason that we propose as a first approach to solve the problem of dividing the flow and obtain two train process system of capture instead of one.

Key words: CO₂ capture, post-combustion, MEA, chemical absorption, design , Hysys, UniSim, cement industry, absorption column, stripper column.

الموضوع : محاكاة تقييم و التقاط CO₂ من الاسمنت الجزائر

ملخص

كميات كبيرة من CO₂ تنبعث كل عام بسبب الصناعة وخاصة صناعة الاسمنت . في هذا العمل قمنا بتصميم أبعاد وحدة التقاط ما بعد الاحتراق في مصنع للاسمنت الرايس حميدو بالقرب من العاصمة الجزائرية . بواسطة نظام المحاكاة UNISIM قدرت النسبة المئوية المولية لغازات CO₂ المنبعثة ب 28 % من غاز المداخن . اقترحنا الامتصاص الكيميائي لهذه الغازات في محلول مونوايثانولامين . ولهذا تم تصميم أعمدة الاستيعاب و التجديد بفضل برنامج HYSYS ، و تم الحصول على عمود امتصاص طوله 4.5 متر وقطره 4.1 متر وعمود تجديد طوله 7.3 متر وقطره 6.4 متر . هذه الأبعاد كبيرة في الواقع لهذا السبب نقترح كحل أولي تقسيم التدفق وتصميم مجموعتي التقاط بدلا من واحدة.

الكلمات الافتتاحية

التقاط CO₂ , ما بعد الاحتراق, مونوايثانولامين, الامتصاص الكميائي, التصميم, Hysys, UniSim, صناعة الاسمنت, عمود الامتصاص, عمود التجديد.

Sommaire

Introduction	17
I.Généralité.....	19
I.1- Les gaz à effet de serre (GES)	20
I.2- Les principales sources d'émission de CO ₂	22
I.3- Comment limiter les émissions de CO ₂	24
I.4- Le protocole de Kyoto	24
I.5- Le captage et la séquestration du CO ₂	26
I.5.1- Le captage du CO ₂	26
I.5.2- Le transport du CO ₂	28
I.5.3- La séquestration du CO ₂	28
- Le stockage dans des réservoirs de pétrole ou de gaz naturel en fin de vie.	28
- Le stockage dans certaines veines de charbon trop profondes pour être exploitées.	
29	
- Le stockage dans les aquifères salins.	29
II.Le captage du CO ₂ en postcombustion.....	30
II.1- Introduction	31
II.2- L'absorption physique.....	31
II.2.1- Théorie du double film.....	32
II.2.2- Les solvants physiques	33
II.3- L'absorption chimique	35
II.3.1- Principe de l'absorption chimique.....	35
II.3.1.2- calcul théorique d'une hauteur de colonne.....	38
II.3.2- Généralités sur l'absorption chimique	39
II.3.2.1- les alcanolamines.....	39
II.3.2.2- Mécanisme réactionnel :.....	40

II.3.2.3- Enthalpie de réaction	41
II.3.2.4- La corrosion.....	42
II.3.2.5- Perte en solvant par dégradation	42
II.4- Le procédé de captage par absorption chimique	43
II.5- Les procédés d'absorption chimique commercialisés	44
III. Présentation de la cimenterie.....	46
III.1- Introduction.....	47
III.2- Présentation de la cimenterie de Rais Hamidou	47
III.3- Procédé de fabrication du ciment	48
III.3.1- Extraction des matières premières	48
III.3.2- Préparation du mélange cru	48
III.3.3- Homogénéisation	49
III.3.4- Cuisson.....	49
III.3.5- Broyage du clinker, du gypse et des ajouts.....	50
III.3.6- Expédition.....	50
III.4- les émissions de CO ₂ de la cimenterie	50
III.5- les équipements nécessaires au captage de CO ₂ en post combustion sur une cimenterie	51
IV. Partie simulation	53
IV.1- Simulation.....	54
IV.1.1- Présentation du simulateur.....	54
IV.1.1.1- Fonctionnement du simulateur	55
IV.1.1.2- Structure générale du simulateur	55
IV.1.2- Modèles thermodynamiques	56
IV.1.2.1- Modèle de Peng-Robinson.....	56
IV.1.2.2- Modèle UNIQUAC.....	56
IV.1.2.3- Modèle Amine Package	57

IV.2- Evaluation de la quantité de CO ₂ émise par la cimenterie.....	58
IV.2.1- Simulation du four	58
IV.2.1.1- Simulation de la combustion	58
IV.2.1.2- Simulation de la décarbonatation.....	63
IV.2.2-Traitement des fumées	67
IV.3- Simulation de la colonne d'absorption	70
VI.4- Circuit amine riche	75
IV.5- Simulation de la colonne de régénération.....	76
IV.6- Circuit amine pauvre.....	81
IV.7 – Résumé des résultats	84
IV.8- Discussion.....	85
IV.9- Solution proposée	86
IV.10- le CO ₂ récupéré.....	87
Conclusion.....	88
Bibliographies	89

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les émissions de CO ₂ des principaux pays du monde	22
Tableau 2 : Solvant d'absorption physique	34
Tableau 3 : Enthalpies de réaction du CO ₂ à taux de charge tendant vers zéro.	41
Tableau 4 : Enthalpies de réaction du CO ₂	42
Tableau 5 : Les quantités de ciment et clinker produites pour les années 2000, 2005 et 2008.	50
Tableau 6 : Les quantités de CO ₂ totales émises par toutes les sources pour les années 2000, 2005 et 2008.	51
Tableau 7 : Composition du gaz naturel	61
Tableau 8 : Caractéristiques des courants entrants dans le four N=°1	63
Tableau 9 : Caractéristiques des courants entrants dans le four N=°2	63
Tableau 10 : Propriétés physiques des composés hypothétiques	64
Tableau 11 : Propriétés thermodynamiques des composés hypothétiques	64
Tableau 12 : Composition du cru sec	65
Tableau 13 : Composition de la pâte.	65
Tableau 14 : Composition des fumées sortantes du four.	66
Tableau 15 : Composition du courant d'alimentation de la colonne d'absorption.	68
Tableau 16 : Les quantités de CO ₂ émise par an.	69
Tableau 17 : Concentrations des gaz sortants du four d'une cimenterie	70
Tableau 18 : Les caractéristiques des courants quittant le régénérateur.	80
Tableau 19 : Composition des courants sortant du régénérateur.	81
Tableau 20 : La colonne d'absorption.	84
Tableau 21 : La colonne de régénération.	85

Liste des figures

Figure 1 : Part des principaux gaz dans la réflexion des rayonnements vers la terre (en W/m^2)	20
Figure 2 : Concentration atmosphérique de GES de l'an 0 à 2005 .	21
Figure 3 : Température et concentration de CO_2 dans l'atmosphère des 400 000 dernières années .	21
Figure 4 : Scénario des émissions mondiales de CO_2 entre 2000 et 2030 .	23
Figure 5 : Scénario des émissions mondiales de CO_2 par secteur entre 2000 et 2030 .	23
Figure 7 : L'état d'avancement du protocole de Kyoto en 2008 .	25
Figure 6a : Les 6 familles de gaz à effet de serre Figure 6b : Le protocole de Kyoto .	25
Figure 8 : Schéma du procédé de captage en post combustion.	26
Figure 9 : Schéma du procédé de captage en oxycombustion.	27
Figure 10 : Schéma du procédé de captage en précombustion.	27
Figure 12 : le captage et le stockage géologique du CO_2 .	28
Figure 11: Le captage et le stockage géologique du CO_2 .	28
Figure 13 : Modèle du film de Whitman .	32
Figure 14 : Profils de concentration dans le film liquide dans le cas d'une absorption suivie d'une réaction chimique .	36
Figure 15 : Répartition de la masse de la pâte le long du four en fonction de la température et du temps de séjour .	49
Figure 16 : Structure générale du simulateur.	55
Figure 17 : Fonctionnement du four de la cimenterie.	58
Figure 18 : Création de la liste des composés du gaz.	59
Figure 19 : Création de la liste des composés de l'air.	59
Figure 20 : Choix du modèle thermodynamique.	59
Figure 21 : Définition des réactions de combustion.	60
Figure 22 : Schéma PFD du convertisseur (combustion).	61
Figure 23 : Définition des courants.	62
Figure 24 : Propriétés des fumées sortantes du convertisseur.	62
Figure 25 : Création des composés hypothétiques.	63
Figure 26 : Schéma PFD du four $N=^{\circ} 1$.	66
Figure 27 : Schéma PFD de la simulation du four.	67
Figure 28 : schéma PFD du traitement des fumées.	68

Figure 29 : Création de la liste d'amine.	70
Figure 30 : Choix du modèle thermodynamique.....	71
Figure 31 : Connexion des courants.	72
Figure 32 : Détermination des pressions de travail de la colonne d'absorption.	72
Figure 33 : Caractéristiques de la colonne d'absorption.	73
Figure 34 : Dimension de la colonne d'absorption avec le premier débit.....	73
Figure 35 : Les paramètres influents sur le diamètre et la hauteur d'une colonne	74
Figure 36 : Dimensionnement de la colonne d'absorption avec le nouveau débit.....	74
Figure 37 : Schéma PFD de la colonne d'absorption.....	75
Figure 38 : Schéma PFD du circuit de l'amine pauvre.	76
Figure 39 : Schéma de l'installation de la colonne de distillation.	76
Figure 40 : Schéma des spécifications de la colonne de régénération.	77
Figure 41 : Convergence de la colonne de régénération.	78
Figure 42 : Dimensionnement primaire de la colonne de régénération.	79
Figure 43 : Le dimensionnement de la colonne de régénération.....	80
Figure 44 : Caractéristiques de l'échangeur « amine riche/amine pauvre »	82
Figure 45 : Mélangeur de l'amine pauvre avec l'eau.....	82
Figure 46 : Paramètres de la pompe d'amine pauvre.	83
Figure 47 : Schéma PFD de l'installation.	83
Figure 48 : Dimensions d'une colonne de régénération avec la moitié du débit.	87

Nomenclatures

Symboles chimique

CO ₂	Dioxyde de carbone
O ₂	Oxygène
N ₂	Azote
CH ₄	Méthane
C ₂ H ₆	Ethane
C ₃ H ₈	Propane
C ₄ H ₁₀	Butane
C ₅ H ₁₂	Pentane
CaCO ₃	Carbonate de calcium
CaO	Oxyde de calcium (chaux)
Fe ₂ O ₃	Oxyde de fer (hématite)
SiO ₂	Dioxyde de silicium (cristobalite)
Al ₂ O ₃	Alumine
MgO	Oxyde de magnésium
NO _x	Les oxydes d'azotes
SO _x	Les oxydes de soufre
HFC	Hydrofluorocarbure
PFC	Perfluorocarbure
SF ₆	Hexafluorure de soufre
CS	Sulfure de carbone
CS ₂	Disulfure de carbone

Nomenclature

Φ	Le flux global d'absorption par unité de volume d'absorbeur.	[mol. m ⁻³ .s ⁻¹]
φ	Le flux spécifique moyen d'absorption par unité d'air interfaciale.	[mol. m ⁻² .s ⁻¹]
C _{As}	La concentration du gaz dissous	[mol. m ⁻³]

Nomenclatures

	au sein du liquide	
C_A^*	La concentration du gaz dissous à l'interface, correspondant à l'équilibre	[mol.m ⁻³]
C_B	La concentration du réactif qui agit avec le gaz	[mol.m ⁻³]
C_{Bs}	La concentration du réactif dans la solution	[mol.m ⁻³]
P_A	Pressions partielles du gaz soluble au sein du gaz	[Pa]
P_{Ai}	Pressions partielles du gaz à l'interface.	[Pa]
k_L	Coefficient partiel de transfert de matière du côté liquide.	[m.s ⁻¹]
k_G	Coefficient partiel de transfert de matière du côté gaz.	[m.s ⁻¹]
D_A	Coefficient de diffusion du gaz A dans le liquide	[m ² .s ⁻¹]
δ_L	L'épaisseur du film coté liquide.	[m]
δ_G	L'épaisseur du film coté gaz.	[m]
H	Constante d'Henry.	[Pa m ³ /mol]
H_i	Constante d'Henry du constituant i	[Pa m ³ /mol]
r_A	La vitesse de réaction par rapport au gaz A	[mol. m ⁻³ .s ⁻²]
r_B	La vitesse de réaction par rapport au gaz B	[mol. m ⁻³ .s ⁻²]
k_2	Constante de vitesse de la réaction	[dépend de l'ordre]
E	Facteur d'accélération	
Ha	Nombre de Hatta	
ε_L	Le taux de rétention du liquide	
Da	Le nombre de Damköhler spécifique du réacteur	
ν	Le coefficient stœchiométrique	
P	Pression	[Pa]
T	Température	[°C]
ν	Le volume molaire du gaz	[m ³ /mol]
R	Constante des gaz parfait	[J. mol ⁻¹ .K ⁻¹]
r_i	Le volume moléculaire du constituant i	[m ³ /mol]

Nomenclatures

q_i	La surface moléculaire du constituant i	[m ³ /mol]
Φ_i	Les fractions volumiques	
θ_i	Les fractions surfacique	
ϕ_i^V	Coefficient de fugacité du constituant i dans la phase vapeur	
γ_i^L	Coefficient d'activité du constituant i dans la phase liquide.	
X_i	Fractions molaires du constituant i dans la phase liquide.	
Y_i	Fractions molaires du constituant i dans la phase vapeur	
α_{pauv}	Le taux de charge du CO ₂ le plus faible	
α_{rich}	Le taux de charge du CO ₂ le plus élevé	

Abréviations

GES	Gaz à Effet de Serre
PRG	Pouvoir de Réchauffement Global
AIE	Agence Internationale de l'Energie
DMEPG	Diméthyle Ether de Polyéthylène Glycol
NMP	N-Méthyle-Pyrolidone
PC	Carbonate de Propylène
NFM	N-Formyl-Morpholine
MEA	Monoéthanolamine
DGA	Diglycolamine
EDA	Ethylène Diamine
AMP	2-Amino-2-Méthyl-1-Propanol
DEA	Diéthanolamine
TEA	Triéthylamine
MDEA	N-Méthyl-diéthanolamine
TEG	Triéthylèneglycol
PFD	Process Flow Diagram
IFP	Institut Français du Pétrole
BP	Basse Pression
ppm	Partie par million
ppmv	Partie par million en volume
ppb	Partie par billion



Introduction

Introduction

L'activité humaine est à l'origine de la pollution atmosphérique par les gaz à effet de serre (NO_2 , CO_2 , CH_4 ...). Depuis la révolution industrielle cette pollution n'a cessé de croître et selon *the intergovernmental panel on climate changes (IPCC, 2005)*, le CO_2 serai à l'origine de près de 50% de cette augmentation [1].

Actuellement les scientifiques sont sûrs à 90% que le climat de la terre est en train de changer et les gaz à effet de serre en sont responsables.

Les principaux émetteurs de polluants sont les usines fonctionnant au carburant fossile comme les raffineries, les cimenteries, les usines de sidérurgie et les centrales électriques. Ces usines sont implantées partout dans le monde. Chaque grande ville ou région possède au minimum une centrale électrique. La ville d'Alger à elle seule compte une raffinerie, 2 centrales électriques, 2 cimenteries, ...etc.

De nombreux travaux et diverses recherches se font dans le but de diminuer ces émissions qui ne cessent d'augmenter. Le captage du CO_2 intéresse de plus en plus les laboratoires de recherche car c'est une solution qui semble être envisageable et surtout applicable sur des usines déjà en fonctionnement.

Notre travail donc à pour objectif l'étude et le dimensionnement d'une unité de captage du CO_2 en postcombustion sur l'une des usines de la région d'Alger.

La première étape consiste à choisir l'usine adéquate pour recevoir cette unité. Nous nous sommes intéressés en premier lieu à des usines telles que la raffinerie ou la centrale électrique d'El Hamma fonctionnant au gaz naturel mais divers raisons tel que des difficultés d'accès ou le manque de données nous ont dirigés vers la cimenterie de Raïs Hamidou qui génère du CO_2 en quantité plus importante que la centrale électrique.

La deuxième étape concerne à recueillir les informations et les données nécessaires pour évaluer les quantités de CO_2 émise par la cimenterie.

La dernière partie de ce travail consistera à caractériser et à dimensionner les colonnes d'absorption et de régénération afin d'optimiser le procédé de captage.

Pour mener ce travail nous avons adopté le plan suivant : dans le premier chapitre nous avons fait le point des différentes techniques de captage de CO_2 , le deuxième chapitre

Introduction

présente la théorie d'absorption du CO₂ par les amines, le troisième chapitre fait un point sur la cimenterie de Rais Hamidou et en fin le quatrième chapitre traite de la simulation par le logiciel.

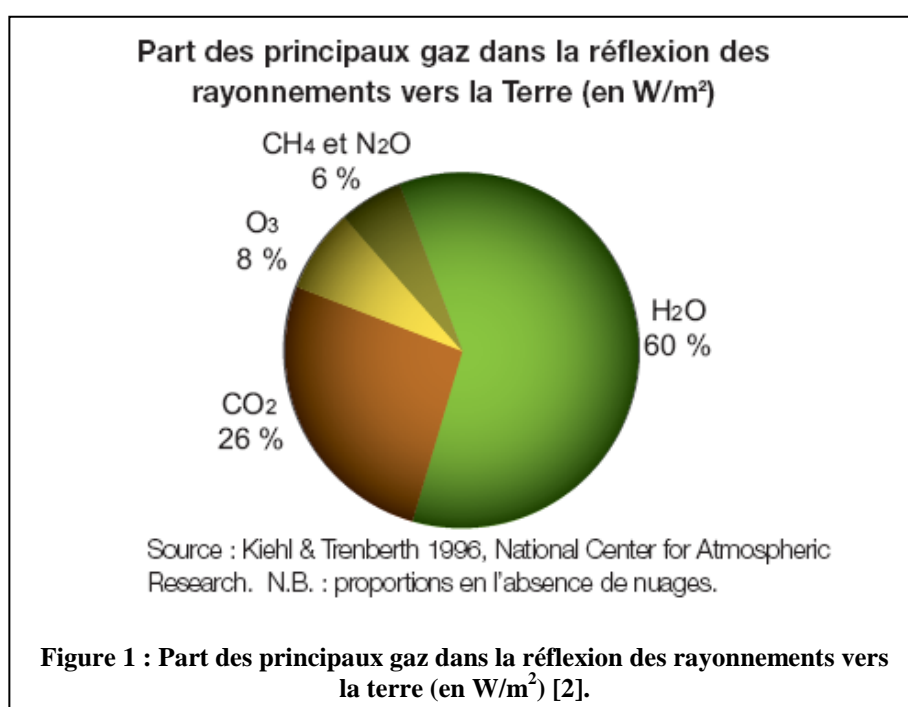
Dans ce travail, nous avons utilisé un logiciel de simulation proposé par la société Honeywell : « Uni Sim » ainsi que le logiciel Hysys de la société Aspen Tech.

chapitre I: généralités

I.1- Les gaz à effet de serre (GES) [2]

Les gaz à effet de serre sont naturellement présents dans l'atmosphère. Sans ces gaz la température de la terre serait de -19°C . La présence des GES augmente la température au sol jusqu'à $+14^{\circ}\text{C}$. Ces gaz forment une couche dans la haute atmosphère et empêche le rayonnement de s'échapper par le phénomène de réflexion.

La répartition des principaux gaz à effet de serre dans l'atmosphère est représentée dans le schéma suivant (Figure 1) :



Nous remarquons que la vapeur d'eau a la plus grande part dans l'effet de serre actuel avec 60%, le CO₂ contribue avec 26%. Les gaz synthétiques fluorés (HFC, PFC et SF₆) ont une contribution à l'effet de serre global négligeable.

L'activité humaine a amplifié l'effet de serre naturel provoquant ainsi l'augmentation de la température atmosphérique.

L'évolution des concentrations des GES au cours de ces derniers siècles est représentée par la figure 2.

Chapitre I : Généralités

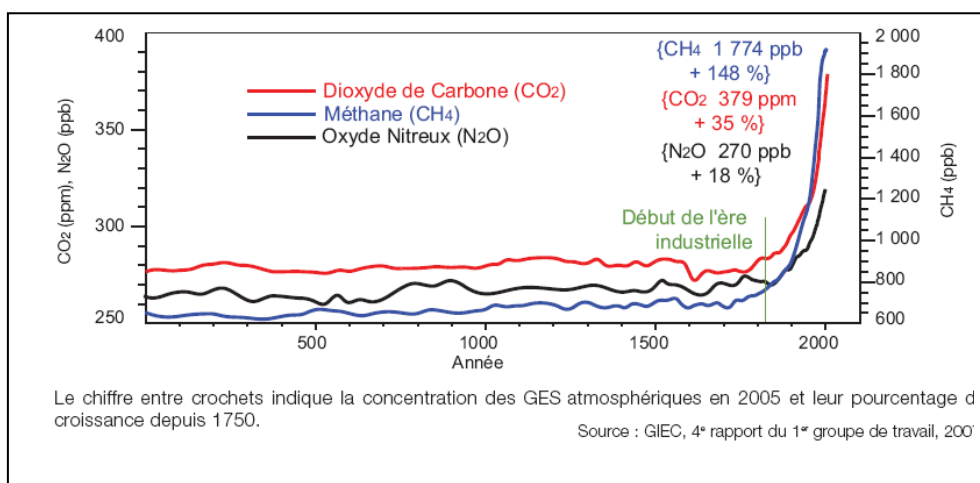


Figure 2 : Concentration atmosphérique de GES de l'an 0 à 2005 [2].

La constance des concentrations avant l'ère industrielle fait place à partir de 1750 à une forte croissance due à l'intensification des activités humaines émettrice de GES. En 2007, la concentration atmosphérique en CO₂ a atteint 383 ppm, soit 37% de plus que son niveau préindustriel.

Les évolutions de la température globale et de la concentration atmosphérique en CO₂ sont similaires. Perturber l'un de ces deux paramètres conduit à perturber l'autre. Figure 3 :

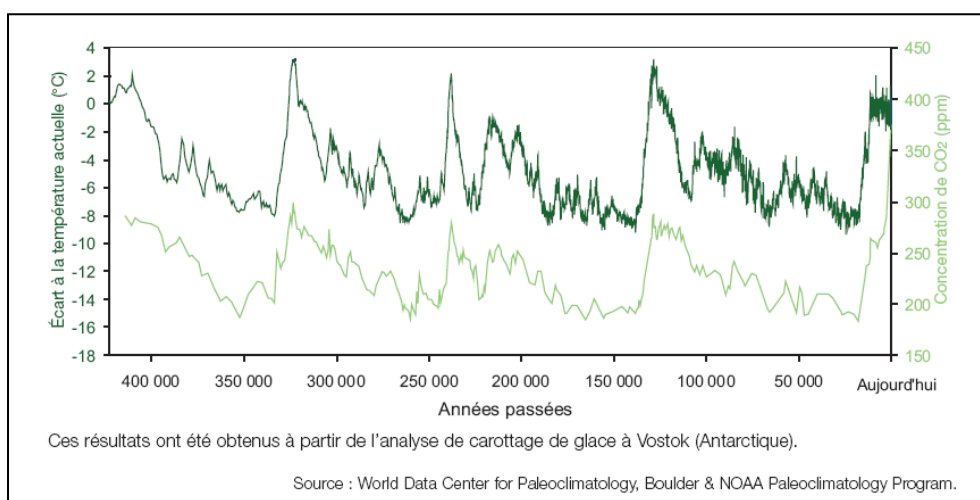


Figure 3 : Température et concentration de CO₂ dans l'atmosphère des 400 000 dernières années [2].

La température moyenne globale a augmenté d'environ 1°C sur un siècle. Cette augmentation s'est accentuée sur les 25 dernières années où le taux de croissance de la température a été le plus fort du siècle.

I.2- Les principales sources d'émission de CO₂

Les émissions de CO₂ animales et végétales ainsi que des volcans entrent dans le cycle naturel du CO₂, important pour la vie sur terre. Aujourd'hui ce processus est bouleversé par des émissions anthropiques.

De nos jours toutes les industries essentiellement celles qui produisent de l'énergie utilisent des carburants fossiles (essence, fuel, gaz naturel et charbon...) qui sont une source incontournable du dioxyde de carbone. En effet une centrale au gaz de 400 MW (million de Watt) émet environ 1 Mt (million de tonnes) de CO₂ par an ; une centrale à charbon pulvérisé sur lignite, 6 Mt de CO₂ par an ; un haut fourneau, 10 Mt par an : on a environ 2 tonnes de CO₂ pour une tonne d'acier par les procédés conventionnels ; une raffinerie de 200 000 barils environ 1,5 Mt par an [3].

En 2006, les émissions mondiales de CO₂ dues à l'énergie ont atteint 28 milliards de tonnes de CO₂ (Gt CO₂), soit un bond de 33 % depuis 1990. Cette hausse provient principalement de la Chine, dont les émissions de 5,7 Gt CO₂ sont désormais comparables à celles des États-Unis. Ces deux pays ont contribué à plus de 40 % des émissions mondiales de CO₂ dues à la combustion d'énergie en 2006 [2].

Le tableau suivant montre une comparaison des émissions de CO₂ des principaux pays du monde entre les années 1990, 2005 et 2006.

Tableau 1 : Les émissions de CO₂ des principaux pays du monde [2].

En Mt CO ₂	1990	2005	2006	Part en % en 2006	Evolution (%) 2005-2006	Evolution (%) 1990-2006
Amérique du Nord	5 588	6 743	6 652	23,8	-1,4	+19,0
Canada	432	556	539	1,9	-3,1	+24,7
États-Unis	4 863	5 785	5 697	20,3	-1,5	+17,1
Mexique	293	402	416	1,5	+3,5	+42,1
Amérique latine	603	932	972	3,5	+4,3	+61,2
Europe et ex-URSS	7 945	6 654	6 768	24,2	+1,7	-14,8
dont : UE à 27	4 063	3 979	3 983	14,2	+0,1	-2,0
Autres pays hors UE à 27	3 882	2 675	2 785	9,9	+4,1	-26,3
dont : Russie	2 180	1 531	1 587	5,7	+3,7	-27,2
Afrique	549	832	854	3,1	+2,7	+55,5
Moyen-Orient	588	1 227	1 291	4,6	+5,2	+119,6
Extrême-Orient	4 819	9 395	10 055	35,9	+7,0	+108,6
dont : Chine	2 244	5 101	5 648	20,2	+10,7	+151,7
Corée du Sud	229	469	476	1,7	+1,5	+107,6
Inde	589	1 161	1 250	4,5	+7,7	+112,1
Japon	1 071	1 228	1 213	4,3	-1,2	+13,2
Océanie	281	423	431	1,5	+1,8	+53,4
dont : Australie	260	387	394	1,4	+1,9	+51,8
Soutes internationales maritimes et aériennes²	613	940	980	3,5	+4,2	+59,7
Monde	20 988	27 146	28 003	100,0	+3,2	+33,4

Source : AIE.

Nous remarquons que l'évolution des émissions entre 1990 et 2006 est de +33,4% dans

le monde, les pays de l'Asie prennent la première place avec une évolution supérieure à 100%.

Selon le scénario de référence de l'AIE de 2002 (scénario tendanciel qui n'inclut pas de politique volontariste dans le domaine des émissions de CO₂), les émissions mondiales de CO₂ du secteur de l'énergie devraient progresser de 23 Gt en 2000 à 27 Gt en 2010 pour atteindre 38 Gt en 2030 : cette progression de près de 65% sur la période 2000- 2030 serait principalement le fait de la production d'électricité et des transports dans les pays en voie de développement et dans une moindre mesure dans les pays industrialisés ; voir la figure 4.[4]

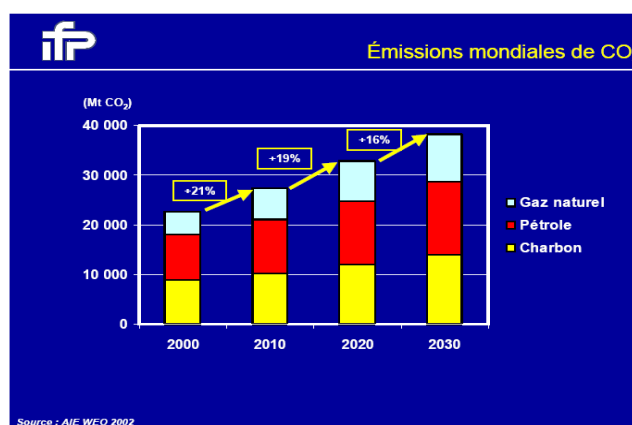


Figure 4 : Scénario des émissions mondiales de CO₂ entre 2000 et 2030 [4].

Lorsqu'on décompose les émissions mondiales de CO₂ par secteur, la part des transports devrait augmenter de 23% en 2000 à 25% en 2030 et celle de la production d'électricité de 42% à 46%.

Ces deux secteurs représentent les principaux facteurs de croissance des émissions de CO₂ dans le monde à l'horizon 2030 voir figure 5.

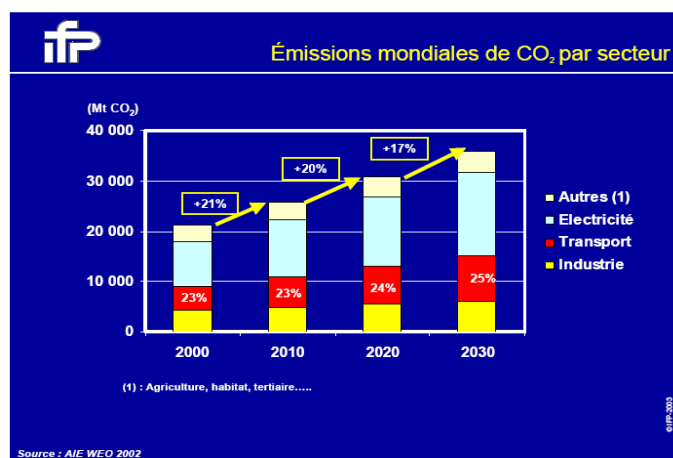


Figure 5 : Scénario des émissions mondiales de CO₂ par secteur entre 2000 et 2030 [4].

Face à cette réalité, il est impératif de trouver des solutions efficaces pour stopper ces changements climatiques qui sont imminents.

I.3- Comment limiter les émissions de CO₂

Nous avons vu que la consommation des carburants fossiles est à l'origine des émissions intenses de CO₂. A l'heure actuelle l'industrie est très dépendante des carburants fossiles et c'est pour cela qu'il faut envisager des solutions à court et à long terme afin de diminuer ces émissions, comme par exemple :

- De **limiter notre consommation d'énergies fossiles** grâce un meilleur comportement des utilisateurs;

- De **remplacer les énergies fossiles par d'autres énergies qui n'émettent pas ou très peu de CO₂** telles que l'énergie hydraulique, les biocarburants, les éoliennes, l'énergie solaire;

- **D'éviter tout rejet de CO₂ dans l'atmosphère** en captant ce gaz dès sa source de production et en le stockant dans le sous-sol où il ne pourra plus contribuer au réchauffement climatique planétaire. Cette technologie pourrait être mise en œuvre partout où les émissions de CO₂ sont concentrées, c'est-à-dire principalement dans les secteurs de la production d'électricité et de la grande industrie comme les cimenteries ou les centres sidérurgiques.

I.4- Le protocole de Kyoto

Les pays industrialisés, principaux responsables des concentrations actuelles de GES, ont pris en 1997 des engagements afin de réduire leurs émissions à l'horizon 2012. Ces engagements concernent un ensemble de six gaz à effet de serre dont le pouvoir de Réchauffement Global (PRG) est très variable.

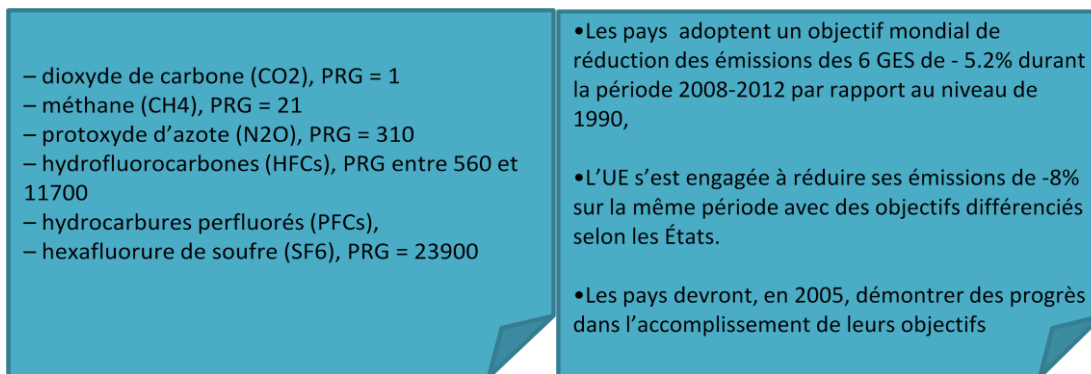


Figure 6a : Les 6 familles de gaz à effet de serre Figure 6b : Le protocole de Kyoto [5].

Pris en compte par le protocole de Kyoto [5].

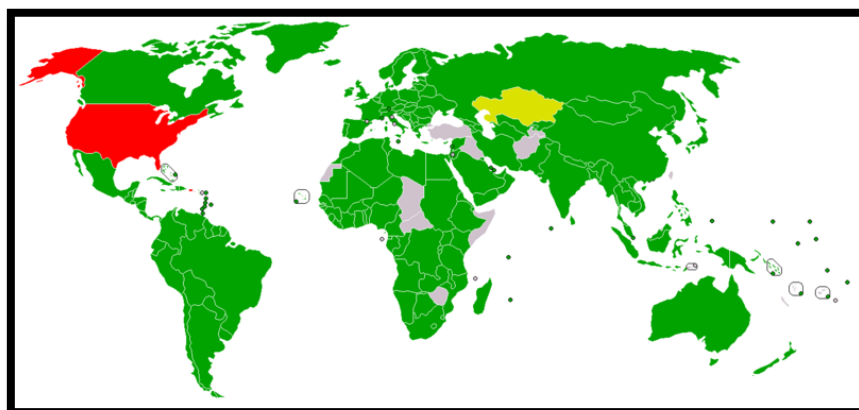


Figure 7 : L'état d'avancement du protocole de Kyoto en 2008 [6].

En vert : les pays ayant ratifié le protocole

En jaune : les pays ayant signé mais espérant le ratifier

En rouge : les pays signataires refusant pour l'instant de le ratifier

En gris : les pays encore non signataires

Afin d'atteindre leurs objectifs de réduction de GES à moindre coût, trois mécanismes de flexibilité (le marché d'émissions négociables, la Mise en Œuvre Conjointe et le Mécanisme de Développement Propre) sont proposés aux pays signataires du Protocole.

L'adoption de la Directive Européenne de marché de Permis d'Emissions Négociables a lancé le processus de mise en place des registres nationaux. Ces registres nationaux indiqueront l'attribution initiale des droits à émettre (les quotas) de chaque pollueur et comptabiliseront les échanges de quotas.

I.5- Le captage et la séquestration du CO₂

Le captage et le stockage géologique du CO₂ sont une opération qui consiste à capter le CO₂ produit par les installations industrielles avant son rejet dans l'atmosphère et à le réinjecter dans des structures géologiques adéquates pour le stocker sur des périodes très longues.

I.5.1- Le captage du CO₂ [7]

Le captage du CO₂ constitue un enjeu technologique et économique considérable. On distingue usuellement trois voies de procédés :

- Le captage en postcombustion (Figure 8)

Il s'effectue en aval des installations de production. Il s'agit soit d'améliorer les technologies existantes de lavages par solvant employées pour le traitement du gaz naturel en particulier, soit de mettre au point d'autres types de technologies : refroidissement et condensation, membranes de séparation, adsorption... Ces technologies ont l'avantage d'être adaptées aux installations existantes sans modification du procédé de fabrication mais elles doivent fonctionner avec de grands volumes de fumées à basse pression et faible concentration de CO₂.

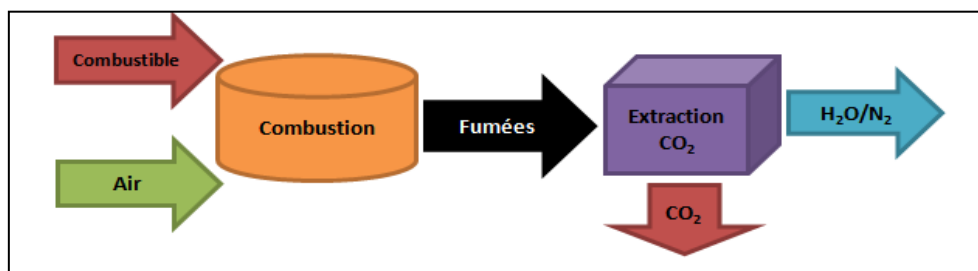


Figure 8 : Schéma du procédé de captage en post combustion.

- Le captage par oxycombustion (Figure 9)

Ces techniques ne traitent pas directement le problème mais le simplifient. L'idée consiste à utiliser de l'oxygène et non plus de l'air en tant que comburant principal de l'installation. Ceci permet d'élever considérablement la concentration de CO₂ dans les fumées et d'améliorer ainsi sensiblement l'efficacité des techniques appartenant à la première catégorie. La mise en œuvre de cette technologie nécessite toutefois une réduction des coûts de production de l'oxygène (qui est aujourd'hui séparé de l'air par cryogénie) ainsi qu'une adaptation des chaudières pour prendre en compte les températures plus élevées qui résultent

de la combustion à l'oxygène ainsi que des volumes de gaz réduits du fait de l'absence d'azote dans le comburant.

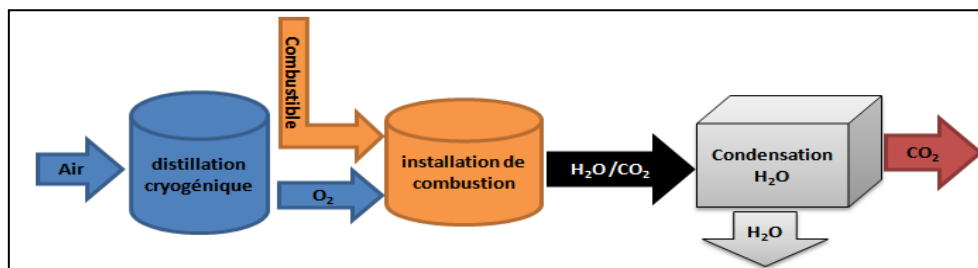


Figure 9 : Schéma du procédé de captage en oxycombustion.

- Le captage en précombustion (Figure 10)

Ce procédé prévoit le captage du carbone en amont des installations avant toute combustion. On parle aussi de décarbonisation. Il s'agit de transformer le combustible fossile en hydrogène, en isolant au passage le CO₂. Pour cela, le combustible est transformé en gaz de synthèse, constitué par un mélange de CO et d'hydrogène par vaporéformage en présence d'eau ou par oxydation partielle en présence d'oxygène. Puis le CO présent dans le mélange réagit avec l'eau pour former du CO₂ et de l'hydrogène. Le CO₂ est alors séparé de l'hydrogène dans de bonnes conditions et l'hydrogène peut être utilisé pour produire de l'énergie sans émission de CO₂. Il s'agit toutefois d'une technologie complexe dont le rendement global est encore médiocre. Des progrès technologiques sont nécessaires pour améliorer les rendements à chaque étape du traitement en amont de la combustion et pour mettre au point des turbines spécifiques adaptées à la combustion hydrogène.

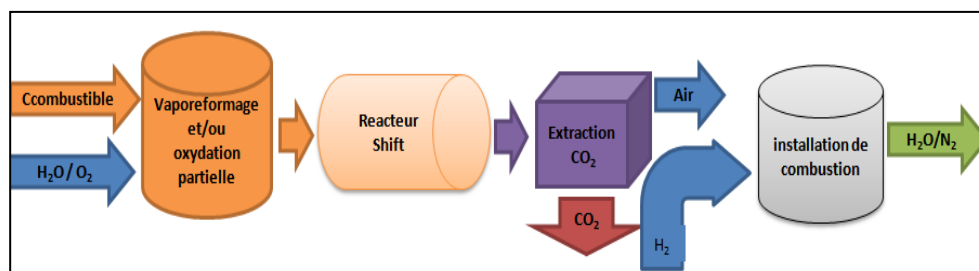


Figure 10 : Schéma du procédé de captage en précombustion.

Pour chacune des trois grandes voies de captage il y a donc, à un moment donné, une séparation gazeuse: N₂/CO₂ (post combustion), O₂/N₂ (oxycombustion) et CO₂/H₂ (pré combustion). On dispose de tout un ensemble de technologies de séparation gazeuse. Certaines existent à l'échelle industrielle, d'autres ne sont disponibles qu'au laboratoire et

nécessitent la réalisation de démonstrateurs. Toutes font encourir une pénalité énergétique qu'il faut réduire.

I.5.2- Le transport du CO₂

Le transport du CO₂ peut se faire par canalisations dédiées, ce type de transport existe déjà aux USA où plus de 40 millions de tonnes sont transportées chaque année à travers un réseau de conduites de 2 500 km. Le CO₂ doit alors être comprimé à une pression minimale de 73 bars pour atteindre l'état supercritique et une forte densité, proche de l'état liquide.

Le transport par navires est envisagé au-delà de certaines distances (500 à 1 000 km, selon les sources) car il est plus économique. Le CO₂ est alors transporté sous forme liquide dans des conditions comparables à celles du GPL [8].

I.5.3- La séquestration du CO₂ [8]

Il existe plusieurs types de stockage géologique envisageables, mais dans tous les cas, le CO₂ devra être stocké à des profondeurs suffisantes (supérieures à 1 000 mètres) pour atteindre l'état supercritique de façon à occuper un volume le plus faible possible.

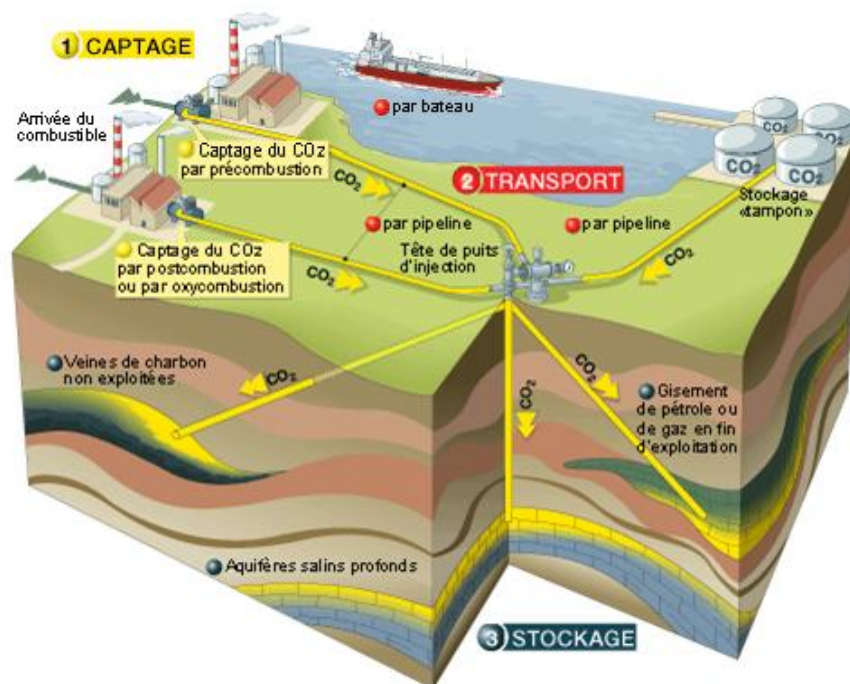


Figure 11: Le captage et le stockage géologique du CO₂.

- Le stockage dans des réservoirs de pétrole ou de gaz naturel en fin de vie.

Ce type de stockage présente plusieurs avantages parmi lesquels le plus important est d'être mieux connu et étanche. Ces gisements naturels ont en effet démontré leurs capacités à contenir des hydrocarbures pendant plusieurs millions d'années.

Par ailleurs, le stockage de CO₂ dans ce type de gisements est une pratique qui, bien que non généralisée, est connue de l'industrie pétrolière et gazière. En effet, les pétroliers injectent du CO₂ pour réduire la viscosité du pétrole, améliorer sa mobilité et donc augmenter son taux de récupération. Cette technique est connue sous le nom d'EOR (Enhanced Oil Recovery ou récupération assistée de pétrole). Enfin, une partie des infrastructures en place pour l'exploration et l'exploitation du pétrole (canalisations et puits par exemple) peut servir au stockage du CO₂ et ainsi contribuer à réduire les coûts.

En revanche, ces réservoirs ne sont pas toujours situés à proximité des sources de CO₂ et le volume global disponible pour le stockage peut se révéler insuffisant par rapport aux besoins.

- **Le stockage dans certaines veines de charbon trop profondes pour être exploitées.**

Dans ce cas, la veine de charbon n'est pas utilisée comme réservoir mais le stockage du CO₂ repose sur son absorption par le charbon et permettrait, à condition que la veine de charbon soit bien recouverte de couches étanches, à la fois de stocker du CO₂ et de récupérer du méthane (ECBMR - Enhanced Coal Bed Methane Recovery). Cependant, ce type de stockage demande encore à être mieux appréhendé.

- **Le stockage dans les aquifères salins.**

Localisés dans les bassins sédimentaires, ces aquifères sont nombreux et peuvent avoir des superficies de plusieurs milliers de km². Ils peuvent être situés en mer ou à terre. Constitués de roches poreuses et perméables souvent gorgées d'eau salée impropre à la consommation, ces aquifères, lorsqu'ils sont suffisamment profonds (> 800 mètres) et recouverts de couches imperméables pourraient être utilisés pour stocker d'importantes quantités de CO₂. Mais de nombreux travaux doivent encore être menés pour mieux connaître ces aquifères.

chapitre II: le captage du CO₂ en postcombustion

II.1- Introduction

Le but du captage du CO₂ en postcombustion est la récupération du CO₂ des fumées sortant des chaudières. Il s'agit de mettre en place deux colonnes : une colonne d'absorption permettant de séparer le CO₂ des autres constituants gazeux à l'aide d'un solvant et une colonne de régénération permettant de récupérer le CO₂ sous forme gazeuse et de régénérer le solvant.

La concentration en CO₂ dans les fumées dépend du combustible utilisé. Pour une centrale NGCC (naturel gas combine cycle), la concentration sera de l'ordre de 3-5 % en volume, alors que pour une centrale CP (charbon pulvérisé) elle pourra atteindre entre 10 et 15 % en volume. Le charbon contenant plus de carbone par unité de masse, la quantité de CO₂ formé durant la combustion est plus importante. On trouve aussi des quantités de CO₂ émises encore plus élevées dans les cimenteries car en plus du CO₂ dégagé lors de la combustion du combustible, le gaz naturel par exemple on trouve aussi le CO₂ dit « géogène » qui provient de la réaction du carbonate de calcium ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$).

L'absorption du CO₂ par le solvant peut être physique ou chimique donc on parle de solvants physiques dans le premier cas et de solvants chimiques dans le deuxième cas.

II.2- L'absorption physique

Le transfert d'un composé depuis la phase gazeuse vers la phase liquide dépend de l'équilibre thermodynamique entre les deux phases et du transfert simultané à l'intérieur de chaque phase. Toutefois, les conditions existantes à proximité de l'interface sont très difficiles à observer ou à explorer expérimentalement. C'est pourquoi, basées sur le fait que la résistance au transfert de masse se trouve localisée près de l'interface, plusieurs théories permettent la quantification du transfert entre deux phases ont été proposées. Citons la théorie du double film, celle de la pénétration de Higbie ou celle de Danckwerts du renouvellement aléatoire de la surface et enfin la théorie de la pénétration de film.

La théorie du double film de Whitman présente l'avantage d'être simple et donne des résultats satisfaisants, par conséquent, nous allons considérer cette théorie tout au long de notre travail [9].

II.2.1- Théorie du double film

Cette théorie suggérée par Whitman (1924) considère que la résistance au transfert de masse est localisée dans deux films minces situés de part et d'autre de l'interface et, qu'à l'intérieur de chacun d'eux, le phénomène est régi par la diffusion moléculaire en régime permanent. A l'extérieur des films, la turbulence est telle que les concentrations ou pressions partielles sont uniformes. Ces films sont constitués principalement par les sous-couches limites laminaires pariétales des écoulements des deux phases. Les gradients de concentrations étant prépondérants dans les films laminaires, c'est donc dans ces films que va se situer la majeure partie de la résistance au transfert. Dans cette théorie on admet que l'interface proprement dite ne présente pas de résistance au transfert et que l'équilibre thermodynamique entre les deux phases y est atteint et obéit aux mêmes relations à l'équilibre que les deux phases dans leur ensemble [9].

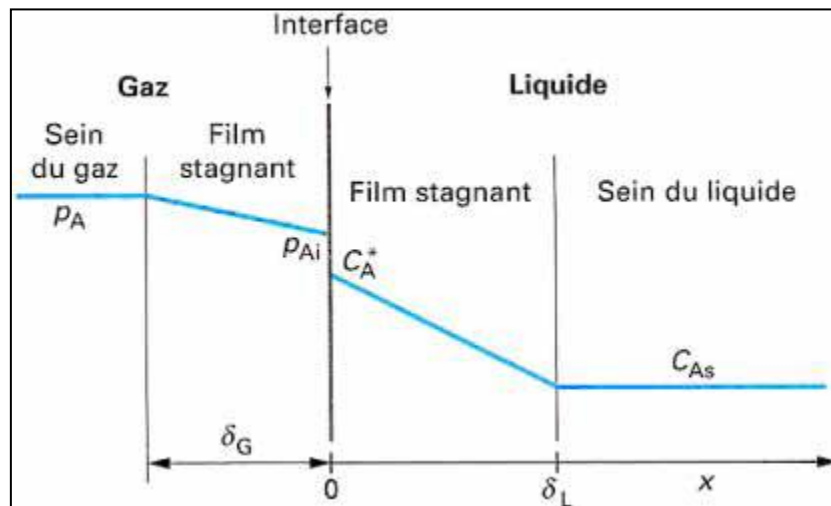


Figure 13 : Modèle du film de Whitman [10].

Dans le cas du transfert de matière sans réaction chimique le flux spécifique d'absorption est donné selon le modèle de Lewis et Whitman par la relation suivante :

$$\Phi = \varphi a = k_L a (C_A^* - C_{As}) = k_G a (p_A - p_{Ai}). \quad (1)$$

Avec :

φ (mol. m⁻².s⁻¹): le flux spécifique moyen d'absorption sans réaction chimique par unité d'air interfaciale.

Chapitre II : Le captage du CO₂ en postcombustion

Φ (mol. m⁻³.s⁻¹): le flux global d'absorption sans réaction chimique par unité de volume d'absorbeur.

C_{As} (mol. m⁻³): la concentration du gaz dissous au sein du liquide.

C_A^* (mol. m⁻³): la concentration du gaz dissous à l'interface, correspondant à l'équilibre avec p_{Ai} .

p_A, p_{Ai} (Pa) : pressions partielles du gaz soluble, respectivement au sein du gaz et à l'interface.

est : k_L (m.s⁻¹). : le coefficient partiel de transfert de matière du côté liquide.

$$k_l = \frac{D_A}{\delta_L} \quad (2)$$

D_A (m².s⁻¹): coefficient de diffusion du gaz A dans le liquide en (m².s⁻¹).

δ_L : l'épaisseur du film coté liquide.

Dans le cas des solutions diluées, l'équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase liquide peut être décrit par la loi d'Henry :

$$P_{Ai} = H C_A^* \quad (H \text{ en Pa m}^3/\text{mol}). \quad (3)$$

Où H est la constante d'Henry.

II.2.2- Les solvants physiques [11]

Le premier solvant physique historique est l'eau, mais son efficacité reste très limitée à cause de la solubilité des gaz acides qui est trop faible dans ce solvant. Le méthanol et le carbonate de propylène sont les plus anciens solvants commercialisés. Les solvants physiques les plus connus et les plus commercialisés sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Solvant d'absorption physique [11].

Désignation commerciale du procédé	Selexol®	Purisol	Fluor solvant	Morphysorb®	Rectisol®
Solvant	DiMéthylEther de Polyéthylène Glycol DMEPG	N-Méthyl-pyrrolidone NMP	Carbonate de propylène PC	N-Formyl-Morpholine NFM	méthanol
Formule chimique	(CH ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) _x CH ₃) x entre 3 et 9	C ₅ H ₉ NO	C ₄ H ₆ O ₃	C ₅ H ₉ NO ₂	CH ₃ OH
Licence	Dow Chemical	Lurgi	Fluor Danial	Krupp	Lind et Lurgi
T maximale (K)	448		338		
298,15 K (KPa)	0,097	32	3	9	1,3 (à 293 K)
298,15 K (Pa s)	5,8	1,65	3	9,5	0,6
(k)	513	475	513	515	338
(k)	250 – 244	249	225	294	175
(g mol ⁻¹)	280	99	102	115,3	32

Le procédé Rectisol® est l'un des plus anciens des procédés d'absorption physique pour la séparation des gaz acides. Ce procédé à base de méthanol a été développé par Linde et Lurgi pour la séparation du dioxyde de carbone dans les gaz de synthèse des unités de production d'hydrogène et d'ammoniac, ou bien pour la séparation des gaz acides de gaz de synthèse issu de la gazéification du charbon. En 2000 plus de 100 unités étaient en fonctionnement ou en construction. Le Carbonate de Propylène, de formule chimique C₄H₆O₃, a été introduit sur le marché en 1960 par une licence Fluor Daniel. Ce fut l'un des premiers solvants permettant, grâce à un procédé simple, la séparation du CO₂ en grande concentration, sans autre apport d'énergie que celui nécessaire à la pompe de recirculation du solvant, et au compresseur de recyclage du gaz.

Il s'ensuit le procédé Purisol®, basé sur l'utilisation de la N-Méthyl-Pyrrolidone, NMP, dont 7 unités seraient en fonctionnement en 2000, puis le procédé Selexol® qui utilise un mélange de Diméthyle Ether de Polyéthylène Glycol, DMEPG, de masse moléculaire moyenne d'environ 272 g mol⁻¹. Il a été développé à l'origine par Allied Chemical Corporation puis par Norton, ce procédé est la propriété d'Union Carbide en 1990 puis d'UOP depuis 1993. Plus de 55 unités étaient en fonctionnement en 2000.

Le Morphysorb® est un procédé qui permet de séparer les gaz acides à partir de gaz à forte concentration, jusqu'à 40 % mol en CO₂ par exemple, et d'obtenir des gaz purifiés jusqu'à des teneurs résiduelles inférieures à 2 % mol. Ce solvant physique, la N-Formyl-Morpholine, ou encore NFM, a fait l'objet, dans le début des années 1990, de projets de recherche à la fois sur les mesures expérimentales d'équilibre liquide vapeur, de mesures de propriétés physiques, de mesures de coefficients de transfert et de calcul de paramètres d'interactions binaires.

Citons également le solvant physique appelé Sulfolane, il s'agit du dioxyde de tétrahydro thiophène, (ou encore TMSO₂). Ce solvant physique est commercialisé surtout pour ses capacités de séparation des aromatiques.

II.3- L'absorption chimique

II.3.1- Principe de l'absorption chimique

Lors de l'absorption d'un gaz dans un liquide, ce gaz peut se dissoudre physiquement mais très fréquemment il réagit chimiquement avec un composé du liquide. L'agent chimique peut réagir avec le soluté d'une manière irréversible (NH₃ dans H₂SO₄ par exemple), où dans ce cas la régénération du solvant n'est pas possible. Mais souvent on choisit un solvant tel que la réaction soit réversible pour pouvoir le régénérer et le recycler [9].

Si le gaz dissous A est consommé, pendant sa diffusion dans le film liquide, par une réaction avec un composé B, le profil de concentration de A dans le film est modifié, le gradient devenant plus élevé à l'interface (voir figure 14), ce qui augmente le flux en phase liquide, celui-ci est multiplié par un facteur E appelé facteur d'accélération.

Généralement on considère le sein du liquide comme un réacteur parfaitement agité.

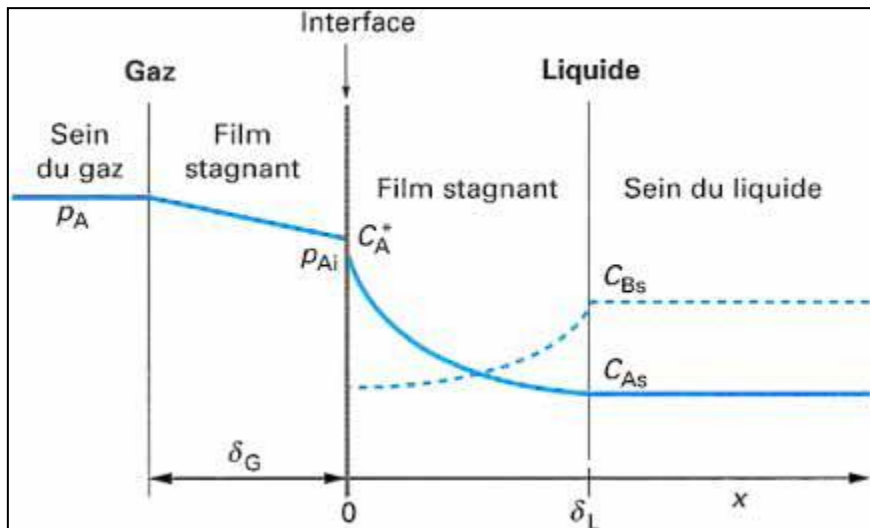


Figure 14 : Profils de concentration dans le film liquide dans le cas d'une absorption suivie d'une réaction chimique [10].

II.3.1.1- Cas d'une réaction chimique irréversible d'ordre 1, 1[10].

Considérons le cas d'un gaz A qui est absorbé par le liquide où il réagit, de façon irréversible, avec un réactif B dissous selon la stœchiométrie suivante, la réaction étant d'ordre 1 par rapport à A et par rapport à B :



Les expressions de vitesse r_A et r_B (en mol. m⁻³.s⁻²) sont les suivantes :

$$r_A = k_2 C_A C_B \quad \text{et} \quad r_B = \nu k_2 C_A C_B \quad (4)$$

Supposant maintenant les hypothèses suivantes :

- La concentration en A dissous à l'interface est en équilibre avec la phase gazeuse, et la résistance de transfert dans cette phase est négligeable (ou il s'agit d'un gaz A pur : $p_A = p_{Ai}$) ;
- B n'est pas volatil ;
- La solution est diluée ;
- On est à l'état stationnaire dans le film.

Dans ces conditions on a :

$$\varphi = k_L E C_A^* \quad (5)$$

Le facteur d'accélération E représente le rapport du flux moyen d'absorption dans un liquide agité en présence de réaction au flux d'absorption purement physique s'il n'y a pas de gaz dissous au sein du liquide, E est fonction des nombres adimensionnels. On peut distinguer deux cas, celui du régime de réaction lente et celui du régime de réaction rapide.

- Régime de réaction lente dans le film de transfert :

Chapitre II : Le captage du CO₂ en postcombustion

Dans ce cas le nombre de Hatta $Ha < 0,3$ où Ha représente le rapport de la conversion maximale possible dans le film par la quantité maximale traversant le film par diffusion.

$$Ha = \frac{\sqrt{(k_2 C_{BS} D_A)}}{k_L} \quad (6)$$

Et:

$$E = \frac{R + \frac{1}{Da}}{1 + R + \frac{1}{Da}} \quad (7)$$

Où

$$R = \frac{k_2 C_{BS} \varepsilon_L}{k_L a} \quad (8)$$

ε_L est le taux de rétention du liquide (c'est-à-dire le volume de liquide présent dans le réacteur rapporté au volume du réacteur). Le rapport R compare le débit maximal de A qui pourrait être consommé par réaction au sein du liquide ($k_2 C_{BS} C_A^* \varepsilon_L$) au débit maximal de A absorbé physiquement [$k_L a (C_A^* - 0)$].

$$Da = k_L a \tau \quad (9)$$

Da est le nombre de Damköhler spécifique du réacteur ; il compare le temps caractéristique de transfert ($\frac{1}{k_L a}$) au temps de passage τ défini comme le rapport du volume V_R de réacteur au débit de liquide Q le traversant.

- Réaction très lente au sein du liquide : $Ha < 0,3$ et $R + \frac{1}{Da} \ll 1$

$$\Phi = k_2 C_A^* C_{BS} \varepsilon_L + \frac{C_A^*}{\tau} \quad (10)$$

- Réaction rapide au sein du liquide, mais lente dans le film

$$R + \frac{1}{Da} > 1 \text{ et } Ha < 0,3 \quad \text{donc} \quad E = 1 \text{ et}$$

$$\Phi = k_L a C_A^* \quad (11)$$

- Régime de réaction rapide dans le film diffusionnel $Ha < 3$

Dans ce cas E est fonction du nombre de Hatta et du facteur d'accélération en régime instantané E_i . $E_i = Z + 1$

Où

$$Z = \frac{D_B C_{BS}}{\nu D_A C_A^*} \quad (12)$$

Chapitre II : Le captage du CO₂ en postcombustion

Le critère Z contient les rapports des diffusivités et des concentrations.

$$\Phi = k_L a C_A^* E \quad (13)$$

$$E = \frac{Ha\sqrt{(E_i-E)/(E_i-1)}}{th(Ha\sqrt{(E_i-E)/(E_i-1)})} \quad (14)$$

- Réaction rapide de pseudo-premier ordre : $3 < Ha < E_i/2$

$$E = Ha \quad (15)$$

$$\Phi = a C_A^* \sqrt{D_A k_2 C_{B_S}} \quad (16)$$

- Réaction instantanée : $Ha > 10 E_i$

$$E = E_i \quad (17)$$

$$\Phi = k_L a C_A^* E_i \quad (18)$$

II.3.1.2- calcul théorique d'une hauteur de colonne

Nous considérons un élément de hauteur d'une colonne dh, siège d'un transfert de matière avec réaction chimique.



La quantité de matière transférée de la phase gazeuse vers la phase liquide est donnée par l'expression suivante :

$$\Phi dh = L dC_{Ae} + \varepsilon_L r dh \quad (19)$$

Où L est le débit liquide par unité de section de la colonne et C_{Ae} la concentration à l'équilibre.

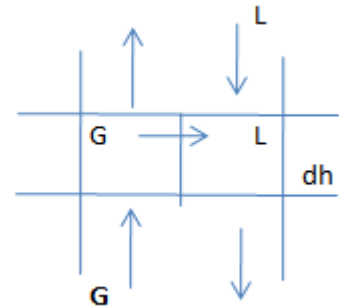
La quantité de matière de B qui réagit dans la phase liquide est donnée par :

$$-L dC_{B0} = \nu \varepsilon_L r dh \quad (20)$$

La hauteur de la colonne est donc calculée par l'intégrale suivante :

$$\int -L dC_{B0} = \int \nu \Phi dh \quad (21)$$

La difficulté de calcul de l'intégrale dépendra de l'expression de Φ selon le régime de réaction donné dans le paragraphe précédent.



II.3.2- Généralités sur l'absorption chimique [11]

II.3.2.1- les alcanolamines

Les solutions d'alcanolamines sont couramment utilisées dans les procédés d'absorption des gaz acides. La structure moléculaire des alcanolamines contient au moins un groupement hydroxyle (- OH) et un groupement amine (- N) ; le groupement hydroxyle augmente la solubilité dans l'eau et diminue la pression de vapeur de la solution aqueuse et le groupement amine fournit l'alcalinité nécessaire en solution aqueuse pour assurer l'absorption des gaz acides H₂S et de CO₂.

- Les amines primaires :

La MEA Monoéthanolamine et la DGA Diglycolamine sont des amines primaires. La MEA est l'amine la plus réactive avec un groupe éthanol lié à l'atome d'azote, elle réagit rapidement avec les gaz acides, et permet des séparations de grande qualité en terme de puretés de produits séparés. Cependant sa capacité d'absorption du dioxyde de carbone est relativement faible. Elle réagit irréversiblement avec le sulfure de carbone et le disulfure de carbone, CS et CS₂, en produits de dégradation. La DGA a des performances similaires mais avec une pression de vapeur plus basse, entraînant moins de pertes par évaporation, elle avait d'ailleurs été développée comme solvant substitut de la MEA pour cette raison. Elle réagit de façon réversible avec le CS et le CS₂, ce qui la rend intéressante dans les applications pétrolières.

- Les amines secondaires :

L'éthylène diamine (EDA) est une amine secondaire, elle est une moins forte base que les amines primaires et moins réactive. Elle est utilisée pour des applications moins exigeantes en termes de séparation.

- Les amines tertiaires :

Elles sont des bases plus faibles. Elles réagissent plus rapidement avec l'H₂S qu'avec le CO₂, et sont utilisées pour leur sélectivité. Leur capacité d'absorption est nettement plus élevée que celle des amines primaires et secondaires.

- Les amines à encombrement stérique :

Telles que la 2-Amino-2-Méthyl-1-Propanol, l'AMP, sont des amines primaires dans lesquelles le groupe amine est lié à un carbone tertiaire ou des amines secondaires dans lesquelles le groupe amine est lié à un carbone secondaire ou tertiaire. Enfin de grands

groupes industriels commercialisent des formulations spécifiques de mélange d'amines ou d'amines mélangées avec des activateurs et des inhibiteurs de corrosion.

II.3.2.2- Mécanisme réactionnel

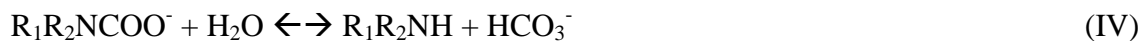
Dans ce qui suit nous noterons les amines primaires et secondaires sous la forme R₁R₂NH, où R₁=H et R₂=C₂H₄OH pour la MEA, et R₁=R₂=C₂H₄OH pour la DEA, et les amines tertiaires sous la forme R₁R₂R₃N, avec R₁=R₂=C₂H₄OH et R₃=CH₃. Le mécanisme réactionnel d'absorption du CO₂ dans les amines primaires et secondaires en présence de H₂O comprend la formation d'un zwitterion par la réaction (I), R₁R₂NH⁺COO⁻, suivi d'une déprotonation par une base ou une molécule d'eau pour produire un ion carbamate stable R₁R₂NCOO⁻ et une base protonée, réaction (II). La réaction (I) est rapide mais de vitesse finie, la réaction d'échange de proton (II) est considérée comme étant instantanée. Les réactions dans les amines primaires et secondaires entraînent donc une dégradation par formation de sels stables, les carbamates.



La réaction globale est :

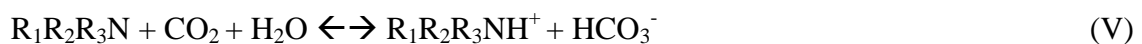


La réaction permet l'hydrolyse du carbamate et libère du bicarbonate. Cette réaction est lente.



En ce qui concerne les amines à encombrement stérique, leur structure entraîne l'instabilité du carbamate. Les réactions de formation du zwitterion sont plus lentes à cause de cet encombrement stérique mais l'hydrolyse favorisée du carbamate permet de rendre globalement le processus plus rapide. Ainsi les concentrations en bicarbonates sont plus élevées, et la capacité d'absorption de ces solvants plus importante. Les possibilités de désorption de ces molécules sont également facilitées.

La basicité des amines tertiaires en solution aqueuse permet l'hydrolyse du CO₂ et la formation de bicarbonate HCO₃⁻ et d'amines protonées R₁R₂R₃NH⁺, ce qui revient à un simple échange de proton.



Par analogie avec le mécanisme de formation du carbamate, certains auteurs s'interrogent sur la possibilité de formation d'un alkylcarbonate R₁R₂R₃N⁺COO⁻ par réaction

Chapitre II : Le captage du CO₂ en postcombustion

de l'amine et du CO₂ et qui produirait une amine tertiaire protonée et un bicarbonate HCO₃⁻. Ou encore supposent que l'action d'un doublet électronique libre de l'atome d'azote de l'amine tertiaire sur une molécule d'eau forme un complexe activé R₁R₂R₃NH₂O, lequel va ensuite réagir sur le CO₂ pour conduire à l'amine protonée et un ion hydrogénocarbonate R₁R₂R₃NH⁺. Les réactions d'absorption dans les amines tertiaires sont plus lentes que celles des amines primaires ou secondaires, bases plus fortes. Ainsi la vitesse d'absorption du CO₂ dans la MEA est 30 fois plus rapide que dans la TEA et la vitesse d'absorption dans la DEA est 15 fois plus rapide que dans la TEA.

La solubilité du CO₂ est plus importante dans les solutions aqueuses d'amines tertiaires que dans les solutions aqueuses d'amines primaires ou secondaires. Il faut une mole d'amine tertiaire au lieu de deux moles d'amine primaire ou secondaire pour absorber une mole de dioxyde de carbone. La capacité d'absorption dans l'AMP, est plus importante que dans la MEA à 313,15 K.

II.3.2.3- Enthalpie de réaction

L'enthalpie de réaction du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amines est dépendante du taux de charge en CO₂, et dans une moindre mesure de la température. Elle augmente des amines tertiaires aux amines primaires, voir les Tableaux 3 et 4 où elle est exprimée en kJ par mole de gaz absorbé.

Tableau 3 : Enthalpies de réaction du CO₂ à taux de charge tendant vers zéro.

T (K)	Amine	ΔH (kJ /mol)
313,15	MDEA 30%	49
353,15	MDEA 30%	55
373,15	MDEA 30%	58

Tableau 4 : Enthalpies de réaction du CO₂.

Amine	ΔH (kJ/mol)
MEA	84,4
DEA	66,8
DGA	86,7
MDEA	48,4

La chaleur à apporter pour la régénération des amines tertiaires est moins élevée que pour les amines secondaires et surtout primaires.

II.3.2.4- La corrosion

Dans les unités de séparation, les sections où la concentration en gaz acides est la plus forte, et celles où la température est la plus élevée, sont les plus exposées à la corrosion (partie haute de la colonne de régénération, dans le condenseur de tête, et dans le bas de colonne d'absorption). La forte corrosivité des amines primaires comme la MEA est due à l'impossibilité de désorber complètement le CO₂ qui reste sous forme d'ion carbamate MEACOO⁻ dans la solution régénérée ; cet ion agit comme un sel thermiquement stable d'acide et sa concentration dans la solution est directement reliée à la chute du pH du mélange. Ces anions carbamates et anions de sels stables agissent de manière indirecte sur la corrosion en se complexant avec les ions ferreux ou ferriques. Ils empêchent la formation d'un film d'oxyde ferreux qui atténue l'attaque de l'acier carbone par les gaz acides. La vitesse de corrosion augmente avec le taux de charge. Les amines primaires sont nettement plus corrosives que les amines secondaires, ainsi le taux de charge des amines primaires sera plus limité que celui des amines secondaires. L'utilisation des amines tertiaires est intéressante car nettement moins corrosive.

II.3.2.5- Perte en solvant par dégradation

Les impuretés présentes dans le gaz à traiter, telles que le SO₂, peuvent entraîner la formation irréversible de produits de dégradation. La plupart des alcanolamines réagissent avec le CO₂ pour former des produits de dégradation, il s'agit d'un processus parfois irréversible. Ces dégradations provoquent une baisse de capacité du solvant, un accroissement de sa viscosité, et la tendance au moussage. La stabilité chimique des amines augmente avec le degré de substitution de l'azote. Les amines primaires sont les plus exposées à la

dégradation d'amines par oxydation directe en acide organique (acide formique, acétique, oxalique). La formation de polymères par la DEA est catalysée par la présence du CO₂ qui n'est pas consommé mais sert de catalyseur (réaction réversible). La DGA réagit avec le CO₂ pour former de l'urée, ce qui conduit à l'augmentation de la viscosité de la solution, la réaction est réversible et tout le solvant peut être régénéré. Par contre les amines tertiaires ne sont pas dégradées. Les amines à encombrement stérique présentent une meilleure capacité à résister à la dégradation, que les amines non substituées équivalentes.

On utilise diverses techniques commercialement développées pour la régénération complète des amines. La distillation sous haute pression ou à pression atmosphérique est employée dans le cas des amines primaires; les amines secondaires et tertiaires se décomposant à pression atmosphérique, on utilise alors la distillation sous vide, l'échange d'ion ou l'électrodialyse pour les purifier

L'absorption chimique est utilisée dans le cas de faibles concentrations de CO₂ dans les fumés, dans le cas contraire l'absorption physique est plus appropriée car elle est moins consommatrice d'énergie.

Les solvants d'amines sont les plus couramment utilisés dans l'industrie du fait de leur efficacité et de la possibilité de régénérer le solvant.

II.4- Le procédé de captage par absorption chimique

Le procédé de captage du CO₂ le plus fréquemment utilisé se présente comme suit ; Les fumées sont tout d'abord compressées pour compenser les pertes de charge dans la colonne d'absorption. Elles entrent dans un échangeur thermique où elles sont refroidies jusqu'à 313,15 K, température de la colonne d'absorption. Elles sont alors lavées à contre-courant par une solution aqueuse d'amines. Pendant l'absorption, le taux de charge en CO₂ dans le solvant augmente de sa valeur la plus faible α_{pauv} en tête de colonne jusqu'à sa plus haute valeur α_{rich} au pied de la colonne. Les fumées épurées en CO₂, récupérées en tête de colonne, vont servir à refroidir les fumées entrant dans le procédé. Le solvant enrichi en CO₂ est, quant à lui, pompé avant la colonne de régénération pour compenser les pertes de charge dans la colonne et minimiser le travail de compression du flux de CO₂. Le solvant riche est préchauffé dans un second échangeur thermique par le solvant récupéré au pied de la colonne de régénération. La puissance thermique requise pour la régénération de l'amine est fournie par la condensation de vapeur d'eau BP au niveau du rebouilleur. Le taux de charge en CO₂

revient alors à sa valeur nominale α_{pauv} . Le solvant régénéré pourra alors être réutilisé dans la colonne d'absorption après pompage et refroidissement. Le condenseur en tête de colonne de régénération fonctionne à 323,15 K et permet de retirer la majeure partie de l'eau du flux de CO₂. Le flux de CO₂ est alors comprimé dans un compresseur. Il est déshydraté grâce à un procédé de tri éthylène glycol (TEG). Le flux de CO₂ est enfin comprimé jusqu'à 15 MPa dans un deuxième compresseur. Il est refroidi à 310 K pour augmenter la densité du CO₂, nécessaire au transport. La figure 15 schématise le procédé [12].

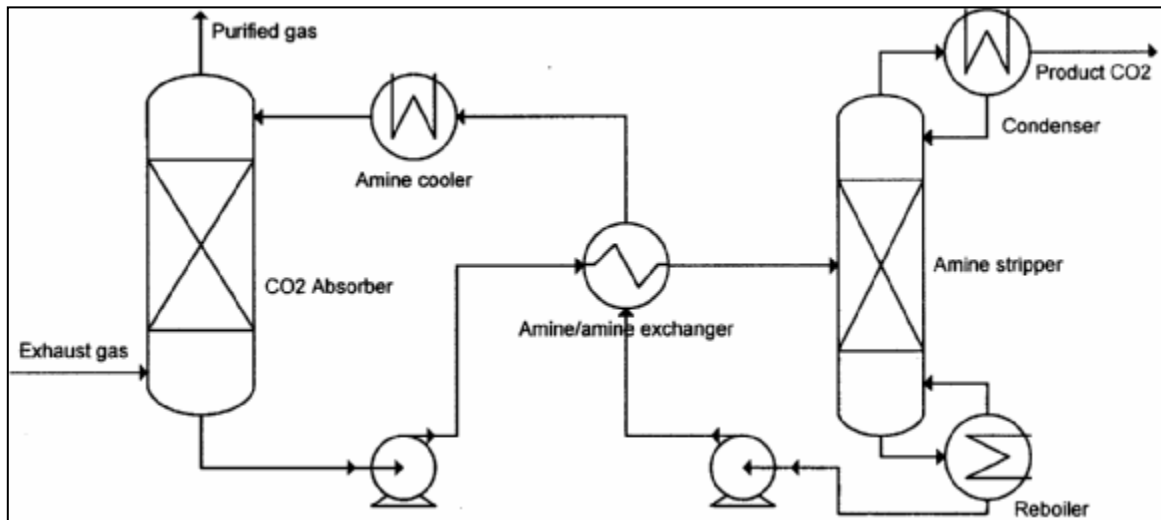


Figure 14 : Procédé de captage du CO₂ en postcombustion par un solvant d'amine.

II.5- Les procédés d'absorption chimique commercialisés

Les principaux procédés d'absorption chimique commerciaux sont :

- Le procédé Kerr-McGee/ABB/ Lummus Crest utilise une solution aqueuse contenant entre 15 et 20 mass.% de MEA. La régénération requiert entre 5 et 6,5 GJ/t CO₂.
- Le procédé ECONAMINE de Fluor Daniel utilise une solution aqueuse contenant 30 mass.% de MEA avec un inhibiteur de corrosion qui permet l'utilisation d'un acier conventionnel dans le procédé ainsi que la présence d'oxygène dans les fumées. La régénération requiert 4,2 GJ/tCO₂.
- Le procédé Kansai Electric Power Co., Mitsubishi Heavy Industries. Ltd est basé sur les solvants KS-1, KS-2 et KS-3. Ce procédé permet de diminuer la quantité de vapeur requise lors de la régénération du solvant. Les pertes et la dégradation du solvant sont aussi plus faibles que pour la MEA, sans nécessiter l'ajout d'additifs. La régénération requiert 3,2 GJ/tCO₂ [12].

Chapitre II : Le captage du CO₂ en postcombustion

Notre travail consistera donc à placer le procédé de captage du CO₂ en postcombustion sur la cimenterie de Rais Hamidou, cette dernière sera présentée dans le chapitre suivant.

chapitre III: présentation de la cimenterie

III.1- Introduction

La production de ciment passe par une étape très importante qui consiste en la formation de clinker. Cette opération s'effectue dans un four à haute température (On atteint des températures de l'ordre de 2000°C) avec émission d'une quantité importante de CO₂. Une cimenterie produit environ 0,308 Gt [13] de ce gaz qui contribue largement à l'effet de serre.

Les fours des cimenteries consomment de grandes quantités de combustible, la production d'une tonne de clinker consomme en moyenne 100Kg de combustible [14]. D'où l'intérêt de rechercher le moindre coût. On emploie des produits pétroliers, mais aussi des déchets: vieux pneus, huiles usagées, farines à détruire. Dans les gaz rejetés par les cimenteries, on trouve donc beaucoup de dioxyde de carbone, formé d'une part lors de la combustion et d'autre part par la décomposition du calcaire. Plus de 60% de CO₂ produit lors de la fabrication du ciment provient de cette décarbonatation [15]. En plus du dioxyde de carbone on trouve aussi différents autres gaz suivant le combustible utilisé.

La concentration du CO₂ dans les fumées des cimenteries est de l'ordre de 14 à 33%, comparée à celle des centrales électriques fonctionnant au charbon, qui est de 12 à 14% et à celle fonctionnant au gaz naturel qui est de 4%, on voit bien que les cimenteries sont de bons candidats pour le captage du CO₂ [16].

III.2- Présentation de la cimenterie de Rais Hamidou

La cimenterie de Rais Hamidou se trouve sur la côte ouest de la capitale à environ 7km à l'ouest d'Alger, commune de Rais Hamidou Daïra de Bab El Ouad.

C'est une société par action, filiale du groupe ERCC-GIC, elle est divisée en deux parties :

- **L'usine supérieure**

Elle est située à 1500m au sud de l'usine inférieure, elle englobe toutes les installations du cru, carrière à ciel ouvert, atelier de concassage, atelier de broyage, et un hall de stockage.

- **L'usine inférieure**

Elle comporte toutes les installations du cuit :

- huit cuves (deux de correction et six contenant la patte) ;
- deux bassins d'homogénéisation (Chapuis) ;
- deux fours Rotatifs ;
- un hall de stockage du Clinker (la matière semi-fini) ;

- trois broyeurs à ciment ;
- sept silos de stockage du ciment.

La cimenterie a pour objet la fabrication et la commercialisation du ciment Portland de type CPJ 32.5 sa capacité annuelle est de 350000 tonnes.

III.3- Procédé de fabrication du ciment [17]

Pour la fabrication du ciment on mélange deux matières premières essentielles qui sont l'argile et le calcaire mais souvent on ajoute aussi du sable et du minerai de fer. Le procédé passe par les étapes suivantes :

- extraction des matières premières ;
- préparation du mélange cru ;
- homogénéisation ;
- cuisson ;
- broyage du clinker, du gypse et des ajouts ;
- expédition.

La cimenterie de Rais Hamidou utilise la méthode à voie humide pour la fabrication du ciment. Cette méthode consiste à broyer le mélange des matières premières dans un broyeur à boulets avec 32 à 35% d'eau.

III.3.1- Extraction des matières premières

L'extraction des matières premières se fait au niveau de la carrière à ciel ouvert en employant des explosifs. La matière extraite est concassée puis transportée pour être stockée dans des halls.

III.3.2- Préparation du mélange cru

Le laboratoire effectue une analyse chimique complète et un calcul du mélange pour donner les proportions de chaque matière. Généralement on utilise approximativement : 80% de Calcaire (CaCO_3), 17% d'Argile, 2% de Sable et 1% de Minerai de fer. Ce mélange est ensuite envoyé dans un broyeur où il sera finement broyé soit à sec c'est le procédé par voie sèche soit en présence de 30 à 40% d'eau c'est le procédé à voie humide.

III.3.3- Homogénéisation

Il est rare que les carrières soient homogènes c'est-à-dire la même teneur en calcaire sur l'ensemble du gisement. Pour cette raison on procède à l'homogénéisation de la matière obtenue ce qui va permettre une stabilité de la cuisson.

III.3.4- Cuisson

La cuisson au niveau de la cimenterie de Rais Hamidou est assurée par deux fours rotatifs de vitesse et débit variables. Le four est un long tube cylindrique incliné de 4 % par rapport à l'horizontale, garni à l'intérieur de briques réfractaires et tourne à vitesse variable, ces deux facteurs conjugués permettent à la matière de progresser dans de bonnes conditions.

La pâte qui vient des Chapuis passe par un bac trop plein à niveau constant puis elle est introduite dans la partie supérieure du four traversé à contre courant par de l'air chaud (issu de la combustion du gaz naturel) le long de son trajet, le transfert de chaleur va tout d'abord déshydrater cette même matière, la décarbonater afin que dans la zone la plus chaude (entre 1800°C à 2000°C) les réactions chimiques entre la chaux, la silice, l'alumine et l'oxyde de fer puissent s'opérer à 1450°C et former ainsi une matière appelée clinker (produit de base qui confère au ciment ses propriétés de liant hydraulique) la figure qui va suivre schématise ce processus.

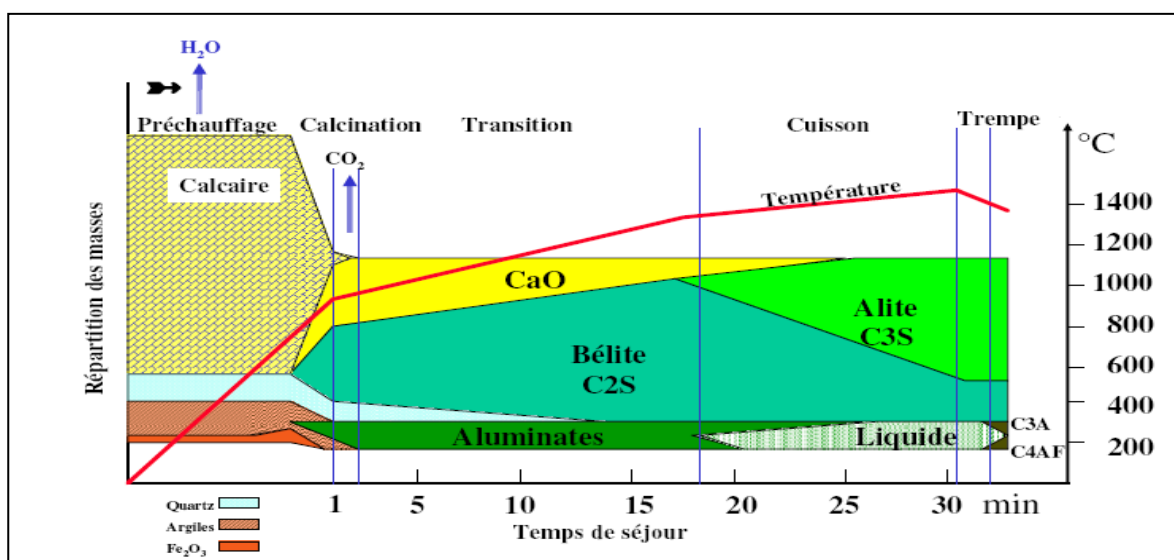


Figure 15 : Répartition de la masse de la pâte le long du four en fonction de la température et du temps de séjour [13].

Chapitre III : Présentation de la cimenterie

L'évacuation des gaz de fumée est assurée par des ventilateurs qui les amènent vers les électro-filtres.

C'est lors de cette cuisson que le CO₂ est émis en grandes quantités avec une émission directe produite lors de la réaction de décarbonatation $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ et une émission indirecte avec la combustion du gaz de 4 à 6GJ/ tonne de ciment. En moyenne la fabrication d'une tonne de ciment produit une tonne de CO₂ [13].

III.3.5- Broyage du clinker, du gypse et des ajouts

Le laboratoire dose les quantités adéquates de clinker et de gypse puis ils sont finement broyés. La matière ainsi obtenue constituant le ciment est stockée dans des silos.

Pour augmenter la production on introduit lors du broyage du clinker des ajouts (poussières, tuf, calcaire, etc.) On obtient ainsi un ciment qu'on appelle ciment composé **CPJ**.

III.3.6- Expédition

Le ciment extrait des silos de stockage est vendu soit dans des sacs en papier de 50kg (à 2, 3 ou 4 plis), soit en vrac. Le transport se fait par camions, wagons ou par bateaux.

III.4- les émissions de CO₂ de la cimenterie

Le rapport sur le canevas des émissions de CO₂ du directeur de l'HSE de la cimenterie Mr F. ACHOURI présenté à l'assistant du PDG groupe Mr ALI GHERBI le 04/02/2010, nous a permis d'avoir les données suivantes :

Tableau 5 : Les quantités de ciment et clinker produites pour les années 2000, 2005 et 2008.

	unités	Année 2000	Année 2005	Année 2008
Production de ciment	Tonne / An	286 136	303 009	229 471
Production de clinker	Tonne / An	240 009	256 994	201 017
Heures de marche annuelles du four à clinker	Heure/An	5 714	6 119	4 786

Tableau 6 : Les quantités de CO₂ totales émises par toutes les sources pour les années 2000, 2005 et 2008.

	unités	Année 2000	Année 2005	Année 2008
Emission de CO ₂	Tonnes de CO ₂ /An	200 295	209 076	156 040
Emission de CO ₂ /Clinker	Kg de CO ₂ /Tonne de Clinker	834	814	776
Emission de CO ₂ /Ciment	Kg de CO ₂ /Tonne de Ciment.	700	690	680

A travers ces tableaux nous voyons clairement l'importance des émissions de CO₂ de la cimenterie avec des émissions annuelles moyennes de plus de 188000 tonnes et donc l'installation d'une unité de captage de CO₂ est très souhaitable.

III.5- les équipements nécessaires au captage de CO₂ en postcombustion sur une cimenterie

Les fumées des cimenteries contiennent des quantités de NO_x et de SO_x qui influent sur l'absorption du CO₂ par la MEA, car ces composants forment avec celle-ci des sels thermiquement stables, ce qui provoque la dégradation du solvant. Les quantités permises pour les NO_x sont de l'ordre de 20 ppmv et de 10 ppmv pour les SO_x. Pour diminuer ces quantités on installe :

- un SCR (Selective Catalytic Reduction) pour réduire les NO_x ;
- un FGD (Flue Gas Desulfurization) pour diminuer les SO_x dans les fumées.

Ceux là bien sûr en plus de :

- l'unité de captage par amine (la colonne d'absorption et la colonne de régénération) ;
- CHP (combined heat and power) un générateur d'électricité et de vapeur nécessaire pour l'unité de captage et pour la compression du CO₂ ;
- L'unité de compression du CO₂, où le CO₂ est nettoyé puis comprimé jusqu'à une pression de 110 bar [16].

Chapitre III : Présentation de la cimenterie

Il faut savoir que dans le cas des cimenteries le captage du CO₂ peut se faire seulement avec les technologies de postcombustion et d'oxycombustion, la précombustion sera inutile car la majorité du CO₂ émis est dû à la réaction de décarbonatation dans le four.

Chapitre IV : Simulation

IV.1- Simulation

La simulation des procédés représente plus que jamais une part importante de l'activité recherche et développement des industries et conditionne directement la qualité des produits et le potentiel d'innovation de celles-ci. Elle se révèle particulièrement efficace pour évaluer les critères de faisabilité du procédé envisagé à des coûts concurrentiels dans des délais de plus en plus courts [18].

La simulation est définie comme étant la représentation d'un phénomène physique à l'aide de modèles mathématiques simples permettant de décrire son comportement [19].

Celle-ci est par nature pluridisciplinaire et nécessitent l'étude et la maîtrise de nombreux processus interdépendants. Ces processus requièrent généralement une modélisation numérique des interactions complexes entre les phénomènes thermiques, métallurgiques et mécaniques [18].

Autrement dit la simulation permet de représenter par des modèles mathématiques les différents phénomènes de transfert de masse, d'énergie et de quantité de mouvement qui se produisent dans les différentes opérations unitaires [19].

IV.1.1- Présentation du simulateur

Le simulateur Hysys (UniSim*) est l'un des plus performants logiciels de simulation. Il peut être utilisé lors de la conception d'un procédé industriel, afin d'établir des bilans de matière et d'énergie ainsi que dans le dimensionnement des équipements de ce procédé, ou bien dans le suivi des procédés qui sont déjà installés afin de réajuster les paramètres de fonctionnement dans le cas de changement de compositions de l'alimentation, ou des conditions de fonctionnement de certains équipements.

Le logiciel fonctionne en deux modes différents :

- À l'état stationnaire (steady state).
- À l'état dynamique (dynamic).

Les domaines d'application de ce logiciel sont essentiellement les procédés de l'industrie gazière et les procédés de raffinage et de la pétrochimie.

*HYSYS a été acheté par HoneyWell sous le nom de UniSim

IV.1.1.1- Fonctionnement du simulateur

Pour effectuer un travail correctement sur ce logiciel les points suivants doivent être suivis :

- l'utilisateur doit spécifier les constituants du gaz, du liquide ou du mélange.
- Il choisit un modèle thermodynamique.
- Il doit établir le schéma de procédé (PFD).
- Il doit aussi spécifier les paramètres nécessaires pour le calcul de chaque opération unitaire.

Ainsi :

- Le simulateur résout le schéma de procédé.
- Il peut aussi dimensionner quelques équipements.

IV.1.1.2- Structure générale du simulateur

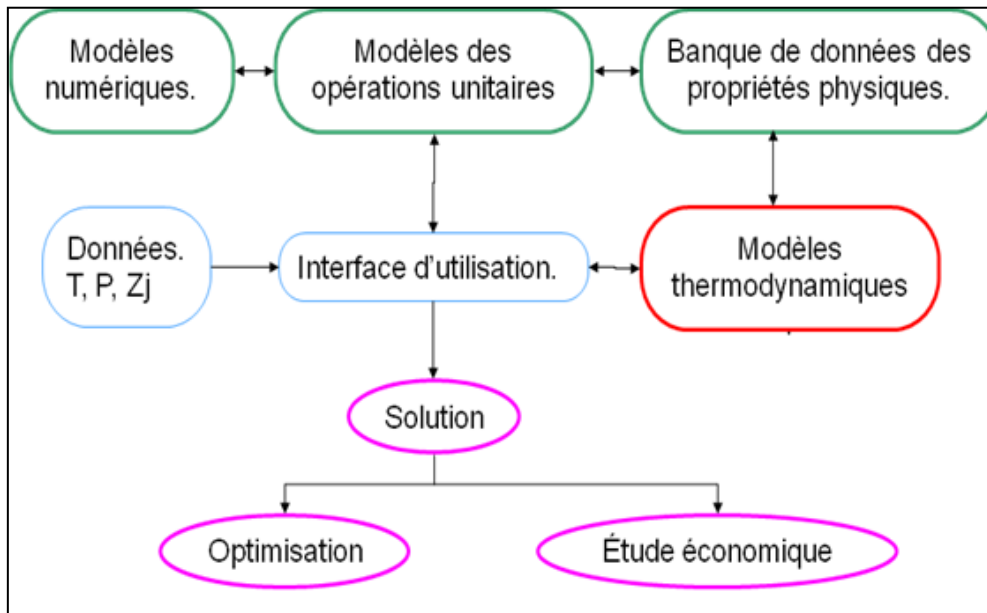


Figure 16 : Structure générale du simulateur.

IV.1.2- Modèles thermodynamiques [19]

Les modèles thermodynamiques sont souvent utilisés pour la détermination des propriétés thermodynamiques et volumiques ainsi que l'état des composés et des mélanges.

Parmi les modèles thermodynamiques existants, on cite :

- Modèles basés sur les équations d'état.
- Modèles d'activité.
- Modèles hétérogènes.

Dans notre étude nous avons travaillé avec les modèles thermodynamiques tel que 'Peng-Robinson', 'UNIQUAC' et 'Amine Package'.

IV.1.2.1- Modèle de Peng-Robinson

Ce modèle est le plus adapté pour les hydrocarbures ; son équation mathématique est la suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (22)$$

Où

P : la pression du système ;

T : la température,

v : Le volume molaire du gaz.

a : la pression interne.

b : le covolume.

IV.1.2.2- Modèle UNIQUAC

Nous avons utilisé ce modèle pour déterminer les caractéristiques de la pâte, il est basé sur les équations (23) et (24) :

$$\ln \gamma_i^L = \ln \gamma_{i,\text{combinatoire}}^L + \ln \gamma_{i,\text{résiduel}}^L \quad (23)$$

$$\ln \gamma_{i,\text{combinatoire}}^L = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j \quad (24)$$

Avec :
$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad \text{et} \quad z = 10. \quad (25)$$

$$\ln \gamma_{i,résiduel}^L = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{j,i} \right) - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{i,j}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{k,j}} \right] \quad (26)$$

Où les paramètres r_i et q_i représentent, respectivement, les volumes et les surfaces moléculaires des constituants. Les termes Φ_i et θ_i sont les fractions volumiques et surfaciques :

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \quad (24) \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j} \quad (27)$$

Les paramètres binaires dépendent de la température

$$\tau_{j,i} = \exp \left(- \frac{u_{j,i} - u_{i,i}}{RT} \right) \quad (28)$$

IV.1.2.3- Modèle Amine Package [20]

Les procédés de lavage par les solutions d'amines sont très connus dans l'industrie gazière. Le modèle « Amine package » a été développé pour faciliter la modélisation des unités de désacidification du gaz par les solutions alcanolamines.

Le modèle Amine package utilise les équations de Kent et Eisenberg ainsi que celles de Li-Mater.

Dans notre cas nous avons utilisé celui de Li-Mater car ce modèle montre une forte capacité pour le calcul de l'équilibre sur un intervalle large de température et de pression. Il se base sur le calcul de l'équilibre liquide-vapeur et l'équilibre liquide-phase chimique.

L'équation de Li-Mater est comme suit :

$$Y_i \phi_i^V P = H_i X_i \gamma_i^L \quad (29)$$

Avec H_i : constante d'Henry du constituant i ;

P : Pression du système,

X_i, Y_i : Fractions molaires du constituant i dans la phase liquide et vapeur respectivement.

ϕ_i^V : Coefficient de fugacité du constituant i dans la phase vapeur donnés par Peng Robinson.

γ_i^L : Coefficient d'activité du constituant i dans la phase liquide donnés par Clegg Pitzer.

IV.2- Evaluation de la quantité de CO₂ émise par la cimenterie

Cette partie du travail a été faite par le logiciel UniSim.

IV.2.1- Simulation du four

Nous savons déjà que toutes les émissions de CO₂ de la cimenterie proviennent du four. Un schéma simplifié de celui-ci est proposé dans la figure 17.

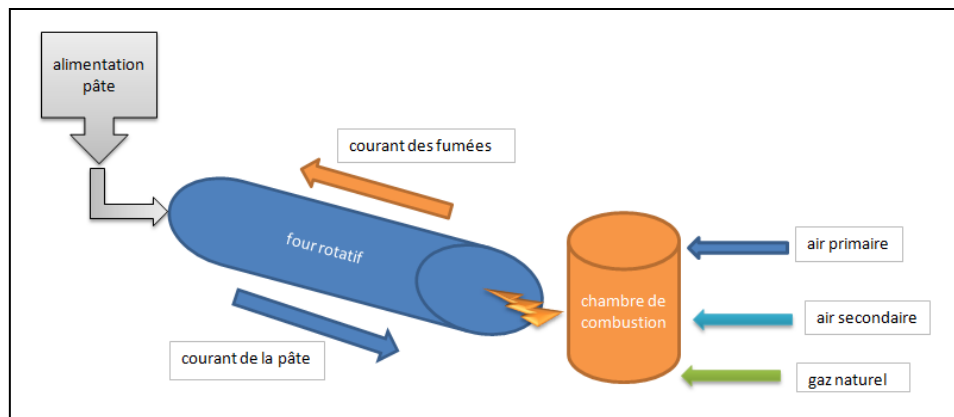


Figure 17 : Fonctionnement du four de la cimenterie.

La simulation du four sur le logiciel en tant que tel n'est pas possible car il n'y a pas d'équivalent direct d'un four de cimenterie dans l'UniSim, pour cela nous avons représenté le four par deux convertisseurs, le premier illustre la combustion du gaz naturel et le deuxième la réaction de décarbonatation.

IV.2.1.1- Simulation de la combustion

La première étape consiste à définir la liste des composés du gaz naturel et de l'air voir figure 18 et 19.

Ensuite on associe le modèle thermodynamique correspondant. Etant donné que dans notre cas il s'agit d'un équilibre liquide vapeur le modèle de Peng-Robinson est le plus approprié pour l'air et pour le gaz (Figure 20).

Chapitre IV : simulation

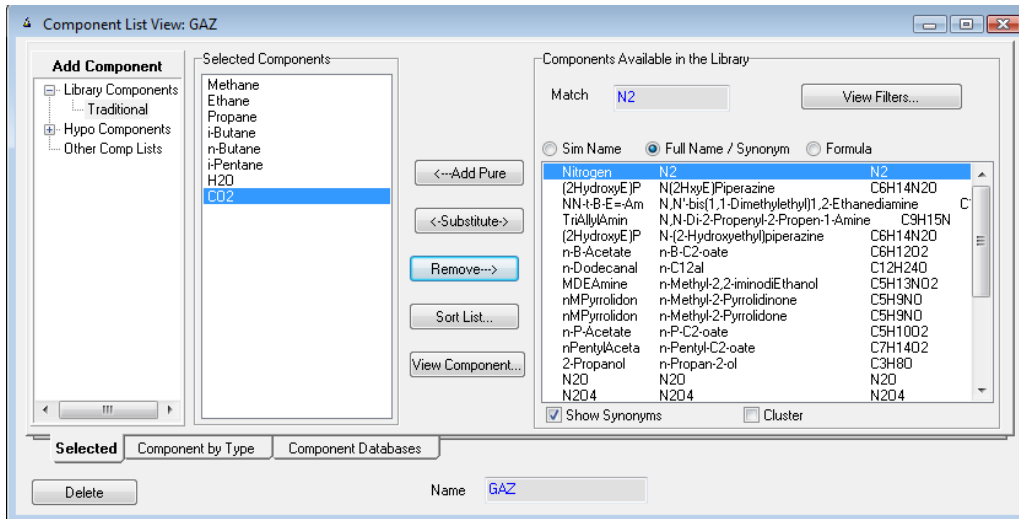


Figure 18 : Création de la liste des composés du gaz.

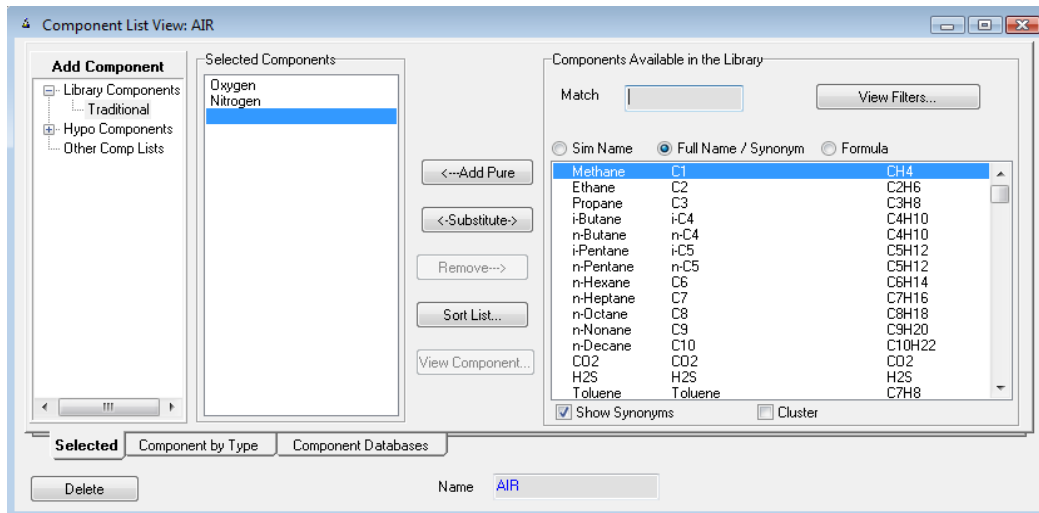


Figure 19 : Création de la liste des composés de l'air.

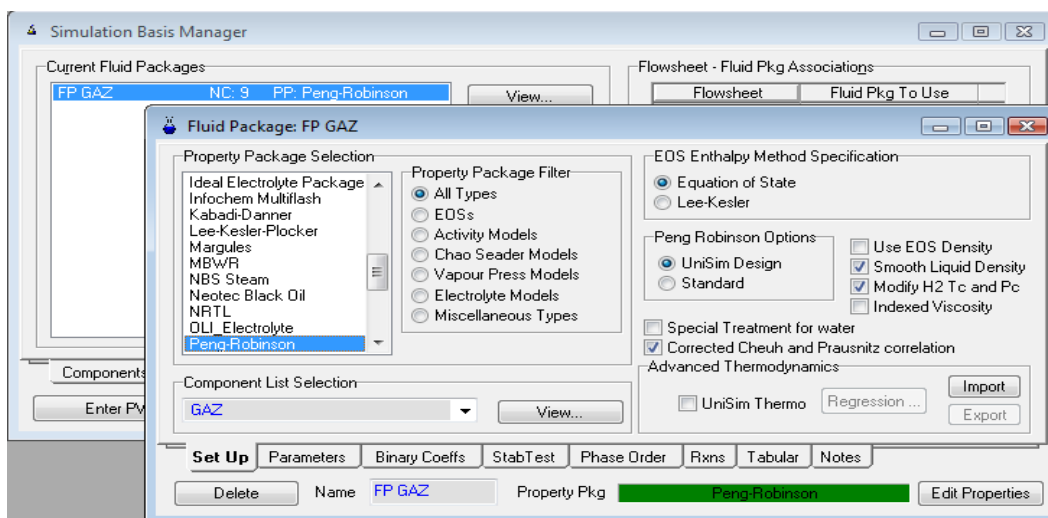


Figure 20 : Choix du modèle thermodynamique.

Le choix des composés étant fait, nous définissons les réactions de combustion du gaz (Figure 21).

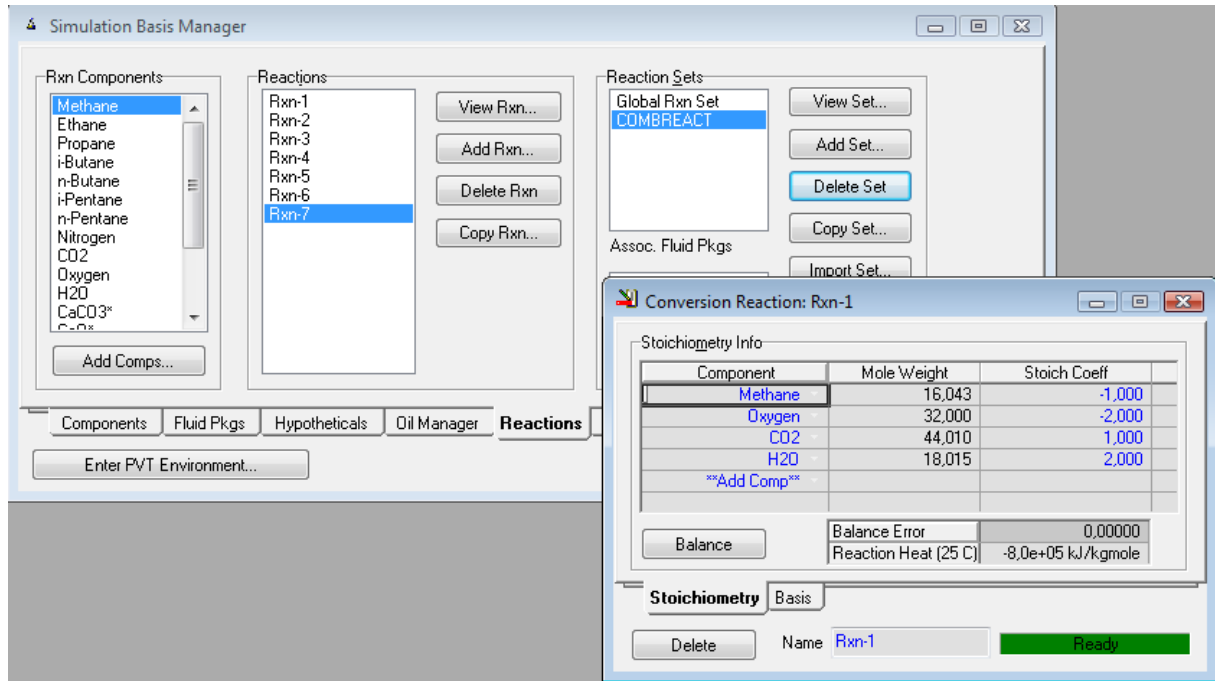
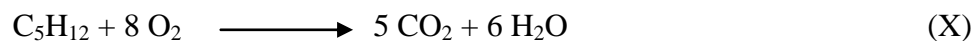
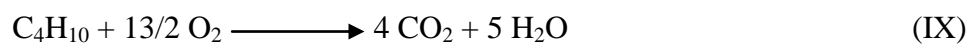
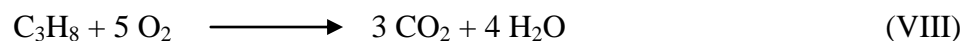
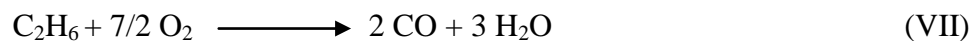
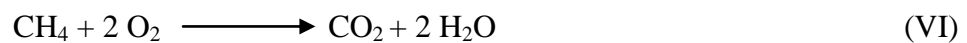


Figure 21 : Définition des réactions de combustion.

Les réactions de combustion sont les suivantes:



Le taux de conversion choisit est de 100%, on se place dans le cas idéal.

Nous entrons ensuite dans l'environnement de la simulation (Figure 22).

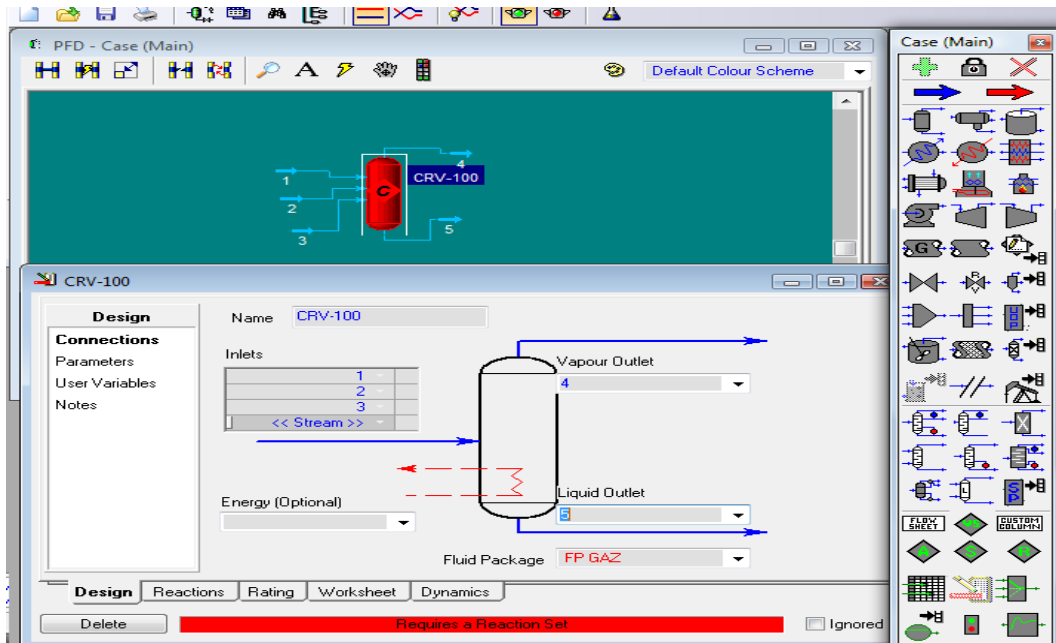


Figure 22 : Schéma PFD du convertisseur (combustion).

A partir de là, nous définissons chaque courant entrant dans le convertisseur c'est-à-dire la température, la pression, le débit et la composition (Figure 23).

La composition du gaz naturel étant la suivante (tableau 7):

Tableau 7 : Composition du gaz naturel [22]

Composants	% volumique
N_2	5,3
CO_2	0,15
CH_4	83,5
C_2H_6	7,9
C_3H_8	2,1
C_4H_{10}	1
C_5H_{12}	0,05

Pour l'air nous avons pris 21% d' O_2 et 79% molaire de N_2 .

Worksheet	Name	GAZ	AIR SECOND-	AIR PRIM
Conditions	Vapour	1,0000	1,0000	1,0000
	Temperature [C]	15,00	400,0	25,00
Properties	Pressure [kPa]	400,0	110,0	100,0
Composition	Molar Flow [kgmole/h]	187,4	1606	169,2
	Mass Flow [kg/h]	3447	4,634e+004	4881
PF Specs	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	10,17	53,57	5,642
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-7,097e+004	1,136e+004	-8,077
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	172,8	175,6	151,8
	Heat Flow [kJ/h]	-1,330e+007	1,825e+007	-1366

Figure 23 : Définition des courants.

Ainsi la simulation de la combustion est effectuée et le solveur nous donne les propriétés des courants sortants du convertisseur (Figure 24).

Worksheet	Stream Name	FUME COMBUSTI
Conditions	Vapour / Phase Fraction	1,0000
	Temperature [C]	2199
Properties	Pressure [kPa]	100,0
Composition	Molar Flow [kgmole/h]	1971
	Mass Flow [kg/h]	5,466e+004
	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	65,96
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	2509
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	238,4
	Heat Flow [kJ/h]	4,947e+006
	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	<empty>
	Fluid Package	FP GAZ

Figure 24 : Propriétés des fumées sortantes du convertisseur.

Il est à noter que la cimenterie dispose de deux fours qui travaillent avec des entrées qui sont définies dans les tableaux 8 et 9 suivants :

Chapitre IV : simulation

Tableau 8 : Caractéristiques des courants entrants dans le four N=°1 [22].

Courants entrants	Température (°C)	Pression (bar)	Débit (Nm ³ /h)
Gaz naturel	15	4	4 200
Air primaire	25	1,013	3 000
Air secondaire	400	1,1	36 000

Tableau 9 : Caractéristiques des courants entrants dans le four N=°2 [22].

Courants entrants	Température (°C)	Pression (bar)	Débit (Nm ³ /h)
Gaz naturel	15	6	3 600
Air primaire	25	1,013	2 500
Air secondaire	400	1,1	32 000

A la sortie, nous avons des fumées à 2199 °C et à pression atmosphérique avec 9,6% en proportion molaire de CO₂. Ces fumées servent à porter la pâte à la température adéquate pour les différentes réactions dans le four.

IV.2.1.2- Simulation de la décarbonatation

Les composants de la pâte sont des solides inexistant dans la liste des composants, UniSim nous permet de les introduire en hypothétique (Figure 25).

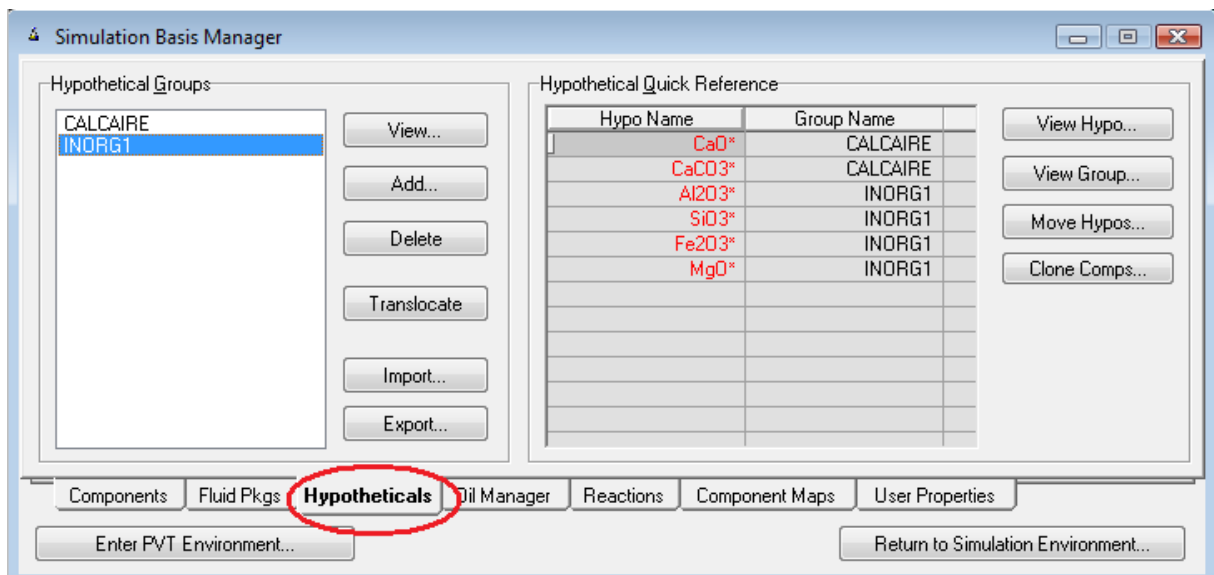


Figure 25 : Création des composés hypothétiques.

Pour définir les composés hypothétiques nous introduisons les données qui sont reportées dans les tableaux 10 et 11 :

Chapitre IV : simulation

Tableau 10 : Propriétés physiques des composés hypothétiques [21].

Composé	Masse moléculaire (g/mol)	Densité (Kg/m ³)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
CaCO₃	100,09	2,711	1339	/
CaO	56,08	3,32	2570	2850
Al₂O₃	101,94	3,99	1999 à 2032	2210
MgO	40,32	3,65	2800	3600
SiO₂	60,06	2,26	< 1428	2230
Fe₂O₃	159,70	5,12	1560	/

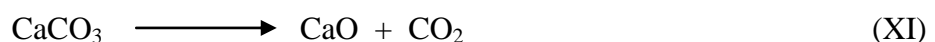
Tableau 11 : Propriétés thermodynamiques des composés hypothétiques [21].

Composé	ΔH de formation (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	Capacité calorifique (cal/K mol)	Domaine de température du Cp (K)
CaCO₃	-289,5	-270,8	19,68+0,01189*T- 307600/T ²	273<T<1033
CaO	-151,7	-144,3	10,00+0,00484*T- 108000/T ²	273<T<1173
Al₂O₃	-399,09	-376,87	22,08+0,00897*T- 522500/T ²	273<T<1973
MgO	-143,84	-136,17	10,86+0,001197*T- 208700/T ²	273<T<1978
SiO₂	-202,46	-190,4	12,80+0,00447*T- 302000/T ²	273<T<1973
Fe₂O₃	-198,5	-179,1	22,72+0,01604*T	273<T<1097

Comme précédemment pour la combustion, le travail est refait pour la décarbonation. Nous créons une liste pâte qui comporte les composés de la pâte. Le modèle thermodynamique associé à cette liste est l'UNIQUAC.

Nous définissons ensuite la réaction de décarbonation dans la fenêtre « Reactions » et nous l'attachons au fluide package.

La réaction de décarbonation étant la suivante :



Chapitre IV : simulation

Là aussi nous prenons un taux de conversion de 100%. Ceci fait nous rentrons dans l'environnement de la simulation.

Il faut maintenant définir le courant d'entrée de la pâte, la composition en pourcentage massique qui est reportée dans le tableau 12.

Tableau 12 : Composition du cru sec [22].

Composé	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
% massique	76,93	3,13	0,53	14,71	2,35

Les pourcentages donnés dans le tableau 12 représentent la composition du cru sec or c'est une pâte avec 33% d'eau qui entre dans le four. La composition de cette dernière n'est pas donnée, donc nous avons fait le calcul pour avoir les nouveaux pourcentages massiques en tenant compte de la proportion d'eau.

Les résultats sont portés sur le tableau 13 :

Tableau 13 : Composition de la pâte.

Composé	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	H ₂ O
% massique	53,50	2,25	0,38	9,51	1,34	33

La pâte entre à une température ambiante estimée à 20°C, avec un débit de 45m³/h pour le premier four et 36m³/h pour le second, sachant que la densité de la pâte est de 1,7 t/m³, nous pouvons aisément calculer les débits massiques qui sont les suivants :

76,5 t/h le débit massique de la pâte pour le premier four et 61,2 t/h le débit massique de la pâte pour le second four.

Le four est divisé en plusieurs zones de températures. La partie déshydratation est à environ 500°C en haut du four et la température augmente au fur et à mesure que la pâte descend, arrivée à environ 850°C la décarbonatation s'effectue.

Pour simuler ces étapes, nous avons utilisé un échangeur de chaleur entre la pâte avant son entrée dans le convertisseur de décarbonatation et les fumées sortantes de la combustion, ainsi nous avons augmenté la température de la pâte jusqu'à 850°C et diminué la température des fumées à celle nécessaire à la décarbonatation.

La figure 26 présente le schéma PFD de notre première simulation :

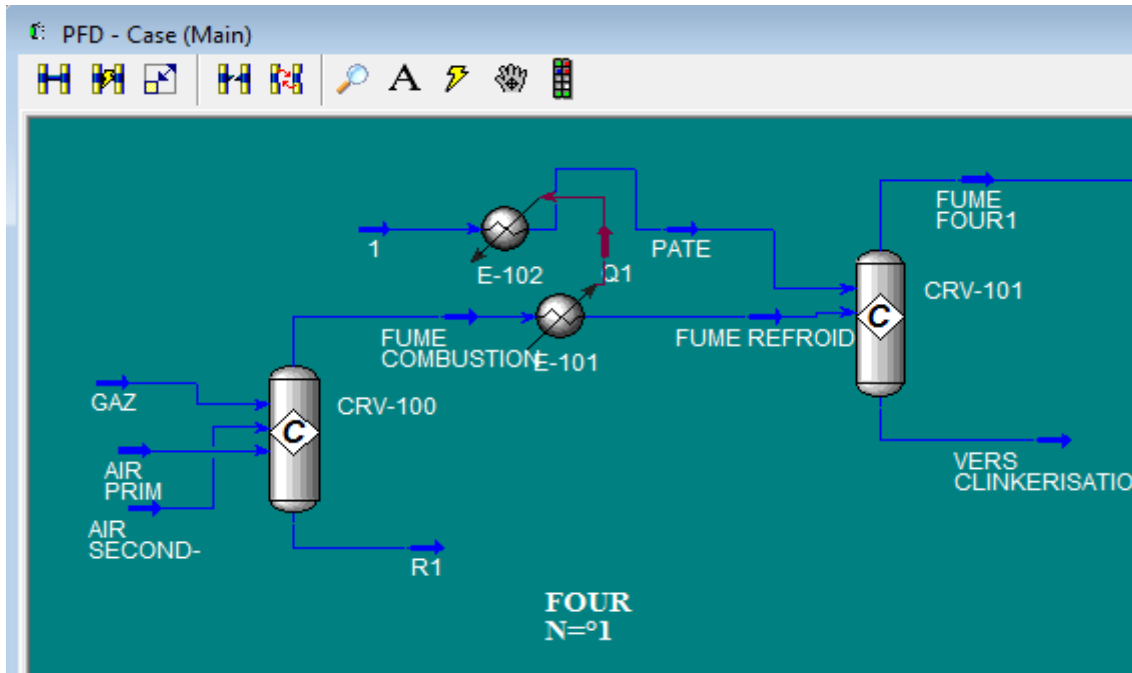


Figure 26 : Schéma PFD du four N° 1.

La même opération est effectuée pour le second four.

Les fumées sortantes de la décarbonatation sont à 885,3°C pour le premier four et 885,4 °C pour le second, leurs compositions respectives sont données dans le tableau 14 suivant :

Tableau 14 : Composition des fumées sortantes du four.

Composant	% molaire du four N°1	% molaire du four N°2
N ₂	41,4655	37,4960
CO ₂	15,1020	15,8188
H ₂ O	43,3227	46,5858
O ₂	0,1098	0,0993

Le schéma de simulation des deux fours est le suivant :

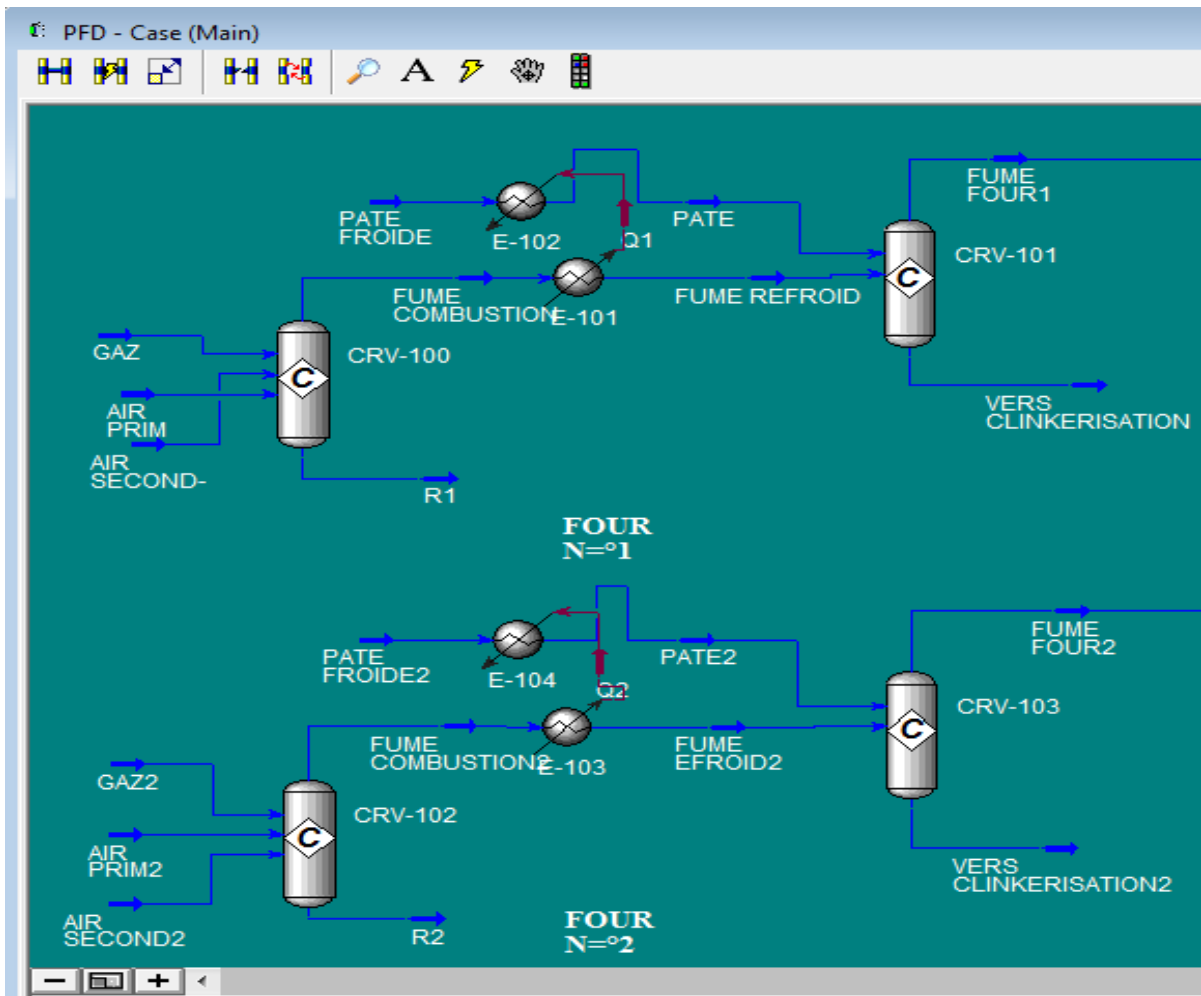


Figure 27 : Schéma PFD de la simulation du four.

IV.2.2-Traitement des fumées

Avant d'aboutir à la colonne d'absorption, les fumées doivent subir un certain nombre de traitement.

Tout d'abord les fumées provenant des deux fours sont collectées en un seul courant, ensuite elles subissent une compression pour atteindre la pression de la colonne d'absorption qui est de 40 bars. Un refroidissement est aussi prévu à 40°C (température de fonctionnement de l'absorbeur).

Dans ces conditions nous avons une phase liquide à 99% d'eau et une phase vapeur. Dans le but de récupérer l'eau nous introduisons notre courant dans un ballon de flash (Figure 28).

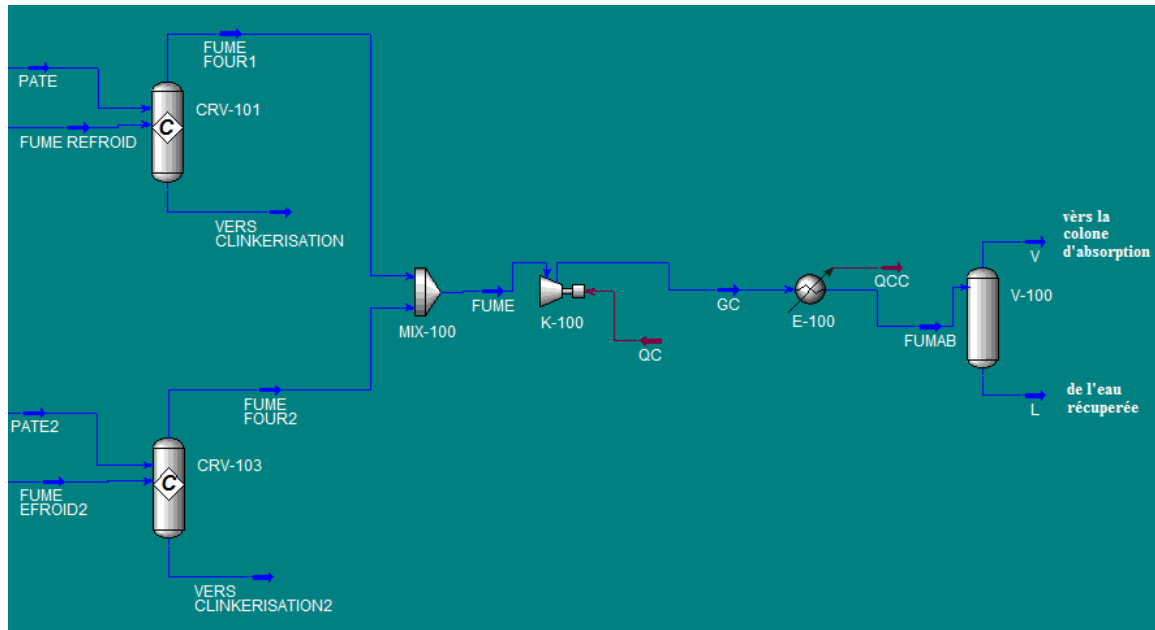


Figure 28 : schéma PFD du traitement des fumées.

Nous obtenons donc un débit d'eau de 3243 Kmol/h et une vapeur à une pression de 40 bars, une température de 40°C et un débit de 3958 kmol/h, avec la composition reportée dans le tableau 15 :

Tableau 15 : Composition du courant d'alimentation de la colonne d'absorption.

Composant	% molaire
N₂	71,6240
CO₂	27,9158
H₂O	0,27050
O₂	0,18971

Les fumées sont maintenant prêtes à entrer dans la colonne d'absorption.

Le débit massique des fumées étant de 128,5 t/h, nous calculons le débit de CO₂, il est estimé à 49,72 t/h.

Pour comparer avec les résultats donnés dans le chapitre III, nous effectuons le calcul des quantités par an. Le tableau suivant nous donne les valeurs trouvées :

Chapitre IV : simulation

Tableau 16 : Les quantités de CO₂ émise par an.

	Année 2000	Année 2005	Année 2008
Heures de marche annuelles des fours à clinker (heure/an)	5 714	6 119	4 786
Emissions de CO₂ valeurs réelles (tonne/an)	200 295	209 076	156 040
Emissions de CO₂ calcul simulateur (tonne/an)	204 971	219 499	171 682

Commentaire

Les valeurs obtenues par simulation sont légèrement supérieures aux valeurs réelles, cela est dû au fait que les conditions de la simulation sont des conditions parfaites, de plus nous avons pris des taux de conversion de 100% que ce soit pour la combustion ou pour la décarbonatation.

Remarques

En réalité d'importantes quantités de poussières et de particules se trouvent dans les fumées sortantes. Celles-ci passent d'abord par des filtres pour les retenir : filtre électrique, filtre à manche...etc. mais nous n'avons pas considéré cette étape dans notre simulation.

Dans notre travail nous avons évalué uniquement les quantités de CO₂ émises, il ne faut pas oublier que des composés comme les NO_x et les SO_x se trouvent généralement dans ce genre de procédé (ils sont dus aux hautes températures de la combustion), le tableau 17 nous donne la composition typique des fumées sortantes d'une cimenterie :

Tableau 17 : Concentrations des gaz sortants du four d'une cimenterie [16].

Composés	Concentration
CO ₂	14-33% massique
NO ₂	5-10% de NO _x
NO _x	< 200-3000 mg/Nm ³
SO ₂	< 10-3100 mg/Nm ³
O ₂	8-14% en volume

IV.3- Simulation de la colonne d'absorption

Cette partie de la simulation est réalisée dans le HYSYS car la licence de l'amine package n'est pas fournie avec l'UniSim.

Nous disposons d'un courant de fumée à traiter avec une composition et un débit connus, de là il faut déterminer la composition et le débit de la solution d'amine.

Notre choix se porte sur la monoéthanolamine car elle est la moins chère et la plus économique, de plus elle est utilisée à grande échelle en Algérie.

Comme précédemment nous allons créer une liste de composés appelée AMINE comme le montre la figure 29 :

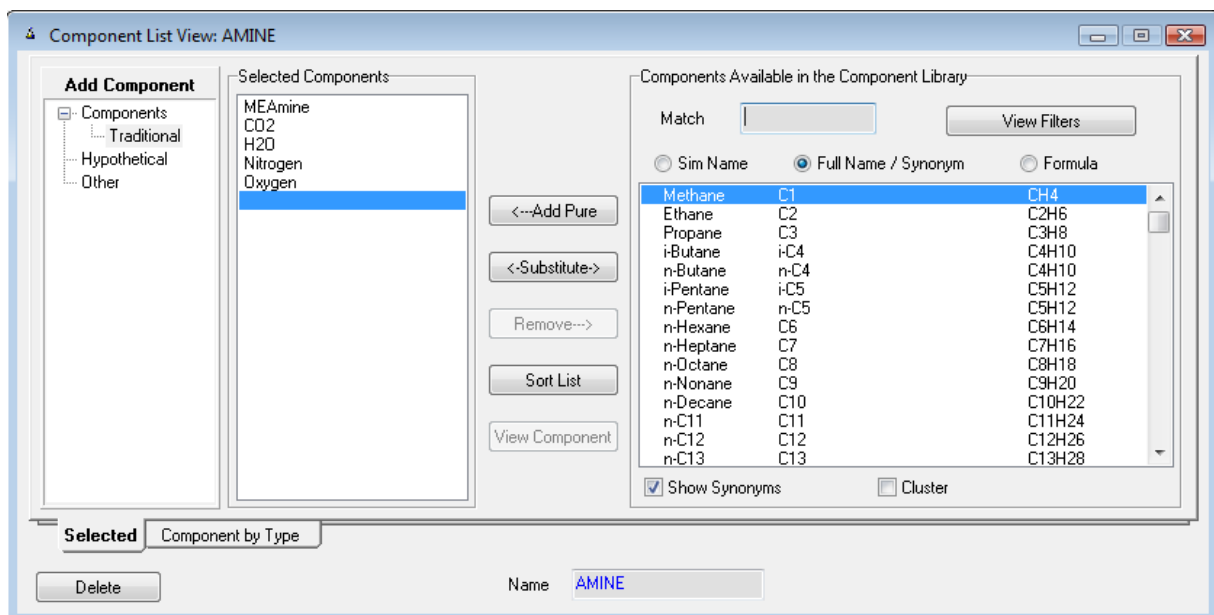


Figure 29 : Création de la liste d'amine.

Chapitre IV : simulation

Nous associons le modèle thermodynamique approprié qui est l'Amine package avec l'équation de Li-Mather comme suit (Figure 30) :

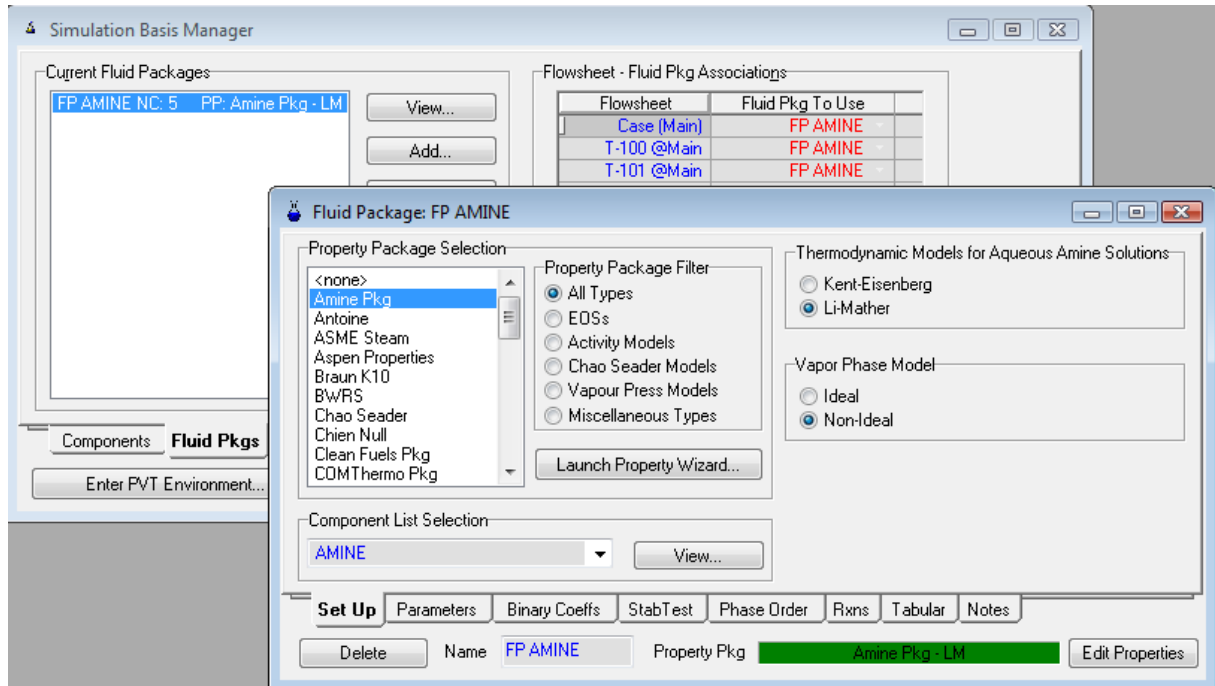


Figure 30 : Choix du modèle thermodynamique.

Nous entrons ensuite dans l'environnement de simulation et il faut déterminer les caractéristiques des courants entrants dans l'absorbeur. Le courant à traiter étant connu nous l'utilisons pour déterminer le courant de la MEA.

Nous savons que pour 1 mole de CO_2 il faut 2 moles de la MEA, elle est utilisée en général entre 15 et 30% en proportion massique (domaine de travail du simulateur, annexe 1).

Vu les quantités importantes de CO_2 à traiter, des débits très importants de MEA ont été observés pour des concentrations de MEA de 15, 20 et 25% massique, voilà pourquoi nous avons opté pour un mélange de 30% en proportion massique de MEA et 70% de H_2O .

A partir de la quantité de CO_2 présente dans le débit du gaz entrant, nous calculons la quantité de MEA qu'il faut dans le débit du solvant ainsi nous obtenons comme première estimation un débit de 100800 kmol/h.

Chapitre IV : simulation

Nous connectons les courants avec cette composition (Figure 31) :

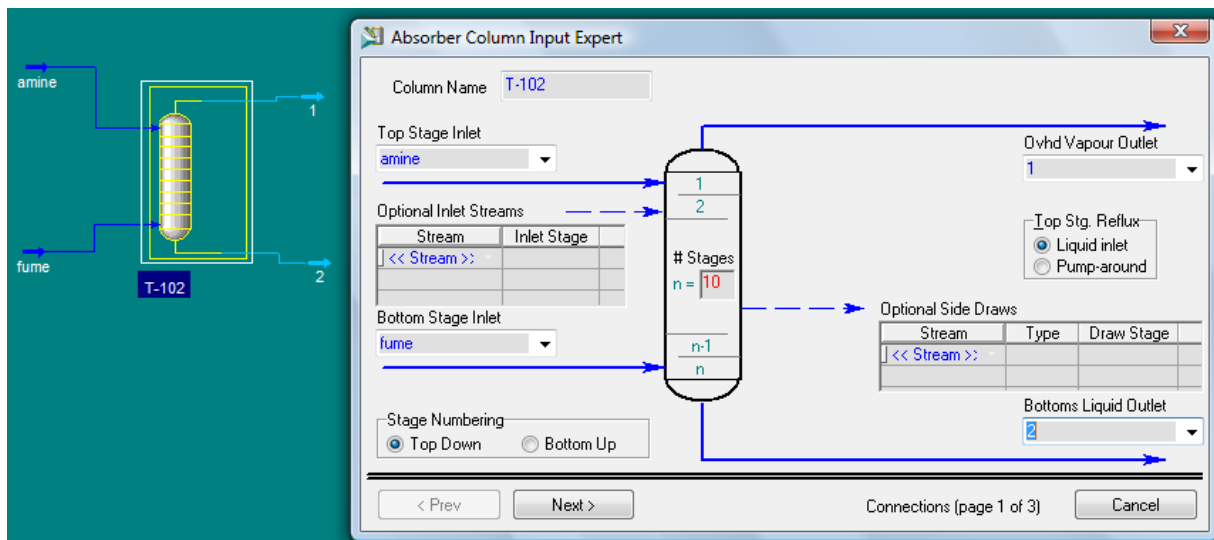


Figure 31 : Connexion des courants.

Ensuite nous choisissons les différentes pressions de la colonne (Figure 32) :

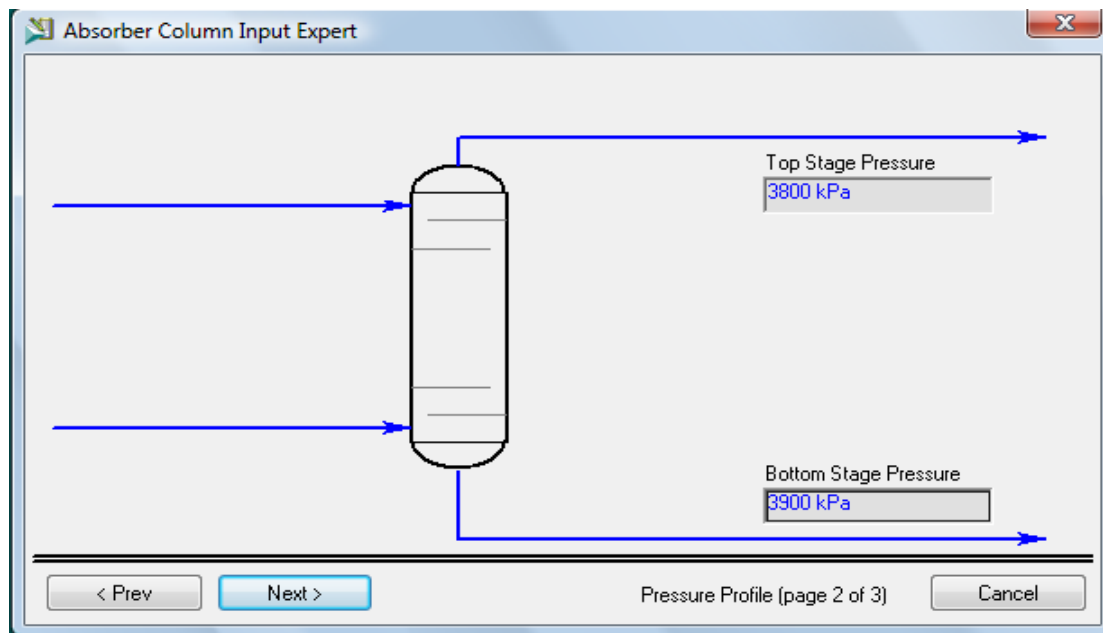


Figure 32 : Détermination des pressions de travail de la colonne d'absorption.

Comme la colonne d'absorption est simple (elle ne possède ni rebouilleur ni condenseur) alors le degré de liberté est nul et la convergence est atteinte au bout de la quatrième itération comme le montre la figure 33.

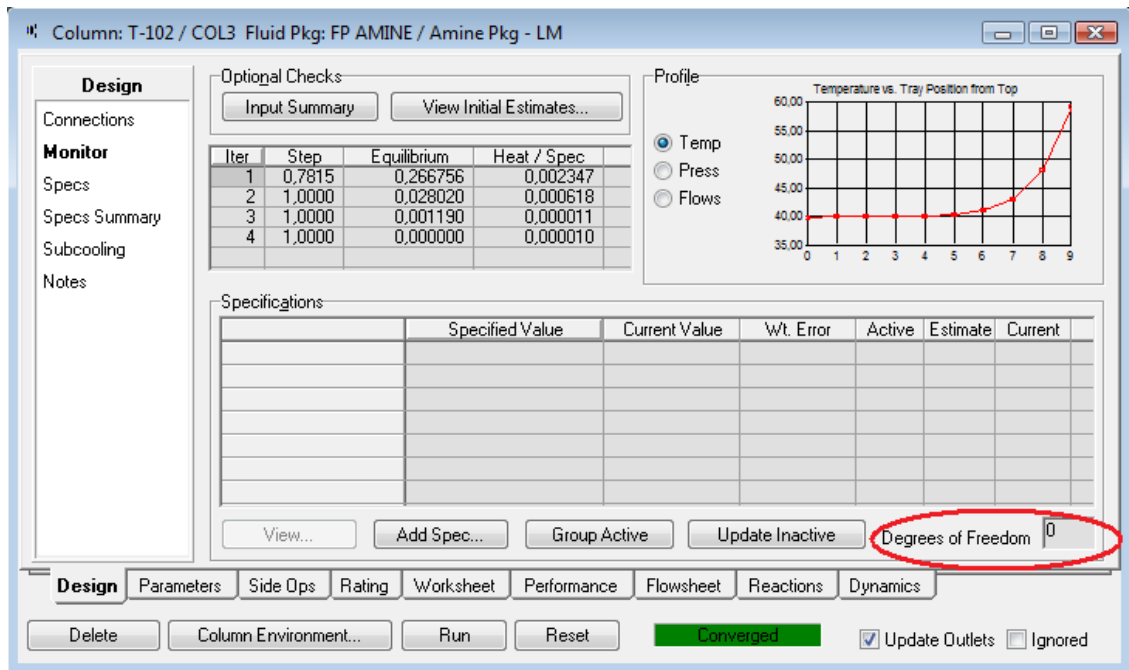


Figure 33 : Caractéristiques de la colonne d’absorption.

Les fumées sortantes ont une composition de 0% de CO₂ jusqu'au sixième chiffre après la virgule.

Avec le débit de la MEA précédent le problème rencontré est celui du dimensionnement, le diamètre de la colonne est très important (19,66 m) et des problèmes de perte de charge, d’engorgement sont à noter comme le montre la figure 34.

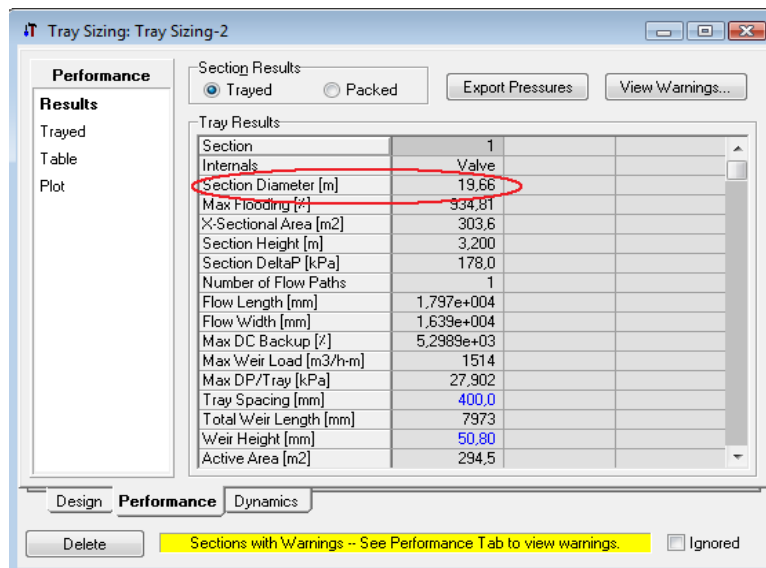


Figure 34 : Dimension de la colonne d’absorption avec le premier débit.

Les paramètres influents sur les différentes dimensions de la colonne sont donnés dans la figure 35.

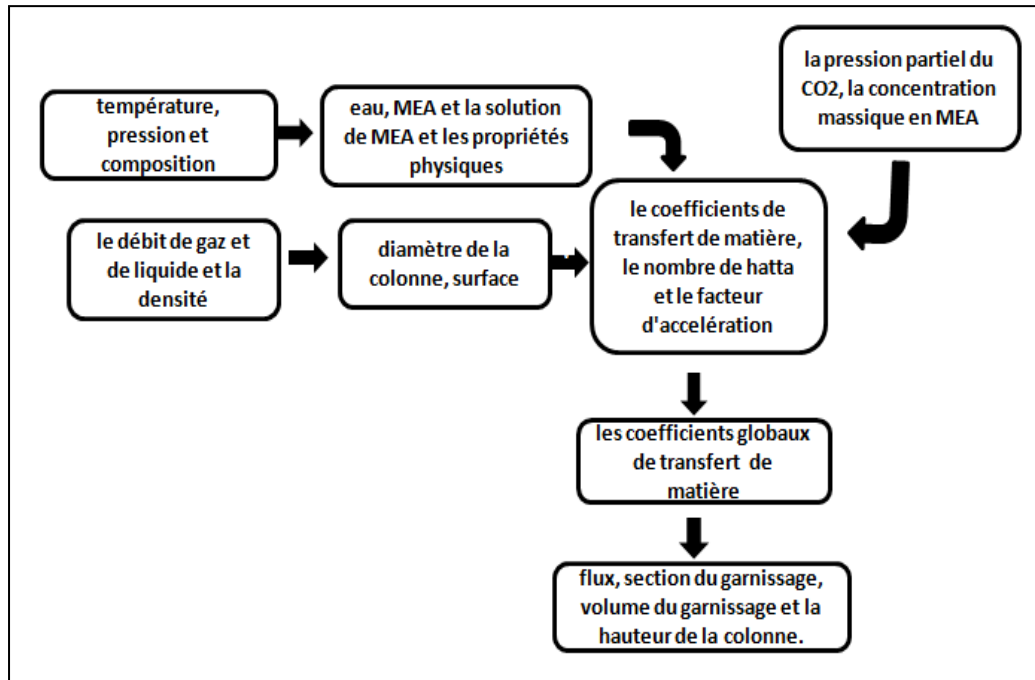


Figure 35 : Les paramètres influents sur le diamètre et la hauteur d'une colonne [1].

Donc nous avons commencé à diminuer le débit tout en surveillant le taux de CO₂ absorbé, le débit atteint est de 55000 kmol/h, pour ce débit on arrive à un pourcentage de 0,000495 % molaire en CO₂ sortant de la colonne soit 0,000778 % massique.

En utilisant une colonne à garnissage avec des anneaux de Raching de 1 pouce nous trouvons des dimensions de 3,353 m diamètre et une hauteur de 7,188 m, vu que le coût de la colonne à garnissage est très important lors qu'elle dépasse 1,5 m de diamètre, il est conseillé d'utiliser des colonnes à plateaux. Avec cette nouvelle donnée nous trouvons un diamètre de 4,115 m et une hauteur de 4,5 m pour un nombre de plateaux de 10, la figure 36 nous donne le dimensionnement.

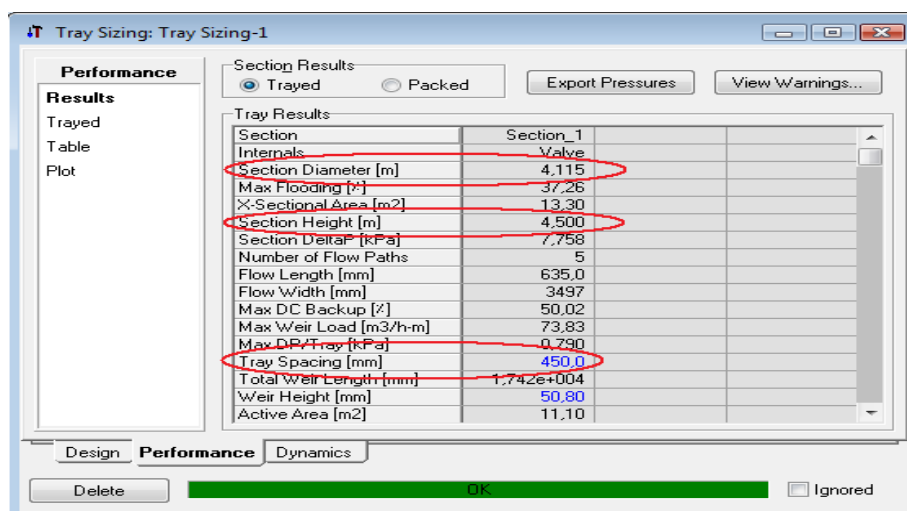


Figure 36 : Dimensionnement de la colonne d'absorption avec le nouveau débit.

L'espace entre plateaux a été fixé à 450 mm à cause des pertes de charge rencontrées lors du fonctionnement.

Le schéma de la colonne est le suivant :

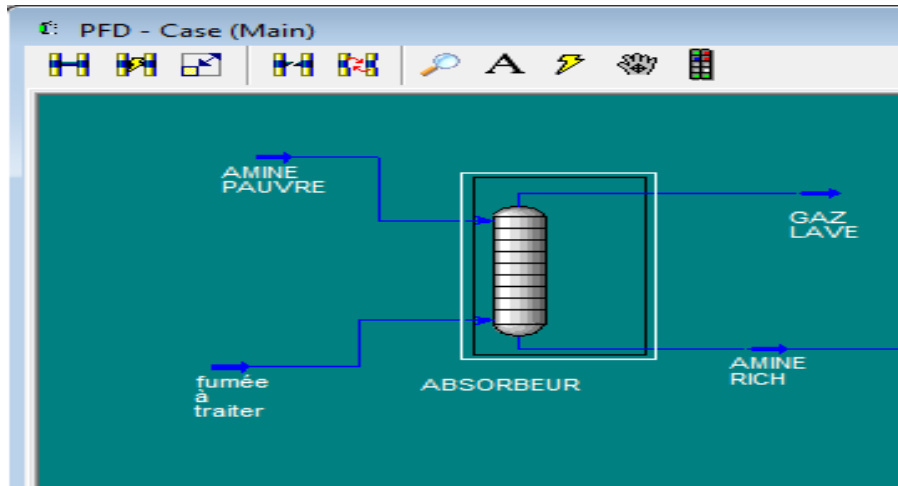


Figure 37 : Schéma PFD de la colonne d'absorption.

VI.4- Circuit amine riche

A la sortie de la colonne d'absorption, le courant d'amine riche est à une pression de 39 bars et une température de 54,52°C. Elle passe par une vanne de détente pour diminuer la pression jusqu'à 1,5 bar.

La solution sortante de la vanne contient un pourcentage minime de vapeur (une fraction de 0,0003) cette fraction contient 91,57% en masse d'azote, 7,64% d'H₂O, 0,6% d'O₂, 0,11% de la MEA et 0,07% de CO₂. Pour éliminer cette phase, nous faisons passer le courant dans un ballon de flash. Le débit massique de cette phase est de 569 kg/h, la quantité dégagée de CO₂ est donc 397 g/h, elle est plus au moins acceptable vue les quantités énormes de CO₂ à capter.

La phase liquide continue son chemin vers le régénérateur en passant par un échangeur à tube et à calandre pour préchauffer l'amine riche avant de l'acheminer à la colonne de régénération. À ce stade, l'amine est à 54,36°C, elle passe côté tubes à cause des problèmes de corrosion. Dans un premier lieu nous avons fixé la température de sortie de l'échangeur à 95°C. Pour savoir s'il faut la changer ou pas, nous aurons besoin de l'amine pauvre sortante de la colonne de régénération.

Le schéma de cette étape est donné dans la figure 38 :

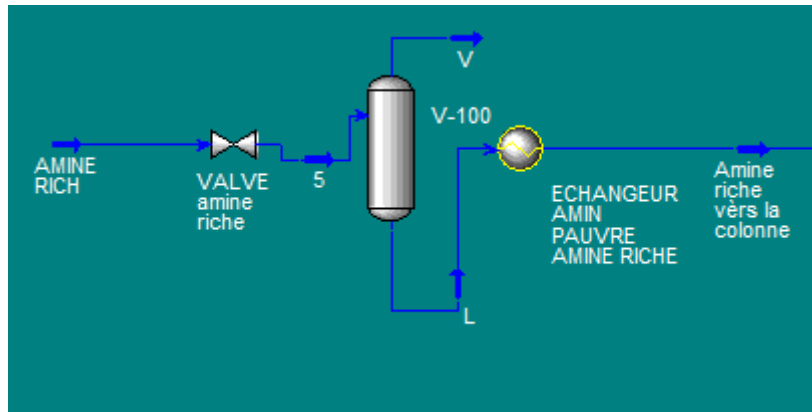


Figure 38 : Schéma PFD du circuit de l'amine pauvre.

L'amine sortante de l'échangeur va directement à la colonne de régénération.

IV.5- Simulation de la colonne de régénération

La colonne de régénération est une colonne de distillation avec un rebouilleur et un condenseur.

La solution d'amine riche arrive dans la colonne, puis elle est introduite au niveau du deuxième plateau. Nous connectons les différents courants matériels et flux de chaleur, et nous travaillons à reflux total au niveau du condenseur. Le schéma suivant nous montre cette première étape :

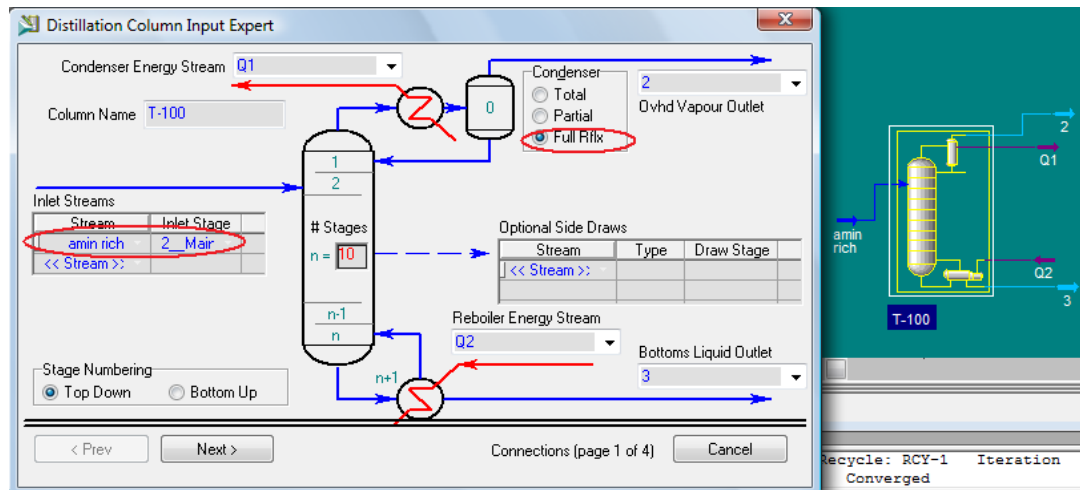


Figure 39 : Schéma de l'installation de la colonne de distillation.

En suite il faut déterminer les différentes pressions au niveau du rebouilleur et du condenseur, nous travaillons à une pression de 1 bar pour le rebouilleur et en légère dépression de 0,1 bar dans le condenseur.

Chapitre IV : simulation

Les températures seront calculées par le solveur. En allant à Monitor, nous remarquons que nous disposons de deux degrés de liberté dans la colonne, il faut donc entrer des spécifications (Figure 40).

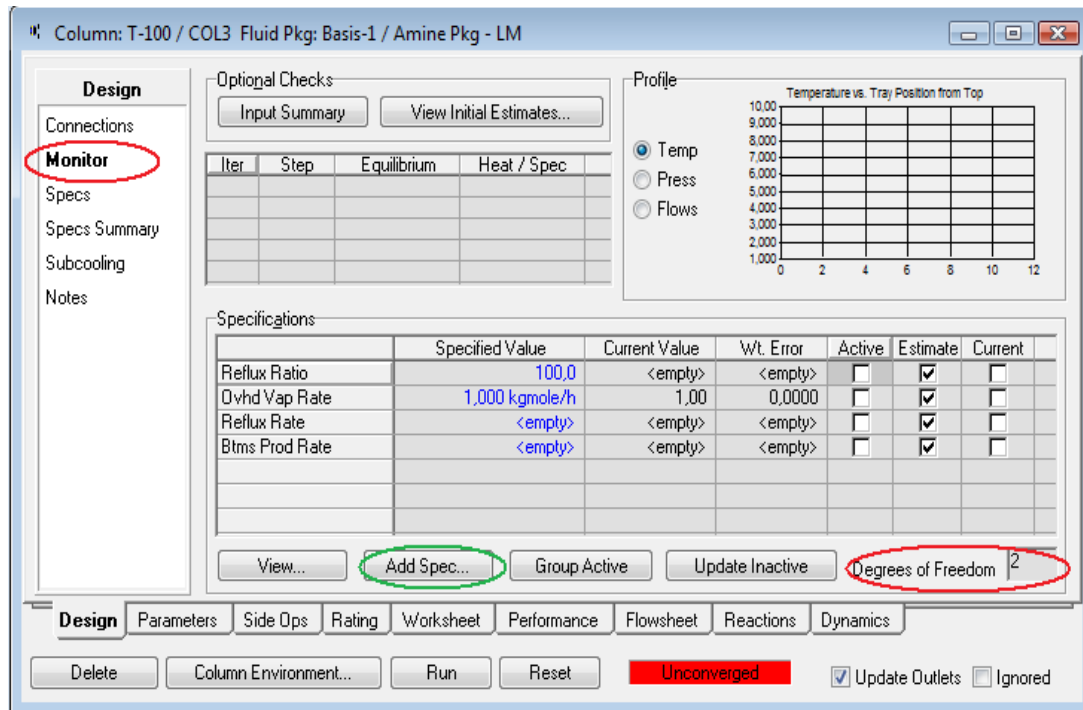


Figure 40 : Schéma des spécifications de la colonne de régénération.

Toute la difficulté réside dans le faite de trouver les bonnes spécifications pour faire converger la colonne.

Dans un premier lieu nous avons joué sur :

- La quantité de la MEA dans le courant de sortie des fumées, qui a été fixée à 0,00001 en fraction molaire.
- La température au niveau du rebouilleur, qui a été fixée à 109 °C.

Avec ces spécifications le système n'arrive toujours pas à converger ; nous avons donc introduit une nouvelle variable qui est l'énergie au niveau du rebouilleur à la place de la quantité de MEA dans le courant de sortie.

Pour connaître l'ordre de grandeur de cette énergie, nous regardons les valeurs estimées puis nous commençons à donner des valeurs jusqu'à aboutir à la convergence.

La colonne converge, mais d'autres problèmes sont survenus notamment pour le courant de CO₂ sortant de la colonne. En effet ce courant n'est pas défini et nous trouvons des problèmes de rapport de CO₂ par rapport à l'amine.

Chapitre IV : simulation

Pour y remédier nous avons essayé de diminuer la pression du condenseur jusqu'à atteindre la valeur de 0,5 bars. Suivant cette démarche le problème du courant sortant en tête de colonne a été réglé mais un autre problème est survenu côté convergence de la colonne. Le problème étant en tête de colonne, nous avons ajouté une nouvelle spécification cette fois ci pour la température au niveau du condenseur. La convergence est atteinte sans problème grave à signaler au bout de la 12^{ème} itération.

La figure 41 nous montre la convergence de la colonne :

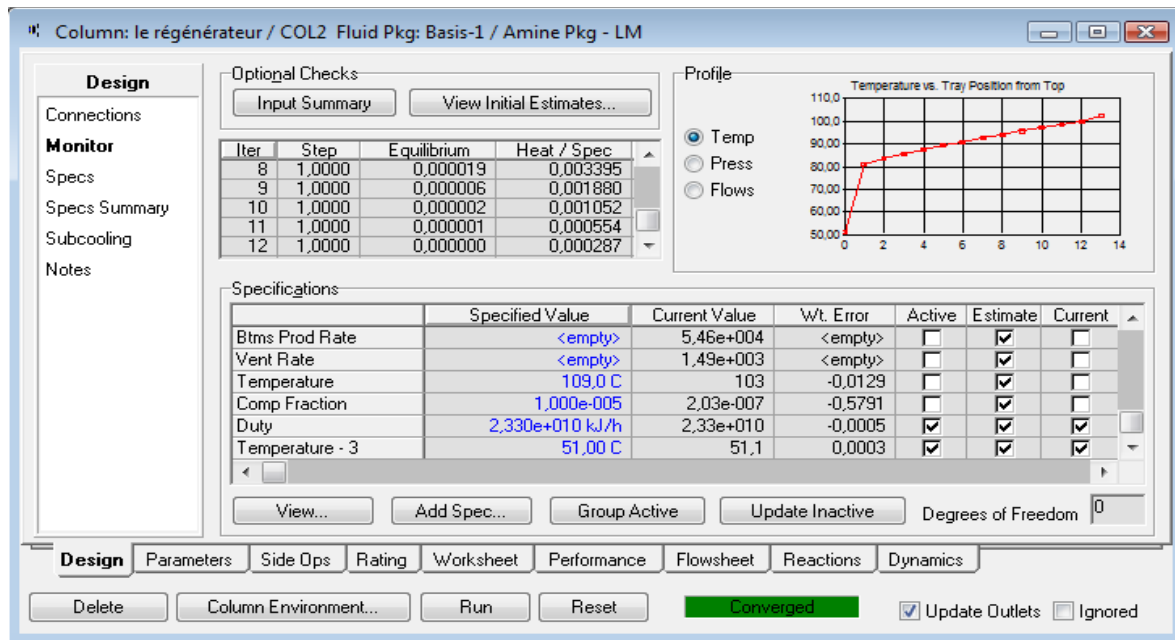


Figure 41 : Convergence de la colonne de régénération.

Remarque

Pour que la colonne converge il faut faire un grand nombre d'essais, notamment concernant le choix des bons paramètres de spécification qui puissent aider à atteindre le but fixé.

Maintenant que le problème de convergence est réglé, nous passons au dimensionnement, là aussi nous sommes confrontés à des problèmes tels qu'engorgement et perte de charge.

Dans un premier temps, nous allons essayer d'optimiser le procédé en jouant sur le nombre de plateau, par défaut on a dix plateaux, il faut voir le taux de régénération du CO₂ pour arriver à un compromis entre l'efficacité et le dimensionnement.

Chapitre IV : simulation

Après plusieurs tentatives nous aboutissons à une colonne à 12 plateaux avec 19,66 m de diamètre et une hauteur de 8,4 m. la figure suivante nous donne la table du dimensionnement :

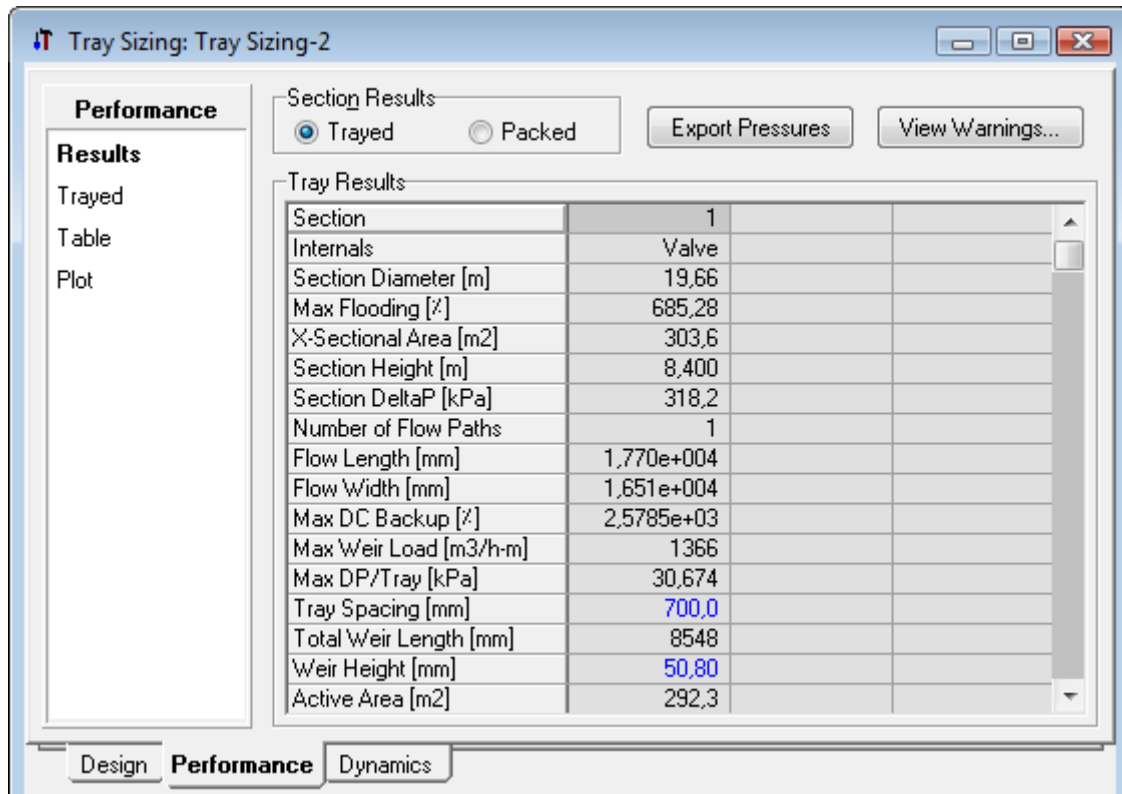


Figure 42 : Dimensionnement primaire de la colonne de régénération.

Vue ces dimensions importantes, nous avons décidé de jouer sur d'autres spécifications.

Nous avons commencé par diminuer l'énergie du rebouilleur tout en surveillons les autres paramètres notamment le taux de régénération du CO₂ ; le diamètre a commencé à diminuer considérablement.

Nous avons aboutie après plusieurs tentatives à un diamètre de 6,4 m et une hauteur de 7,3 m avec une énergie de $2,7 \cdot 10^8$ kJ/h au niveaux du rebouilleur et 80% massique de CO₂ dans la vapeur récupérée (Figure43).

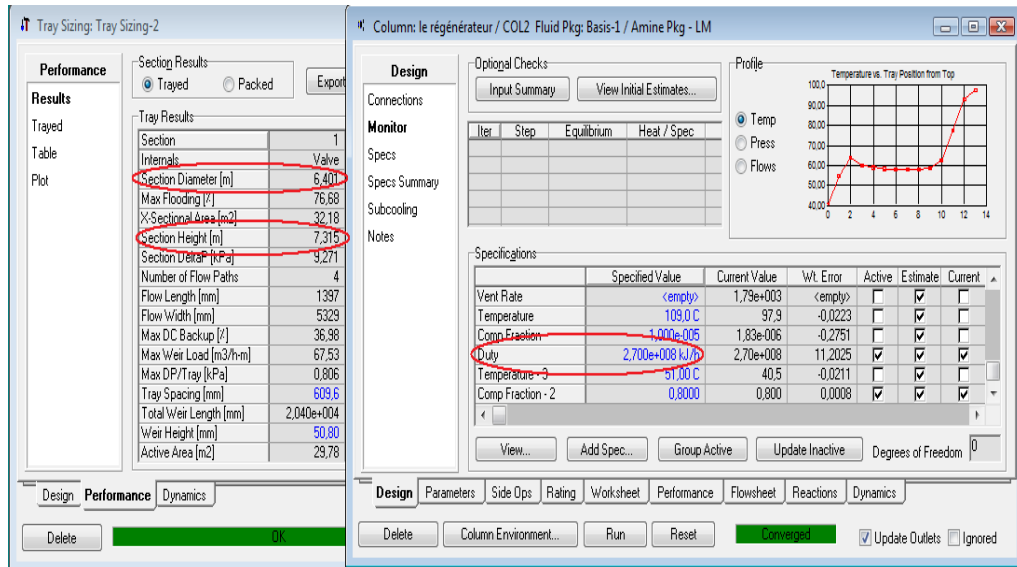


Figure 43 : Le dimensionnement de la colonne de régénération.

Le problème de la régénération c'est que nous ne pouvons pas régénérer la totalité du CO₂ capté, un taux minime se trouve dans la solution d'amine pauvre quittant la colonne. Les caractéristiques des courants quittant le régénérateur sont données dans les tableaux 18 et 19 :

Tableau 18 : Les caractéristiques des courants quittant le régénérateur.

	Courant vapeur	Courant amine pauvre
La fraction vapeur	1	0
Température (°C)	40,7	97,9
Pression (bars)	0,2	1,0
Débit molaire (kmol/h)	1785	5,4 10 ⁴
Débit massique (kg/h)	6,1 10 ⁴	1,3 10 ⁶

Tableau 19 : Composition des courants sortant du régénérateur.

Composants	Composition courant vapeur (% massique)	Composition courant amine pauvre (% massique)
MEA	0,00	28,92
CO ₂	80,00	7,00
H ₂ O	19,97	64,02
N ₂	0,02	0,00
O ₂	Trace	0,00

Commentaire

Le taux de régénération du CO₂ est acceptable, nous pouvons aller plus loin en augmentant par exemple la température, mais dans ce cas nous risquons de dégrader la solution ou bien en augmentant le nombre de plateaux et là c'est le facteur économique qui intervient.

IV.6- Circuit amine pauvre

En sortant de la colonne de régénération l'amine pauvre est à 97,9°C, elle va directement à l'échangeur de chaleur « amine pauvre/amine riche » pour qu'elle préchauffe l'amine riche. Elle entre côté calandre, il faut que le flux de chaleur dégagé de l'amine pauvre arrive à porter l'amine riche à 95°C température fixée au par avant. Nous faisons le raccordement et l'échangeur signale une erreur coté température, il faut donc diminuer la température de l'amine riche sortante de l'échangeur, elle est fixée à 78°C. L'échangeur fonctionne sans problème comme le montre la figure 44 :

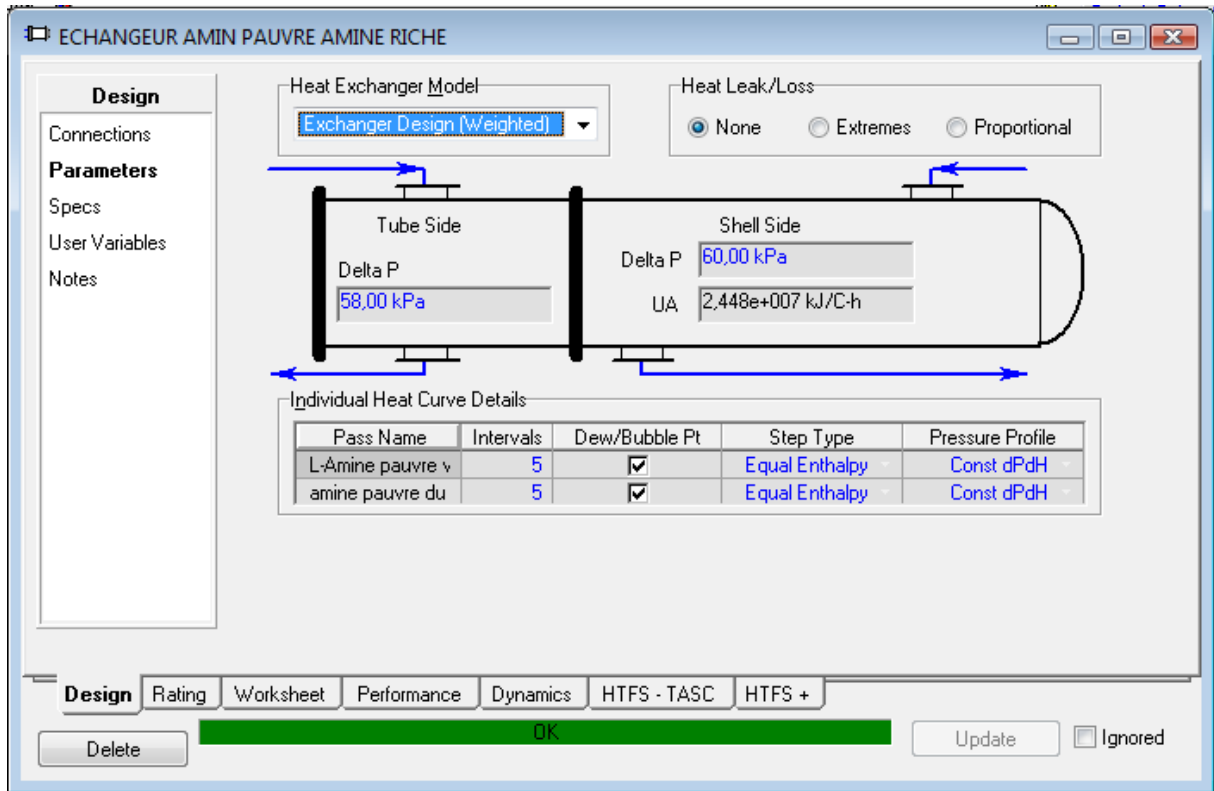


Figure 44 : Caractéristiques de l'échangeur « amine riche/amine pauvre »

A la sortie de l'échangeur le courant d'amine pauvre est à une température de 60,23°C et une pression de 0,4 bars (elle subit une dépression dans l'échangeur), sa composition reste la même.

Pour compenser les pertes en eau évaporée lors de la régénération le courant d'amine est mélangé à un courant d'eau comme le montre la figure 45 :

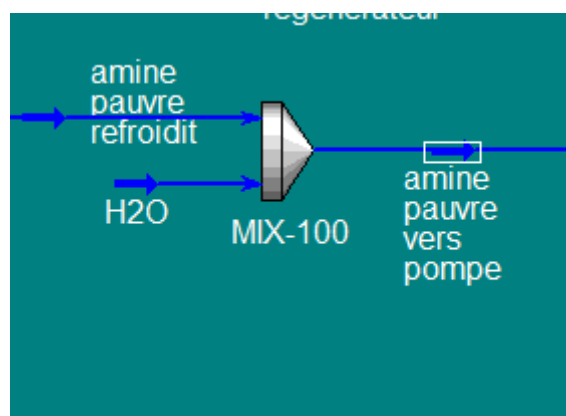


Figure 45 : Mélangeur de l'amine pauvre avec l'eau.

Cette amine sortante du mélangeur est à une pression de 0,4 bars, nous la faisons passer donc dans une pompe pour la ramener à la pression de la colonne d'absorption.

Nous choisissons une efficacité adiabatique de 75% et nous fixons la pression de sortie à 41 bars comme c'est montré dans la figure 46:

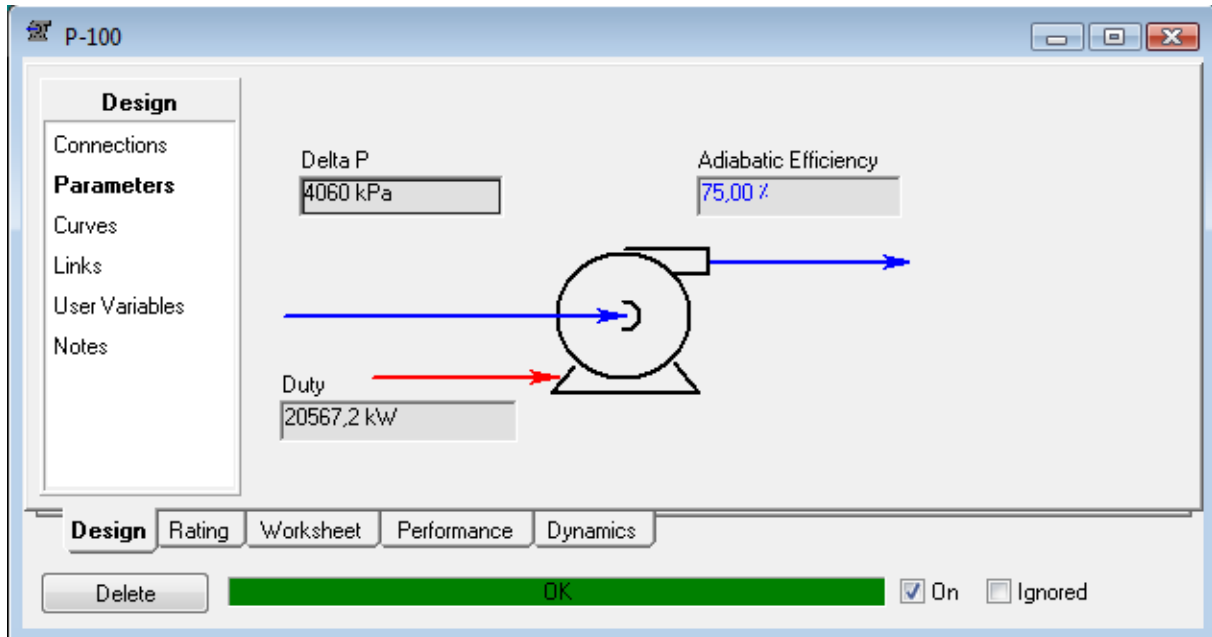


Figure 46 : Paramètres de la pompe d'amine pauvre.

Maintenant il ne reste qu'à refroidir la solution d'amine et la porter à la température de la colonne d'absorption, pour cela nous la faisons passer dans un refroidisseur.

En dernière étape, nous faisons passer l'amine dans un recycleur pour la réinjecter dans la colonne d'absorption.

Le recycleur converge dès la première itération. Maintenant que la boucle est bouclée l'installation est prête comme le montre la figure 47:

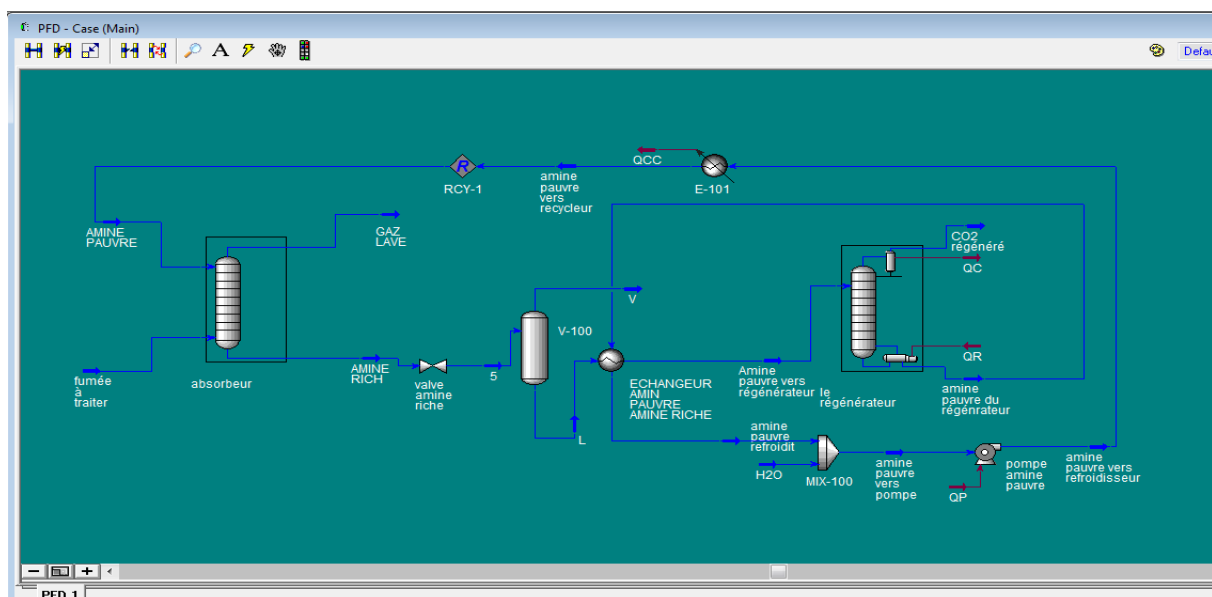


Figure 47 : Schéma PFD de l'installation.

Chapitre IV : simulation

Après que tous les raccordements sont faits, nous revérifions le dimensionnement et les caractéristiques de chaque équipement. Car lorsque le système est lié, le moindre changement peu influencer sur l'installation toute entière.

IV.7 – Résumé des résultats

Nous présentons dans les présents tableaux l'essentiel des résultats obtenus pour les colonnes d'absorption et de régénération :

Tableau 20 : La colonne d'absorption.

Les caractéristiques	Valeurs
Débit des fumées entrantes (kmol/h)	3958
Débit des fumées sortantes (kmol/h)	2836
Débit du solvant entrant (kmol/h)	$5,5 \cdot 10^4$
Pourcentage de la MEA (%massique)	30
Débit du solvant sortant (kmol/h)	$5,61 \cdot 10^4$
Température de la colonne (°C)	40
Pression de la colonne (bar)	40
Nombre de plateaux	10
Diamètre de la colonne (m)	4,11
Hauteur de la colonne (m)	4,5
Fraction de CO ₂ dans le courant sortant (massique)	0,00049

Tableau 21 : La colonne de régénération.

Les caractéristiques	Valeurs
Débit de l'amine riche (kmol/h)	5,61 10 ⁴
Débit se l'amine pauvre (kmol/h)	5,43 10 ⁴
Débit du courant de CO ₂ (kmol/h)	1785
Fraction de CO ₂ dans le courant sortant (molaire)	0,621030
Energie du rebouilleur (GJ/t de CO ₂)	5,55
Température de tête de colonne (°C)	41
Température en bas de colonne (°C)	98
Pression de tête de colonne (bar)	0,2
Pression en bas de colonne (bar)	1
Nombre de plateaux	12
Diamètre de la colonne (m)	6,4
Hauteur de la colonne (m)	7,3

IV.8- Discussion

La quantité de CO₂ estimée par le simulateur est de 27,9% en proportion molaire dans les fumées sortantes de la cimenterie soit 37,8% en proportion massique. Cette quantité comparée aux valeurs données dans le tableau 17, est légèrement supérieure, la raison est que nous n'avons pas quantifié les NO_x et les SO_x, et comme dit précédemment nous avons prit le cas idéal avec des conversions de 100%.

Nous avons obtenu un pourcentage de CO₂ de 0,05% en proportion molaire soit 0,078% massique dans les fumées lavées sortantes de la colonne d'absorption. Cette quantité correspond à un dégagement de CO₂ de 61,8 kg/h. Vu l'importance de la quantité de CO₂

dégagée (la quantité captée a été estimée à 48,8 t/h), ce résultat peut être considéré comme étant très acceptable

D'autre part, les débits sortants étant très importants, les dimensions des colonnes sont par conséquent assez grandes. Ceci a été déjà observé lors d'une étude sur une centrale électrique de 600 MW qui fonctionne au gaz naturel liquéfié produisant 5800 t/jour de CO₂, l'installation d'une unité de captage utilisant la MEA comme solvant, a nécessité quatre trains. Les diamètres trouvés sont de 4,7 m et les hauteurs sont de 44 m pour l'absorbeur et de 25 m pour le régénérateur [23].

Dans notre cas nous traitons 1172 t/jour de CO₂ (soit environ 5 fois moins que la centrale électrique) et nous obtenons un diamètre de 4,1 m et une hauteur de 4,5 m pour l'absorbeur, dans le cas du régénérateur le diamètre est de 6,4 m et une hauteur de 7,3 m.

Comparé à l'exemple donné et vu le débit du CO₂ nous pouvons dire que les dimensions obtenues par la simulation sont cohérentes ; cependant elles restent relativement assez grandes.

IV.9- Solution proposée

Dans le but de réduire ces dimensions importantes des colonnes, nous avons examiné une autre alternative. En effet, comme le débit influe énormément sur le diamètre, nous avons envisagé d'avoir deux trains c'est-à-dire de diviser le débit et avoir deux colonnes au lieu d'une seule.

Nous avons pris comme exemple le cas de la colonne de régénération, avec cette initiative et en optimisant les différentes spécifications comme précédemment, nous aboutissons à un diamètre de 1,52 m et une hauteur de 7,31 m pour chaque colonne à dix plateaux (Figure 48).

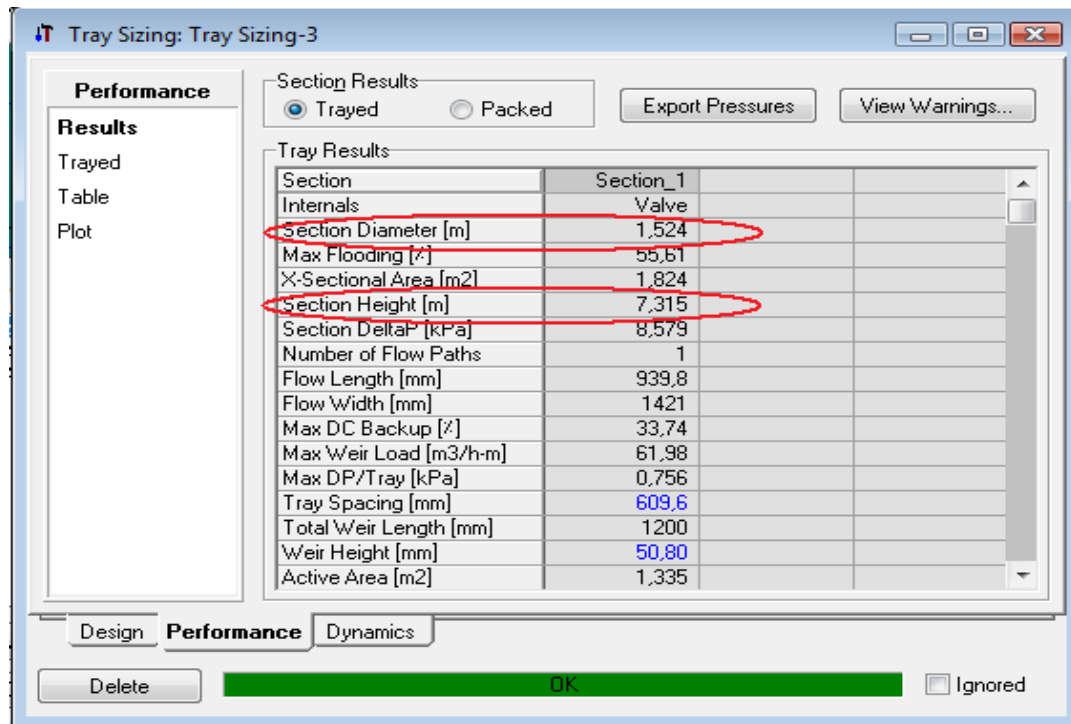


Figure 48 : Dimensions d'une colonne de régénération avec la moitié du débit.

Dans le cas de la colonne de régénération de 6,4 m de diamètre le rebouilleur a nécessité une énergie de $2,7 \cdot 10^8$ kJ/h, mais pour les colonnes de 1,5 m de diamètre obtenues l'énergie du rebouilleur de chacune d'elle est de $9,5 \cdot 10^6$ kJ/h, soit $1,9 \cdot 10^7$ kJ/h pour les deux colonnes. Ce résultat est inférieur à celui de la première colonne et permet de faire une économie de $25 \cdot 10^7$ kJ/h.

D'autre part, si nous considérons le volume des deux colonnes par rapport à la première colonne, nous remarquons que le volume des deux colonnes réunies est nettement inférieur à celui d'une seule colonne, ce qui implique un coût plus faible. De plus le diamètre et la hauteur des colonnes sont dans les normes conventionnelles.

Nous concluons que vu les points considérés il est nettement plus avantageux d'avoir deux colonnes de régénération en parallèles plutôt qu'une.

IV.10- Le CO₂ récupéré

Le CO₂, après sa sortie de la colonne de régénération est déshydraté puis comprimé. Il est en suite stocké et transporté soit vers la séquestration dans le cas de très grandes quantités ou bien vendu pour d'autres industries comme l'agroalimentaire ou la pétrochimie.

Conclusion

Le captage de CO₂ en postcombustion est un procédé qui est en voie de maturation car des dizaines de pilotes ont été installées en Europe et dans le monde.

Les cimenteries sont tout particulièrement une cible pour cette technologie car cette industrie est très émettrice de CO₂ qui est dû non seulement à l'énergie utilisée lors du procédé mais aussi au procédé en lui-même (réaction de décarbonatation) et donc les usines de ciment resteront émettrices de CO₂ malgré un progrès dans le domaine des énergies renouvelables.

Les fortes concentrations du dioxyde de carbone et les débits importants des fumées à laver dans les cimenteries impliquent des dimensions très importantes pour une unité de captage.

L'handicap de ce procédé est le coût important qui est de l'ordre de 100 €/tCO₂. Des études ont été faites, et se font encore pour diminuer ces coûts. Dans le cas d'une étude menée sur le captage du CO₂ sur une centrale électrique de 600 MW fonctionnant au charbon pulvérisé avec 40% de MEA, le pris a été estimé à 33 €/tCO₂ [24].

Cette étude nous a permis de dimensionner une unité de captage de CO₂ en postcombustion utilisant 30% massique de MEA comme solvant chimique, nous avons obtenu des résultats cohérents qui sont comparables à ceux d'autres études déjà faites. Toutefois, les dimensions de l'absorbeur et du régénérateur étant assez importantes à cause des débits qui sont assez élevés nous avons proposé la solution de partager ces débits en deux et de placer deux trains. Cette solution s'avère être plus avantageuse étant donné qu'on obtient des dimensions qui sont très raisonnables et de surcroît les deux colonnes assemblées consomment moins d'énergie qu'une seule colonne.

Certains aspects de l'étude n'ont pas été examinés notamment l'optimisation dynamique du procédé ainsi que l'étude technico économique. Une fois ces éléments connus, on pourrait facilement prendre la décision d'adopter pour l'une des deux solutions proposées.

Grâce à ce travail, nous avons pu mettre en pratique toutes les connaissances acquises durant nos études. D'autre part, cela nous a permis de maîtriser un outil informatique très répandu de nos jours dans le domaine de l'industrie des procédés en utilisant un logiciel de simulation développé par les sociétés Aspen Tech et Honeywell.

Bibliographies

- [1] M.R.M. Abu-Zahra, L. H.J. Schneiders, J. P.M. Niederer, P. H.M. Feron, G. F. Versteeg, **CO₂ capture from power plants part I: a parametric study of technical performance based on monoéthanolamine**, international journal of greenhouse gas control I 37 – 46, 2007.
- [2] Caisse des dépôts mission climat, **CO₂ et énergie France et monde repère**, ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de l'aménagement du territoire, 2009.
- [3] E. Huffer, **Le captage de CO₂**, association des retraités du groupe CEA, 2006.
- [4] IFP, **Emission de CO₂ et effet de serre, les grands chiffres** 48 – 53, 2002.
- [5] IFP, **La contrainte CO₂ en France et en Europe**, 2003.
- [6] Pryn, A. Larari, **Capture et transport du CO₂ dans les centrales thermiques**, Etude bibliographique, Ecole des Mines de Douai, 2009.
- [7] Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie, **Le captage et le stockage géologique du dioxyde de carbone**. DGEMP, DIREM, 2006.
- [8] www.total.com.
- [9] P.V. Danckwerts, **Gas-liquid reaction**, McGraw-Hill, New York, 1970.
- [10] C. Roizard, G. Wild, J-C. Charpentier, **Absorption avec réaction chimique**, technique de l'ingénieur, traité génie des procédés, J 1079.
- [11] C. Descamps, **Etude de la capture du CO₂ par absorption physique dans les systèmes de production d'électricité basés sur la gazéification du charbon intégré à un cycle combiné**. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2004.
- [12] J.M. Amann, **Etude de procédés de captage du CO₂ dans les centrales thermiques**. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2007.
- [13] E. Lécolier, **argiles, suspensions argileuses et leurs applications**. Thèse de master, Institut Français du Pétrole, 2009.
- [14] www.infociments.fr/infocim/M1.
- [15] D.J. Barker, S.A. Turner, P.A. Napier-Moore, M. Clark and J.E. Davison, **CO₂ capture in cement industry**. Energy Procedia 1 87–94, 2009.

Bibliographie

- [16] A. Bosoaga, O. Masek, J.E. Oakey, **CO₂ capture technologies for cement industry**. Energy procedia 1 133–140, 2009.
- [17] Lahdiri, **cours de processus de fabrication de ciment**. CFIC, 2006.
- [18] société française de métallurgie et de matériaux section nord, **simulation des procédés industriels**, colloque scientifique, Institut universitaire de technologie Saint Omer, 2007.
- [19] N. Rebai, **Initiation au simulateur Hysys**, Ecole de Boumerdès UFR : UFR Drilling, Production & Reservoir Engenering, IAP, 2010.
- [20] N. Rebai, **simulation des principaux procédés de l'industrie gazière et pétrolière**, IAP, 2009.
- [21] R.H. Perry, D.W. Green, **Perry's chemical engineering's handbook**, Edition MC Graw Hill Companies, section 2 table 2-30 p 2-94; table 2-220 p 2-187; table 2-194 p2-161, 1999.
- [22] Données fournies par la cimenterie de Rais Hamidou.
- [23] T. Yokoyama, **Japanese R&D on large-scale CO₂ capture**, ECI conference on separations technology VI: new perspective on very large scale operations, Kingfisher Resat, Fraser Island, Queensland, Australia, 2004.
- [24] M.R.M. Abu-Zahra, J.P.M. Niederer, P. H.M. Feron, G. F. Versteeg, **CO₂ capture from power plants Part II. A parametric study of the economical performance based on mono-ethanolamine**, International Journal of Greenhouse Gas Control I 135 – 142, 2007.

Annexe I

Annexe 1

Tableau 22 : Propriétés du dioxyde de carbone.

Propriété	Valeur et unité
Point de fusion à 1 atm	-78,5°C
Le point triple à 5,1 atm	-56,5°C
Température critique (T _c)	31,04°C
Pression critique (P _c)	72,85 atm
Densité critique (ρ _c)	0,468 g/cm ³
Densité du gaz à 0°C et 1 atm	1,976 g/l
Densité du liquide à : 0°C et 1 atm 25°C et 1 atm	928 g/l 0,712 vol/vol
Densité du solide	1560 g/l
Volume spécifique à 21°C et 1 atm	0,546 m ³ /kg
La chaleur latente d'évaporation : Au point fusion (-78,5°C) A 0°C	353,4 J/g 231,3 J/g
Viscosité à 25°C et 1 atm	0,015 cP
Solubilité dans l'eau : 0°C et 1 atm 25°C et 1 atm	0,3346 g CO ₂ /100g de H ₂ O ou 1,713 ml CO ₂ /ml de H ₂ O 0,1449 g CO ₂ /100g de H ₂ O ou 0,759 ml CO ₂ /ml de H ₂ O
Chaleur de formation à 25°C	-393,5 kJ/mol
Entropie de formation à 25°C	213,6 J/K mol
Enthalpie libre de formation à 25°C	-394,3 kJ/mol

Tableau 23 : Propriétés physiques de quelques solvants d'amine.

	MEA	DEA	TEA	MDEA	DIPA	DGA

Formule chimique	C ₂ H ₇ NO	C ₄ H ₁₁ NO ₂	C ₆ H ₁₅ NO ₃	C ₅ H ₁₃ NO ₂	C ₆ H ₁₅ NO ₂	C ₄ H ₁₁ NO ₂
Masse molaire (kg/kmol)	61.09	105.14	149.19	119.17	133.1	105.14
Point d'ébullition (°c)/101325Pa	170.6	269.2	360	247.4	248.9	221.3
Densité (20/20°C)	1.0179	1.0919 (30/20°C)	1.125	1.0418	0.989 (45/20°C)	1.0572
Viscosité absolue à 20°C (Pa.s)	0.0241	0.3800 (30°C)	1.0103	0.1010	0.870 (30°C)	0.0400 (15.6°C)
Chaleur spécifique à 15.6°C(J/Kg.Sk)	2544	2510	2929	2238	2887 (30°C)	2389
Point éclair (°C)	93.3	137.8	185.0	129.4	123.9	126.7

Tableau 24 : Intervalles des solutions d'amine pour une bonne convergence des colonnes d'absorption et de régénération.

Amine	Lean Amine Strength	Maximum Acid Gas Loading (Moles Acid Gas/ Mole Amine)	
		CO ₂	H ₂ S
MEA	15 - 20	0.50	0.35
DEA	25 - 35	0.45	0.30
TEA, MDEA	35 - 50	0.30	0.20
DGA	45 - 65	0.50	0.35
DEA/MDEA*	35 - 50	0.45	0.30
MEA/MDEA*	35 - 50	0.45	0.30

Tableau 25 : Les limites de calcul de la solubilité en travaillant avec l'amine package.

Amine	Alkanolamine Concentration	Acid Gas Partial Pressure	Temperature
	Range (Wt%)	psia	°F
MEA	0 - 30	0.00001 - 300	77 - 260
DEA	0 - 50	0.00001 - 300	77 - 260
TEA	0 - 50	0.00001 - 300	77 - 260
MDEA	0 - 50	0.00001 - 300	77 - 260
DGA	50 - 70	0.00001 - 300	77 - 260
DIPA	0 - 40	0.00001 - 300	77 - 260

