

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique

Mémoire du Projet de Fin d'Etudes d'Ingénieur

Thème

Simulation de l'évaluation et du captage du CO₂ émis
par la cimenterie de Meftah

Présenté par :

M. Mohammed Arezki CHEKROUN

M. Noureddine LEBAZ

Dirigé par :

Pr. R. DERRICHE

Soutenu le 29 juin 2011 devant le jury composé de :

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

Promotion : juin 2011

Remerciements

Louanges à ALLAH, Le Tout Puissant, de nous avoir donné le courage et la patience pour mener à bien ce modeste travail.

Qu'il nous soit permis de remercier et d'exprimer notre profonde gratitude en premier lieu à Mme. Pr. R. DERRICHE notre promotrice, pour nous avoir confié un travail aussi intéressant et pour ses conseils, ses encouragements et son suivi attentif.

Que monsieur le président du jury, M. Pr. E.-H. BENYOUSSEF trouve ici nos remerciements pour nous avoir fait l'honneur de présider notre jury.

Nous tenons également à remercier vivement :

Le Professeur SELATNIA pour avoir accepté d'examiner notre travail ;

M^{elle} Dr. KIES pour avoir accepté d'être membre de notre jury.

Nous remercions aussi le personnel de la cimenterie de Meftah pour nous avoir reçu à plusieurs reprises et fourni les données nécessaires sans lesquelles notre travail n'aurait pu être effectué.

Que toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce présent travail trouve ici notre entière reconnaissance et nos vifs remerciements.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À Celle qui m'a mis au monde, m'a suivi avec son Cœur, son Esprit et m'a toujours soutenu pendant les moments difficiles, ma très chère Maman ;

À Celui que je respecte beaucoup et à qui je dois ce que je suis aujourd'hui, mon très cher Père ;

À mes grands parents, que Dieu leur prête bonne santé et longue vie ;

À mes chères sœurs : Salîha, Fahîma, Malîka et Lamia ;

À mes chers frères : Mohand, Mourad et Abd-El-Karim ;

À toute ma famille.

À mon ami Nacer Messis, mes camarades de Bouraoui et de Polytechnique : Mahrez, Mohand, Omar, Nacer, Kaci, Abdenour, Lounès, Aïssa et autres ;

À mes camarades de Génie Chimique : Boualem, Saïd et autres,

À mon binôme Moh'Arezkî qui m'a supporté tout au long de ce projet et qui a su gérer mes excès de colère (je te rassure, c'est notre dernier travail ensemble !);

À Tahar Salî, pour son amitié sincère durant ces longues années passées à Polytechnique, les soirées-débats à Bouraoui, merci pour ton soutien incommensurable. Ami, tu l'étais; ami, tu resteras ;

À Si Hamza Yacini, avec lequel j'ai passé les belles années du lycée, à l'internat du lycée Chihani Bachir d'Azazga, merci pour ton amitié indéfectible et ta gentillesse sans limites, tu resteras toujours un frère pour moi.

À tous ceux qui, nourris de sciences et de lettres, sont morts pour que vive l'Algérie.

Nour.

« J'ai mis ma vie non dans le cœur qui se brise, ni dans les sens qui s'émeussent, mais dans le cerveau qui ne s'use pas et survit à tout. Vouloir nous brûle, pouvoir nous détruit, mais savoir laisse notre faible organisation dans un perpétuel état de calme. » BALZAC

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à:

Mes très chers parents;

Mes grands-parents;

Mes chères sœurs;

Mon oncle Saïd et son épouse Zahia;

Khalti Sadia, Dada Rachid et leurs filles;

Ma nièce Léanne et mes adorables cousins Massilya et Ilyas;

Mes amis : Rachid (Rapha), Rachid (Jack), Massi, Juba, Redouane, Samy (V),

Farid (1/4), Mourad et Lounès Koufi;

Mon binôme Noureddine;

Mes camarades du Génie Chimique : Boualem, Saïd et les autres;

Mes amis de l'EPAU : Tarik, Hamid et Hakim;

Tous mes amis de Polytechnique et de Bouraoui;

Arezki

Résumés

الموضوع محاكاة تقييم و التقاط غاز ثاني أكسيد الكربون المنبعث من مصنع الاسمنت بمفتاح.

ملخص

لهدف مقاومة التغيرات المناخية, تقليص انبعاثات غازات الاحتباس الحراري و خاصة غاز ثاني أكسيد الكربون بات أكثر من حتمية.

صناعة الاسمنت تسبب في انبعاث كميات معتبرة من هذا الغاز. هذا العمل يتضمن تقدير كميات غاز CO₂ المنبعث من مصنع الاسمنت بمفتاح و تصميم وحدة التقاط بامتصاص كيميائي ما بعد الاحتراق ببرنامج HYSYS. لهذا الغرض اقترحنا استعمال خليط أميني MEA + MDEA ب 15 % كتلي لكل مكون مع نسبة حمولة لا تفوق 45 % . توصلنا إلى أبعاد كبيرة لكل من عمود الامتصاص و عمود التجديد, و لهذا درسنا حالات 2 و 3 مجموعات التقاط على التوازي. و في الأخير, قارننا النتائج مع تلك التي تحصلنا عليها باستعمال محلول ب 30 كتلي من MEA. **كلمات مفتاحية** الامتصاص الكيميائي, التقاط ما بعد الاحتراق, HYSYS, MEA, MDEA, CO₂.

Thème : Simulation de l'évaluation et du captage du CO₂ émis par la cimenterie de Meftah.

Résumé :

Dans le but de lutter contre le réchauffement climatique, la réduction des émissions des gaz à effet de serre et plus particulièrement le CO₂ est désormais plus qu'une nécessité.

L'industrie du ciment émet d'énormes quantités de ce gaz. La présente étude porte sur l'évaluation des quantités de CO₂ émises par la cimenterie de Meftah et le dimensionnement d'une unité de captage par absorption chimique en postcombustion avec le logiciel HYSYS. Nous avons utilisé, à cet effet, un mélange d'amines MDEA+MEA à 15% massique chacune avec un taux de charge ne dépassant pas 45%. Nous avons abouti à des dimensions importantes pour les colonnes d'absorption et de régénération. De ce fait, nous avons examiné les cas de 2 et 3 trains parallèles. Enfin, nous avons comparé les résultats avec ceux obtenus en utilisant une solution à 30% massique en MEA.

Mots clés: Absorption chimique, postcombustion, HYSYS, MDEA, MEA, CO₂, Simulation.

Résumés

Topic: Simulation of evaluation and capturing CO₂ emitted by Meftah cement plant.

Abstract:

In the aim of global warming fight, the reduction of greenhouse gases emissions, the CO₂ especially, is more than a requirement.

The cement industry emits enormous quantities of this gas. The present study is a matter of the evaluation of CO₂ quantities emitted by Meftah cement plant and the dimensioning of a postcombustion capture unit using chemical absorption with HYSYS software. We have chosen, with this end in view, an amine mixture of MEA + MDEA with 15% of mass for each one and a CO₂ loading not upper than 45%. We have found that the dimensions of absorption and regeneration columns are important. In this fact, we have examined the cases of 2 and 3 parallel currents. Finally, we have compared these results with those obtained using a solution of MEA with a mass fraction of 30%.

Keywords: Chemical absorption, postcombustion capture, HYSYS, MDEA, MEA, CO₂, simulation.

Sommaire

Introduction générale.....	17
Chapitre I: Généralités	
I.1. Les gaz à effet de serre	20
I.2. Les principales sources d'émission de CO ₂	21
I.3. Comment limiter les émissions de CO ₂	23
I.4. Protocole de Kyoto et ses conséquences	23
I.5. Le captage et le stockage du CO ₂	24
I.5.1. Le captage	24
I.5.2. Le transport	26
I.5.3. Le stockage ou séquestration.....	26
I.6. Les axes de progrès	27
Chapitre II: Le captage du CO₂ en postcombustion	
II.1. Introduction	30
II.2. L'absorption physique	30
II.3. Modèle du double film	31
II.4. L'absorption chimique	32
II.5. Les solvants chimiques.....	35
II.6. Mécanisme réactionnel.....	36
II.7. Absorption physique-Absorption chimique : Comparaison	36
II.8. Le procédé de captage par absorption chimique	37
Chapitre III: Comparaison des amines	
III.1. Introduction	40
III.2. Les amines primaires, secondaires et tertiaires	40
III.2.1. La Monoéthanolamine MEA	40
III.2.2. La Diéthanolamine DEA.....	42
III.2.3. La n-Méthyl-diéthanolamine MDEA	42
III.3. Comparaison.....	43
III.4. Mélanges d'amines.....	44
III.5. Les solutions d'alcanolamines activées par la pipérazine.....	46
III.6. Les solutions d'amines à encombrement stérique	46
III.7. Les composés entravant l'absorption d'un gaz acide	48
III.8. Dégradation du solvant et corrosion.....	48
III.9. Conclusion.....	50
Chapitre IV: Présentation de la cimenterie	
IV.1. Présentation de la cimenterie	53
IV.2. Composition du ciment	53
IV.3. Procédés de fabrication	54

Sommaire

IV.3.1. Extraction et concassage des matières premières	54
IV.3.2. Préparation de la matière première	54
IV.3.3. Homogénéisation	54
IV.3.4. Cuisson du cru.....	54
IV.3.5. Broyage du clinker.....	55
IV.3.6. Stockage et expédition	56
Chapitre V: Simulation	
V.1. Simulation	58
V.2. Présentation du simulateur	58
V.3. Les modèles thermodynamiques	58
V.3.1. Le modèle de Peng-Robinson	58
V.3.2. Le modèle UNIQUAC	59
V.3.3. L'Amine Package	60
V.4. Evaluation des quantités de CO ₂ émises	60
V.4.1. Simulation du four	60
V.4.2. Simulation de la décarbonatation.....	65
V.5. Simulation de l'absorption et de la régénération	69
V.5.1. Traitement des fumées	69
V.5.2. Simulation de la colonne d'absorption	70
V.5.3. Circuit amine riche.....	74
V.5.4. Simulation de la colonne de régénération.....	75
V.5.5. Circuit amine pauvre.....	79
V.6. Résultats obtenus.....	81
V.7. Discussion	82
V.8. Comparaison avec une solution d'amine à 30% massique en MEA	83
V.9. Commentaire	85
V.10. Le CO ₂ récupéré	86
V.11. Conclusion.....	87
Bibliographie	90
Annexe	99

Liste des tableaux

Tableau 1 : Enthalpies des solutions de MEA, DEA et MDEA pour différents taux de charge.....	43
Tableau 2 : Mélanges de MDEA et de MEA pour 313.15 K et 0.94 atm.....	44
Tableau 3 : Les concentrations maximales d'amine et les taux de charge maximaux des courants riche et pauvre recommandés.....	50
Tableau 4 : Composition du gaz naturel.....	64
Tableau 5 : Caractéristiques des courants entrant dans le four.....	64
Tableau 6 : Résultats de la simulation de la combustion.....	64
Tableau 7 : Propriétés physiques des composés hypothétiques.....	65
Tableau 8 : Propriétés thermodynamiques des composés hypothétiques.....	66
Tableau 9 : Composition du cru.....	66
Tableau 10 : Composition molaire des fumées sortant du four.....	68
Tableau 11: Composition des gaz à l'entrée de l'absorbeur.....	70
Tableau 12 : Dimensions des colonnes d'absorption pour différents mélanges d'amines (MEA + MDEA) pour $\alpha = 0.25$	73
Tableau 13 : Résultats de la colonne de régénération pour un train.....	80
Tableau 14 : La colonne d'absorption.....	81
Tableau 15 : La colonne de régénération.....	82
Tableau 16 : Résultats de l'absorption.....	84
Tableau 17 : Résultats de la régénération.....	85
Tableau 18 : Caractéristiques physico-chimiques du dioxyde de carbone.....	99
Tableau 19 : Coût du stockage du CO ₂	100
Tableau 20 : Coûts du transport du CO ₂	100
Tableau 21: Niveaux de développement des différentes étapes des techniques de piégeage et de stockage du CO ₂	101
Tableau 22 : Propriétés physiques des alcanolamines.....	102
Tableau 23 : Etudes publiées sur la solubilité de CO ₂ dans les solutions aqueuses de MEA.....	103
Tableau 24 : Etudes publiées sur la solubilité de CO ₂ dans les solutions aqueuses de DEA.....	103
Tableau 25 : Etudes publiées sur la solubilité de CO ₂ dans les solutions aqueuses de MDEA.....	104
Tableau 26 : Les limites de calcul de la solubilité en travaillant avec l'amine package.....	104

Liste des figures

Figure 1 : Part des principaux gaz dans la réflexion des rayonnements vers la terre.....	20
Figure 2 : Variations de la température de la surface de la Terre au cours des 140 dernières années.....	21
Figure 3 : Emissions mondiales de CO ₂ par secteur d'activité en 2008.....	22
Figure 4 : Scénario des émissions de CO ₂ 2007-2035 en Gt.....	22
Figure 5: Les différentes configurations liées au captage du CO ₂	25
Figure 6: Le captage, le transport et le stockage géologique du CO ₂	27
Figure 7 : Modèle du double film.	31
Figure 8 : Profils de concentration dans le film liquide dans le cas d'une absorption avec réaction chimique.....	33
Figure 9 : Pression partielle en CO ₂ à l'équilibre pour un solvant physique et un solvant chimique.....	37
Figure 10 : Procédé de captage du CO ₂ en postcombustion par un solvant d'amines.....	38
Figure 11 : Comparaison de la solubilité du CO ₂ dans l'eau pure et dans une solution de MEA.....	41
Figure 12 : Solubilité du CO ₂ dans les mélanges MEA et MDEA à 333 K.....	45
Figure 13 : Enthalpie de mélanges MEA + MDEA en fonction du taux de charge en CO ₂	45
Figure 14: Effet de la température sur la corrosion de l'acier pour différentes pressions partielles de CO ₂	48
Figure 15: Répartition de la masse du cru le long du four en fonction de la température et du temps de séjour.....	55
Figure 16 : Etapes de fabrication du ciment par voie sèche.....	56
Figure 17 : Schéma global du préchauffeur, du four et de la chambre de combustion.....	61
Figure 18 : Introduction des composés.....	62
Figure 19 : Association du modèle thermodynamique.....	62
Figure 20 : Définition des réactions.....	63
Figure 21 : le schéma PFD du convertisseur.....	63
Figure 22 : Introduction des composés hypothétiques.....	65
Figure 23 : Schéma des différentes parties du four.....	68
Figure 24 : Schéma PFD global du four.....	69
Figure 25: Schéma PFD du traitement des fumées.....	70
Figure 26 : Introduction des constituants et choix du modèle thermodynamique.....	71
Figure 27 : Création de l'absorbeur et connexion des courants.....	71
Figure 28 : Pression de fonctionnement de l'absorbeur.....	72

Liste des figures

Figure 29 : Caractéristiques de la colonne.....	72
Figure 30 : Dimensions de la colonne d'absorption.....	73
Figure 31 : Schéma PFD du circuit amine riche.....	75
Figure 32 : Schéma PFD de la colonne de régénération.....	75
Figure 33 : Schéma des spécifications de la colonne de régénération.....	76
Figure 34 : Convergence de la colonne de régénération.....	77
Figure 35 : Caractéristiques de la colonne de régénération.....	77
Figure 36 : Caractéristiques de la colonne de régénération optimisée.....	78
Figure 37 : Caractéristiques de la pompe.....	79
Figure 38 : Schéma PFD de l'installation en circuit fermé.....	80
Figure 39 : Compression du CO ₂	86
Figure 40: Diagramme de phase du CO ₂	100
Figure 41 : Structure moléculaire de quelques alcanolamines utilisées dans le traitement des gaz acides.....	102

Symboles chimiques

CO ₂	Dioxyde de carbone
CO	Monoxyde de carbone
O ₂	Oxygène
O ₃	Ozone
H ₂	Hydrogène
N ₂	Azote
NH ₃	Ammoniac
H ₂ O	Eau
H ₂ SO ₄	Sulfure de dihydrogène
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'azote
N ₂ O	Protoxyde d'azote
SO _x	Les oxydes de soufre
SF ₆	Hexafluorure de soufre
CS	Sulfure de carbone
CS ₂	Disulfure de carbone
HCO ₃ ⁻	hydrogénocarbonate

Nomenclatures

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]
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 ⁻¹]
H_i	Constante d'Henry du constituant i	[Pa.m ³ .mol ⁻¹]
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]
v	Le volume molaire du gaz	[m ³ .mol ⁻¹]
R	Constante des gaz parfait	[J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
r_i	Le volume moléculaire du constituant i	[m ³ .mol ⁻¹]
q_i	La surface moléculaire du constituant i	[m ³ .mol ⁻¹]
Φ_i	Les fractions volumiques	
θ_i	Les fractions surfacique	
ϕ_i^V	Coefficient de fugacité du constituant i dans la phase vapeur	

Nomenclatures

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	Le taux de charge du CO ₂

Abréviations

GES	Gaz à Effet de Serre
IEO	International Energy Outlook
OCDE	Organisation de coopération et de développement économique
CSC	Captage et Stockage du CO ₂
HC	hydrocarbures
NGCC	Natural Gas Combine Cycle
HFC	Hydrofluorocarbones
PFC	Perfluorocarbones
DMEPG	Diméthyl-Ether de Polyéthylène Glycol
NMP	N-Méthyl-Pyrrolidone
MEA	Monoéthanolamine
DGA	Diglycolamine
AMP	2-Amino-2-Méthyl-1-Propanol
DEA	Diéthanolamine
TEA	Triéthanolamine
MDEA	N-Méthyl-diéthanolamine
PZ	Pipérazine
DIPA	Diisopropanolamine
ppm	Partie par million
PFD	Process Flow Diagram

Introduction Générale

Introduction générale

Les inquiétudes suscitées sur la scène internationale par l'évolution du climat ont conduit à adopter en 1992 la Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (CCNUCC), dont l'objectif ultime est de « stabiliser (...) les concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère à un niveau qui empêche toute perturbation anthropique dangereuse du système climatique ».

Pour relever ce défi planétaire, des solutions ont été proposées, parmi elles la gestion du cycle du carbone qui inclut indéniablement le développement des techniques industrielles de captage et de stockage de CO₂.

L'intérêt du captage et du stockage du CO₂ provient d'un double constat :

- La prédominance écrasante des combustibles fossiles dans le paysage énergétique mondial et la lenteur des évolutions industrielles vers des sources d'énergie de remplacement laissant prévoir à court terme un maintien des rejets de CO₂ à un niveau élevé. Dans ce contexte, la capture des rejets de CO₂ permet de gagner du temps.
- A plus long terme, la capture du CO₂ autorise la poursuite de l'exploitation des réserves mondiales importantes de charbon et de gaz dont il serait de toute façon très pénalisant de s'en passer [1].

Notre présent travail a pour objectif l'étude et le dimensionnement d'une unité de captage de CO₂ par absorption chimique en postcombustion au niveau de la cimenterie de Meftah. Le choix d'une cimenterie se justifie d'un côté par les quantités énormes de CO₂ qu'elle rejette dans l'atmosphère et d'un autre côté par l'impossibilité de réduire considérablement les émissions de ce gaz par l'introduction d'énergies renouvelables puisque la grande partie de ces émissions provient de la réaction de décarbonatation du calcaire propre au procédé de fabrication du ciment.

Ce travail est mené en deux étapes. En première étape, l'évaluation des quantités de CO₂ émises par la cimenterie est nécessaire. Ces émissions proviennent de la combustion du gaz naturel et de la décarbonatation des matières premières (calcaire). La seconde étape consiste à dimensionner et à caractériser l'unité d'absorption à base d'amines et celle de régénération.

Introduction générale

Pour cela, nous avons adopté le plan suivant : dans le premier chapitre, nous avons exposé la problématique du CO₂ en tant que gaz à effet de serre et les différentes techniques de captage et de stockage de ce gaz. Dans le second chapitre, nous avons développé la théorie d'absorption du CO₂ par les amines. Une étude comparative des amines afin de dégager le meilleur absorbant chimique à utiliser a été nécessaire, elle fait l'objet du troisième chapitre. Une description du procédé de fabrication du ciment est exposée dans le quatrième chapitre. Le dernier chapitre traite de la simulation par le logiciel.

Nous avons utilisé, dans ce travail, le logiciel de simulation HYSYS 3.2 de la société Aspen Tech.



Chapitre I

Généralités

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

Dans notre atmosphère, les gaz à effet de serre (GES) piègent le rayonnement infrarouge du Soleil (composante « chaude » du rayonnement), exactement comme les vitres d'une serre. C'est l'effet de serre ! Ce phénomène naturel permet à la planète d'avoir une température moyenne de 14 °C plutôt que de -18 °C. On voit que l'effet initial est bénéfique, mais, depuis la révolution industrielle, l'effet naturel est renforcé par un effet de serre lié à l'homme.

Les principaux GES en termes de quantité sont la vapeur d'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O) et l'ozone (O_3). Trois types de gaz fluorés sont également identifiés par le Protocole de Kyoto : les hydrofluorocarbones (HFC), les perfluorocarbones (PFC) et les hexafluorures de soufre (SF_6). Les émissions de vapeur d'eau sont essentiellement naturelles et ne sont donc pas prises en compte.

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

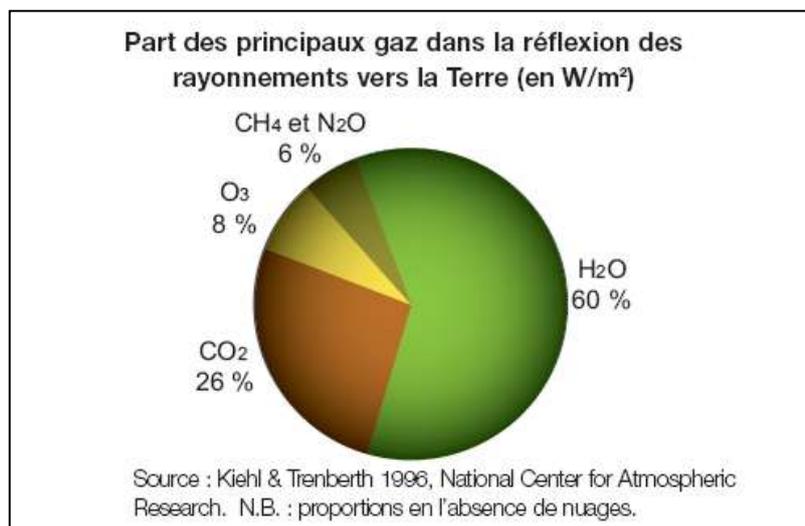


Figure 1 : Part des principaux gaz dans la réflexion des rayonnements vers la terre (en $W \cdot m^{-2}$) [3].

L'effet de serre naturel a été fortement amplifié depuis le début de l'ère industrielle. L'usage croissant de combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) lié au développement industriel et technologique, ainsi que la déforestation, a entraîné une augmentation des concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

La concentration de CO_2 était de 383 ppm en 2007. Une telle concentration n'a encore jamais été atteinte au cours des 650.000 dernières années [4].

Dès 1750, une nette augmentation est enregistrée due à l'activité humaine. L'augmentation des concentrations des GES dans l'atmosphère sont à l'origine du réchauffement global de la planète comme le montre la figure 2.

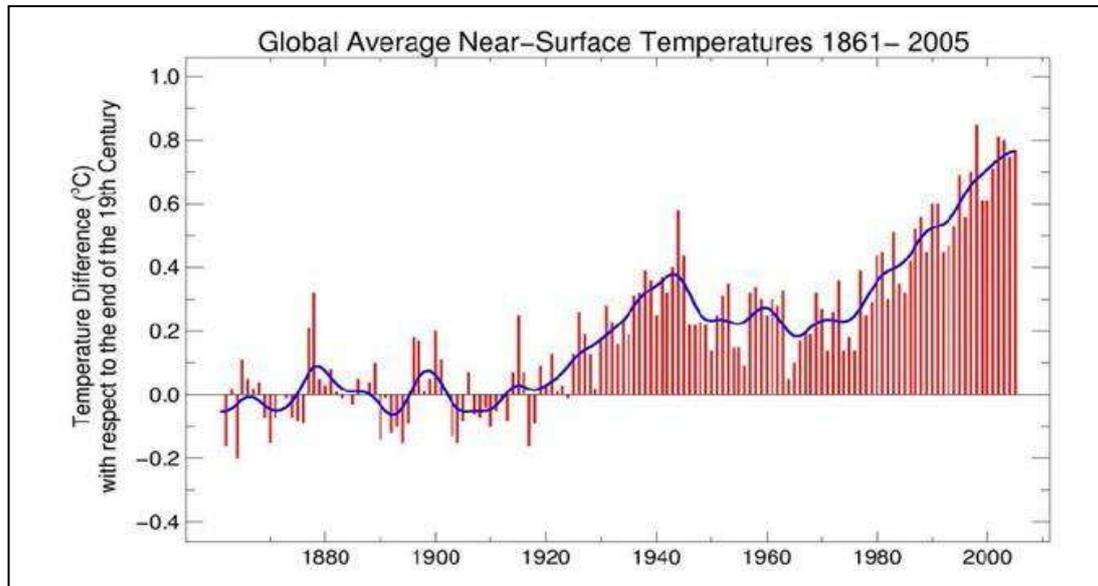


Figure 2 : Variations de la température de la surface de la Terre au cours des 140 dernières années [4].

Sur les 25 dernières années, la température de la Terre a augmenté de 0,18°C par décennie, soit plus que le double par rapport à la moyenne des cent dernières années. Globalement, la température moyenne a augmenté de 1°C en un 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 [5].

L'utilisation massive des carburants fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) pour la production de l'énergie est responsable en grande partie des émissions de CO₂ qui ne cessent de croître d'année en année. A titre d'exemple, une centrale à 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 [6].

Il faut noter aussi que le secteur des transports est responsable à lui seul de 22% du total des émissions de CO₂ en 2008, contre 20% pour l'industrie comme le montre la figure 3.

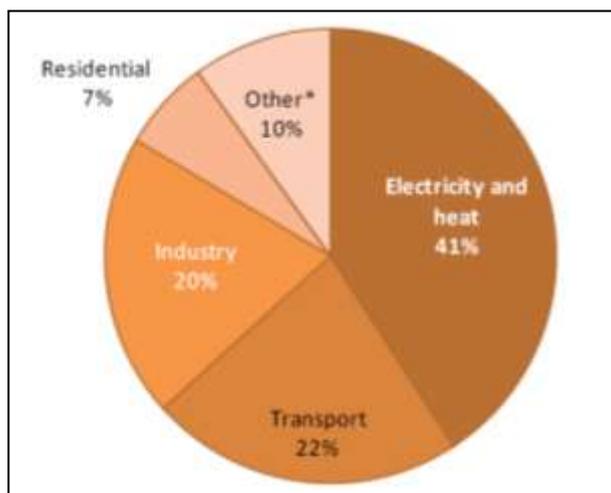


Figure 3 : Emissions mondiales de CO₂ par secteur d'activité en 2008 [7]

En 2008, 43% des émissions de CO₂ issues de la combustion d'énergies fossiles proviennent du charbon, 37% du pétrole et 20% du gaz naturel. Cela s'explique par l'utilisation du charbon dans les centrales électriques surtout dans les pays émergents tels la Chine et l'Inde.

Pour l'International Energy Outlook (IEO) dans son édition de 2010, les émissions globales de CO₂ passeront de 29.4 Gt en 2008 à 33.8 Gt en 2020 et atteindront 42.4 Gt en 2035 (scénario de référence). Entre 2006 et 2007, les émissions de CO₂ issues de la combustion d'énergies fossiles ont augmenté de 4.9% dans les pays hors OCDE contre 1% pour les pays de l'OCDE.

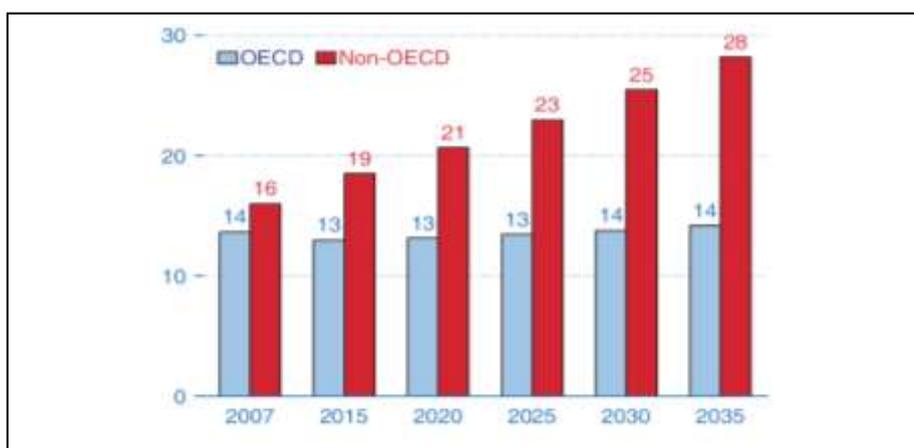


Figure 4 : Scénario des émissions de CO₂ 2007-2035 en Gt [8]

Dans ce scénario de référence, sur la période allant de 2007 à 2035, les émissions globales augmenteront au rythme de 2% par an dans les pays hors OCDE contre juste 0.1% par an pour les pays de l'OCDE. Les pays en voie de développement sont énergivores et continueront à utiliser massivement les combustibles fossiles, ce qui explique l'augmentation des émissions de GES.

Tous ces scénarios mettent en évidence l'imminence des changements climatiques. Pour faire face à une telle réalité, il est impératif d'agir dès maintenant sur les émissions de GES afin de limiter leurs impacts sur l'environnement et de ne pas compromettre l'avenir des générations futures.

I.3. Comment limiter les émissions de CO₂

Nous avons vu que l'essentiel des émissions de CO₂ proviennent des combustibles fossiles utilisés massivement dans la production d'énergie. Afin de réduire ces émissions, des solutions pratiques peuvent être envisagées :

- Réduire notre consommation d'énergie en changeant nos comportements (consommer moins en consommant mieux) ;
- Intégrer progressivement les énergies renouvelables peu émettrices de CO₂ telles l'énergie solaire, éolienne, hydraulique...
- Investir dans les procédés de captage de CO₂ et d'autres GES émis par les différentes industries. Le CO₂ capté sera stocké dans les formations géologiques et de ce fait, il ne contribuerait pas au réchauffement climatique.
- Effectuer des audits énergétiques au sein des entreprises afin d'optimiser leur consommation.

I.4. Protocole de Kyoto et ses conséquences

Le protocole de Kyoto de 1997 prévoit une réduction des émissions de gaz carbonique. Il est entré en vigueur le 16 février 2005. Une diminution globale de 5,2 % des émissions de CO₂ en 2012 a été décidée en prenant l'année 1990 comme référence. Néanmoins, les Etats-Unis d'Amérique, deuxième émetteur mondial après la Chine, n'ont pas ratifié le protocole [9].

Pour faciliter la réalisation de ce programme ambitieux, trois mécanismes dits de « flexibilité » sont proposés en compléments des mesures prises au niveau national :

- Les **permis d'émission** qui autorisent la vente et/ou le rachat des droits à émettre des gaz à effet de serre entre les pays industrialisés ;
- Des **applications conjointes** qui donnent aux pays industrialisés la possibilité d'investir hors de leur territoire pour réduire les émissions à effet de serre et d'obtenir ainsi des permis d'émission ;
- Le **développement propre**, qui est similaire au système précédent, excepté que les investissements doivent être effectués dans un pays émergent, autrement dit un pays absent de l'annexe I de la convention-cadre des Nations Unies.

Il faut noter que les pays développés n'ont pas respecté leurs engagements du Protocole de Kyoto.

I.5. Le captage et le stockage du CO₂ : CSC

I.5.1. Le captage [10]

Le captage du dioxyde de carbone (CO₂) est une technologie industrielle pratiquée couramment dans la fabrication d'engrais, dans l'industrie agroalimentaire et dans le secteur de l'énergie (industrie pétrolière et gazière). D'autres gaz, tels l'oxygène, la vapeur d'eau ou l'azote, se retrouvent dans le panache des fumées. Il serait impensable de vouloir tous les compresser pour les stocker, pour des raisons d'énergie et de place. Des méthodes de séparation sont donc nécessaires pour pouvoir capter exclusivement le CO₂. Un grand nombre de procédés industriels de captage existent sur le marché, ils relèvent tous de trois catégories principales : le captage postcombustion, le captage par oxycombustion et le captage précombustion.

- Le captage précombustion :

Avec ce type de procédé, l'objectif est de capter le carbone avant combustion, lors du processus de fabrication du combustible : il est converti en entrée d'installation en gaz de synthèse, un mélange de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène. La technique utilisée est soit le vaporeformage de gaz naturel en présence d'eau, soit l'oxydation partielle du charbon en présence d'oxygène. Le CO présent dans le mélange réagit avec l'eau pour former du CO₂ et de l'hydrogène. Le CO₂ est alors séparé aisément de l'hydrogène, lequel peut être utilisé pour produire de l'énergie (électricité ou chaleur) sans émission de CO₂.

- Le captage par oxycombustion :

Cette technologie n'est pas à proprement parler un captage du CO₂. La question est ici réglée à l'entrée et non à la sortie, il s'agit de produire une fumée concentrée à 90 % de CO₂ en réalisant une combustion à l'oxygène pur. Cependant, la séparation de l'oxygène de l'air obtenue principalement par la voie cryogénique est coûteuse et consommatrice d'énergie.

- Le captage postcombustion :

Le captage postcombustion a pour objectif d'extraire le CO₂ dilué dans les fumées de combustion. Il peut s'intégrer sans trop apporter de modifications aux installations existantes. Le procédé le plus utilisé est le captage du CO₂ par un solvant, en général des amines.

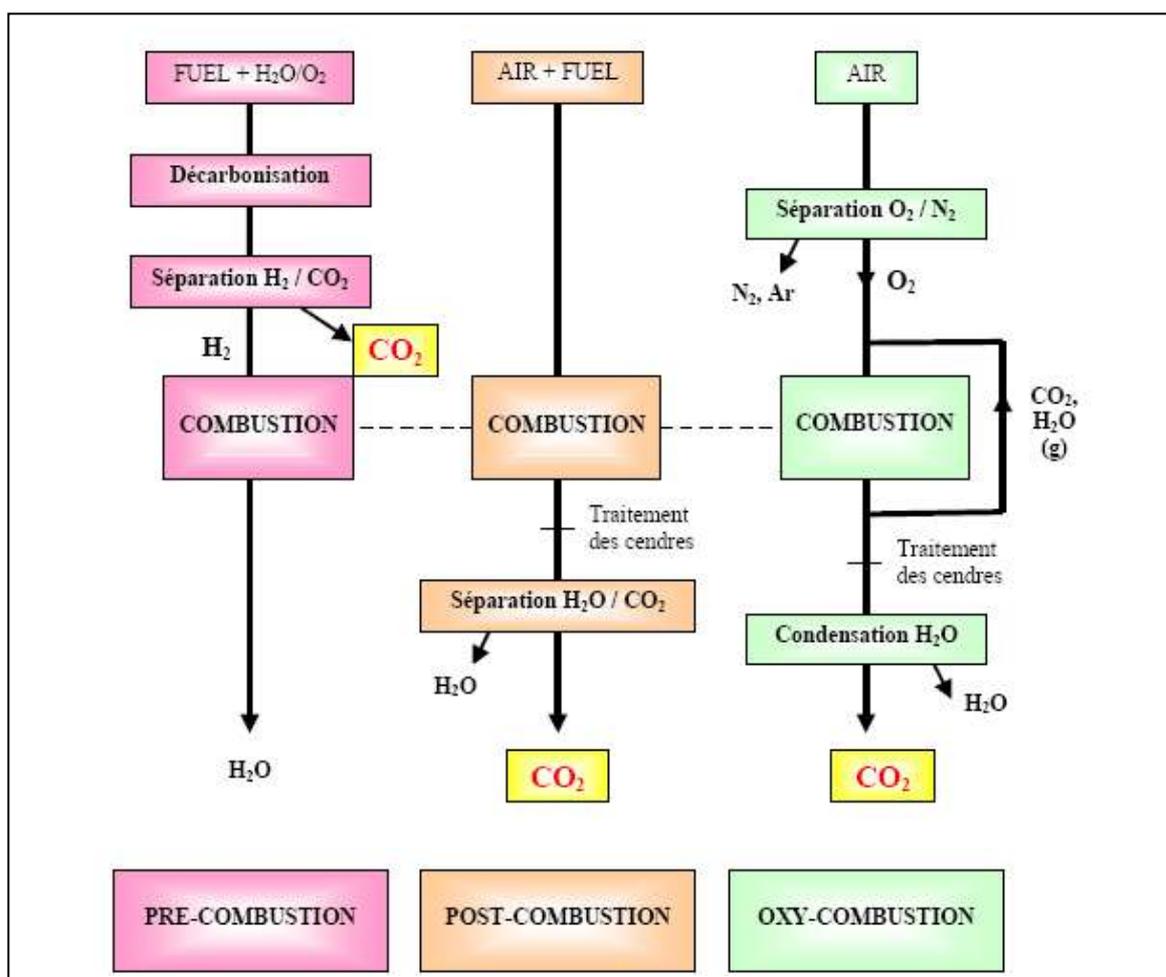


Figure 5: Les différentes configurations liées au captage du CO₂ [11].

I.5.2. Le transport

Depuis que les techniques de transport du gaz naturel ont été développées, le transport du CO₂ capté est une étape moins compliquée. Deux méthodes existent :

- Transport par pipeline, ceci implique une compression du CO₂ à au moins 73 bars, pression sous laquelle il atteint son état supercritique, un état proche de l'état liquide. Ce type de transport est déjà utilisé aux USA, où plus de 40 M tonnes de CO₂ par an traversent en moyenne 2500 km de pipeline.
- Transport par bateau, plus économique pour des distances plus longues. Dans ce cas, le CO₂ est sous forme liquide.

Selon le mode de transport adopté et la distance à parcourir, le coût de transport du CO₂ varie entre 1 et 50 euros par tonne de CO₂ [12] (voir annexe).

I.5.3. Le stockage ou séquestration

Une fois le dioxyde de carbone capté arrive à destination, il doit être stocké dans des conditions d'étanchéité pour de longues périodes. La profondeur du stockage est aussi un élément important qui doit être pris en considération : si elle excède 1000 m, le CO₂ atteint son état supercritique, donc plus condensé, permettant ainsi de stocker une plus grande quantité dans un espace donné.

Avec ces critères, trois situations de stockage sont au stade d'étude :

- L'utilisation des réservoirs d'hydrocarbures en fin de vie est plutôt rassurante. L'industrie pétrolière et gazière est la plus expérimentée avec ce type de réservoirs. En effet, l'injection de CO₂ dans des nappes pétrolières pour réduire la viscosité et augmenter le taux de récupération de pétrole est une technique déjà existante. L'infrastructure étant en place, elle pourrait être utilisée pour l'injection de CO₂ afin de le stocker, permettant ainsi de réduire les coûts de cette opération.
- L'injection de CO₂ dans des veines de charbon fait encore sujet de recherche. Le CO₂ subirait une adsorption par le charbon. La condition requise est que ces veines de charbon soient entourées de couches imperméables afin d'empêcher toute fuite de CO₂.

- D'une façon similaire, l'exploitation des aquifères salins apparaît comme une théorie prometteuse. Une étude approfondie doit cependant être entreprise afin d'assurer une garantie pour de longues périodes de stockage. Les aquifères sont des roches poreuses et perméables, contenant souvent des eaux salines impropres à la consommation. Ils peuvent s'étendre sur plusieurs milliers de kilomètres, présentant une grande capacité de stockage. Néanmoins, les couches couvrant ces aquifères doivent être imperméables et localisées à plus de 800 m de profondeur [12].

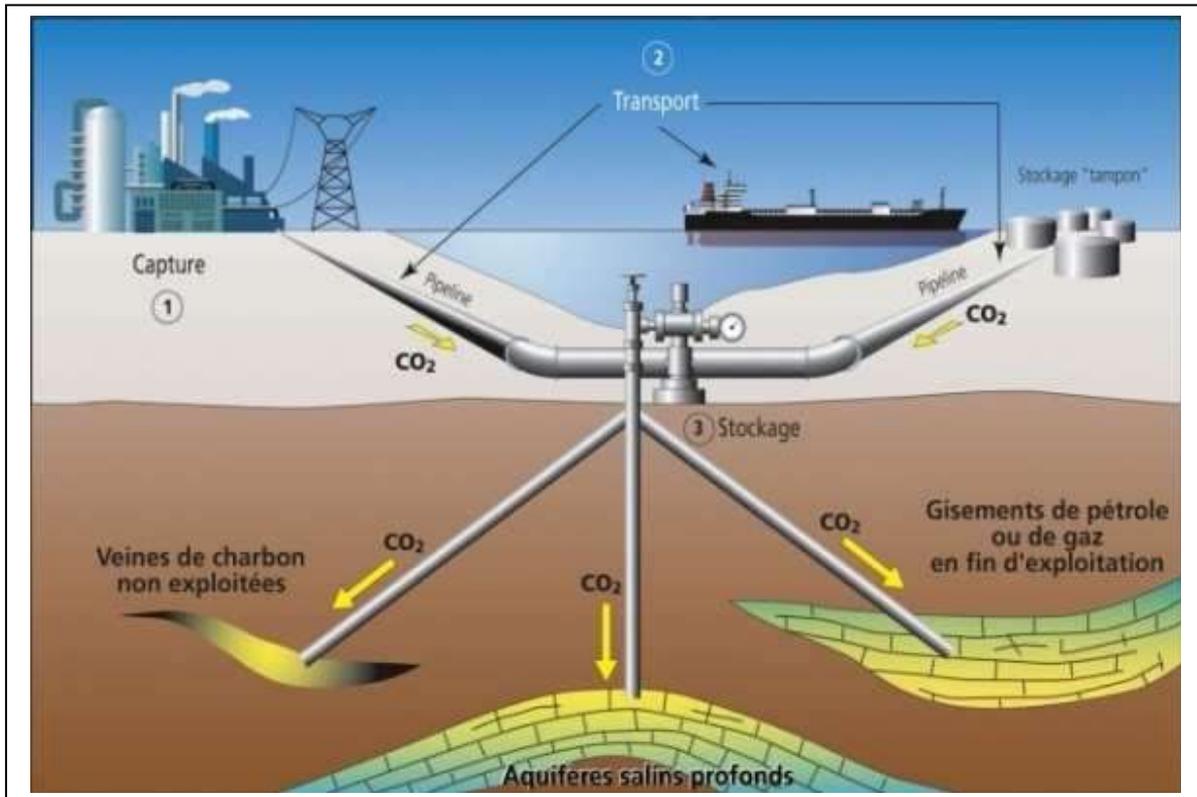


Figure 6: le captage, le transport et le stockage géologique du CO₂ [13].

I.6. Les axes de progrès

- Au niveau du captage du CO₂

Les priorités concernent :

- L'amélioration des performances intrinsèques des technologies de captage de sorte à minimiser la dépense énergétique induite par ces procédés et d'abaisser les coûts de captage.
- La recherche des meilleures possibilités d'intégration du poste de captage dans une installation de production industrielle à moindre coût énergétique. Le captage des émissions de CO₂ entraîne un surcoût énergétique. Il dépend à la fois des performances

intrinsèques de la technologie de captage utilisée, mais aussi d'une bonne gestion de l'énergie au niveau de toutes les installations [14].

- **Au niveau du transport**

Il ne semble pas que des innovations majeures soient nécessaires, excepté en ce qui concerne l'influence de l'eau et des impuretés sur les matériaux et le comportement du fluide. Parmi les principaux verrous à lever, on peut citer une meilleure connaissance de la thermodynamique du CO₂ en présence d'impuretés, de la formation et du comportement des hydrates et une meilleure connaissance des conditions et matériaux limitant la corrosion [14].

- **Au niveau du stockage :**

Avant de prendre la décision d'utiliser un gisement de pétrole, de gaz ou un aquifère profond pour stocker de façon durable du CO₂, il est nécessaire d'analyser et d'évaluer les risques de fuite afin d'en quantifier les impacts potentiels. Les travaux menés dans ce domaine visent à modéliser le comportement du stockage dans le temps et dans le cadre de scénario provoquant une rupture d'étanchéité (endommagement de l'intégrité des puits ou des formations réservoir, réactivation de failles, etc.). Le développement de ces modèles conceptuels ou numériques permet de renforcer la sécurité des stockages, contribuant ainsi à rendre possible et durable cette nouvelle option de lutte contre l'effet de serre [15].

Chapitre II

Le captage du CO₂ en postcombustion

II.1. Introduction

L'objectif du captage du CO₂ en postcombustion est de récupérer le CO₂ présent dans les fumées en sortie de chaudière. Le principe repose sur l'utilisation de 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 [16].

La concentration en CO₂ dans les fumées dépend du combustible utilisé. Dans le cas d'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. Pour ce qui est des cimenteries, le CO₂ ne provient pas seulement de la combustion mais aussi de la réaction de décarbonatation de la matière première (carbonates de calcium), donc les quantités de CO₂ émises sont encore plus importantes.

Il existe deux types de solvants pour séparer le CO₂ des autres constituants : physiques ou chimiques. Pour la première catégorie, l'absorption se fait sans réaction chimique tandis que pour la deuxième catégorie une réaction chimique intervient.

II.2. L'absorption physique

Lors de l'absorption gaz-liquide sans réaction chimique, le soluté est transféré à travers l'interface de la phase gazeuse vers la phase liquide, puis dissolution dans la phase liquide, sans donner lieu à une réaction chimique [17]. Toutefois, les conditions à proximité de l'interface sont très difficiles à observer ou à explorer expérimentalement. Pour cela, différentes théories ont été développées. Citons la théorie de Lewis et Whitman (1924), celle de la pénétration de Higbie (1935) et celle de la pénétration avec renouvellement de la surface de Danckwerts (1951). Toutes ces théories supposent qu'à l'interface la résistance au transfert est nulle et que l'équilibre thermodynamique est atteint quasi-instantanément.

Le modèle de transfert de matière entre la phase gazeuse et la phase liquide le plus simple est celui du double film de Lewis et Whitman. De plus, il donne des résultats satisfaisants.

II.3. Modèle du double film (1924)

La théorie du double film de Lewis et Whitman (1924) suppose que la résistance au transfert est localisée dans deux films d'épaisseurs δ_G et δ_L placés en série de part et d'autre de l'interface où l'on postule l'équilibre thermodynamique. Dans chacun de ces films, on suppose que l'écoulement est laminaire et que le transfert de matière est gouverné par la diffusion moléculaire unidirectionnelle stationnaire. Au delà de ce film, l'écoulement est tel que les compositions sont considérées comme uniformes (turbulences). La concentration en gaz dissous dans le film décroît jusqu'au bord intérieur du film c'est-à-dire au sein du liquide. 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 obéit aux mêmes relations à l'équilibre que les deux phases dans leur ensemble [18, 19].

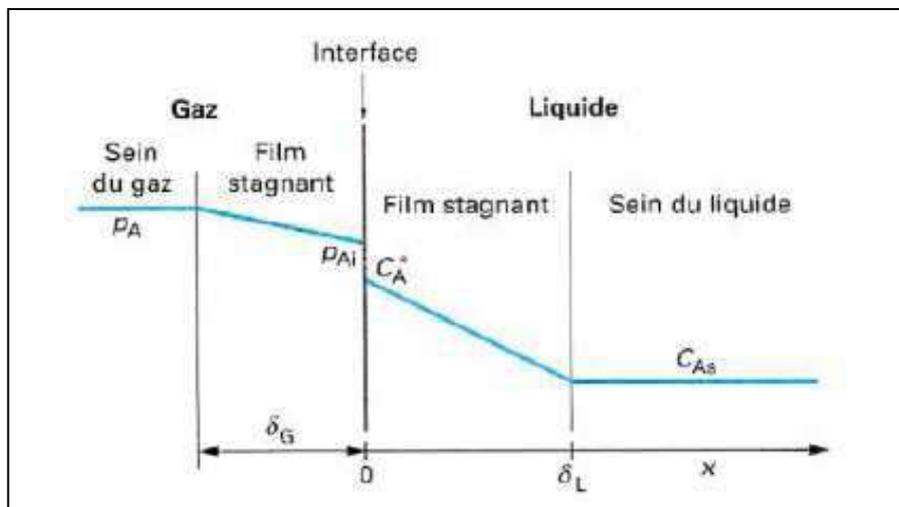


Figure 7 : Modèle du double film [20]

Dans ce cas, 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.

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

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.

k_G (m.s⁻¹) : le coefficient partiel de transfert de matière du côté gaz ;

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

$$k_L = \frac{D_A}{\delta_L} \quad , \quad k_G = \frac{D_A}{\delta_G} \quad (2)$$

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

δ_L : l'épaisseur du film côté liquide.

δ_G : l'épaisseur du film côté gaz.

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 : $P_{Ai} = H C_A^*$. (3)

Où H (Pa.m³.mol⁻¹) est la constante d'Henry.

Le double film se comporte donc comme s'il était constitué de deux résistances en série, une dans chaque film. En pratique, les épaisseurs des films ne peuvent pas être mesurées et l'intérêt du modèle réside dans l'hypothèse d'une proportionnalité entre les coefficients de transfert et les coefficients de diffusion. Cependant, ce modèle reste généraliste car il fournit un coefficient de transfert proportionnel au coefficient de diffusion D, alors que les résultats expérimentaux donnent des coefficients proportionnels à Dⁿ, avec n compris entre 0,5 et 0,7 quand seuls les phénomènes de diffusion limitent le transfert [21].

Les solvants physiques séparent le CO₂ des autres constituants gazeux par différence de solubilisation. Le CO₂, plus soluble, se retrouve sous forme moléculaire dans le solvant. Ainsi il y a absorption du CO₂ tant que la pression partielle en CO₂ à l'interface est supérieure à la pression partielle à l'équilibre. Le flux d'absorption est alors proportionnel à la différence entre ces deux pressions. C'est pourquoi les solvants physiques sont généralement utilisés pour les fortes pressions partielles. En pratique, les procédés utilisant des solvants physiques ne sont utilisés que pour des pressions partielles en CO₂ supérieures à 1,4 MPa [22].

II.4. L'absorption chimique

Généralement dans les procédés de traitement des gaz acides, lorsqu'un composé dissout dans la phase gazeuse s'absorbe dans la phase liquide, il est souvent associé à des réactions chimiques dans la phase liquide. Ces réactions peuvent être irréversibles (cas de NH₃ dans H₂SO₄ par exemple, dans ce cas la régénération du solvant n'est pas possible) ou réversible, ce qui permet la régénération et le recyclage du solvant.

Le composé A sous forme gazeuse se solubilise dans le solvant puis réagit avec un composé B (amine, carbonate de potassium...). La réaction chimique permet de limiter la présence de A sous forme moléculaire dans le solvant et donc de diminuer la pression partielle en A à l'équilibre. Cela permet une séparation de A même à faible pression partielle. La réaction chimique est reliée au facteur d'accélération E qui représente le rapport entre le flux moyen d'absorption en présence de réaction chimique et le flux moyen d'absorption en l'absence de réaction chimique.

La réaction chimique permet d'augmenter le gradient de concentration de A à l'interface gaz-liquide (Figure 12) et donc d'augmenter le flux d'absorption [16].

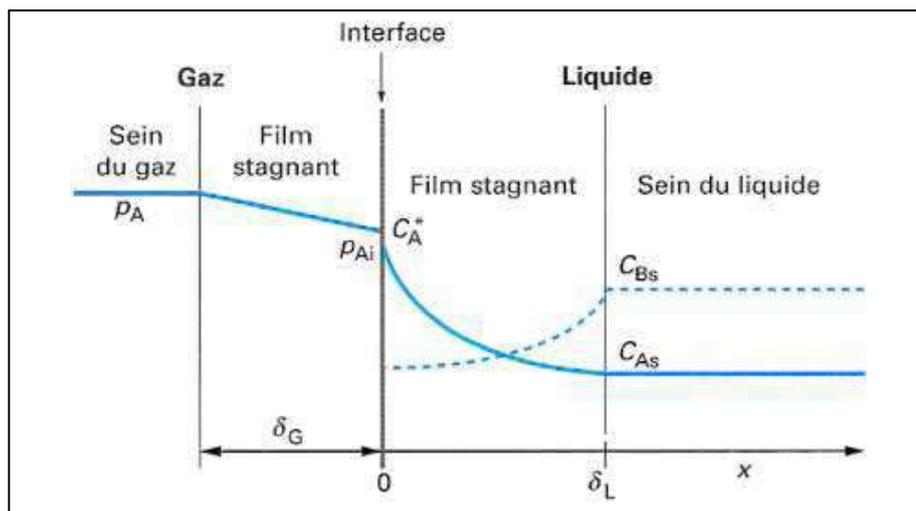


Figure 8 : Profils de concentration dans le film liquide dans le cas d'une absorption avec réaction chimique [20]

Cas d'une réaction chimique irréversible d'ordre 1, 1[20] :

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 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-2}$) 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 :

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

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 : $3 < Ha < E_i/2$

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

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

- Réaction instantanée : $Ha > 10 E_i$

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

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

II.5. Les solvants chimiques

Les alcanolamines [16] :

Les solvants chimiques sont généralement des solutions aqueuses à base d'amines. Les amines sont des molécules organiques comportant une ou plusieurs fonctions amines (-N). Le groupement amine assure la basicité de la solution nécessaire à la réaction avec les gaz acides. Ces amines sont classées suivant le degré de substitution de leur atome d'azote.

- Les amines primaires telles la monoéthanolamine (MEA) et la diglycolamine (DGA).
- Les amines secondaires telles la diéthanolamine (DEA) et la diisopropanolamine (DIPA).
- Les amines tertiaires telles la n-méthyl-diéthanolamine (MDEA) et la Triéthanolamine (TEA).

Ces dernières années, de nouvelles amines ont été développées pour diminuer le surcoût énergétique lié au captage du CO₂. Il s'agit d'amines à encombrement stérique. L'amine à encombrement stérique la plus connue est la 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP). Des solvants utilisant de telles amines, connus sous le nom de KS-1, KS-2 et KS-3, sont aussi développés par Mitsubishi Heavy Industry.

II.6. Mécanisme réactionnel

Il est généralement convenu que les amines primaires et secondaires vont réagir directement avec le CO₂ pour former un carbamate. La molécule de CO₂ va réagir avec la fonction amine pour former un groupe COO⁻ et libérer un proton. La théorie la plus connue est celle de la formation d'un zwitterion, espèce chimique possédant simultanément des charges positives et négatives, suivie d'une déprotonation de ce zwitterion par une base pour former un carbamate.

La formation d'un zwitterion entre l'amine et le CO₂ pour une amine primaire et secondaire :



Où: R₁=R₂=C₂H₄OH

La déprotonation du zwitterion – formation du carbamate :



Avec B une base: H₂O, amine, OH⁻, HCO₃⁻ et CO₃²⁻.

Les amines tertiaires ne réagissent pas directement avec le CO₂, mais vont favoriser la réaction de formation du bicarbonate suivant la réaction suivante :



A cause des limitations de ces amines (vitesse de réaction avec le CO₂, importante consommation énergétique lors de la régénération du solvant, corrosion...), la recherche s'est portée sur les amines à encombrement stérique et les mélanges d'amines.

II.7. Absorption physique-Absorption chimique : Comparaison [16]

La figure suivante représente l'évolution de la pression partielle en CO₂ à l'équilibre en fonction de la quantité totale de CO₂ solubilisé dans deux solvants, l'un physique et l'autre chimique.

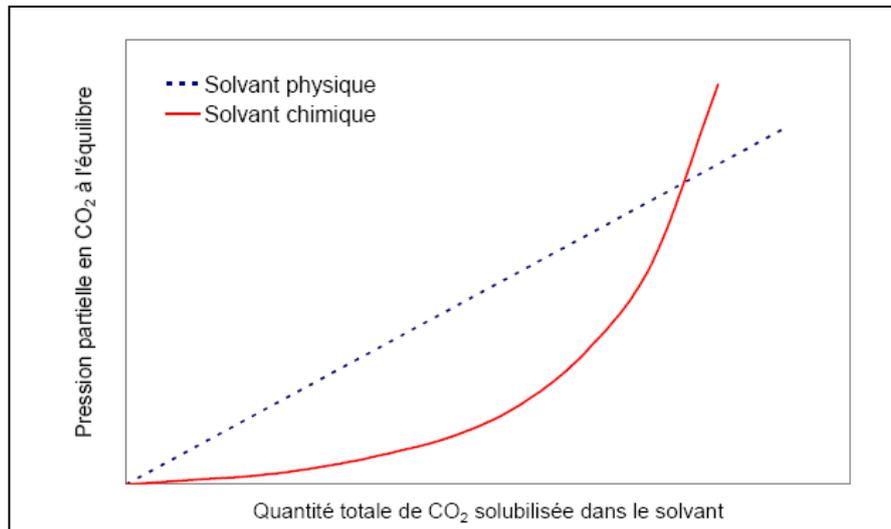


Figure 9 : Pression partielle en CO₂ à l'équilibre pour un solvant physique et un solvant chimique

Contrairement au solvant physique, la pression partielle en CO₂ au-dessus d'un solvant chimique ne varie pas linéairement avec la quantité de CO₂ dissoute. La réaction chimique permet d'abaisser la pression partielle en CO₂. Cependant, au-delà d'une certaine quantité de CO₂ solubilisée, la réaction a consommée la majeure partie de l'agent actif expliquant une augmentation rapide de la pression partielle en CO₂.

Pour les faibles pressions partielles en CO₂, l'utilisation d'un solvant physique n'est donc pas envisageable. En effet, pour des fumées à pression atmosphérique contenant de faible quantité de CO₂, l'utilisation d'un solvant physique résulterait en un débit de solvant trop important.

En ce qui concerne l'absorption chimique, le procédé de captage du CO₂ est basé sur la réversibilité de la réaction chimique par apport de puissance thermique. Les solvants chimiques sont sélectifs par rapport aux gaz inertes tels que l'azote et permettent de récupérer jusqu'à 95% et plus du CO₂ présent dans les fumées tout en ne contenant que des traces des autres composés gazeux.

II.8. Le procédé de captage par absorption chimique

Pour le captage du CO₂ en postcombustion, le procédé le plus utilisé se présente comme suit : les fumées sortant du four riche en dioxyde de carbone sont compressées jusqu'à la pression de fonctionnement de la colonne d'absorption puis refroidies avant leur introduction dans l'absorbeur à contre courant avec une solution aqueuse d'amines. Les fumées épurées sont récupérées en tête de colonne tandis que la solution aqueuse d'amines

chargée en CO₂ passe par un échangeur de chaleur afin qu'elle soit préchauffée par le solvant sortant au pied de la colonne de régénération. La solution riche est ainsi introduite dans la colonne de régénération où elle subit une distillation. La chaleur nécessaire est fournie par la vapeur d'eau qui se condense au niveau du rebouilleur. Le solvant régénéré est récupéré en bas de la colonne, il sera refroidi puis pompé afin qu'il soit réutilisé. Quant au flux du CO₂ en tête de colonne, il sera déshydraté, le CO₂ est comprimé puis refroidi jusqu'aux conditions de transport et de stockage. Le schéma suivant illustre le procédé :

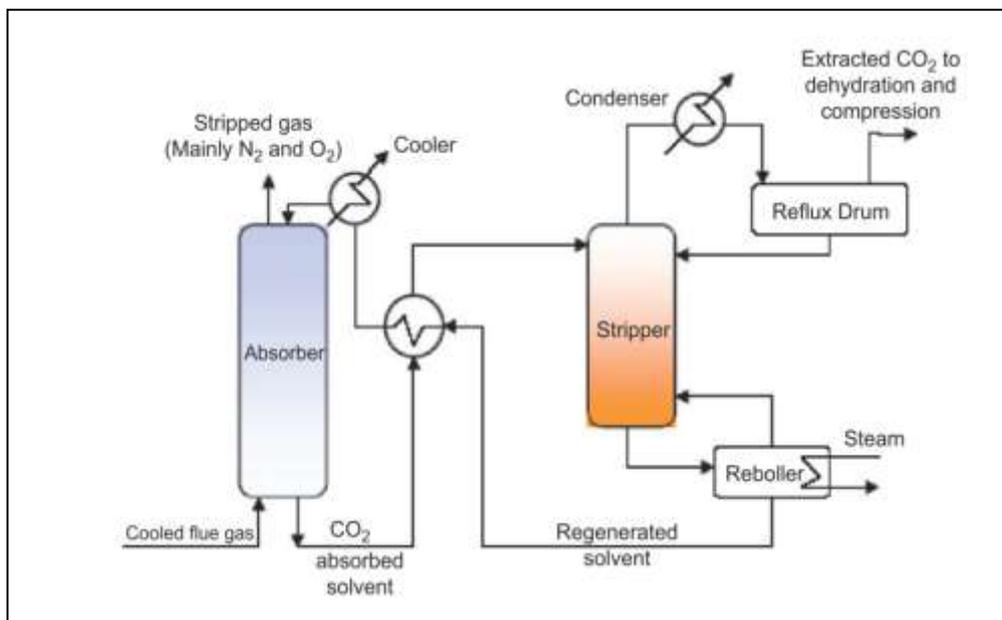


Figure 10 : Procédé de captage du CO₂ en postcombustion par un solvant d'amines [23]

Dans ce présent travail, nous avons à dimensionner les différents équipements du procédé qui sera mis en place sur la cimenterie de Meftah. Mais avant le dimensionnement, nous avons à choisir l'amine appropriée pour l'absorption, c'est pour cela que nous présentons dans le chapitre suivant une étude comparative des différentes amines.

Chapitre III

Etude comparative des amines

III.1. Introduction

Parmi les solvants chimiques, les solutions d'alcanolamines sont les plus utilisées dans les procédés d'absorption des gaz acides. Le gaz réagit chimiquement avec l'absorbant liquide pour former des complexes plus ou moins faiblement liés. 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 tel le CO_2 [24].

Dans ce présent chapitre, nous donnerons brièvement les caractéristiques des différentes familles d'alcanolamines (primaires, secondaires, tertiaires et les amines à encombrement stérique), leurs avantages et inconvénients. Par la suite, nous discuterons des mélanges d'amines et des amines activées par la pipérazine pour enfin traiter le grand problème de la corrosion des équipements et ainsi conclure.

III.2. Les amines primaires, secondaires et tertiaires

Dans les procédés industriels d'absorption de CO_2 , la MEA, DEA et MDEA sont les solvants chimiques les plus utilisés. De ce fait, la solubilité du CO_2 dans les solutions aqueuses de ces alcanolamines a fait l'objet de plusieurs études expérimentales (voir annexe). Généralement, ces études ont été effectuées dans un intervalle de températures allant de 293.15 à 353.15 K pour des concentrations en amines variant entre 10 et 45 % massique [25].

III.2.1. La Monoéthanolamine MEA

La monoéthanolamine était considérée pour longtemps comme un solvant par excellence pour l'absorption du CO_2 issu de la combustion du gaz naturel. De nos jours, les solutions de MEA sont remplacées par des solvants plus efficaces mais restent préférables dans le cas où le gaz à épurer est pauvre en CO_2 (des concentrations en CO_2 faibles) et lorsqu'on cherche une absorption poussée.

Les principaux avantages de la MEA qui justifient son utilisation massive sont sa grande réactivité, son faible coût et sa faible capacité d'absorption pour les hydrocarbures. L'efficacité de cette amine en tant qu'absorbant de gaz acides est illustrée par la figure 1 dans

laquelle la solubilité de CO_2 dans une solution aqueuse de monoéthanolamine est comparée avec la solubilité de ce même gaz dans l'eau pure.

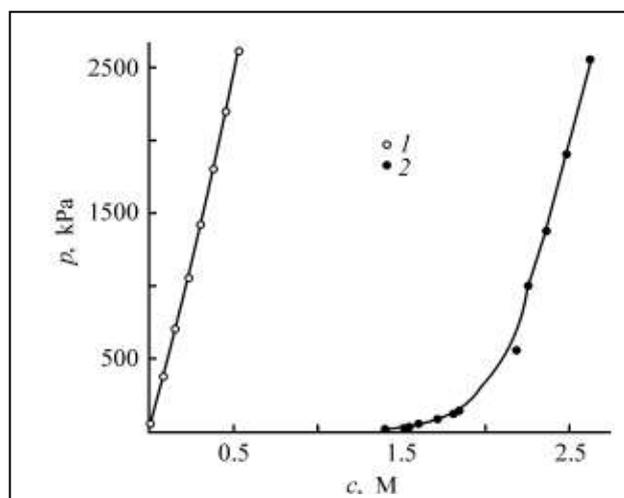


Figure 11 : Comparaison de la solubilité du CO_2 dans l'eau pure et dans une solution de MEA (2.5 M). (1) CO_2 - H_2O [26], (2) CO_2 -MEA- H_2O [27].

On constate que la présence de l'amine dans la solution aqueuse modifie remarquablement l'allure de l'isotherme de solubilité du gaz. Dans le cas de l'eau pure, l'isotherme est une courbe le long de laquelle la pression augmente fortement avec l'augmentation de la concentration de CO_2 et qui commence par l'origine c'est-à-dire la concentration nulle. Dans la solution aqueuse d'amine, on peut distinguer deux portions sur l'isotherme de solubilité du gaz acide. Quand le rapport molaire du gaz et de l'amine reste inférieur à l'unité, la pression augmente légèrement avec la concentration du gaz dans la solution car l'amine est protonée et la forme moléculaire du CO_2 est convertie en une forme ionique. Puisque les concentrations d'équilibre pour les ions sont atteintes, la courbe change brusquement car une augmentation supplémentaire dans la concentration du gaz n'est pas accompagnée d'une réaction chimique. Dans cette partie du graphe, la dissolution se produit par absorption physique [28].

Les inconvénients de la MEA sont :

- Son instabilité pour les températures élevées ce qui induit une corrosion des équipements ;
- La formation de carbamates ce qui nécessite une énergie supplémentaire pour la régénération ;
- L'enthalpie de réaction avec le CO_2 élevée (30% de plus comparée à la DEA) ;
- Perte de l'amine par évaporation due à sa pression de vapeur élevée.

III.2.2. La Diéthanolamine DEA

Les solutions de DEA ont été utilisées pour le traitement des gaz contenant de grandes quantités de COS et CS₂ en plus de H₂S et CO₂. La DEA a tous les avantages de la MEA, plus encore, elle est thermiquement stable donc moins agressive pour les équipements et forme moins de carbamates qu'une amine primaire. Une autre caractéristique spécifique importante de la DEA est sa grande capacité d'absorption, à titre d'exemple, une solution à 25 ou 30% massique en amine peut absorber de 0.7 à 1.0 mole de CO₂ par mole de DEA [28]. Sa faible pression de vapeur et de ce fait des pertes par évaporation négligeables la rend recommandable en tant qu'absorbant pour les faibles pressions partielles de CO₂. Son inconvénient majeur est la nécessité d'une distillation sous vide pour sa régénération, ajouter à cela de nombreuses réactions irréversibles avec le CO₂ formant ainsi des produits corrosifs [29].

III.2.3. La n-Méthyl-diéthanolamine MDEA [28]

Malgré son coût élevé comparée à la MEA et la DEA et sa faible réactivité avec le CO₂, la MDEA a quelques caractéristiques spécifiques qui, non seulement compensent ces inconvénients, mais la rendent économiquement plus rentable que les amines primaires et secondaires dans les procédés de traitement des gaz.

La MDEA est utilisée surtout pour sa capacité sélective d'absorber le H₂S dans un mélange avec le CO₂. Pour le CO₂, sa réaction avec la MDEA nécessite un intermédiaire comme source de protons pour la formation des ions hydrocarbonates. Les avantages de la MDEA par rapport à la MEA et la DEA sont sa faible volatilité ce qui évite les pertes par évaporation lors de la régénération, sa faible enthalpie de réaction [30] et sa régénération nécessite moins d'énergie que les autres amines. Cette économie d'énergie lors de la régénération est favorisée par le fait que la molécule de la MDEA n'a pas d'atomes d'hydrogène liés directement au nitrogène. Ainsi, la réaction avec le CO₂ ne forme pas de carbamates qui, lors de leur décomposition, nécessitent une énergie supplémentaire comme est le cas pour la MEA et la DEA [31, 32, 33].

Il faut noter aussi la grande stabilité de la MDEA. Elle ne se décompose qu'avec les hautes températures et donc la corrosivité est beaucoup plus moindre qu'avec les autres amines.

III.3. Comparaison

D'après ces études, il a été prouvé que pour les mêmes concentrations d'amines dans les solutions et pour la même température, la solubilité de CO₂ est généralement supérieure dans les solutions de MEA que celles de DEA et MDEA. Cependant, pour les pressions partielles moyennes ou élevées de CO₂, la solubilité est meilleure dans les solutions de MDEA, cette amine a l'avantage d'avoir une grande capacité d'absorption (1 mole de MDEA absorbe 1 mole de CO₂) parce qu'elle ne forme pas un carbamate.

La pression partielle de CO₂ à partir de laquelle sa solubilité commence à être meilleure dans les solutions de MDEA que celle de MEA dépend fortement des conditions expérimentales. A titre d'exemple, pour une solution d'amine à 30 % massique et 313.15 K, cette pression partielle de CO₂ est de 15 kPa et environ 220 kPa à 353.15 K [27].

Quant à l'enthalpie de réaction du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amines, elle est dépendante du taux de charge en CO₂ et dans une moindre mesure de la température. Elle augmente des amines tertiaires aux amines primaires pour les taux de charge inférieurs à l'unité, voir le Tableau 1 où elle est exprimée en kJ par mole de gaz absorbé.

Tableau1: Enthalpies des solutions de MEA, DEA et MDEA pour différents taux de charge [34, 35, 36]

Mole Ratio CO ₂ /Amine	Enthalpy of Solution, kJ.mol ⁻¹		
	MEA (2.5N)	DEA (3.5N)	MDEA (4.28N)
0.1	-	-	60.9
0.2	85.4	76.3	-
0.4	66.0	65.4	-
0.5	-	-	54.3
0.6	50.7	50.3	-
1.0	29.5	32.4	33.7
1.2	23.1	27.3	-

Sachant que pour éviter les problèmes de corrosion, on utilise généralement des solutions avec un taux de charge inférieur à l'unité (voir Tableau 3), donc la chaleur à apporter pour la régénération des amines tertiaires est moins élevée que pour les amines secondaires et surtout primaires.

III.4. Mélanges d'amines

Ces dernières années, les mélanges d'amines primaires, secondaires et tertiaires ont reçu un intérêt croissant pour l'élimination du CO₂. Les mélanges d'amines primaires et tertiaires (tels les mélanges de MEA et de MDEA) ou d'amines secondaires et tertiaires (DEA et MDEA par exemple) combinent la grande capacité d'absorption des amines tertiaires et la grande réactivité des amines primaires et secondaires [37, 38, 29].

De plus, puisque la MDEA ne forme pas un carbamate, les coûts de la régénération des mélanges MEA + MDEA ou DEA + MDEA peuvent être réduits par rapport à ceux de la MEA ou DEA. Ainsi, l'utilisation de mélanges d'amines peut améliorer le rendement des procédés de traitement des gaz.

Tableau 2 : Mélanges de MDEA et de MEA pour 313.15 K et 0.94 atm [39].

Mélanges d'amines à 30 % en solution aqueuse		Facteur d'accélération E	
MDEA (% mass)	MEA (% mass)	0,1 s	10 s
30,0	0,0	2,3	5,9
28,5	1,5	7,5	11,3
27,0	3,0	12,0	17,6
25,5	4,5	15,0	23,0

Alors que la cinétique d'absorption est améliorée par le remplacement de quelques pourcents d'amines tertiaires par une amine primaire ou secondaire, la capacité d'absorption a tendance à baisser ou à augmenter selon le taux de charge. La solubilité du dioxyde de carbone varie sensiblement quand on augmente la teneur en amine primaire dans le mélange MEA-MDEA pour une concentration totale en amines constante. La mesure des capacités d'absorption de mélanges d'amines MEA et MDEA en solution aqueuse, pour une concentration globale de 30 % massique et pour 333 K, (voir Figure 12), montre un faisceau de courbes qui passent par un même point correspondant à la pression partielle du CO₂ de 45 kPa et à un taux de charge, α , de 0,5 environ [40]. Au-delà de ce taux de charge, le remplacement de la MDEA par la MEA entraîne une diminution de la capacité d'absorption [24].

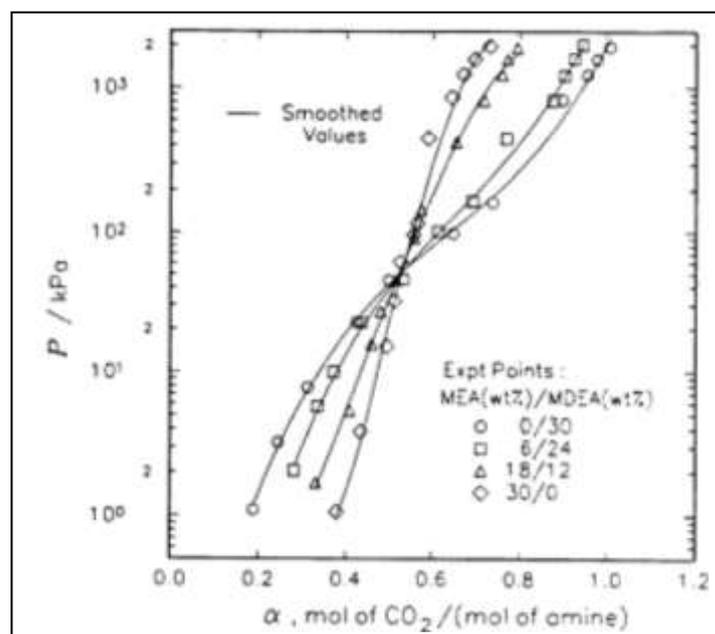


Figure 12 : Solubilité du CO₂ dans les mélanges MEA et MDEA à 333 K [40]

L'ajout d'amine primaire dans une solution aqueuse d'amine tertiaire entraîne une augmentation de l'enthalpie de réaction du CO₂ dans le solvant. Elle vaut, dans une solution aqueuse à 30 % mass de MEA, environ 85 kJ mol⁻¹, et 74 kJ mol⁻¹ dans le mélange 3 % massique de MEA et 27 % massique de MDEA pour un taux de charge α de CO₂ qui tend vers zéro. Cette enthalpie de réaction n'est en revanche que de 62 kJ mol⁻¹ dans une solution aqueuse à 30 % massique de MDEA [35].

La figure 3 représente la variation de l'enthalpie des mélanges MEA + MDEA en fonction du taux de charge α (mol CO₂/mol amines) :

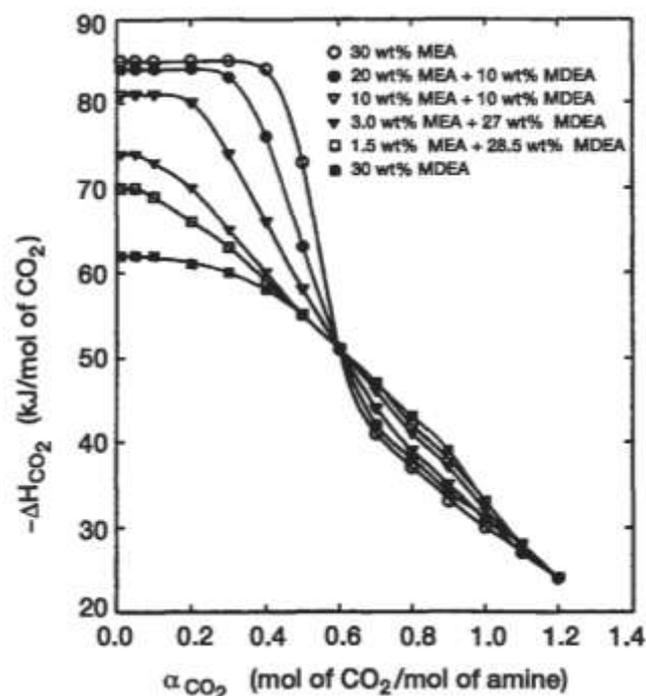


Figure 13 : Enthalpie de mélanges MEA + MDEA en fonction du taux de charge en CO₂ [41]

La densité et la viscosité des alcanolamines sont des propriétés physiques très importantes pour l'analyse expérimentale du taux d'absorption, le dimensionnement des colonnes d'absorption et le transfert de matière lors de l'absorption et la régénération car ces propriétés influent sur les valeurs du coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L).

C'est pour cela que la densité et la viscosité des solutions de MEA, DEA et MDEA et leurs mélanges ont fait l'objet de différentes études. Ces deux propriétés augmentent avec la diminution de la température et l'augmentation des concentrations en alcanolamines [25].

III.5. Les solutions d'alcanolamines activées par la pipérazine

L'absorption de CO_2 par les solutions aqueuses de pipérazine (PZ)-[$\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2$ -] [42, 43, 44] et les mélanges de PZ + MDEA [45, 46, 43, 47] a été étudiée par différents groupes de chercheurs.

La pipérazine est communément utilisée comme activateur pour les solutions de MDEA [48]. Etant une diamine cyclique et symétrique et ayant deux groupes amines secondaires, la pipérazine peut théoriquement absorber 2 mol de CO_2 pour chaque mole d'amine et favorise la formation rapide des carbamates [49]. Les solutions de MDEA activées avec la pipérazine ont aussi l'avantage de combiner entre la rapidité de la réaction avec le CO_2 et une enthalpie de réaction basse.

Les études de Jenab et al. [47] sur la solubilité du CO_2 dans les mélanges MDEA + PZ à des températures différentes montrent que l'absorption du CO_2 augmente avec l'augmentation de la concentration de PZ dans le mélange. Ces résultats sont confirmés par les études de Liu et al. [46] et Xu et al. [45]. Par contre, Ma'mun et al. [42] montrent que les solutions de PZ ont des performances inférieures à celle des solutions de MEA. D'après ces résultats expérimentaux, on peut conclure que la solubilité du CO_2 dans les solutions de PZ ne semble pas être supérieure à la solubilité dans les solutions de MDEA et DEA pour toutes les conditions expérimentales, voire inférieure à la solubilité dans les solutions de MEA. Cependant, PZ est un promoteur efficace pour la MDEA [25].

III.6. Les solutions d'amines à encombrement stérique

Dans le procédé d'absorption industriel, l'AMP (2-amino-2-méthyl-1-propanol) est l'amine à encombrement stérique la plus communément utilisée comme absorbant. C'est une amine primaire. La solubilité du CO_2 dans l'AMP a été largement étudiée.

La solubilité de CO_2 dans des solutions aqueuses d'AMP est inférieure à celle dans des solutions aqueuses de MEA pour de basses pressions partielles de CO_2 , mais elle est supérieure pour des pressions partielles de CO_2 élevées. La pression partielle de CO_2 dans le cas où sa solubilité dans les solutions aqueuses d'AMP est supérieure à la solubilité dans les solutions de MEA dépend fortement de la température et de la concentration d'amine en solution. Pour une solution à 30 % massique en amine, la solubilité de CO_2 devient plus grande dans des solutions aqueuses d'AMP que dans des solutions de MEA pour des pressions partielles de CO_2 autour de 3 kPa à 313,15 K et autour de 59 kPa à 353,15 K correspondant à un taux de charge dans la solution de 0,5 mol de CO_2 /mol d'amine [50]. Ceci est dû principalement au fait que l'AMP forme un carbamate très instable après réaction avec le CO_2 et requière une molécule d'amine pour chaque molécule de CO_2 réagie. Il a été aussi établi que la solubilité du CO_2 dans les solutions aqueuses d'AMP est plus grande que celle dans les solutions aqueuses de DEA pour des pressions partielles de CO_2 moyennes et élevées.

Finalement, à partir des études précédentes, on a trouvé aussi que la solubilité du CO_2 dans des solutions aqueuses d'AMP est meilleure en comparaison avec celle dans des solutions de MDEA pour tout l'intervalle de températures et l'intervalle de pressions partielles étudiés dans la littérature [25].

Mélanges d'AMP avec des amines conventionnelles primaires, secondaires et tertiaires

L'utilisation de mélanges d'amines primaires ou secondaires et d'amines à encombrement stérique dans les procédés de traitement des gaz est d'un grand intérêt aujourd'hui. Ces mélanges combinent la grande réactivité des amines primaires ou secondaires et la grande capacité d'absorption des amines à encombrement stérique.

On a trouvé qu'une augmentation de la concentration de l'AMP dans les solutions aqueuses d'un mélange d'AMP et de MEA a pour conséquence une diminution de solubilité du CO_2 dans ces solutions aux basses pressions partielles de CO_2 et correspondant à un taux de charge au dessous de 0,5 mol de CO_2 /mol d'amine. La solubilité augmente pour les moyennes et hautes pressions partielles de CO_2 correspondant à un taux de charge en CO_2 au dessus de 0,5 mol de CO_2 /mol d'amine [25].

III.7. Les composés entravant l'absorption d'un gaz acide [28]

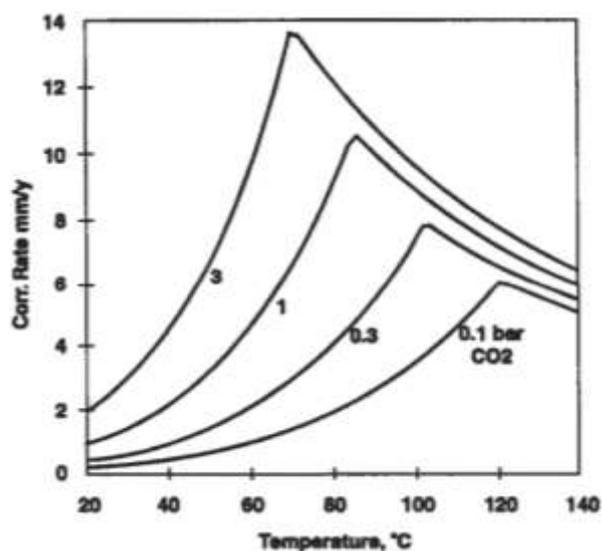
Les études mentionnées auparavant se sont intéressées à l'effet de différents composés ajoutés délibérément aux solutions afin d'accroître leur capacité d'absorption. Cependant, les procédés industriels comprennent des cas où des composés sont formés lors de l'absorption.

Un cas particulier important dans lequel des composés chimiques apparaissent au cours de l'absorption est la formation d'électrolytes forts. Obtenir des informations quantitatives concernant l'effet de ces électrolytes sur la solubilité du CO_2 dans une solution de MDEA par exemple est une tâche importante, car ces composés affectent fortement la solubilité des gaz acides dans les solutions d'amines. Néanmoins, dans des cas particuliers et à des températures élevées, il est impossible de prédire à priori l'effet de ces électrolytes sur la solubilité.

III.8. Dégradation du solvant et corrosion

La dégradation du solvant soit à cause de la régénération thermique continue, soit à cause de l'oxygène présent dans les effluents gazeux est un inconvénient majeur en captage de CO_2 par absorption en postcombustion. Cette dégradation va également influencer les taux de corrosion. Le moyen le plus couramment utilisé pour l'éviter est l'incorporation d'additifs oxydants (*oxygen scavengers*) pour diminuer les effets de l'oxygène, et d'additif anticorrosif. Une partie des installations doit être en inox pour éviter la corrosion [51]. Les hautes températures (au moins $100\text{ }^\circ\text{C}$ au-dessus du maximum idéal pour la MEA) associées aux gaz de postcombustion peuvent aussi dégrader le solvant et diminuer la solubilité du CO_2 [52]. La figure 14 montre l'influence de la température sur la dégradation de l'acier pour différentes pressions partielles de CO_2 :

Figure 14: Effet de la température sur la corrosion de l'acier pour différentes pressions partielles de CO_2 [53]



L'hydrolyse du carbamate de la MEA ou d'autres alcanolamines primaires et secondaires, pour former du bicarbonate, est difficile à cause de leur stabilité. Par contre les carbamates de quelques amines stériquement sélectives (*sterically hindered amines*) ont une stabilité considérablement moindre permettant au CO₂ de réagir avec pour former des ions bicarbonate. L'avantage dans ce cas est la possibilité de faire réagir une mole de CO₂ avec une mole d'amine. Cette stabilité moindre du carbamate facilite également la régénération [54]. Notons que la MDEA ne forme pas de carbamates.

Autour de 80% de l'énergie consommée dans l'absorption avec alcanolamines est dépensée dans la régénération [55]. Un facteur très important est que l'eau présente dans la solution doit être évaporée. L'énergie dépensée dépend directement de la quantité d'eau présente dans la solution. Une augmentation de la concentration en amine diminue la quantité d'eau et le débit de recirculation mais augmente les problèmes de corrosion.

La corrosion est très sensible aux paramètres de procédés : l'augmentation de la concentration d'amine, de la quantité d'oxygène et de CO₂ dissous accélèrent le taux de corrosion d'un système. En outre, les différents types d'amines provoquent divers degrés de corrosion dans le système [56]. Des tests effectués sur des pilotes montrent que les plus grands risques de corrosion se situent à l'entrée de la colonne de régénération, pour les hautes températures et fortes concentrations de CO₂ [57].

Le tableau 3 résume les concentrations en amine maximales et les taux de charge maximaux des courants pauvre et riche recommandés afin de minimiser les problèmes de corrosion :

Tableau 3: Les concentrations maximales d'amine et les taux de charge maximaux des courants riche et pauvre recommandés [29]

Amine	Maximum Wt% Concentration	Mol Acid Gas / Mol Amine		Reference
		Maximum Lean Loading	Maximum Rich Loading	
MEA	15 - 20	0.10 - 0.15	0.30 – 0.35	Dupart et al., 1993 [58]
MEA	15 - 20	0.08 - 0.12	0.35 – 0.40	Dingman et al., 1966 [59]
MEA*	18	0.13	-	Montrone and Long, 1971 [60]
MEA	18	-	0.3 – 0.4	Ballard, 1966[61]
MEA	10 - 20	-	0.25 – 0.45	Butwell et al., 1982 [62]
MEA	< 20	< 0.10*	< 0.4	Hall and Polderman, 1960 [63]
DEA	25 - 30	0.05 – 0.07	0.35 – 0.40	Dupart et al., 1993 [58]
DEA	20 - 30	-	0.33 – 1.0	Smith and Younger, 1972 [64]
DEA	20 - 30	-	0.77 – 1.0	Wendt and Daily, 1967 []
DEA	20 - 40	-	0.50 – 0.85	Butwell et al., 1982 [62]
MDEA	50 - 55	0.004 – 0.010	0.45 – 0.50	Dupart et al., 1993[58]
DGA	50 – 65	-	0.25 – 0.45	Butwell et al., 1982 [62]
DIPA	20 - 40	-	0.50 – 0.85	Butwell et al., 1982 [62]
(*) for CO₂ only				

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.

III.9. Conclusion

Les observations suivantes peuvent être dégagées : la solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses d'alcanolamines exprimée en termes de α (mol de CO₂ totalement absorbé (chimiquement et physiquement)/mol d'alcanolamines) diminue avec :

- La diminution de pressions partielle de CO₂ (à une température et une concentration d'amine constantes) ;
- L'augmentation de température (à une pression partielle et une concentration de CO₂ constantes) ;
- L'augmentation de la concentration d'amine dans les solutions aqueuses (à une température et une pression partielle de CO₂ constantes). Cependant, il a été observé

que si la solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses d'alcanolamines est exprimée en termes de molarité (M (mol/L)), la solubilité du CO₂ augmente avec l'augmentation de la concentration d'amine dans les solutions aqueuses.

Les solubilités de CO₂ dans les solutions aqueuses d'amine tertiaire conventionnelle (MDEA) et d'amines à encombrement stérique sont plus grandes que celles dans des solutions aqueuses d'amines primaires (MEA) et secondaires (DEA) aux pressions partielles de CO₂ élevées, et plus petites pour de basses pressions partielles de CO₂. La pipérazine est un promoteur efficace pour les solutions aqueuses de MDEA puisque une augmentation de la concentration de PZ dans les mélanges aqueux de PZ et de MDEA fait augmenter la solubilité de CO₂.

L'utilisation de solvants constitués de mélanges d'amines requérant des débits et des énergies de régénération moins importants peut apporter de considérables améliorations et de faire des économies dans les procédés de traitement de gaz.

Récemment, les mélanges d'amines à encombrement stérique et d'amines primaires ou secondaires comme (AMP + MEA) et (AMP + DEA) ont reçu un intérêt croissant en tant qu'absorbants de CO₂. En comparaison avec la MDEA, l'AMP a la même capacité d'absorption de CO₂ mais une plus grande réactivité avec le CO₂. La régénération des solutions aqueuses d'AMP consommerait moins d'énergie (donc coûterait moins cher) que dans le cas d'utilisation de MDEA en solution aqueuse suite à la formation de carbamates instable pour l'AMP. Ainsi, un mélange aqueux d'AMP et de MEA pourrait être un nouveau solvant pour les procédés de traitement des gaz [25].

Chapitre IV

Présentation de la cimenterie

IV.1. Présentation de la cimenterie [66]

La cimenterie de Meftah est implantée à une vingtaine de kilomètre au sud-est d'Alger, aux pieds des montagnes de l'Atlas, en bordure de la RN 29 menant vers Khemis El Khechna, elle se situe dans la commune de Meftah, Wilaya de Blida. Sa réalisation a été faite par le bureau d'étude SNC de Montréal de Canada. Elle a été mise en service en 1975. En 2008, le groupe Lafarge (partenaire français) est entré dans le capital de la S.C.MI (Société des Ciments de la Mitidja) avec un taux de 35%. La capacité de production prévue est de 1 million de tonnes de ciment par an.

L'usine de Meftah possède une seule ligne de production, elle est divisée en plusieurs zones :

- Zone I : carrière calcaire ;
- Zone II : cru ;
- Zone III : cuisson ;
- Zone IV : ciment ;
- Zone V : expédition.

Cette usine fonctionnant à voie sèche est équipée entre autres de :

- Deux halls de stockage : un pour le calcaire et un autre pour l'argile ;
- Un broyeur de cru à boulets (12.5 m de longueur et 4.6 m de diamètre);
- Deux silos d'homogénéisation et deux autres pour le stockage de matières premières ;
- Un four rotatif (84 m de long et 5.6 m de diamètre, une vitesse de rotation de 2 tours.min⁻¹ et une inclinaison de 3% par rapport à l'horizontale);
- Deux broyeurs de clinker BK1 et BK2.
- Huit silos de stockage de ciment.

IV.2. Composition du ciment

Minéralogiquement parlant, le ciment est fait essentiellement à partir de quatre constituants :

- La chaux CaO (désignation simplifiée « C ») plutôt basique ;
- La silice SiO₂ (désignation simplifiée « S ») ;
- L'alumine Al₂O₃ (désignation simplifiée « A ») ;
- L'oxyde de fer Fe₂O₃ (désignation simplifiée « F ») plutôt acide [67].

IV.3. Procédés de fabrication

Il existe trois procédés de fabrication utilisés à l'échelle industrielle :

Voie humide : Le cru est transformé en une pâte fluide par adjonction d'eau (entre 30 et 40% d'eau) avant d'entrer dans le four.

Voie semi-sèche : Le cru est aggloméré en granules par humidification avant la cuisson.

Voie sèche : Le cru entre dans le four sous forme de poudre, cette technique est aujourd'hui utilisée quasiment tout le temps car plus économique.

La cimenterie de Meftah utilise le procédé à voie sèche, donc nous allons détailler uniquement ce dernier.

IV.3.1. Extraction et concassage des matières premières

Les matières premières sont extraites de carrières généralement à ciel ouvert. Les blocs obtenus sont réduits, en éléments d'une dimension maximale de 150 mm dans des concasseurs situés, en principe, sur les lieux mêmes de l'extraction. Les matières premières sont acheminées vers des halls de stockage.

IV.3.2. Préparation de la matière première

Les grains de calcaire et d'argile sont intimement mélangés par broyage, dans des proportions définies, en un mélange très fin, le « cru ». À ce niveau, des corrections de composition peuvent être effectuées en incorporant, en faible proportion, de la bauxite, de l'oxyde de fer, etc. Le mélange cru est préparé automatiquement en fonction de la technique de fabrication utilisée.

IV.3.3. Homogénéisation

Cette opération peut être réalisée soit dans un hall où un mélange homogène est obtenu en disposant la matière en couches horizontales juxtaposées, puis en la reprenant verticalement avec une roue-pelle ; soit dans un silo vertical par brassage par air comprimé [67].

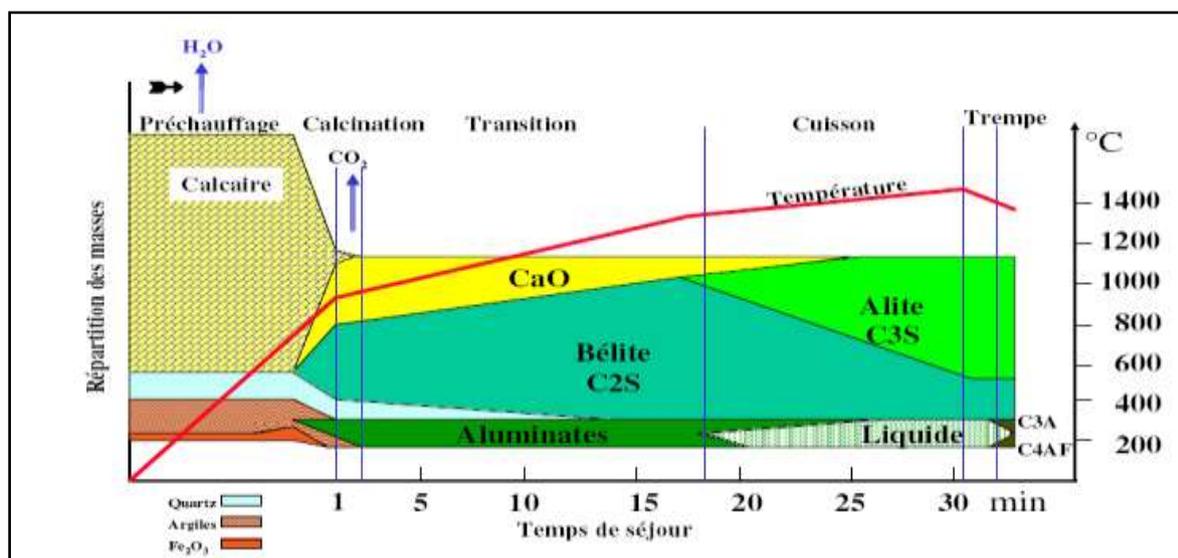
IV.3.4. Cuisson du cru

Les fours utilisés pour l'obtention du clinker sont de forme cylindrique, ils tournent lentement à 1 à 3 tours par minute, leur longueur est d'environ 100 mètres et de diamètre environ 5 mètres. Ils sont légèrement inclinés par rapport à l'horizontale de telle sorte que le

Chapitre IV : Présentation de la cimenterie

cru entre par la partie la plus haute du four. Le brûleur est situé au fond du four et produit une flamme à environ 2000°C. Il s'établit un gradient thermique entre l'entrée du four et la sortie de celui-ci de 800°C à 1500°C environ. Avant d'entrer dans le four, le cru sous forme de poudre traverse un échangeur de chaleur dans lequel circulent en sens inverse les gaz très chauds qui s'échappent du four. Le cru est donc préchauffé à une température d'environ 800°C quand il atteint le début du four. La durée de séjour dans le four est d'environ une demi-heure [68].

A partir de 700°C environ, la première réaction de transformation de clinkerisation commence à se produire. Le carbonate de calcium issu du calcaire subit une réaction de décarbonatation selon la réaction suivante : $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. On obtient alors de la chaux vive (CaO) accompagnée d'un important dégagement gazeux de CO_2 . Sous l'effet de la chaleur, on observe une scission de l'argile en silice (SiO_2), en alumine (Al_2O_3) et en oxyde de fer (Fe_2O_3). A partir d'environ 1300°C les réactions de clinkerisation se poursuivent. La figure suivante représente la répartition de la masse du cru le long du four en fonction de la température et du temps de séjour.



IV.3.5. Broyage du clinker

On ajoute du gypse (minéral de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$) (3 à 5 %) au clinker refroidi afin d'apporter des sulfates qui permettent de ralentir la prise du ciment puis le tout est broyé en une fine poudre (grains de 40 microns environ), la poudre obtenue est du ciment Portland. Pour obtenir d'autres types de ciments, on mélange avant broyage d'autres composés comme

Chapitre IV : Présentation de la cimenterie

des résidus de la sidérurgie (laitier de hauts fourneaux), des cendres volantes de centrales électriques,etc. [68]

IV.3.6. Stockage et expédition

Le ciment est stocké dans des silos puis expédié soit dans des sacs de 50 kg ou bien en vrac par les camions et les wagons.

La figure suivante résume les différentes étapes de fabrication du ciment par voie sèche de la matière première à l'expédition :

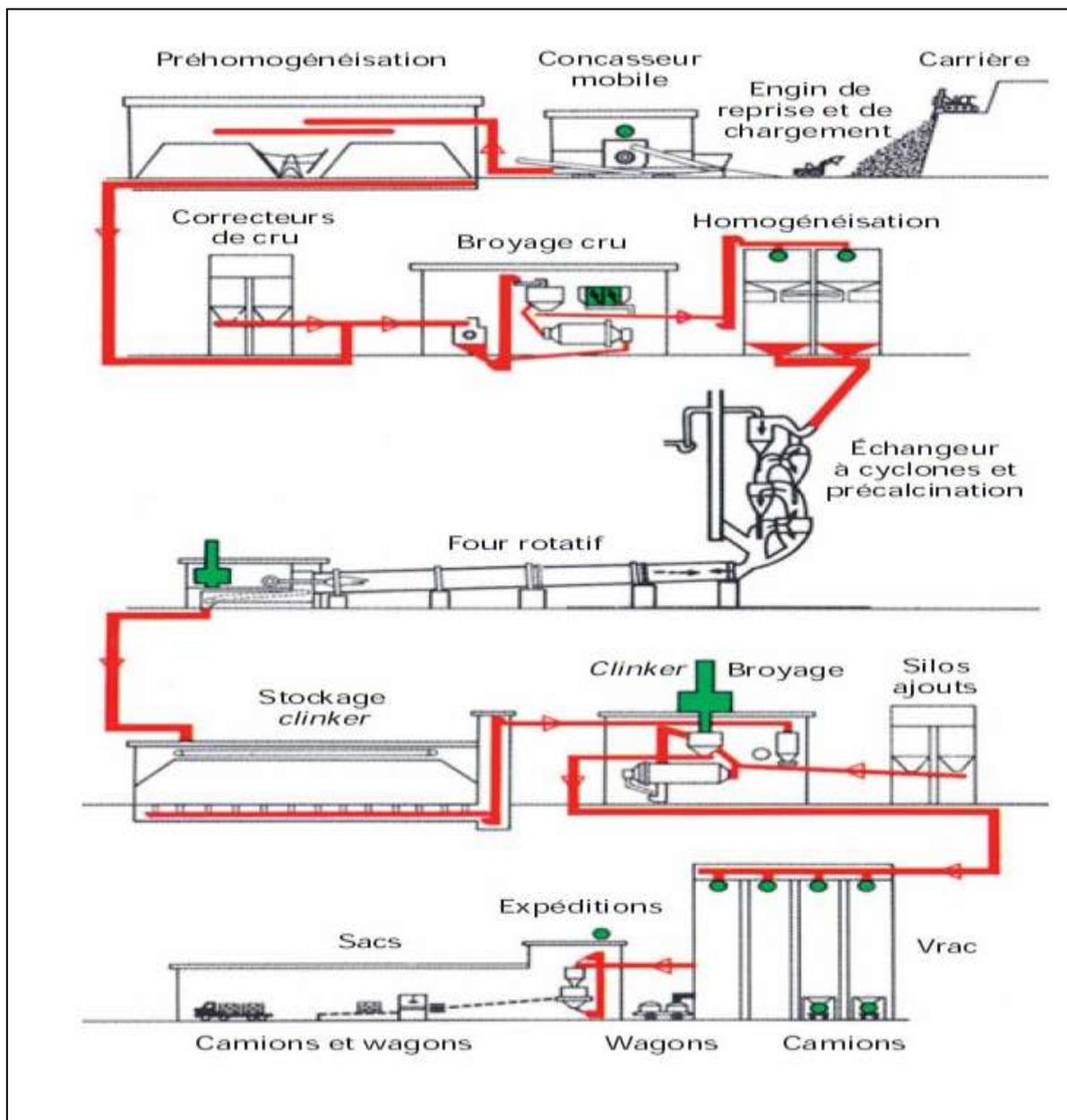


Figure 16 : Etapes de fabrication du ciment par voie sèche [67]



Chapitre V

Simulation

V.1. Simulation

La simulation est une démarche scientifique qui a déjà porté ses fruits surtout dans des disciplines comme l'industrie automobile, l'industrie aéronautique, le génie chimique, mais aussi tout ce qui touche aux systèmes de production et à la prévision [70].

Les principaux objectifs d'un programme de simulation sont les suivants :

- résoudre des équations de bilan matière et énergie pour chacun des réacteurs et chacune des opérations unitaires impliqués ;
- calculer les caractéristiques des courants en tout point de l'installation ;
- déterminer des éléments nécessaires au calcul complet de l'ensemble ;
- estimer les coûts et profits ; éventuellement optimiser les conditions de fonctionnement.

Ce genre de simulation peut être réalisé à l'aide d'un programme contenant des données spécifiques au problème, des calculs de propriétés physiques, des modèles d'opérations unitaires et/ou de réacteurs et des techniques de résolution numérique [71].

V.2. Présentation du simulateur

HYSYS est un environnement de simulation de procédés. Il est très performant notamment dans le cas de procédés industriels de raffinage du pétrole et les industries des gaz. Avec HYSYS, nous pouvons créer des modèles rigoureux, statiques ou dynamiques, pour le design d'installations, le contrôle de performance, la résolution de problèmes, l'amélioration des opérations...etc. A travers son interface interactive, nous pouvons manipuler facilement les variables d'un procédé.

V.3. Les modèles thermodynamiques

V.3.1. Le modèle de Peng-Robinson

Ce modèle est idéal pour les calculs des équilibres liquide-vapeur ainsi que le calcul des densités pour les systèmes d'hydrocarbures liquides. Plusieurs améliorations ont été apportées au modèle original de PR pour étendre son intervalle d'applicabilité et pour améliorer ses prédictions pour quelques systèmes non-idéaux. Cependant, dans les cas où des systèmes hautement non-idéaux sont rencontrés, l'utilisation des modèles d'activité est recommandée.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (19)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (20)$$

$$P : \text{la pression du système,} \quad a(T) = a(T_c)\alpha(T_R, \omega) \quad (21)$$

$$T : \text{la température,} \\ v : \text{Le volume molaire du gaz,} \quad a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (22)$$

$$a : \text{la pression interne,} \\ b : \text{le covolume,} \quad \alpha(T_R, \omega) = [1 + \kappa(1 - T_R^{1/2})] \quad (23)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (24)$$

V.3.2. Le modèle UNIQUAC [72]

Le modèle UNIQUAQ (UNIversal QUAsi Chemical) a été développé sur une base théorique de thermodynamique statistique fournie par le modèle de réseau quasi chimique de Guggenheim. La composition est considérée comme un concept local dépendant de l'environnement de la molécule. L'enthalpie libre molaire d'excès peut alors être décomposée en une partie combinatoire (exposant C) et une partie résiduelle (exposant R).

$$G_m^E = G_{m(\text{combinatoire})}^E + G_{m(\text{résiduelle})}^E = G^C + G^R \quad (25)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (26)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \left(\frac{z}{2}\right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (27)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j t_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j t_{ji}}{\sum_k \theta_k t_{kj}} \right] \quad (28)$$

$$l_i = \left(\frac{z}{2}\right) (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (29)$$

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. Z, nombre de coordination, il est généralement pris égal à 10 pour le calcul.

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad \text{Fraction d'aire moyenne} \quad (30)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad \text{Fraction de segment moyenne} \quad (31)$$

Les paramètres binaires dépendent de la température $t_{j,i} = \exp\left(-\frac{u_{j,i} - u_{i,i}}{RT}\right)$ (32)

V.3.3. L'Amine Package [73]

Le modèle Amine package utilise les équations de Kent et Eisenberg ainsi que celles de Li-Mater. Le modèle de Li-Mater montre une forte capacité pour le calcul de l'équilibre sur un intervalle large de température et de pression.

L'équation de Li-Mater est comme suit :

$$Y_i \phi_i^V P = H_i X_i \gamma_i^L \quad (33)$$

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.

V.4. Evaluation des quantités de CO₂ émises [74]

V.4.1. Simulation du four

Les émissions de CO₂ de la cimenterie proviennent du four. Une partie résulte de la combustion du gaz naturel, et une autre de la décarbonatation du calcaire. Le four est illustré globalement par le schéma suivant (figure 17):

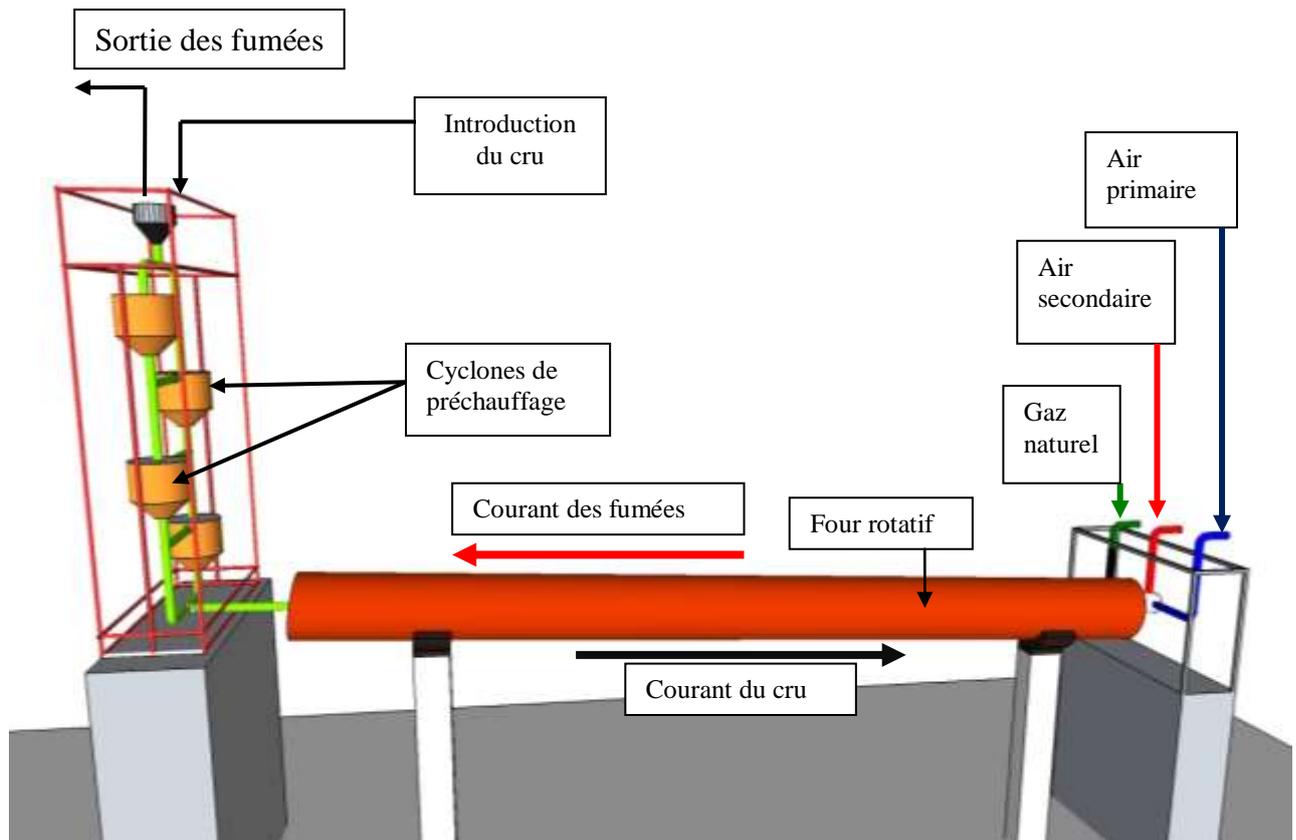


Figure 17 : Schéma global du préchauffeur et du four

Etant donné que le simulateur HYSYS ne permet pas de représenter directement le four vue sa complexité, nous avons proposé de le décomposer en une suite d'éléments simples:

- Un convertisseur illustrant la combustion du gaz naturel ;
- Un convertisseur illustrant la réaction de décarbonatation du calcaire ;
- Des échangeurs de chaleur pour le chauffage de la matière première en amont du four avant la décarbonatation ;
- Des échangeurs de chaleur pour compenser les pertes thermiques dues à l'endothermicité de la réaction.
- Des échangeurs de chaleur pour la clinkerisation des produits issus de la réaction et autres et enfin refroidissement du clinker.

Nous allons, tout au long de cette simulation, émettre des hypothèses afin de pouvoir coordonner ces éléments pour qu'ils traduisent autant que possible ce qui se passe réellement.

Simulation de la combustion :

Nous devons définir en premier lieu tous les composés associés aux réactions de combustion à savoir les constituants du gaz naturel et de l'air ainsi que leurs compositions comme illustré dans la figure 18 :

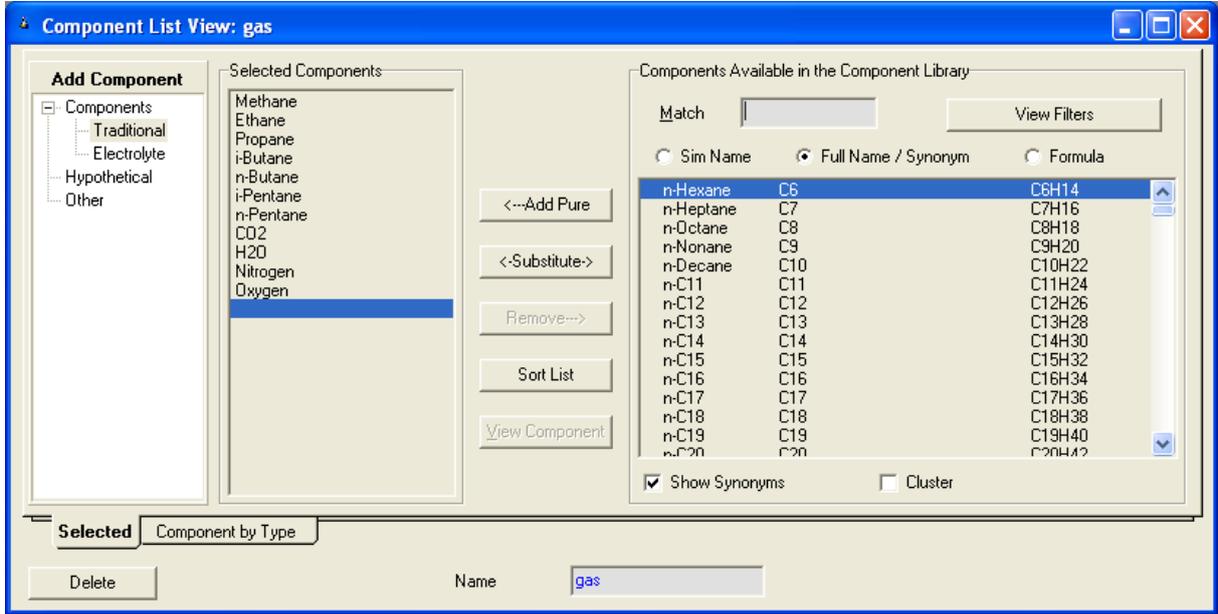


Figure 18 : Introduction des composés

Par la suite, nous associons à cette liste de composés le modèle thermodynamique adéquat. S'agissant dans notre cas d'un équilibre liquide-vapeur, le modèle de Peng-Robinson est le plus approprié.

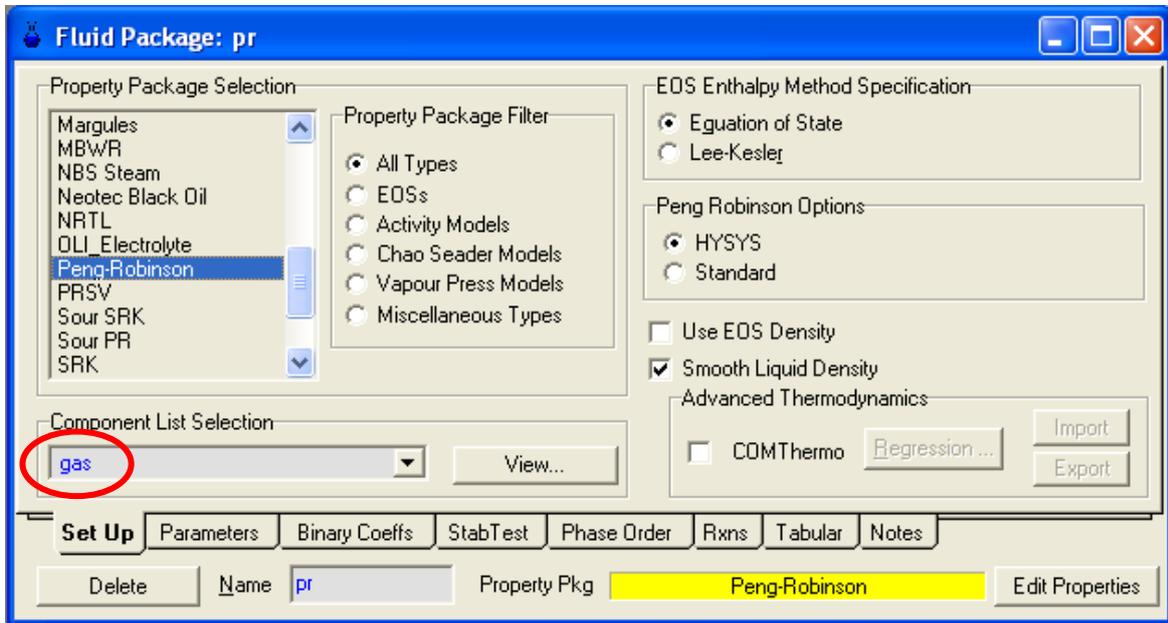


Figure 19 : Association du modèle thermodynamique

Avant d'entrer dans l'environnement de simulation, les réactions de combustion sont à définir selon la figure 20 :

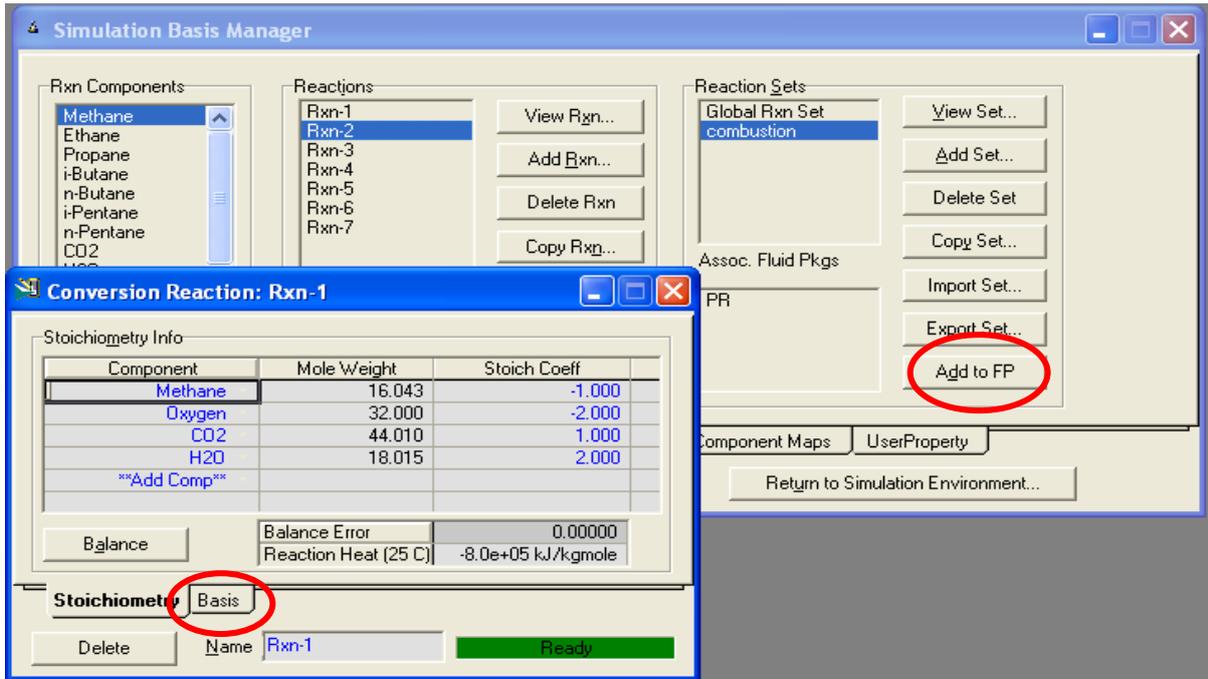
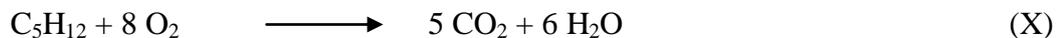
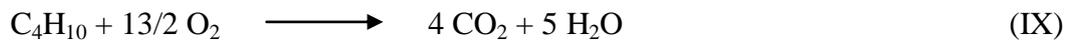
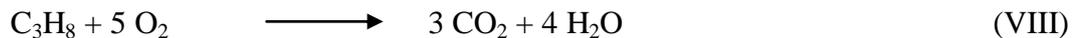
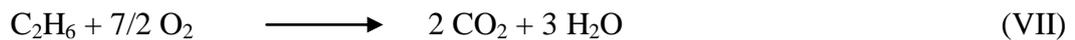


Figure 20 : Définition des réactions

Les réactions de combustion sont les suivantes :



Nous nous plaçons dans un cas idéal où les taux de conversions sont de 100 %, ceci est à introduire sous l'onglet "Basis". Une fois ces étapes accomplies, nous entrons dans l'environnement de simulation où nous définissons les différentes opérations : le convertisseur ainsi que les courants.

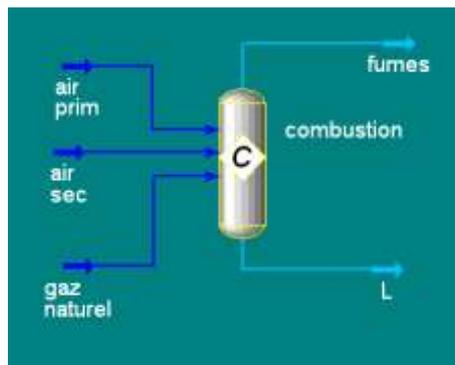


Figure 21 : le schéma PFD du convertisseur

Chapitre V : Simulation

Chaque courant entrant dans le convertisseur est à définir : température, pression, débit et composition. La composition du gaz naturel est donnée dans le tableau suivant (tableau1):

Tableau 4 : Composition du gaz naturel

Constituants	Composition (%molaire)
N ₂	5.30
CO ₂	0.15
CH ₄	83.50
C ₂ H ₆	7.90
C ₃ H ₈	2.10
C ₄ H ₁₀	1.00
C ₅ H ₁₂	0.05

La composition molaire de l'air est : 79% de N₂ et 21% d'O₂.

Lors de la combustion du gaz naturel, deux courants d'air sont utilisés : un courant d'air primaire pris directement de l'atmosphère et un courant d'air secondaire préchauffé par le clinker sortant du four. Les proportions de ces deux courants sont respectivement de 10 et 90% volumique. La combustion se fait avec 6% volumique d'air en excès. Le tableau suivant résume les données des entrées et des sorties du convertisseur :

Tableau 5 : Caractéristiques des courants entrant dans le four [66]

Courants entrant	Température (°C)	Pression (bar)	Débit (Nm ³ /h)
Gaz naturel	15	5	13 222
Air primaire	25	1.103	14 367
Air secondaire	850	1.226	129 302

Les résultats de la simulation sont donnés dans le tableau 3 suivant :

Tableau 6 : Résultats de la simulation de la combustion

Caractéristiques des fumées		Composition des fumées (%molaire)	
Températures (°C)	2361	CO ₂	9.186
Pression (bar)	1.103	H ₂ O	17.491
Débit	6493 kmol.h ⁻¹	N ₂	72.224
	180.4 t.h ⁻¹	O ₂	1.099

V.4.2. Simulation de la décarbonatation

La matière première utilisée dans le procédé de fabrication du ciment est constituée de composés solides inexistant dans la base de données du logiciel HYSYS, néanmoins, il nous permet de les introduire en hypothétiques.

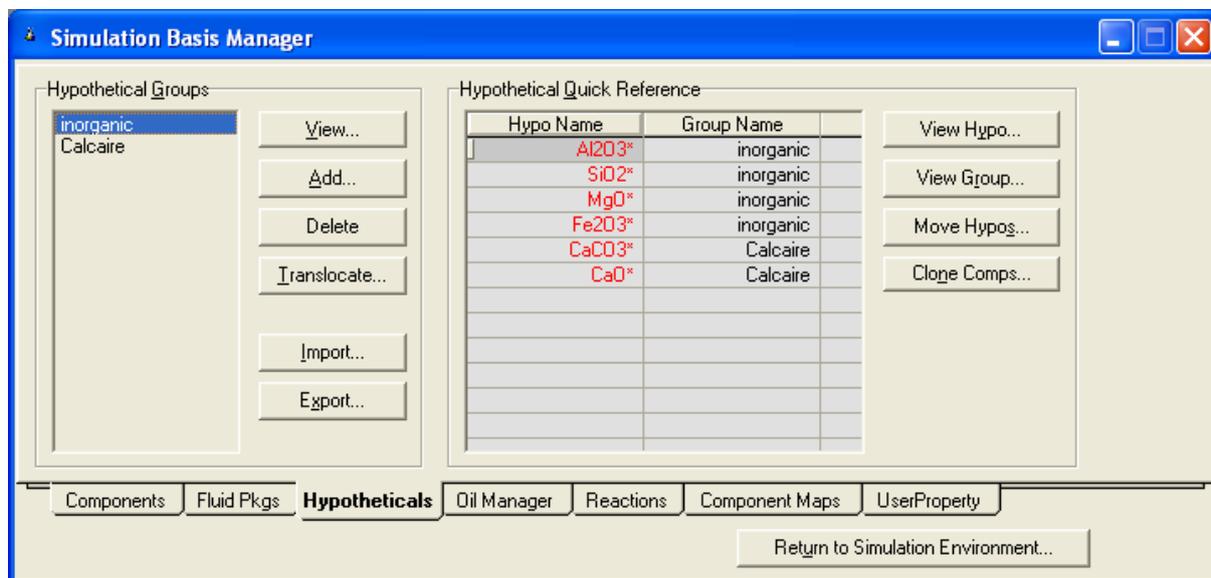


Figure 22 : introduction des composés hypothétiques

Pour faire cela, nous avons besoin des propriétés physiques et thermodynamiques de ces composés. Elles sont regroupées dans les deux tableaux 4 et 5.

Tableau 7 : propriétés physiques des composés hypothétiques [75]

Composé	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
CaCO ₃	100.09	2711	1339	/
CaO	56.08	3320	2570	2850
Al ₂ O ₃	101.94	3990	1999 à 2032	2210
MgO	40.32	3650	2800	3600
SiO ₂	60.06	2260	< 1428	2230
Fe ₂ O ₃	159.70	5120	1560	/

Tableau 8 : propriétés thermodynamiques des composés hypothétiques [75]

Composé	ΔH de formation à 25 °C (kcal.mol ⁻¹)	ΔG à 25°C (kcal.mol ⁻¹)	Capacité calorifique (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	Domaine de température du Cp (K)
CaCO ₃	-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
Al ₂ O ₃	-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
SiO ₂	-202.46	-190.4	12.80 + 0.00447*T - 302000/T ²	273<T<1973
Fe ₂ O ₃	-198.5	-179.1	22.72 + 0.01604*T	273<T<1097

Pour simuler la décarbonation, nous procédons comme précédemment : nous créons une liste comportant les composés solides définis en hypothétiques à laquelle nous associons le modèle thermodynamique UNIQUAC. En dernier lieu, nous définissons la réaction de décarbonation que nous attachions au fluide package. Nous supposons que tout le calcaire réagit.



La composition du cru est la suivante :

Tableau 9 : composition du cru [66]

Composé	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
% massique	79.54	3.73	0.7	13.69	2.34

Tout au long de son cheminement, le cru est préchauffé graduellement en circulant à contre courant des fumées avant leur émission dans l'atmosphère. Initialement à 20°C, ces matières premières atteignent ainsi une température de 200°C juste avant leur introduction

dans les cyclones. A la sortie de ces derniers, le cru est prêt à être introduit dans le four rotatif avec un débit horaire de 173.778 tonnes.

Dans tous nos calculs, nous avons supposé qu'il n'y a pas de phénomènes de transport de la matière première par entrainement, c'est-à-dire que la matière solide circule uniquement dans un seul sens, à contre courant des fumées. De plus, les pertes thermiques tout au long du circuit ont été négligées.

Pour simuler le fonctionnement du four, nous l'avons divisé en plusieurs zones. Dans la première zone, le cru subit un chauffage. Nous supposons que dans la deuxième zone, la réaction de décarbonatation s'effectue totalement à une température fixe (réaction isotherme). Vu que la réaction est endothermique, l'énergie nécessaire est fournie par les fumées issues de la combustion. Dans la troisième zone, la chaux vive, produite lors de la décarbonatation ainsi que les autres composés (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO et SiO_2) subissent un chauffage : c'est la zone de clinkerisation. Le clinker se refroidit dans la quatrième zone puisque la flamme se situe entre les zones 3 et 4. Cette approche résume le mieux ce qui se passe dans le four, en réalité, les phénomènes sont très complexes mais les bilans thermiques et massique globaux sont respectés.

Suite à cette simulation, nous avons obtenu les résultats suivants : le cru est préchauffé dans les cyclones de 200 jusqu'à 850°C en circulant à contre courant des fumées qui sortent des cyclones à 559°C . Dans la première zone, le cru est chauffé de 850 à 900°C . Dans la seconde zone s'effectue la réaction de décarbonatation à 900°C , la température des fumées chute de 2120 à 1259°C . Les produits de la réaction sont chauffés jusqu'à 1450°C dans la troisième zone par les fumées issues de la combustion. Le clinker se refroidit dans la quatrième zone pour sortir à 1200°C . Cette quantité de chaleur perdue par le clinker chauffe le mélange air-gaz naturel juste avant la combustion.

Le schéma suivant résume globalement les différentes zones du four avec les températures correspondantes que se soit pour les fumées (en haut) ou pour les matières premières (en bas).

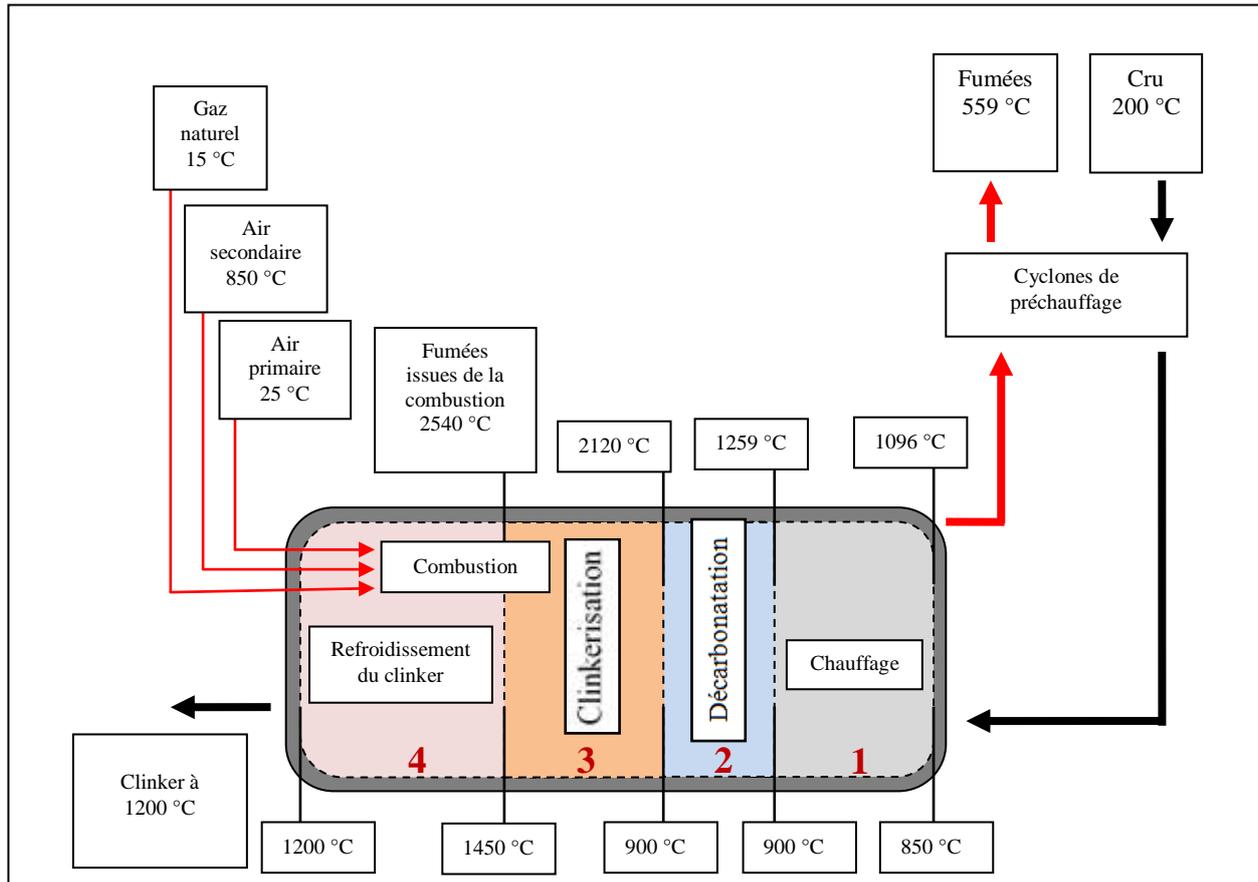


Figure 23 : Schéma des différentes parties du four

Les fumées sortent des cyclones de préchauffage à la température de 559 °C avec un débit de 7874 kmol.h^{-1} . Leur composition est détaillée dans le tableau suivant :

Tableau 10 : composition molaire des fumées sortant du four

Composé	CO ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂
% molaire	25.0954	14.4269	59.5831	0.8947

En réalité, la température des fumées à la sortie des cyclones est d'environ 360°C. Cela s'explique par les nombreuses pertes subies tout au long du circuit que nous n'avons pas prises en considération. Ces pertes (au niveau du four et des cyclones de préchauffage) sont évaluées à $5.786 \cdot 10^7 \text{ kJ.h}^{-1}$, soit 10.8% de la consommation énergétique totale du four.

Pour ce qui suit, nous supposons que les traitements d'élimination des SO_x et des NO_x sont effectués au préalable.

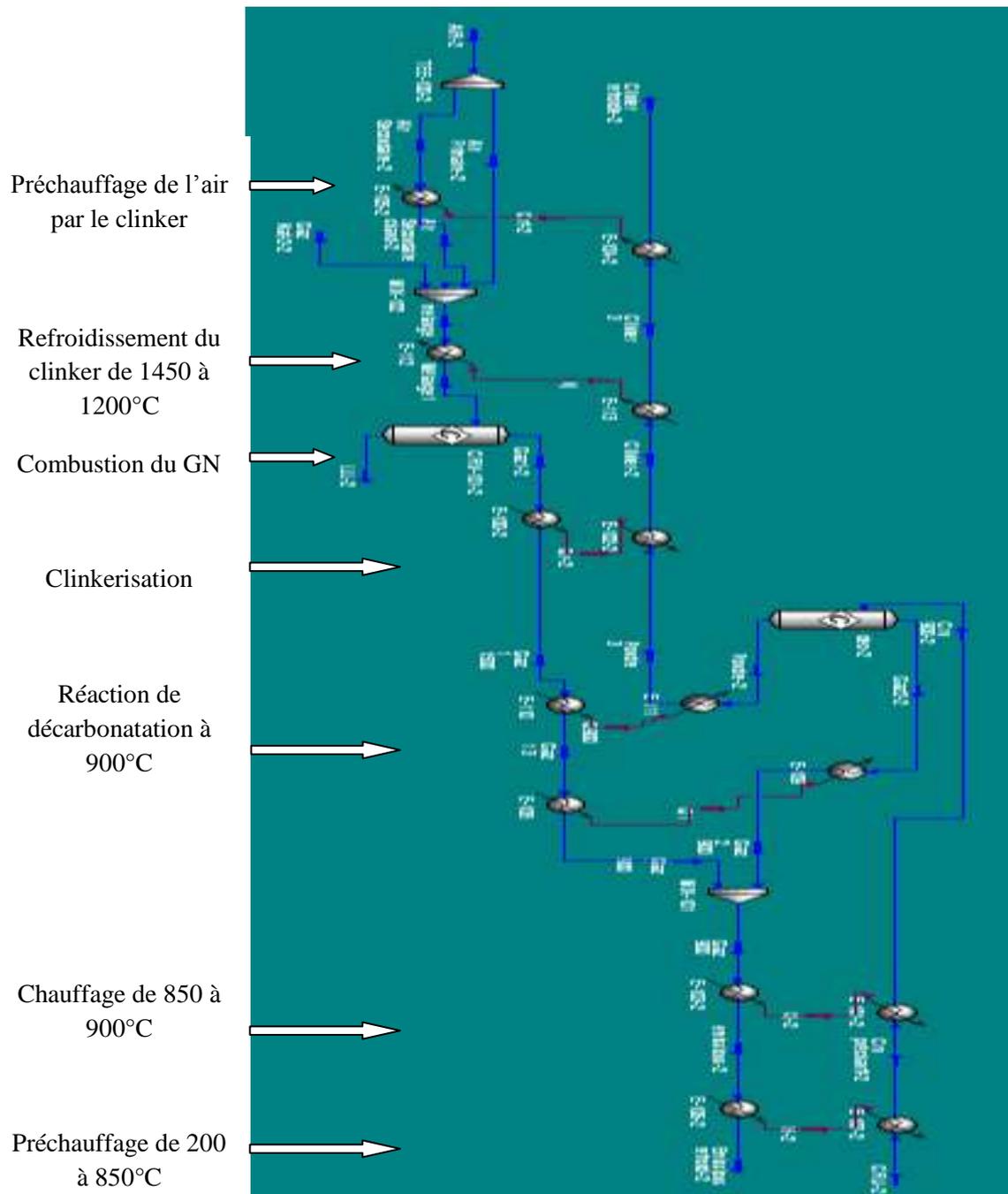


Figure 24 : Schéma PFD global du four

V.5. Simulation de l'absorption et de la régénération

V.5.1. Traitement des fumées

Avant l'introduction des fumées dans l'absorbeur, des traitements doivent être effectués. Un compresseur est prévu pour élever la pression des gaz à 40 bars. Ces gaz sont refroidis ensuite jusqu'à 40°C, température de fonctionnement de l'absorbeur. Une fraction liquide apparaît suite au refroidissement, elle est à éliminer par un ballon de flash.

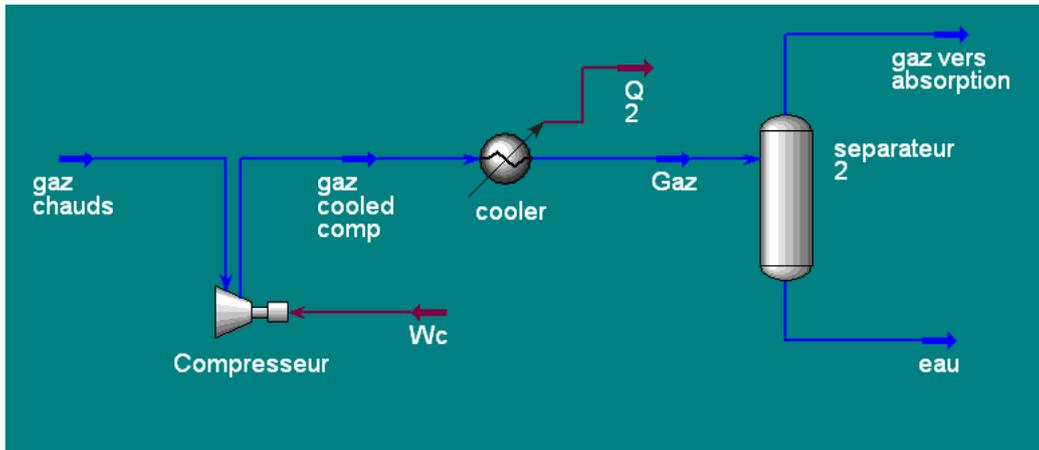


Figure 25: Schéma PFD du traitement des fumées

Le débit des gaz est de 6758 kmol.h^{-1} (221 t.h^{-1}) et leur composition est donnée dans le tableau suivant :

Tableau 11: composition des gaz à l'entrée de l'absorbant

Composé	CO ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂
% molaire	29.2285	0.3054	69.4236	1.0424

D'après ces résultats, la quantité du dioxyde de carbone à éliminer est estimée à 86.937 t.h^{-1} . Pour l'année 2010, la cimenterie de Meftah a fonctionné durant 5155.17 heures et aurait émis de ce fait 448 175 tonnes de CO₂ dans l'atmosphère c'est-à-dire l'équivalent de 0.8 tonne de CO₂ par tonne de clinker. Ces valeurs ont été obtenues par simulation. Au niveau de la cimenterie, les quantités de CO₂ émises ne sont pas mesurées mais calculées. Leurs résultats pour l'année 2010 ont été de 0.85.

V.5.2. Simulation de la colonne d'absorption

Cette partie permettrait l'évaluation des dimensions de la colonne d'absorption. D'après l'étude comparative des amines exposée dans le chapitre III, nous avons opté pour un mélange MDEA + MEA comme absorbant chimique. Certes ce n'est pas le meilleur mélange mais les choix sur le logiciel sont limités.

Il reste donc à déterminer leurs pourcentages respectifs et le taux de charge. Nous allons utiliser un mélange à 30 % massique d'amine et un taux de charge (α) de 25 % pour éviter les problèmes de corrosion. Pour les proportions en MEA et MDEA, nous allons tester plusieurs cas afin d'aboutir en fin de compte à un optimum.

Nous commençons par une solution aqueuse à 30 % en MDEA. Pour cela, nous créons une liste de composés et nous choisissons comme modèle thermodynamique l'Amine Package.

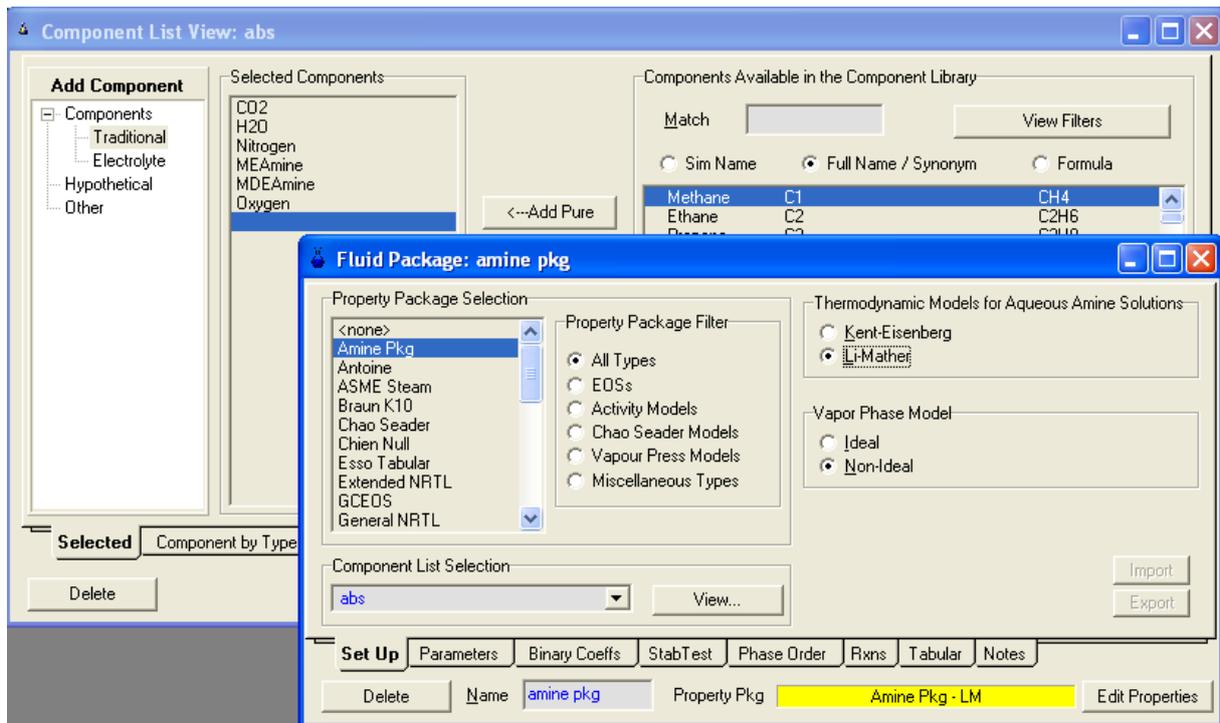


Figure 26 : Introduction des constituants et choix du modèle thermodynamique

Une fois dans l'environnement de simulation nous définissons les courants entrant dans l'absorbeur.

La quantité de CO₂ à capter étant connue, nous déterminons le débit de la solution aqueuse nécessaire sachant que 1 mole de MDEA absorbe 1 mole de CO₂. Le débit massique obtenu est de 3138.296 t.h⁻¹, soit 129800 kmol.h⁻¹. Une fois la colonne d'absorption ajoutée, les courants seront connectés comme suit :

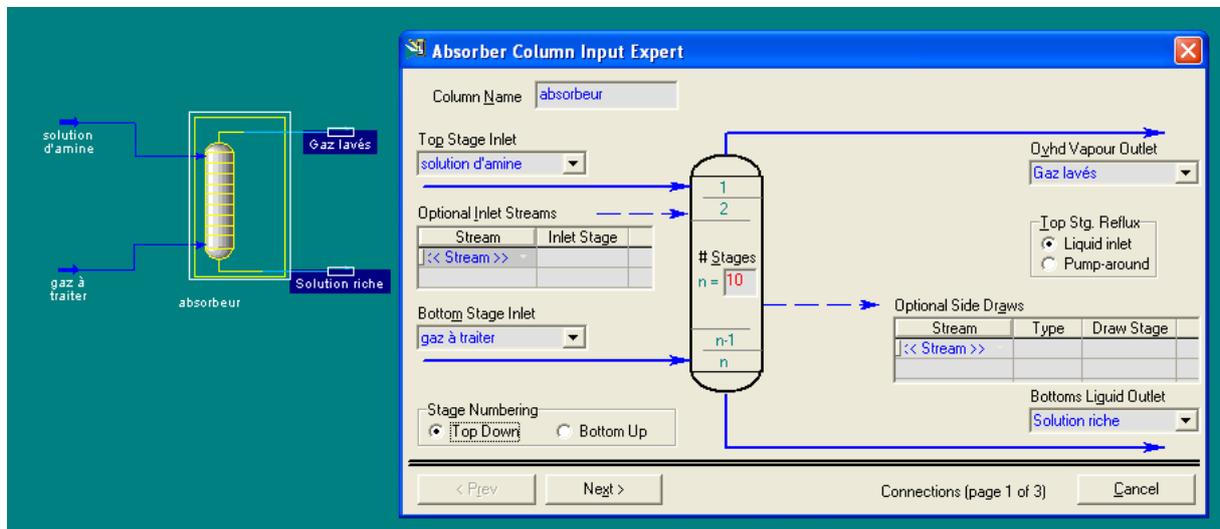


Figure 27 : Création de l'absorbeur et connexion des courants

Les pressions de fonctionnement de la colonne sont :

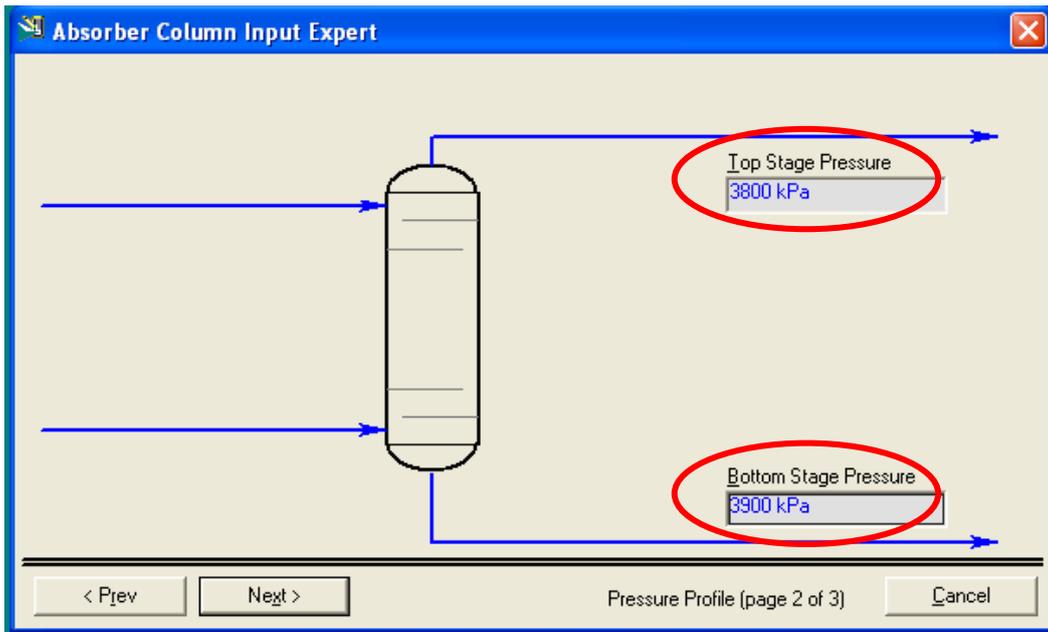


Figure 28 : Pression de fonctionnement de l'absorbeur

En cliquant sur "Next" puis sur "Done" et finalement sur "Run", la colonne ayant un degré de liberté nul converge au bout de 6 itérations.

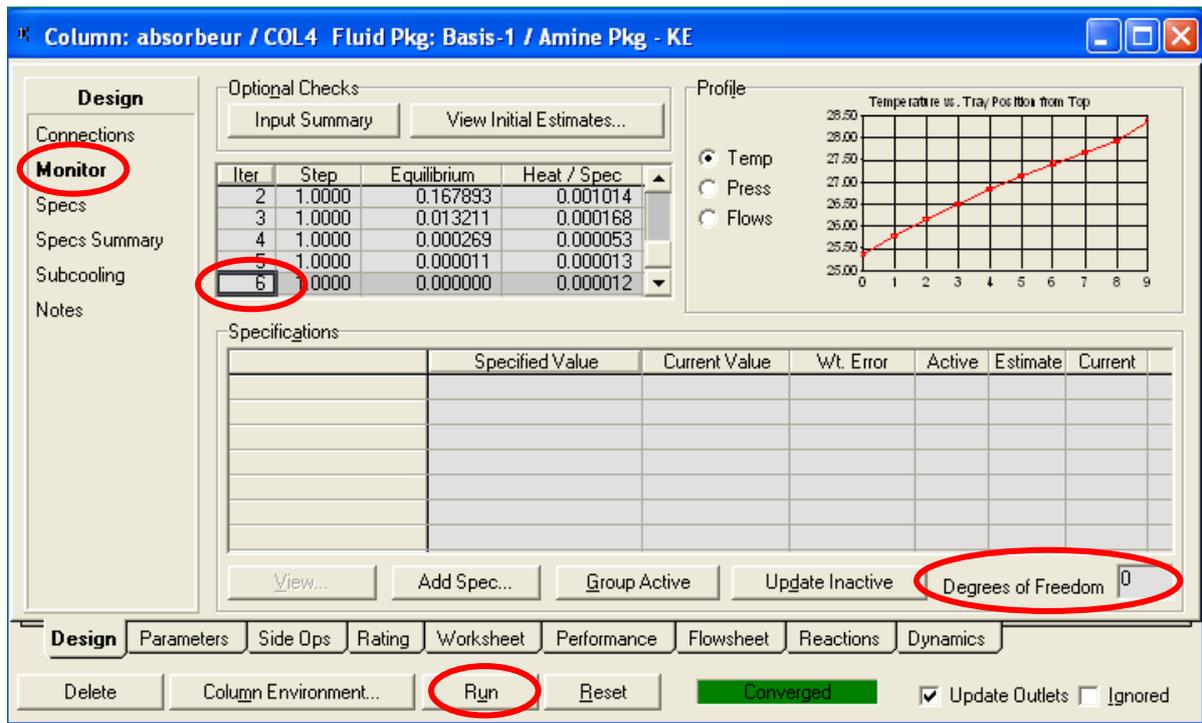


Figure 29 : Caractéristiques de la colonne

Les caractéristiques de la colonne pour un garnissage en anneaux de Raschig 3 inch sont données sur la figure suivante :

Section Results	
<input checked="" type="radio"/> Trayed	<input type="radio"/> Packed
<input type="button" value="Export Pressures"/> <input type="button" value="View Warnings..."/>	
Tray Results	
Section	Section_1
Internals	Packed
Section Diameter [m]	4.877
Max Flooding [%]	67.35
X-Sectional Area [m ²]	18.68
Section Height [m]	8.043
Section DeltaP [kPa]	2.537
Number of Flow Paths	

Figure 30 : Dimensions de la colonne d'absorption

Ce travail est refait pour des mélanges (MEA 1 % ; MDEA 29 %) , (MEA 5% ; MDEA 25 %), (MEA 10 %; MDEA 20 %) et (MEA 15 %; MDEA 15 %). Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau 12 : Dimensions des colonnes d'absorption pour différents mélanges d'amines (MEA + MDEA) pour $\alpha = 0.25$

Mélange	% massique		Débit de la solution d'amines (t/h)	% massique CO ₂ dans les gaz lavés	Dimension de la colonne d'absorption		
	MEA	MDEA			Garnissage	Diamètre	Hauteur
1	0	30	3138,296	32,1174	1 inch	7,01	1,207
					2 inch	5,791	8,468
					3 inch	4,877	8,043
2	1	29	3041,904	7.8203	1 inch	6,858	1,121
					2 inch	5,639	8,401
					3 inch	4,877	8,043
3	5	25	2710,245	0,1707	1 inch	6,553	0,995
					2 inch	5,486	8,332
					3 inch	4,572	7,889
4	10	20	2382,956	0,0316	1 inch	6,248	0,906
					2 inch	5,182	8,19
					3 inch	4,42	7,809
5	15	15	2127,226	0,0152	1 inch	6,096	1,067
					2 inch	5,029	8,117
					3 inch	4,267	7,727

D'après les résultats obtenus, nous constatons que la MDEA à elle seule est très peu réactive, elle réduit le taux de CO₂ de 39 à 32% massique seulement. En lui associant juste 1% massique de MEA, sa réactivité augmente significativement. En augmentant le pourcentage en MEA, l'absorption du CO₂ devient de plus en plus poussée, le débit massique de la solution et le diamètre de la colonne diminuent. Les meilleurs diamètres sont obtenus pour des anneaux de Raschig de 3 inch. Néanmoins, ces diamètres restent encore importants.

Les hauteurs des colonnes dépendent du nombre de plateaux choisi. Pour permettre une meilleure comparaison, le nombre de plateaux est fixé à 10 pour tous les mélanges.

Nous constatons que le dernier mélange donne les meilleurs résultats en termes de débit, de diamètre et de hauteur. Pour améliorer encore l'efficacité de séparation, nous jouons sur le nombre de plateaux. Ainsi, avec 12 plateaux, nous obtenons des fumées avec 0.0027 % massique en CO₂, le diamètre de la colonne ne change pas tandis que sa hauteur est de 9.27 m. Les pertes en MEA sont estimées à 0.0003 % massique.

V.5.3. Circuit amine riche

L'amine riche sort de la colonne d'absorption à une pression de 39 bars et une température de 42.34 °C. Elle est ensuite détendue dans une vanne jusqu'à une pression de 1.5 bars.

Suite à la détente, une fraction minime de vapeur apparaît (0.0003) puis elle est éliminée par un ballon de flash. Son débit massique est de 765.3 kg.h⁻¹ contenant 0.0945 % massique de CO₂, soit 723 g.h⁻¹. Les pertes en MEA sont évaluées à 0.017 % massique, soit 130 g.h⁻¹.

La phase liquide subit un préchauffage avant son introduction dans la colonne de régénération. Elle passe à contre courant de l'amine pauvre dans un échangeur de chaleur. Cet échangeur est de type à faisceau et à calendrier, l'amine riche passe côté tubes à cause de sa corrosivité. La température de sortie est fixée en premier lieu à 75 °C. Cette température est à rectifier une fois l'installation est complète.

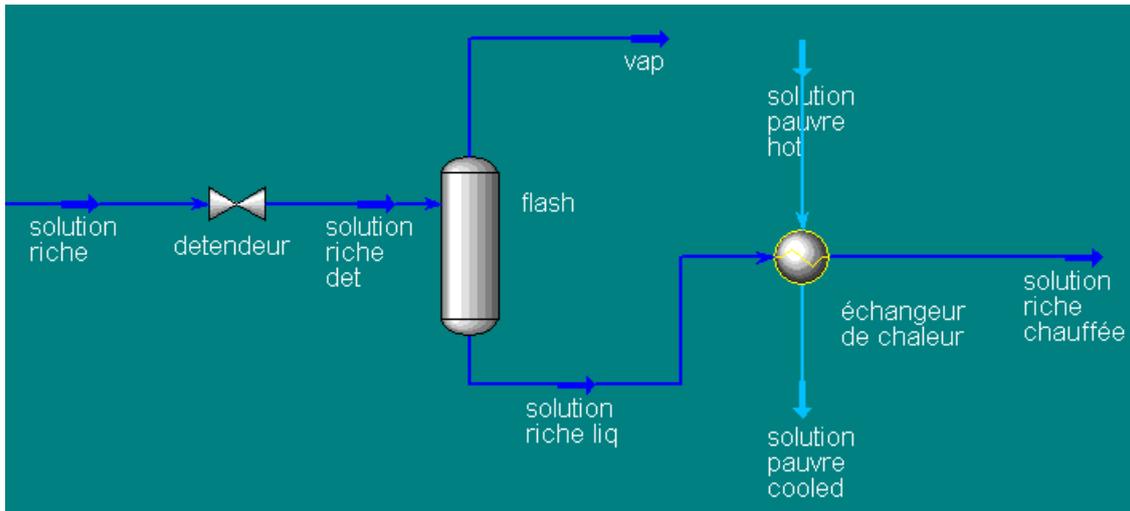


Figure 31 : Schéma PFD du circuit amine riche

V.5.4. Simulation de la colonne de régénération

En première étape, les courants sont connectés, les flux de chaleur sont spécifiés pour le condenseur et le rebouilleur. Nous travaillons à reflux total au niveau du condenseur. Cette étape est illustrée dans la figure suivante :

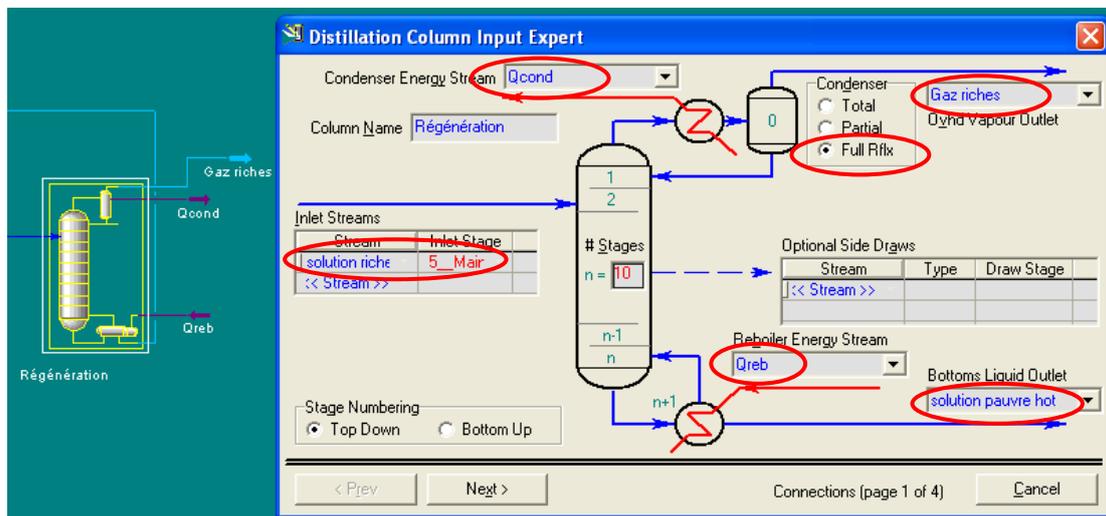


Figure 32 : Schéma PFD de la colonne de régénération.

En seconde étape, les pressions de fonctionnement du condenseur et du rebouilleur sont spécifiées, elles sont de 1 bar pour le rebouilleur et 0.9 bar pour le condenseur. Il n'est pas nécessaire de spécifier les températures, elles seront calculées par le solveur. En cliquant sur "Monitor", nous constatons que nous disposons de 2 degrés de liberté dans la colonne. Le degré de liberté doit être nul, pour cela, nous avons besoin d'introduire d'autres spécifications en cliquant sur "Add Spec". Nous choisissons de spécifier la quantité de chaleur et la température du rebouilleur (figure 17) :

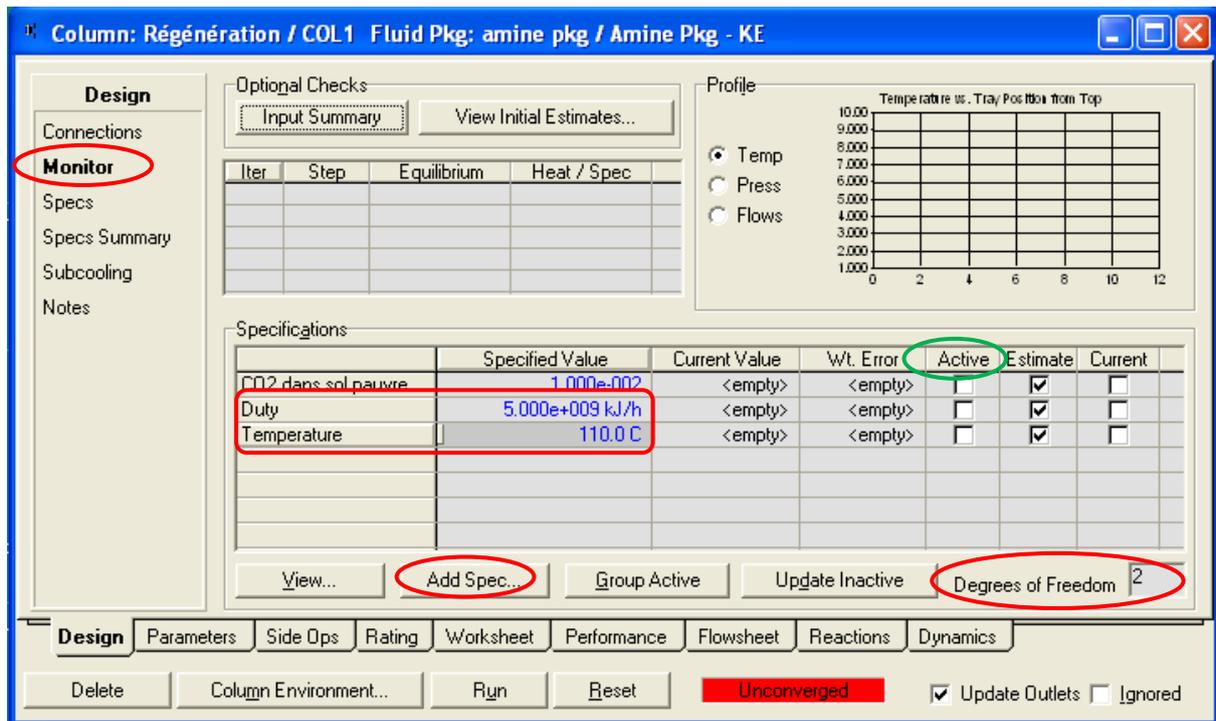


Figure 33 : Schéma des spécifications de la colonne de régénération

D'autres spécifications peuvent être choisies telles les pertes en MEA ou la fraction de CO₂ dans le courant de l'amine pauvre.

Pour que la colonne converge, il faut jouer sur les valeurs de ces spécifications. Pour cela il faut faire beaucoup d'essais en commençant par les valeurs estimées par le solveur.

Nous commençons par fixer la température du rebouilleur à 110 °C et la chaleur nécessaire à $5 \cdot 10^9$ kJ.h⁻¹. Avec ces premières valeurs, la colonne converge. Nous obtenons une colonne de 19.66 m de diamètre.

Nous constatons que le diamètre est trop élevé, pour le réduire nous procédons comme suit : la température de sortie de la solution d'amine riche de l'échangeur de chaleur peut être amenée jusqu'à 92 °C sans apparition de problèmes. La température du rebouilleur est réduite à 102°C pour éviter les pertes en MEA par évaporation. Par la suite, nous diminuons progressivement la chaleur fournie au rebouilleur. La limite de convergence est de $1.12 \cdot 10^9$ kJ.h⁻¹. Le diamètre de la colonne est de 8.84 m.

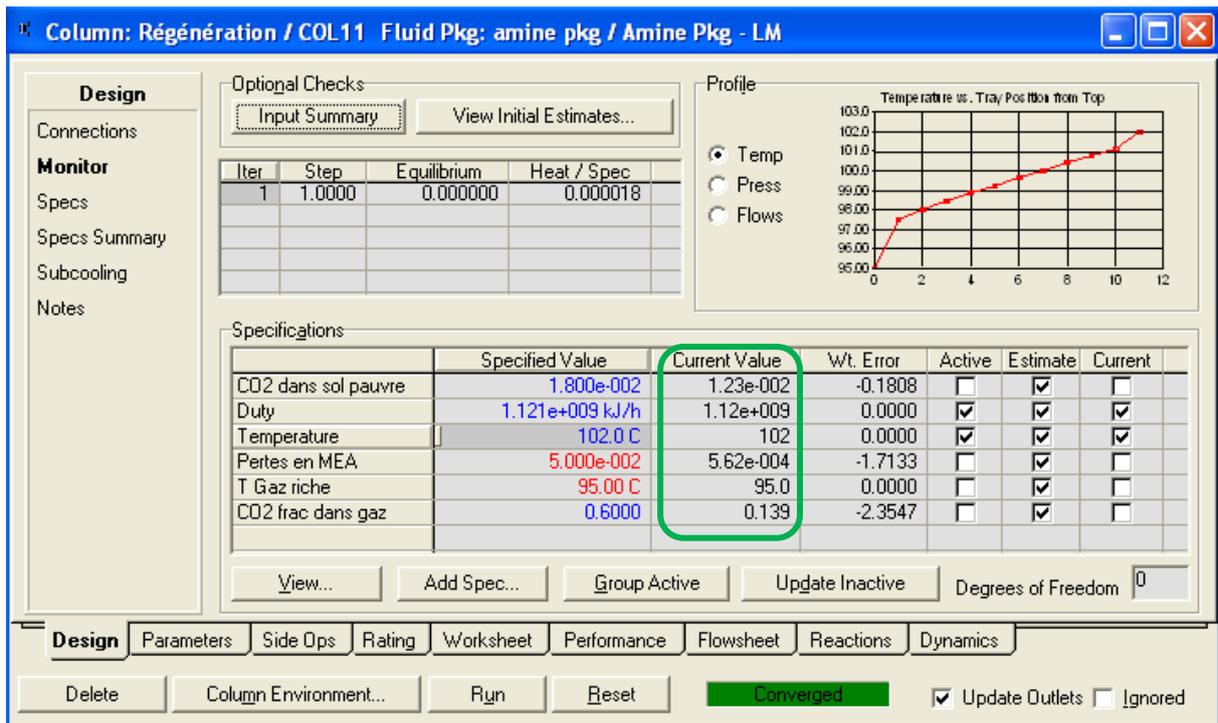


Figure 34 : Convergence de la colonne de régénération

A partir de ces spécifications, nous obtenons une colonne aux caractéristiques suivantes :

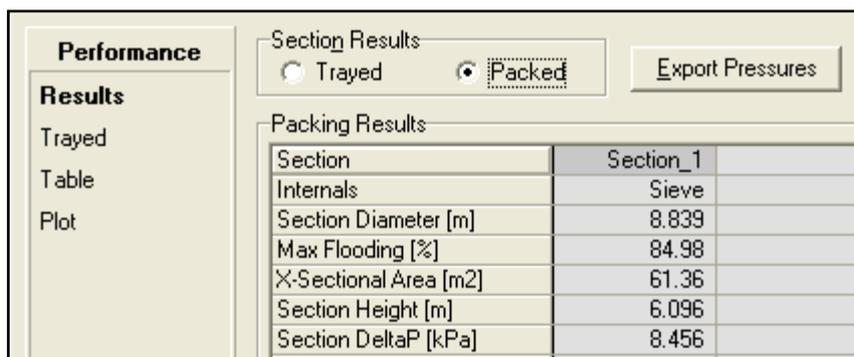


Figure 35 : caractéristiques de la colonne de régénération

Le diamètre reste élevé (8.84 m). La hauteur dépend du nombre de plateaux qui est de 10 dans ce cas (la valeur fixée par défaut par le logiciel).

La solution aqueuse d'amine ne peut pas être régénérée totalement, elle contient encore à la sortie de la colonne de régénération une fraction molaire de 1.23% de CO₂. De ce fait, le taux de charge de la solution à la sortie de la colonne d'absorption augmente à 0.368 en bouclant le procédé alors qu'il était au départ de 0.25, donc il faut toujours le surveiller pour

qu'il ne dépasse pas 0.45 qui est sa limite supérieure admissible afin d'éviter les problèmes de corrosion.

Pour optimiser encore notre colonne, nous allons introduire d'autres spécifications. En premier lieu, nous allons faire varier la fraction de CO₂ dans les gaz sortant du haut de la colonne. Nous nous apercevons après plusieurs tentatives qu'avec une fraction massique de 25%, nous arrivons à réduire la chaleur fournie au rebouilleur jusqu'à $3.9 \cdot 10^8$ kJ.h⁻¹ avec un taux de charge de 42.4% (6.25m de diamètre). En second lieu, nous allons jouer sur la pression du condenseur qui est fixée initialement à 90 kPa. Avec une pression de 70 kPa et une quantité de chaleur fournie au rebouilleur de $2.75 \cdot 10^8$ kJ.h⁻¹, la colonne converge et le taux de charge est de 44.8%. L'échangeur de chaleur permet dans ce dernier cas d'élever la température de la solution d'amine riche à 96 °C.

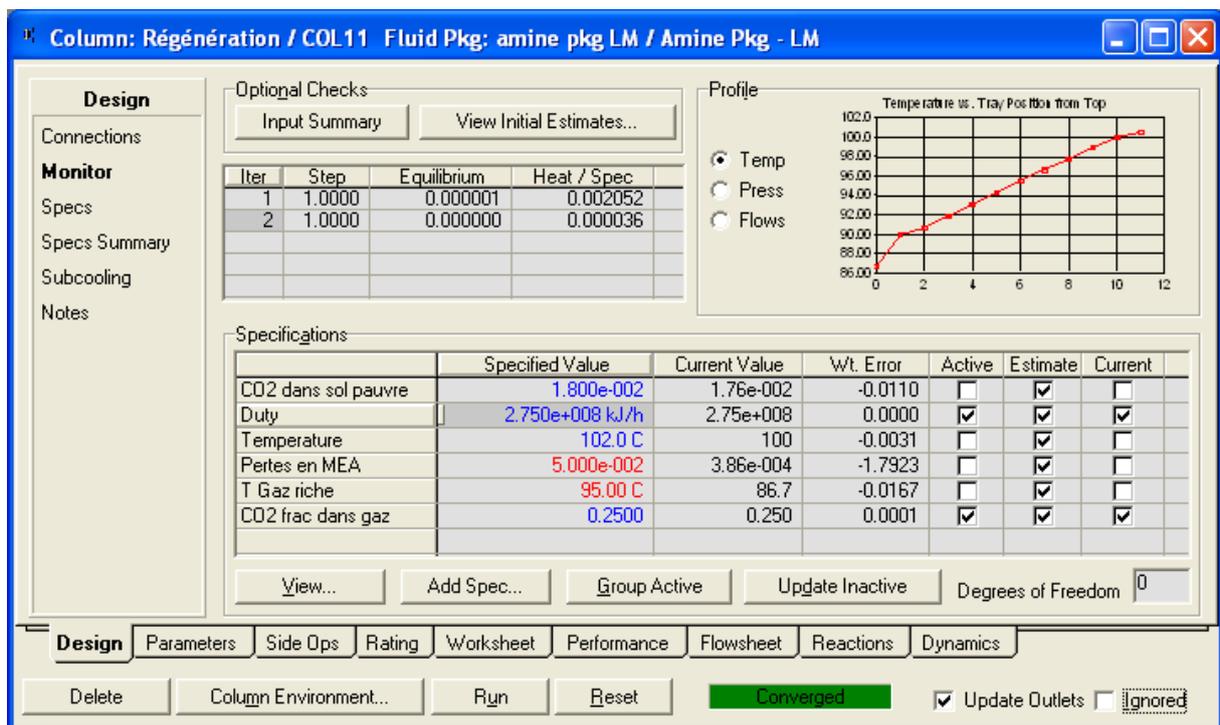


Figure 36 : Caractéristiques de la colonne de régénération optimisée.

Pour ces spécifications, la colonne de régénération possède des dimensions telles que le diamètre est de 6.10 m et la hauteur est de 6.10m.

Notons toutefois que ces résultats sont obtenus pour un circuit ouvert et une alimentation se faisant au niveau du plateau n° 1. Or, dans notre cas, nous nous intéressons à la réutilisation de la solution aqueuse d'amine régénérée, ce qui veut dire que le circuit est bouclé.

V.5.5. Circuit amine pauvre

Les gaz sortant de la colonne de régénération sont refroidis jusqu'à 25 °C afin de récupérer l'essentiel de l'eau qui s'y trouve. Les deux phases sont ainsi séparées dans un ballon flash. Nous récupérons de ce fait l'eau que nous mélangerons ensuite avec la solution d'amine pauvre pour maintenir la concentration massique de l'amine aux alentours de 30% sans avoir recours à approvisionner le procédé en eau de l'extérieur.

La solution d'amine pauvre passe dans l'échangeur de chaleur afin de préchauffer la solution d'amine riche. Elle est mélangée avec l'eau, puis pompée jusqu'à atteindre la pression de 40 bars (pression de fonctionnement de la colonne d'absorption). La solution est ensuite refroidie à 26 °C. Afin de constituer un circuit fermé, la solution d'amine pauvre doit passer par un "Recycleur" pour pouvoir être introduite dans la colonne d'absorption.

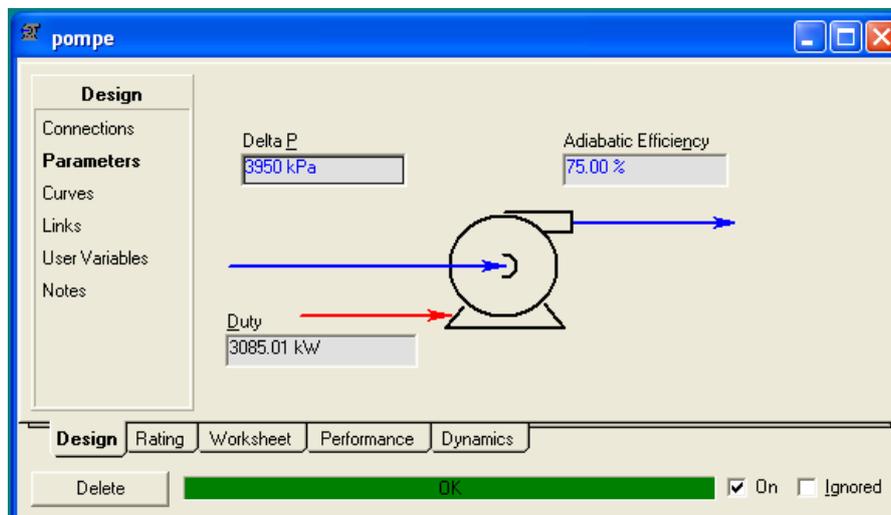


Figure 37 : Caractéristiques de la pompe

Le schéma de l'installation en circuit fermé, comprenant les deux colonnes d'absorption et de régénération ainsi que les différents équipements, est donné sur la figure suivante :

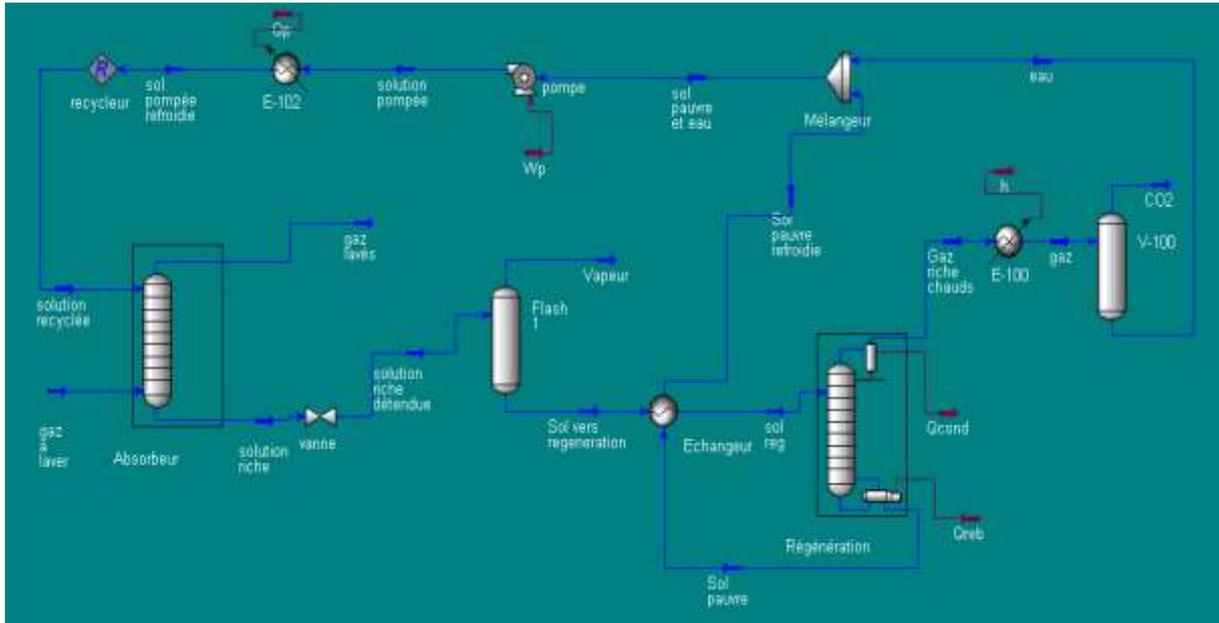


Figure 38 : Schéma PFD de l'installation en circuit fermé

En bouclant le procédé (figure 38), des problèmes de convergence sont apparus, la chaleur fournie au rebouilleur n'est pas suffisante. Ceci peut être expliqué par le changement de la composition de la solution d'amine. En effet, la régénération de cette solution n'est pas totale puisque une fraction de CO₂ reste en solution, donc la solution d'amine à traiter n'est plus la même que celle du départ. Nous procédons alors à des améliorations. Après maintes tentatives, nous aboutissons aux résultats suivants :

Tableau 13 : Résultats de la colonne de régénération pour un train

Caractéristiques		Valeurs
Chaleur fournie au rebouilleur		$3.85 \cdot 10^8 \text{ kJ.h}^{-1}$
Pression du condenseur		90 kPa
Nombre de plateaux		18
% massique CO ₂ courant gazeux sortant		60
Dimensions	D	6.25 m
	H	10.97 m
Le taux de charge α		0.447

Malgré nos tentatives et nos actions sur les différents paramètres de la colonne de régénération afin de trouver la meilleure combinaison, les caractéristiques de cette dernière restent élevées (diamètre, chaleur). Cela est dû essentiellement au débit important de la

solution aqueuse d'amine riche en CO₂ à traiter. Nous avons alors pensé à diviser le courant de cette solution en deux puis en trois trains parallèles, et dans chaque cas opérer les modifications nécessaires pour la convergence tout en s'assurant que le taux de charge est bien inférieur à 45%.

V.6. Résultats obtenus

Les résultats obtenus pour les colonnes d'absorption et celles de régénération pour les trois cas considérés sont résumés dans les deux tableaux qui suivent (12 et 13) :

Tableau 14 : La colonne d'absorption

Caractéristiques	Un train	Deux trains	Trois trains
Débit des fumées entrant (kmol.h ⁻¹)	6758	3379	2253
Débit des fumées sortant (kmol.h ⁻¹)	4742	2372	1583
Débit du solvant entrant (kmol.h ⁻¹)	9.182*10 ⁴	4.52*10 ⁴	3.022*10 ⁴
% massique en MEA	14.56	14.74	14.70
% massique en MDEA	14.56	14.74	14.70
Débit du solvant sortant (kmol.h ⁻¹)	9.384*10 ⁴	4.621*10 ⁴	3.089*10 ⁴
Température de la colonne (°C)	40	40	40
Pression de la colonne (bar)	40	40	40
Nombre de plateaux	10	10	10
Diamètre (m)	4.42	3.05	2.59
Hauteur (m)	7.81	6.98	6.65
Volume des colonnes (m ³)	119.8	101.9	105
Fraction molaire du CO ₂ dans le courant gazeux sortant	0.000449	0.000562	0.001487
Pertes en MEA (fraction molaire)	0.000001	0.000001	0.000003

Tableau 15 : La colonne de régénération

Caractéristiques	Un train	Deux trains	Trois trains
Débit de l'amine riche (kmol.h ⁻¹)	9.381*10 ⁴	4.606*10 ⁴	3.100*10 ⁴
Débit de l'amine pauvre (kmol.h ⁻¹)	8.860*10 ⁴	4.347*10 ⁴	2.929*10 ⁴
Débit des gaz riches en de CO ₂ (kmol.h ⁻¹)	5207	2592	1714
Fraction molaire du CO ₂ dans le courant sortant	0.38061	0.38072	0.380675
Energie du rebouilleur (kJ.h ⁻¹)	3.85*10 ⁸	1.87*10 ⁸	1.23*10 ⁸
Température d'entrée de la solution d'amine riche (°C)	90	92	92
Température en tête de colonne (°C)	84.0	84.1	84.07
Température en bas de colonne (°C)	100.5	100.5	100.5
Pression en tête de colonne (bar)	0.9	0.9	0.9
Pression en bas de colonne (bar)	1	1	1
Nombre de plateaux	18	18	18
Diamètre (m)	6.25	4.42	3.51
Hauteur (m)	10.97	10.97	10.97
Volumes des colonnes	336.4	336.5	318.3
Le taux de charge	0.447	0.449	0.449

V.7. Discussion

En supposant le cas idéal, c'est-à-dire les conversions à 100% de toutes les réactions considérées, nous aboutissons par simulation à une proportion molaire de 25.1% en CO₂ dans les fumées sortant du four. La quantité de CO₂ à capter est alors évaluée à 86.937 t.h⁻¹.

L'efficacité de l'absorption est acceptable puisque le pourcentage en CO₂ dans les fumées lavées ne dépasse pas dans les trois cas considérés 0.15 % en proportion molaire,

c'est-à-dire pas plus de 312 kg.h^{-1} de CO_2 non-capté. Une quantité de CO_2 s'échappe dans les vapeurs sortant du ballon flash. Ces vapeurs, avec un débit de 250.5 kg.h^{-1} , contiennent une fraction massique de 0.03085 de CO_2 , soit 8.29 kg.h^{-1} .

Quant à la régénération, nous constatons que son efficacité s'améliore en divisant les débits en 2 puis en 3 trains. L'énergie nécessaire pour récupérer une tonne de CO_2 est estimée à $4.42 \cdot 10^6 \text{ kJ}$ pour le premier cas, $4.31 \cdot 10^6 \text{ kJ}$ pour le deuxième et à $4.29 \cdot 10^6 \text{ kJ}$ pour le troisième cas. Pour le besoin de comparaison, nous avons utilisé des colonnes identiques à 18 plateaux chacune. Cependant, nous pouvons augmenter encore la hauteur afin d'améliorer l'efficacité. A titre d'exemple, une colonne à 40 plateaux soit 24.4 m de hauteur, nécessiterait seulement une énergie de $3.4 \cdot 10^8 \text{ kJ.h}^{-1}$ à fournir au rebouilleur, soit $3.98 \cdot 10^6 \text{ kJ}$ par tonne de CO_2 libéré dans le cas d'un seul train.

En divisant les débits des fumées à traiter et de la solution d'amine en 3 trains parallèles, nous gagnons une quantité estimée à $1.6 \cdot 10^7 \text{ kJ.h}^{-1}$ par rapport à un seul train. De plus le volume des trois colonnes réunies que ce soit pour l'absorption ou la régénération est inférieur à celui calculé pour un train, ce qui signifie un coût plus faible. Mais à notre avis, seul une étude technico-économique exhaustive peut trancher en faveur de l'une des trois propositions.

Les quantités de chaleur nécessaires pour la régénération sont élevées. Nous proposons, pour cela, de récupérer une partie de cette énergie des fumées au niveau du traitement juste avant l'absorption où elles sont comprimées jusqu'à 40 bars. Leur température est alors de $652 \text{ }^\circ\text{C}$. En les refroidissant à la température de fonctionnement de la colonne d'absorption qui est de 40°C , nous pouvons récupérer $2.11 \cdot 10^8 \text{ kJ.h}^{-1}$, soit 55 % des besoins énergétiques de la régénération en cas d'un seul train et 57 % pour trois trains. Nous pouvons aussi récupérer de l'énergie une fois le CO_2 sortant de la colonne de régénération comprimé puisqu'il doit être refroidi, ainsi la totalité des dépenses énergétiques lors de la régénération peuvent être couvertes.

V.8. Comparaison avec une solution d'amine à 30% massique en MEA

Dans ce qui suit, nous présenterons les résultats obtenus avec une solution aqueuse d'amine à 30% massique en MEA. Cette étude a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que celle utilisant un mélange MDEA + MEA à 15 % massique chacune pour des besoins de comparaison.

Tableau 16 : Résultats de l'absorption

Caractéristiques	Un train	Deux trains	Trois trains
Débit des fumées entrant (kmol.h ⁻¹)	6758	3379	2253
Débit des fumées sortant (kmol.h ⁻¹)	4748	2374	1581
Débit du solvant entrant (kmol.h ⁻¹)	7.085*10 ⁴	3.558*10 ⁴	2.389*10 ⁴
% massique en MEA	29.11	29.015	28.85
Débit du solvant sortant (kmol.h ⁻¹)	7.286*10 ⁴	3.658*10 ⁴	2.456*10 ⁴
Température de la colonne (°C)	40	40	40
Pression de la colonne (bar)	40	40	40
Nombre de plateaux	10	10	10
Diamètre (m)	4.27	3.05	2.44
Hauteur (m)	7.73	6.98	6.53
Fraction molaire du CO ₂ dans le courant gazeux sortant	0.000159	0.000200	0.000528
Pertes en MEA (fraction molaire)	0.000006	0.000006	0.000003

Tableau 17 : Résultats de la régénération

Caractéristiques	Un train	Deux trains	Trois trains
Débit de l'amine riche (kmol.h ⁻¹)	7.284*10 ⁴	3.657*10 ⁴	2.455*10 ⁴
Débit de l'amine pauvre (kmol.h ⁻¹)	6.767*10 ⁴	3.398*10 ⁴	2.282*10 ⁴
Débit des gaz riches en de CO ₂ (kmol.h ⁻¹)	5174	2597	1728
Fraction molaire du CO ₂ dans le courant sortant	0.38074	0.38080	0.38080
Energie du rebouilleur (kJ.h ⁻¹)	10 ⁹	4.9*10 ⁸	3.2*10 ⁸
Température d'entrée de la solution d'amine riche (°C)	95	95	95
Température en tête de colonne (°C)	84.05	84.05	84.05
Température en bas de colonne (°C)	102.2	102.2	102.2
Pression en tête de colonne (bar)	0.9	0.9	0.9
Pression en bas de colonne (bar)	1	1	1
Nombre de plateaux	18	18	18
Diamètre (m)	8.54	6.10	5.03
Hauteur (m)	10.97	10.97	10.97
Le taux de charge	0.447	0.447	0.447

V.9. Commentaire

En ce qui concerne l'absorption, il n'y a pas une grande différence entre l'utilisation comme absorbant d'un mélange MDEA+MEA ou uniquement de la MEA.

L'utilisation d'une solution à 30% massique en MEA donne une efficacité meilleure en termes de quantités de CO₂ absorbées et les dimensions des colonnes d'absorption sont légèrement inférieures à celle obtenues avec le mélange MDEA+MEA par contre, les pertes en MEA sont plus importantes sans oublier les problèmes de corrosion.

S'agissant de la régénération, les différences entre les résultats obtenus par les deux mélanges sont spectaculaires. Le mélange MDEA+MEA est nettement meilleur que ce soit pour les dimensions des colonnes ou la chaleur requise. A titre d'exemple, la récupération d'une tonne de CO₂ nécessite $4.29 \cdot 10^6$ kJ pour le premier mélange contre $11.16 \cdot 10^6$ kJ pour le second dans le cas de trois trains.

Donc l'introduction de la MDEA a grandement amélioré l'efficacité énergétique de la régénération et a réduit les dimensions des colonnes utilisées à cet effet.

V.10. Le CO₂ récupéré

Le CO₂ sortant de la colonne de régénération est refroidi puis déshydraté. L'eau récupérée est réinjectée dans le circuit de l'amine pauvre pour maintenir la concentration de l'amine à 30 % massique. Par la suite, le CO₂ est comprimé par étapes jusqu'à la pression de stockage suivant le type de séquestration envisagé, sinon vendu pour d'autres industries.

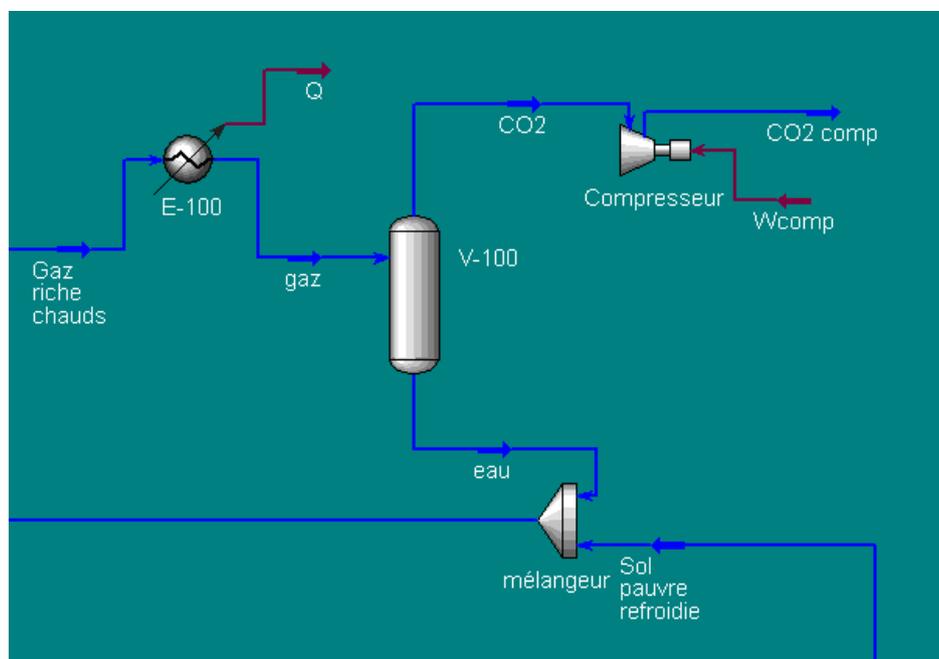


Figure 39 : Compression du CO₂

A titre d'exemple, si on veut comprimer le CO₂ récupéré jusqu'à 20 bars, l'opération se ferait en trois étapes compression-refroidissement-déshydratation et nécessiterait une énergie estimée à $2.3 \cdot 10^7$ kJ.h⁻¹. Sachant que les pressions de stockage dépassent les 70 bars dans le meilleur des cas, nous voyons là la grande quantité d'énergie requise pour une telle opération. Donc les dépenses énergétiques ne se limitent pas seulement à la régénération.

V.11. Conclusion

La simulation de l'évaluation des quantités de CO₂ émises par la cimenterie de Meftah au cours de l'année 2010 a donné un débit de 86.937 tonnes de CO₂ par heure. En d'autres termes, la production d'une tonne de clinker est accompagnée d'une émission de 0.80 tonne de CO₂. Les calculs au niveau de la cimenterie donnent par contre un rapport de 0.85 tonne de CO₂ par tonne de clinker.

Les cimenteries sont de bonnes candidates pour l'installation d'unités de captage de CO₂ vue les quantités énormes de ce gaz à effet de serre rejetées dans l'atmosphère. A titre d'exemple, la cimenterie de Meftah a émis 450000 tonnes de CO₂ en 2010. Contrairement aux autres industries, celle des liants hydrauliques (ciments) demeurera toujours émettrice de CO₂ quelle que soit la nature du combustible utilisé puisque la majeure partie des émissions proviennent de la réaction de décarbonatation du calcaire. Dans notre cas, la décarbonatation est responsable de 70 % des émissions. Donc, le procédé de captage du CO₂ par absorption en postcombustion est le plus approprié.

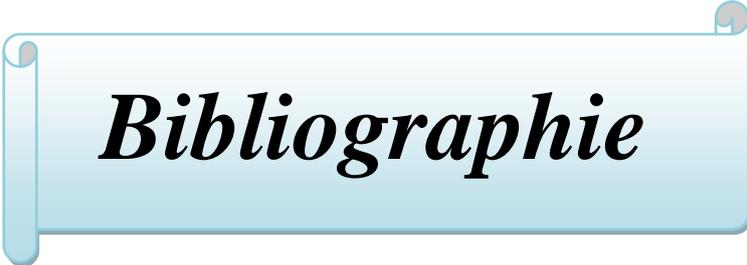
Suite à cette évaluation des quantités de CO₂ émises par la cimenterie de Meftah, nous avons dimensionné une unité de captage par absorption chimique en postcombustion utilisant un mélange d'amines MDEA+MEA à 15% massique chacune tout en ne dépassant pas un taux de charge de 45%. Ce choix a été dicté par l'étude comparative des amines exposée dans le chapitre III.

Etant donné le débit important des fumées à traiter, les dimensions des unités d'absorption et de régénération sont élevées. Pour cela, nous avons étudié les possibilités de partager le débit en deux puis trois trains parallèles et nous avons donné les caractéristiques des colonnes d'absorption et de régénération dans ces deux derniers cas. Néanmoins, en absence d'une étude technico-économique exhaustive, il est très difficile de juger laquelle des possibilités est la meilleure puisque les gains ne sont pas significatifs. Par ailleurs, nous avons démontré l'efficacité du mélange d'amines utilisé en termes d'énergie et de dimensions des colonnes de régénération par rapport à l'utilisation d'une solution aqueuse de MEA à 30% massique.

La technologie de captage et de stockage du CO₂ n'a pas encore atteint sa maturité : le processus demeure encore une opération coûteuse sur le plan énergétique et financier. Cette technologie doit encore relever plusieurs défis techniques et réglementaires. Néanmoins, le

captage et le stockage du CO₂ constitue aujourd'hui l'unique technologie permettant d'éviter l'émission de très grandes quantités de CO₂ sans exiger une modification drastique des procédés utilisés actuellement dans les différentes industries [76].

Ainsi, au terme de cette étude, nous avons pu mettre en pratique nos connaissances acquises durant notre cursus et par-dessus tout, maîtriser un outil informatique très répandu dans l'engineering des procédés.



Bibliographie

Bibliographie

- [1] DUCROUX, R., JEAN-BAPTISTE, P., *Limitation de l'effet de serre : Synthèse des méthodes de capture et de stockage naturelles et artificielles du CO₂*, ADEME-CIRENE, 2001.
- [2] Commission Nationale Climat. *Plan National Climat de la Belgique 2009 – 2012, Inventaire des mesures et état des lieux au 31/12/2008*, 2009, Disponible sur : www.climat.be/IMG/pdf/PNC_2009-2012-2.pdf
- [3] 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. Disponible sur : http://www.caissedesdepots.fr/fileadmin/PDF/finance_carbone/reperes_co2/REPERES_2010_FR.pdf
- [4] Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), *4^{ème} Rapport*, 2007. Disponible sur : http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_fr.pdf
- [5] AIT ALI, Leila., LABII, Amel, *Simulation de l'évaluation et du captage du CO₂ émis par une cimenterie d'Alger*, Projet de fin d'études: génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Algérie, 2010.
- [6] HUFFER, E., *Le captage de CO₂*, Association des retraités du groupe CEA, 2006, Disponible sur : http://www.energethique.com/climat/captage_co2.htm
- [7] International Energy Agency (IEA), *CO₂ emissions from fuel combustion highlights 2010*, 2010. Disponible sur: <http://www.iea.org/co2highlights/co2highlights.pdf>
- [8] U.S. Energy Information Administration, *International Energy Outlook 2010*, 2010. Disponible sur: [http://www.eia.gov/oiaf/ieo/pdf/0484\(2010\).pdf](http://www.eia.gov/oiaf/ieo/pdf/0484(2010).pdf)
- [9] LE CLOIREC, P., *CO₂ (dioxyde de carbone)*, Techniques de l'Ingénieur, G 1815, Paris, 2003.
- [10] IFP, Projet CASTOR, *Comment capter le CO₂*, Mars 2006. Disponible sur : http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/content/download/57537/1264866/version/2/file/D_P_fiche_comment_capter.pdf.
- [11] CHABOT, N., DUMERGUES, L., *CO₂ : Réduction – Stockage – Réutilisation*, Centre Technologique en Environnement et Maîtrise des Risques, 2005. Disponible sur : http://www.apesa.fr/iso_album/co2_reduc-_stockage-_reutilisation_1.pdf

Bibliographie

- [12] http://www.total.com/dossier_environnement/captage_gb/zapette.htm
- [13] DUBOIS, L. THOMAS, D., *Capture du CO₂ par absorption dans des solvants aminés purs et en mélanges : expérimentation vs simulation*, Belgique: Faculté Polytechnique de Mons, 2004.
- [14] Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie. *Captage- transport et stockage du CO₂*. Disponible sur : <http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=19789>.
- [15] LE GALLO, Y., *Analyser les risques liés au stockage du CO₂ dans les gisements exploités*, L'IFP et le développement durable. Disponible sur : <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/content/download/56639/1246767/version/4/file/IFP-DeveloppementDurable.pdf>
- [16] AMANN, Jean-Marc, *Etude de procédés de captage du CO₂ dans les centrales thermiques*, Thèse de doctorat en génie des procédés, Paris: Ecole des Mines de Paris, 2007.
- [17] AMRANI, Salah, *Détermination de l'aire interfaciale d'une colonne d'absorption du CO₂ par une solution de monoéthanolamine (MEA)*, Mémoire de Magister en génie chimique, Alger : Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 2009.
- [18] ASSELAH, Amel, *Phénomènes de diffusion dans les solides d'origine végétale*, Mémoire de magister en génie chimique, Alger: Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 2008.
- [19] DANCKWERTS, P.V., *Gas-liquid reaction*, New York : McGraw-Hill, USA, 1970.
- [20] ROIZARD, C., WILD, G., CHARPENTIER, J-C., *Absorption avec réaction chimique*. Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés, J 1079, Paris, 2003.
- [21] HAROUN, Yacine, *Etude du transfert de masse réactif Gaz-Liquide le long de plans corrugués par simulation numérique avec suivi d'interface*, Thèse de Doctorat en dynamique des fluides, Toulouse: Institut Polytechnique de Toulouse, 2008.
- [22] JENSEN, M., MUSICH, M., RUBY, J. et al., *Carbon separation and capture*, Plains CO₂ reduction (PCOR) Partnership, EERC-UND, 2005. Disponible sur : <http://www.undeerc.org/PCOR/newsandpubs/pdf/CarbonSeparationCapture.pdf>
- [23] MOFARAHI, M., KHOJASTEH, Y., KHALEDI, H., FARAHNAK, A., *Design of CO₂ absorption plant for recovery of CO₂ from flue gases of gas turbine*, Energy 33. 2008. Disponible sur : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544208000637>

Bibliographie

- [24] DESCHAMPS, Cathy, *Etude de la capture du CO₂ par absorption physique dans les systèmes de production d'électricité basés sur la gazéification du charbon intégrée à un cycle combiné*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2004.
- [25] LE TOURNEUX, D., *Absorption of carbon dioxide in aqueous solutions of 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol*. Québec: Université Laval, Canada. 2007.
- [26] ZAWISZA, A., MALESINSKA, D., *Journal of Chemical Engineering Data*, 1981, vol. 26, pp. 388-391.
- [27] SHEN, K.-P., LI, M.-H., *Journal of Chemical Engineering Data*, 1992, vol. 37, pp. 96-100.
- [28] ANUFRIKOV, Yu. A., KURANOV, G. L., SMIRNOVA, N. A., *Solubility of CO₂ and H₂S in alkanolamine-containing aqueous solutions*, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol. 80, pp. 515-527.
- [29] KOHL, A.L., NIELSEN, R.B., *Gas Purification*, 5th édition, Gulf Publishing Company: Houston, TX, USA, 1997.
- [30] GOAR, B.G., *Oil Gas Journal*, 1980, vol. 78, pp. 239-242.
- [31] YU, W.C. , ASTARITA, C., *Chemical Engineering Science*, 1987, vol. 42, pp. 419-424.
- [32] SRINIVASAN, V., AIKEN, R.C., *Fuel Process. Technol.*, 1988, vol.19, pp. 141-152.
- [33] KUNDU, M., BANDYOPADHYAY, S.S., *Journal of Chemical Engineering Data*, 2006, vol. 51, pp. 398-405.
- [34] LEE, J. I., OTTO, F. D., and MATHER, A. E., 1974, *The Solubility of H₂S and CO₂ in Aqueous Monoethanolamine Solutions*, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 52, pp. 803-805.
- [35] JOU, F.-Y., MATHER, A.E., OTTO, F.D., *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 1982, vol. 21, pp. 539-544.
- [36] LEE. J. I., OTTO, F. D., and MATHER, A. E., *Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Diethanolamine Solutions at High Pressures*, *Journal of Chemical Engineering Data*, 1972, vol. 17, pp. 465-468.
- [37] MURRIETA-GUEVARA, F., REBOLLEDO-LIBREROS, M.E., ROMERO-MARTINEZ, A., TREJO, A., *Fluid Phase Equilibria* 1998, pp. 721-729.

Bibliographie

- [38] CHAKRAVARTY, T., PHUKAN, U.K., WEILAND, R.H., *Chem. Eng. Prog.* 1985, vol. 81, pp. 32-36.
- [39] HAGEWIESCHE, D., ASHOUR, S., AL-GHANA, H., SANDALL, O., *Absorption of carbon dioxide into aqueous blend of MonoEthanolAmine and MethyDiEthanolAmine*, *Chemical Engineering Science*, 1995, vol. 50, pp. 1071-1079.
- [40] LI, M.H., SHEN, K.P., *Densities and solubilities of solutions of carbon dioxide in water + MonoEthanolAmine + MethylDiEthanolAmine*, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1992, vol. 37, pp. 288-290.
- [41] JOU, F.-Y., OTTO, F. D., and MATHER, A. E., *Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine and Methyl-diethanolamine*, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 1994, vol. 33, pp. 2002-2005.
- [42] MA'MUN, S., SVENDSEN, H.F., HOFF, K.A., JULIUSSEN, O., *Energy Convers. Manage.* 2007, vol. 48, pp. 251-258.
- [43] PEREZ-SALADO KAMPS, A., XIA, J., MAURER, G., *AIChE Journal* 2003, vol. 49, pp. 2662-2670.
- [44] AROUA, M.K., SALLEH, R.M., *Chem. Eng. Technol.* 2004, vol. 27, pp. 65-70.
- [45] XU, G.-W., ZHANG, C.-F., QIN, S.-I., GAO, W.-H., LIU, H.-B., *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, vol. 37, pp. 1473-1477.
- [46] LIU, H.-B., ZHANG, C.-F., XU, G.-W., *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, vol. 38 pp. 4032-4036.
- [47] JENAB, M.H., ABDI, M.A., NAJIBI, S.H., VAHIDI, M., MATIN, N.S., *Chemical Engineering Data*, 2005, vol. 50, pp. 583-586.
- [48] SAMANTA, A., BANDYOPADHYAY, S.S., *Chemical Engineering Data*, 2006, vol. 51, pp. 467-470.
- [49] CULLINANE, J.T., ROCHELLE, G.T., *Chemical Engineering Science*. 2004, vol. 59 pp. 3619-3630.
- [50] PARK, S.H., LEE, K.B., HYUN, J.C., KIM, S.H., *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, vol. 41 pp. 1658-1665.
- [51] BAILEY, D. W., FERON, P.H.M., *Post-combustion decarbonisation processes*, *Oil & Gas Science and Technology*, 2005, vol. 60, pp. 461-474.

Bibliographie

- [52] AARON, D., TSOURIS, C., *Separation of CO₂ from Flue Gas*, Review Separation Science and Technology, 2005, pp. 321-348.
- [53] DE WAARD, C., LOTZ, U., *Prediction of CO₂ Corrosion of Carbon Steel*, Paper No. 69 presented at Corrosion 93, NACE. 1993.
- [54] MADARIAGA CALLES, L.F., *Particules imprégnés: mise en œuvre et application aux procédés de séparation de mélanges gazeux en lit fixe*, Thèse de Doctorat, INPL, France, 2009.
- [55] CHAKMA, A., *CO₂ capture processes – Opportunities for improved energy efficiencis*, Energy Convers, 1997, vol. 38, pp. 51-56.
- [56] VEAWAB, A., AROONWILAS, A., CHAKMA, A., TONTIWACHWUTHIKUL, P., *Solvent formulation for CO₂ separation from flue gas streams*, University of Regina, 2001.
- [57] KITTEL, J., IDEM, R., GELOWITZ, D., TONTIWACHWUTHIKUL, P., PARRAIN, G., BONNEAU, A., *Corrosion in MEA units for CO₂ capture: pilot plant studies*, Energy Procedia, 2008.
- [58] DUPART, M. S., BACON, T. R., EDWARDS, D.J., *Part 2-Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants*, Hydro. Process., May 1993, pp. 89-94.
- [59] DINGMAN, J. C., ALLEN, D. L., and MOORE, T. F., *Minimize Corrosion in MEA Units*, Hydro. Process., 1966, vol. 45, pp. 285-290.
- [60] MONTRONE, E. D., LONG, W. P., 1971, *Choosing Materials for CO₂ Absorption Systems*, Chem. Eng., vol. 78, pp. 94-97.
- [61] BALLARD, D., *How to Operate an Amine Plant*, Hydro. Process., Vol. 45, April 1966, pp. 137-144.
- [62] BUTWELL, K. F., KUBEK, D. J., and SIGMUND, P.W., *Alkanolamine Treating*, Hydro. Process., March 1982, pp. 108-116.
- [63] HALL, G. D., POLDERMAN, L. D., *Design and operating tips for ethanalamine gas scrubbing systems*, Chem. Eng. Prog., 1960, vol. 56, pp. 52-58.
- [64] SMITH, R. F., YOUNGER, A. H., *Tips on DEA treating*, Hydro. Process., July 1972, pp. 98-100.
- [65] WENDT, C. J., DAILEY, L. W., *Gas Treating: The SNPA Process*, Hydro. Process., 1967, vol. 46, pp. 155-157.

Bibliographie

- [66] Données fournies par la cimenterie de Meftah, basées sur son activité durant l'année 2010.
- [67] ABDO, Joseph, *Ciments*, Techniques de l'ingénieur, C 920, Paris, 2003.
- [68] BASTE Thibault., BOUFFARD Marc, HORLAI Césaire et al., *Le ciment : fabrication et prise*, Projet IFIPS S2, Université Paris-Sud 11, 2008. Disponible sur : <http://lebeton.free.fr/ciment.html>.
- [69] LECOLIER, E., *Argiles, suspensions argileuses et leurs applications*, Thèse de Master, Institut Français du Pétrole, 2009.
- [70] GREMY, Jean-Paul, *Simulation*. In : Encyclopaedia Universalis, 2009.
- [71] ANGELINO, Henri., GIBERT, Henri., PIGANIOL, Pierre, *Génie chimique*, In : Encyclopaedia Universalis, 2009.
- [72] CORRIOU, Jean-Pierre, *Thermodynamique chimique : équilibres thermodynamiques*. Techniques de l'ingénieur, J 1 028, Paris, 2008.
- [73] REBAI, N., *Simulation des principaux procédés de l'industrie gazière et pétrolière*, Institut Algérien du Pétrole (IAP), 2009.
- [74] ABD HAMID, Mohd. Karamuddin., *HYSYS: An Introduction to Chemical Engineering Simulation*, Technical University of Malaysia, 2007.
- [75] PERRY, R.H., GREEN, D.W., *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.
- [76] HENDERSON, J., CHENET, N., *Capture et stockage de CO₂ : Perspectives et Contraintes*, ENEA Consulting, 2009.
- [77] *Encyclopédie des gaz*, Elsevier-Air Liquide, Amsterdam, Pays-Bas, 1976.
- [78] WHITE, C.M., STRAZISAR, B.R., GRANITE, E.J., HOFFMAN, J.S., PENNLIN, H.W., *Separation and capture of CO₂ from Large Stationary Source and sequestration in geological formations – coalbeds and deep saline aquifers*, Journal of Air & Waste Management, 2003, vol. 53.
- [79] Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), *Rapport spécial du GIEC – Piégeage et stockage du dioxyde de carbone*, Conférence des parties à la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques, 2005, Disponible sur : <http://www.ipcc.ch/activity/sreccs/IPPCF.pdf>

Bibliographie

- [80] JONES, J.H., FRONING, H.R., and CLAYTOR, E.E., *Journal of Chemical Engineering Data*, 1959, vol. 4, pp. 85-92.
- [81] LAWSON, J.D. and GARST, A.W., *Journal of Chemical Engineering Data*, 1976, vol. 21, pp. 20-30.
- [82] DANESHVAR, N., ZAAFARANI MOATTAR, M., ABEDINZADEGAN ABDI, T.M., and Aber, S., *Separation and Purification Technologies*, 2004, vol. 37, pp. 135-147.
- [83] MA'MUN, S., NILSEN, R., and SVENDSEN, H., *Journal of Chemical Engineering Data*, 2005, vol. 50, pp. 630-634.
- [84] BOTTOMS, R.R., *Introduction to Engineering Chemical*, 1931, vol. 25, pp. 501-504.
- [85] MASON, J.W., DODGE, D.F., *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 1936, vol. 32, pp. 27-48.
- [86] REED, R.M., WOOD, W.R., *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 1941, vol. 37, pp. 363-384.
- [87] *Gas Conditioning Fact Book*, Midland, Michigan: The Dow Chemical Co., 1962.
- [88] MURZIN, V.I., LEITS, I.L., *Zh. Fiz. Khim.*, 1971, vol. 45, pp. 417-420.
- [89] BHAIRI, A.M., *Experimental Equilibrium between Acid Gas and Ethanolamine Solutions*, Ph.D. Dissertation, Stillwater, 1984.
- [90] KENNARD, M.L. and MEISEN, A., *Journal of Chemical Engineering Data*, 1984, vol. 29, pp. 309-312.
- [91] LAL, D., OTTO, F.D., and MATHER, A.E., *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1985, vol. 63, pp. 681-685.
- [92] MADDOX, R.N., BHAIRI, A.H., DIERS, J.R., et al., *Gas Process Assn. Res. Rep.*, 1987, pp. 104.
- [93] MADDOX, R.N. and ELIZONDO, E.M., *Gas Process Assn. Res. Rep.*, 1989, pp. 124.
- [94] OYEVAAR, M.H., FONTEIN, H.J., and WESTERTERP, K.R., *Journal of Chemical Engineering Data*, 1989, vol. 34, pp. 405-408.
- [95] DAWODU, O.F., MEISEN, A., *Journal of Chemical Engineering Data*, 1994, vol. 39, pp. 548-552.
- [96] ROGERS, W.J., BULLIN, J.A., DAVISON, R.R., et al., *American Institute Chemical Engineering Journal*, 1997, vol. 43, pp. 3223-3231.

Bibliographie

- [97] SEO, D.-J., HONG, W.-H., *Journal of Chemical Engineering Data*, 1996, vol. 41, pp. 258-260.
- [98] CHAKMA, A., MEISEN, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, vol. 26, pp. 2461-2466.
- [99] AUSTGEN, D.M., ROCHELLE, G.T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, vol. 30, pp. 543-555.
- [100] MACGREGOR, R.J. and MATHER, A.E., *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1991, vol. 69, pp. 1357-1366.
- [101] JOU, F.Y., CARROLL, J.J., MATHER, A.E., and OTTO, F.D., *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1993 vol. 71, pp. 264-268.
- [102] KURANOV, G., RUMPF, B., SMIRNOVA, N.A., MAURER, G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, vol. 35, pp. 1959-1966.
- [103] RHO, S.-W., YOO, K.-P., LEE, J.S., et al., *Journal of Chemical Engineering Data*, 1997, vol. 42, pp. 1161-1164..
- [104] PEREZ-SALADO KAMPS, A., BALABAN, A., JODECKE, M., et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, vol. 40, pp. 696-706.
- [105] SIDI-BOUMEDINE, R., HORSTMANN, S., FISHER, K., et al., *Fluid Phase Equilibria*, 2004, vol. 218, pp. 85-94.

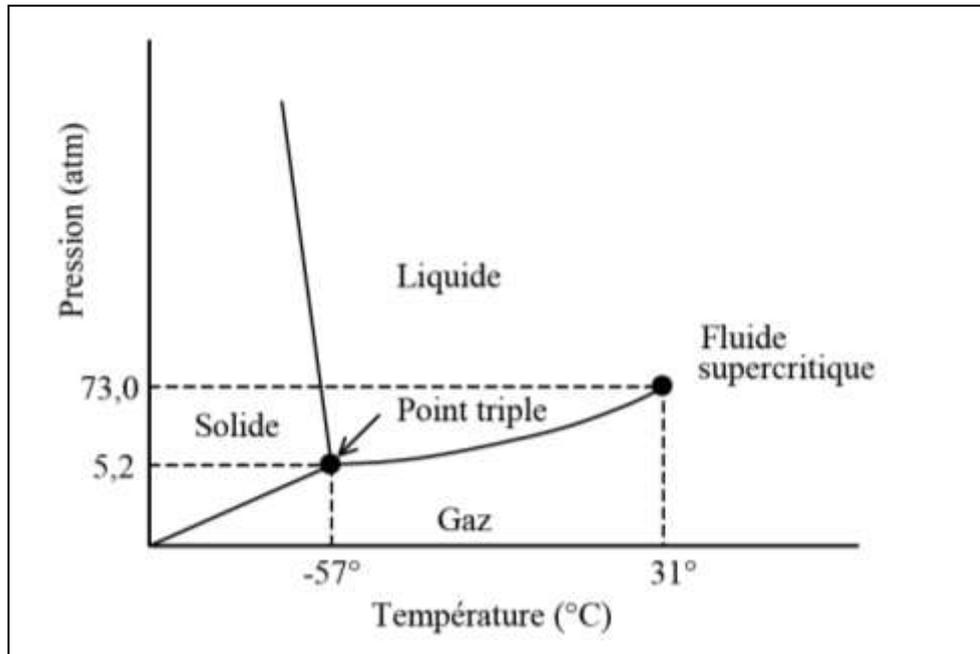


ANNEXE

Annexe

Tableau 18 : Caractéristiques physico-chimiques du dioxyde de carbone [77]

Propriété	Valeur et unité
État à pression et température standards	Gaz incolore et inodore
Masse molaire	44,01 g.mol ⁻¹
Taille	0.35-0.51 nm
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 ⁻¹
Densité du liquide à :	
0°C et 1 atm	928 g.L ⁻¹
25°C et 1 atm	0,712 vol.vol ⁻¹
Densité du solide	1560 g.L ⁻¹
Volume spécifique à 21°C et 1 atm	0,546 m ³ .kg ⁻¹
La chaleur latente d'évaporation :	
Au point fusion (-78,5°C)	353,4 J.g ⁻¹
A 0°C	231,3 J.g ⁻¹
Viscosité à 25°C et 1 atm	0,015 cP
Solubilité dans l'eau :	
0°C et 1 atm	0,3346 g CO ₂ .(100g) ⁻¹ de H ₂ O ou 1,713 mL CO ₂ .mL ⁻¹ de H ₂ O
25°C et 1 atm	0,1449 g CO ₂ .(100g) ⁻¹ de H ₂ O ou 0,759 mL CO ₂ .mL ⁻¹ de H ₂ O
Solubilité dans l'éthanol	2.964 g CO ₂ .L ⁻¹ d'éthanol
Chaleur de formation à 25°C	-393,5 kJ.mol ⁻¹
Entropie de formation à 25°C	213,6 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
Enthalpie libre de formation à 25°C	-394,3 kJ.mol ⁻¹
Constante de Henry à 25 °C	1.51*10 ² atm

Figure 40: Diagramme de phase du CO₂ [78]Tableau 19 : Coût du stockage du CO₂ [9]

Localisation du stockage	Mode de transport	Coût pour une tonne de CO ₂
Formation salines et gisements de gaz et de pétrole épuisés (2006)		0.5 à 8 \$ + 0.1 à 0.3\$ pour la surveillance
Océans (2005)	Gazoduc	6 \$ à 100 m de la côte 31 \$ à 500 m de la côte
	Navire	12 à 16 \$ à 500 m de la côte

Tableau 20 : Coûts du transport du CO₂ (2005) [9]

Mode de transport	Coût de la tonne de CO ₂
Gazoduc	15 euros pour 1000 km
	50 euros pour 5000 km
Navire	27 euros pour 5000 km

Tableau 21 : Niveaux de développement des différentes étapes des techniques de piégeage et de stockage du CO₂ [79]

Etape d'opération	Techniques utilisées	Recherche	Démonstration	Economiquement réalisable dans des conditions précises	Marché parvenu à maturité
Piégeage	Précombustion			*	
	Postcombustion			*	
	Oxycombustion		*		
Transport	Gazoducs				*
	Navires			*	
Stockage géologique	Récupération assistée de pétrole				*
	Champ de gaz naturel ou de pétrole			*	
	Formation saline			*	
	Récupération assistée de méthane dans une couche de houille		*		
Stockage dans les océans	Injection directe (dissolution)	*			
	Injection direct (lac)	*			
Carbonatation minérale	Silicates naturels	*			
	Déchets		*		
Usages industriels du CO₂					*

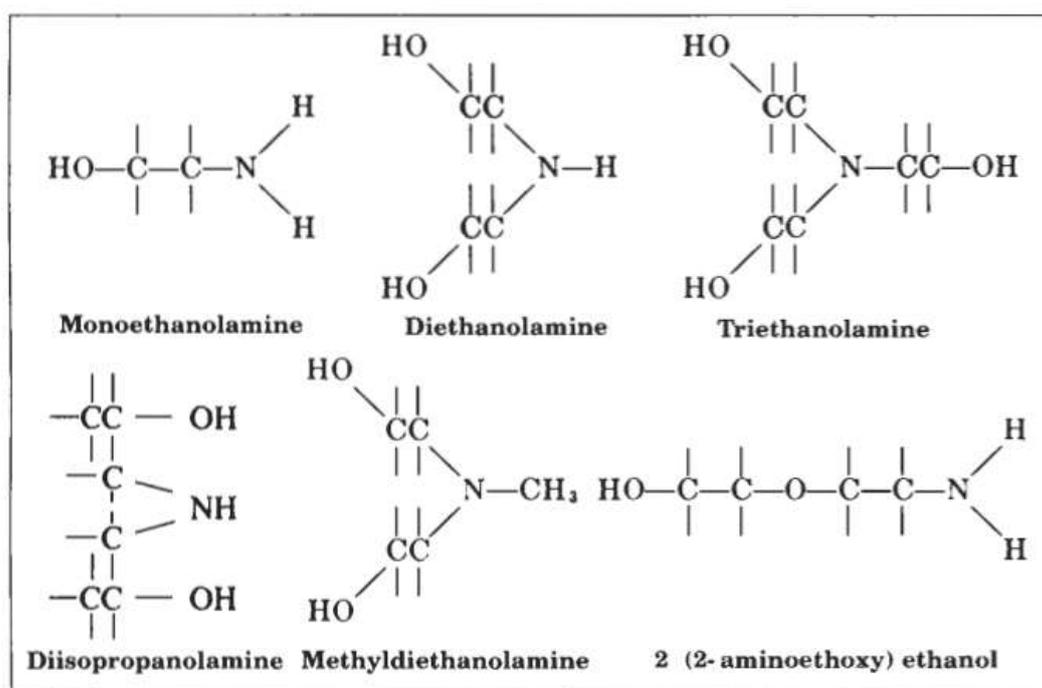


Figure 41 : Structure moléculaire de quelques alcanolamines utilisées dans le traitement des gas acides [29]

Tableau 22 : Propriétés physiques des alcanolamines [29]

Property	MEA	DEA	TEA	MDEA	DIPA	DGA
Molar Weigth (g.mol^{-1})	61.09	105.14	149.19	119.17	133.19	105.14
Specific Gravity 20/20°C	1.0179	1.0919 (30/20°C)	1.1258	1.0418	0.9890 (45/20°C)	1.0550
Boiling Point, °C at 760 mmHg	171	Decomp.	360	247.2	248.7	221
Vapor pressure, mmHg at 20°C	0.36	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Freezing point, °C	10.5	28.0	21.2	- 21.0	42	- 9.5
Viscosity cps at 20°C	24.1	380 (30°C)	1.013	101	198 (45°C)	26 (24°C)
Heat of vaporization Btu/lb at 1atm	355	288 (23mm, 168.5 °C)	230	223	184.5	219.1

Tableau 23 : Etudes publiées sur la solubilité de CO₂ dans les solutions aqueuses de MEA [28]:

Référence	Année de publication	MEA concentration, mol.kg ⁻¹ H ₂ O	Température, K	Pression, kPa
Jones et al.[80]	1959	3	313 - 413	0 - 931
Lawson et al.[81]	1976	3 , 7	313 - 413	1 - 2786
Shen et al. [27]	1992	7	313 - 373	1 - 1975
Daneshvar et al. [82]	2004	2.5	303 - 343	10 - 71
Ma'mun et al. [83]	2005	7	393	7 - 192

Tableau 24 : Etudes publiées sur la solubilité de CO₂ dans les solutions aqueuses de DEA [28]:

Référence	Année de publication	DEA Concentration, mol.kg ⁻¹ H ₂ O	Température, K	Pression, kPa
Bottoms et al. [84]	1931	9.5	298 - 328	1.3 - 101
Mason et al. [85]	1936	0.5 - 38	0 - 348	1.3 - 101
Reed et al. [86]	1941	3	373 - 413	241 - 1571
Dow Chemical Co. [87]	1962	0.5 - 6	293 - 373	1.3 - 400
Murzin et al. [88]	1971	0.5 - 38	293 - 363	0 - 93
Lee et al. [36]	1972	0.5 - 8	298 - 413	1 - 5702
Lawson et al. [81]	1976	3	311 - 394	0 - 3506
Bhairi et al. [89]	1984	0.5 - 2.5	298	68 - 2013
Kennard et al. [90]	1984	1	373 - 478	2.0 - 41
Lal et al. [91]	1985	2.5	313, 373	0 - 101
Maddox et al. [92]	1987	0.5, 6	298	7 - 2013
Maddox et al. [93]	1989	0.5 - 9.5	300 - 389	0 - 64.9
Oyevaar et al. [94]	1989	1 - 3	298	2 - 15
Dawodu et al. [95]	1994	7	373	0 - 101
Rogers et al. [96]	1996	20.2	323	0 - 0.6
Seo et al. [97]	1996	4	313 - 353	5 - 357

Tableau 25 : Etudes publiées sur la solubilité de CO₂ dans les solutions aqueuses de MDEA [28]:

Référence	Année de publication	MDEA Concentration, mol.kg ⁻¹ H ₂ O	Température, K	Pression, kPa
Jou et al. [35]	1982	2, 4.28	298 - 393	0 - 6600
Bhairi et al. [89]	1984	1, 2	298, 323	10 - 4900
Bhairi et al. [89]	1984	2	311 - 389	20 - 5800
Chakma et al. [98]	1987	1.69, 4.28	373 - 473	1 - 49
Austgen et al. [99]	1991	2, 4.28	313	0 - 90
MacGregor et al. [100]	1991	2	313	0 - 3800
Shen et al. [27]	1992	3.6	313 - 373	0 - 2000
Jou et al. [101]	1993	2, 4.5	313, 373	0 - 240
Jou et al. [41]	1994	3.6	313, 393	200 - 19000
Dawodu et al. [95]	1994	4.28	373, 393	160 - 3800
Kuranov et al. [102]	1996	2, 4	313 - 413	70 - 4100
Rho et al. [103]	1997	0.44 - 25	323 - 373	0 - 270
Kamps et al. [104]	2001	8	313 - 393	2.3 - 7600
Sidi-Boumedine et al. [105]	2004	2.9, 7.4	298 - 348	0 - 4600

Tableau 26 : Les limites de calcul de la solubilité en travaillant avec l'amine package [29]

Amine	Alkanolamine Concentration Range (Wt%)	Acid Gas Partial Pressure (psia)	Température (°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

Pour toute information complémentaire, veuillez vous adresser à :

CHEKROUN M^{ed} Arezki: arezki.chek@gmail.com

LEBAZ Noureddine: lvazenp@hotmail.com