

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département Du Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master de Master en Génie Chimique

Thème

**Etude comparative de la décarbonatation du gaz de Tinhert
par la DGA, DEA, MDEA et MDEA/PZ.**

Présenté par :

M. Adel BENHAMIDAT

Dirigé par :

Pr. A. SELATNIA

Soutenue le 19 juin 2017 devant le jury composé de :

Présidente	Mr R. BOUARAB	Professeur	ENP
Promoteur	Mr A.SELATNIA	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme. S. HADDOUM	MCB	ENP
Examinatrice	Mme. Y. TCHOULAK	MAA	ENP
Invitée	Mme. I. HAMMOUCHE	Doctorante	ENP
Invité	Mr I.E HAOUI	Ingénieur	SONATRACH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département Du Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master en Génie Chimique

Thème

**Etude comparative de la décarbonatation du gaz de Tinhert
par la DGA, DEA, MDEA et MDEA/PZ.**

Présenté par :

M. Adel BENHAMIDAT

Dirigé par :

Pr. A. SELATNIA

Soutenu le 19 juin 2017 devant le jury composé de :

Présidente	Mr R. BOUARAB	Professeur	ENP
Promoteur	Mr A.SELATNIA	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme. S. HADDOUM	MCB	ENP
Examinatrice	Mme. Y. TCHOULAK	MAA	ENP
Invitée	Mme. I. HAMMOUCHE	Doctorante	ENP
Invité	Mr I.E HAOUI	Ingénieur	SONATRACH

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

En second lieu, nous adressons nos chaleureux remerciements au Pr. Ammar SELATNIA qui a très volontiers accepté d'être le promoteur de ce projet. Sa grande connaissance dans le domaine, ainsi que son expérience, ont joué un rôle important dans la conception de ce travail.

Que monsieur le président du jury M. Pr. R. BOUARAB trouve ici nos remerciements pour nous avoir fait l'honneur de présider notre jury.

Nous tenons également à remercier vivement :

Mme S. HADDOUM et Mme Y. TCHOULAK d'avoir accepté d'être membre du jury.

Nous tenons à remercier également Mme. Noura REBAI et Mme. Ibtissam HAMMOUCHE pour leur aide.

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.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

A la mémoire de mon grand-père.

Mon frère KARIM et ma sœur LAMIA pour leur appui et leur encouragement.

Mes enseignants du Département de Génie Chimique qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.

Résumés

الموضوع: دراسة مقارنة لامتنصاص ثاني أكسيد الكربون من غاز تينهرت بواسطة مختلف الأمينات التجارية (MDEA ,MDEA ,ADE, DGA\PZ).

ملخص :

لهدف تخفيض كميات غاز ثاني أكسيد الكربون في الغاز الخام لتمكين من تلبية مواصفات البيع و النقل عبر الأنابيب إزالة غاز ثاني أكسيد الكربون بات أكثر من حتمية.

لهذا الغرض اقترحنا دراسة تهدف إلى المقارنة بين أنواع مختلفة من الأمينات التجارية و ذلك اعتمادا على النتائج المحصل عليها من محاكاة تقيم التقاط غاز ثاني أكسيد الكربون من الغاز الطبيعي باستخدام برنامج HYSYS.

الكلمات المفتاحية: الغاز الطبيعي, التقاط غاز أكسيد الكربون , HYSYS , MDEA\PZ, MDEA, DEA, DGA.

Topic: Comparative study of decarbonation of Tinrhert gas by DGA, DEA, MDEA and MDEA\PZ.

Abstract:

In order to reduce CO₂ levels in natural gas, to meet the specifications of sales and transport contracts, the elimination of CO₂ becomes more than a necessity.

This work consist to perform a comparative study for the elimination of acid gases presented in natural gas by various types of Alkanolamines (DGA, DEA, MDEA, MDEA\PZ) to obtain maximum information on their technical performance using the HYSYS software.

Key words: Natural gas, CO₂capture, HYSYS, DGA, DEA, MDEA\PZ, MDEA.

Thème : Etude comparative de la décarbonatation d gaz de Tinhert par la DGA, DEA, MDEA et MDEA\PZ.

Résumé :

Dans le but de réduire les teneurs de CO₂ dans le gaz naturel, afin de répondre aux spécifications des contrats de vente et de transport, l'élimination du CO₂ est désormais plus qu'une nécessité.

Ce travail consiste a réalisé une étude comparative d'élimination des acides gaz du gaz naturel par des divers types d'Alcanolamines (DGA, DEA, MDEA, MDEA\PZ) commercialisé afin de tirer le maximum d'information sur leur performance technique utilisant le logiciel HYSYS.

Mots clés : le gaz naturel, captage de CO₂, HYSYS, la DGA, la DEA, la MDEA\PZ, MDEA.

Sommaire

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Notations

Introduction générale.....	13
I. Revue des procédés de capture de dioxyde de carbone	16
I.1 Le gaz naturel	17
I.1.1 Composition typique de gaz naturel.....	17
I.1.2 Types de gaz naturel	18
I.1.3 Les Gaz acides.....	18
I.1.4 L'acidité du gaz naturel.....	18
I.1.5 Le dioxyde de carbone	18
I.2 Traitement du gaz naturel	20
I.2.1 Séparation du gaz et des liquides	20
I.2.2 Désacidification.....	21
I.2.3 Déshydratation	21
I.3 Les procédés d'élimination des gaz acides.....	21
I.3.1 Séparation par absorption.....	22
B. Procédés par solvants physique.....	23
I.3.2 Séparation par adsorption	23
I.3.3 Séparation membranaire.....	24
I.3.4 Séparation cryogénique	24
I.4 Sélection de procédés d'élimination des gaz acides.....	24
I.4.1 Considérations générales.....	24
I.4.2 Sélection graphiques des procédés d'élimination des gaz acides	24
II. Capture de CO ₂ de gaz naturel par le procédé d'amine	27
II.1 Introduction	28
II.2 Description des procédés d'amine.....	28
II.3 Généralités sur les solvants d'amines.....	29
II.3.1 Les alcanolamines	29
II.3.2 Mélanges des solvants chimiques	31
II.4 Les problèmes opératoires	32
II.4.1 Corrosion.....	32
II.4.2 Pertes en solvant par dégradation.....	32
II.4.3 Le moussage	33
II.5 Procédés d'alcanolamine.....	33
II.5.1 Système fonctionnant avec la MonoEthanolAmine.....	33

Sommaire

II.5.2	Système fonctionnant avec la DiGlycolAmine	34
II.5.3	Système fonctionnant avec la DiEthanolAmine.....	34
II.5.4	Système fonctionnant avec la MéthylDiEthanolAmine	35
II.6	Sélection de solvant	36
II.7	Généralités sur les équipements des procédés d'amine.....	37
II.7.1	Séparateur d'entrée	37
II.7.2	La colonne d'absorption.....	37
II.7.3	Séparateur d'amine pauvre	38
II.7.4	Échangeur de chaleur	38
II.7.5	La colonne de régénération	38
II.7.6	Refroidisseur d'Amine	40
III.	Simulation et Optimisation statique	41
III.1	Simulation	42
III.2	Présentation du simulateur	42
III.2.1	Fonctionnement de simulateur	42
III.2.2	Structure générale du simulateur.....	43
III.3	Simulation et étude statique de l'unité de décarbonatation	43
III.3.1	Objectif de travail.....	45
III.4	Caractéristique de la charge	45
III.5	Méthodologie d'optimisation des paramètres de la simulation	46
III.5.1	Estimation des paramètres opératoires de démarrage	46
❖	La colonne d'absorption et de régénération :	46
❖	Le séparateur d'amine	48
❖	L'échangeur de chaleur :	48
❖	L'aéro-réfrigérant d'amine pauvre	48
III.6	Résultats et discussion	49
D _{CA} = 172.52 inches = 4360 mm		49
III.6.1	Installation fonctionnant avec la DGA.....	49
III.6.2	Installation Fonctionnant avec la DEA	50
III.6.3	Installation fonctionnant avec la MDEA.....	51
III.6.4	Installation fonctionnant avec MDEA\PZ	52
III.7	Optimisation des paramètres opératoires de chaque unité.....	52
III.7.1	La réactivité.....	54
III.7.2	Puissance de rebouilleur.....	55
III.7.3	Perte d'amine.....	55
III.7.4	L'influence de la variation de la température de système sur les pertes d'amine. 56	
III.7.5	L'influence de DCAP sur la capacité de traitement du gaz naturel	56
III.7.6	L'effet de température d'amine pauvre sur la capacité de traitement du GN	57

Sommaire

III.7.7 L'effet de la pression sur la capacité de traitement du gaz naturel	58
Bibliographie	60

Liste des Tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1:Composition type d'un gaz naturel	17
Tableau I.2:Classification du gaz naturel.....	18
Tableau II.1:Enthalpies de réaction du CO ₂	31
Tableau II.2:Enthalpies de réaction du CO ₂ à taux de charge tendant vers zéro.	31
Tableau II.3:Mélange de MDEA et de MEA, pour 313,15 K et 0,94 atm.	32
Tableau II.4:Avantages et inconvénients de la MDEA.....	36
Tableau II.5:Etude comparative entre les divers types d'amine.	36
Tableau II.6:Estimation de la puissance de régénération des Amine.....	39
Tableau III.1:Composition de gaz brut.	44
Tableau III.2:L'intervalle des valeurs recommandées pour certains procédés d'Alcanolamine	45
Tableau III.3:Caractéristiques du gaz de Tinehert.	45
Tableau III.4:Puissance de régénération de chaque solvant.....	47
Tableau III.5:Résultats de l'optimisation statique de l'unité de décarbonatation pour les divers types d'amine..	53
Tableau III.6: Résumé de l'analyse du procédé en utilisant les quatre solvants (DGA, DEA, MDEA et PZ\MDEA).	59

Listes des figures

Figure I.1: Diagramme de phases du CO ₂	19
Figure I.2: Répartition des traitements de gaz naturel (sec ou a condensat)	20
Figure I.3: Sélection graphique de procédé de capture de CO ₂ en absence de H ₂ S	25
Figure II.1:Schéma descriptif d'un procédé d'amine.....	29
Figure III.1:Structure générale du simulateur.....	43
Figure III.2 : PFD de procédé de décarbonatation avec 35% de DEA.....	44
Figure III.3: Méthodologie d'optimisation.....	46
Figure III.4: Aéro-réfrigérant d'amine pauvre.....	48
Figure III.5: Schéma de principe de procédé de décarbonatation.....	49
Figure III.6:Variation simultanée de pourcentage molaire de CO ₂ dans le gaz traité et le Taux de charge de SP en mol de CO ₂ /mol de DGA en fonction de DCAP.....	50
Figure III.7:L'évolution simultanée de pourcentage de CO ₂ dans le gaz traité et le nombre de mole de CO ₂ /mole de DEA en fonction de DCAP.....	50
Figure III.8:La variation de la fraction molaire de CO ₂ dans le gaz traité et le nombre de mole de CO ₂ /mole de MDEA en fonction de DCAP.....	51
Figure III.9:La variation simultanée de la fraction molaire de CO ₂ dans le gaz traité et le nombre de mole de CO ₂ par mole de MDEA\PZ à la sortie d'absorbeur en fonction de DCAP.....	52
Figure III.11: La variation des profils de température (°C) de la colonne d'absorbeur de divers types d'amines.....	54
Figure III.12: Comparaison entre la chaleur à fournir pour la régénération des solvants 50%-DGA, 35%-DEA, 50%MDEA et 43.5%PZMDEA.....	55
Figure III.13:Les pertes d'amine en fonction de type de solvant utilisé.....	55
Figure III.14:Comparaison entre les pertes par vaporisation de DGA, DEA, MDEA et MDEA\PZ en fonction de la température d'amine pauvre en CO ₂	56
Figure III.15:La variation de la fraction molaire de CO ₂ dans le gaz traité en fonction de DCAP (m ³ /h) à une température, pression constante.....	57
Figure III.16:Effet de la température d'aminé pauvre (°C) sur la fraction molaire de CO ₂ dans le gaz traité pour différents types d'amines.....	57
Figure III.17:La variation de la fraction molaire de CO ₂ dans le gaz traité en fonction de la pression de système pour divers types d'amine.....	58

Symboles chimiques

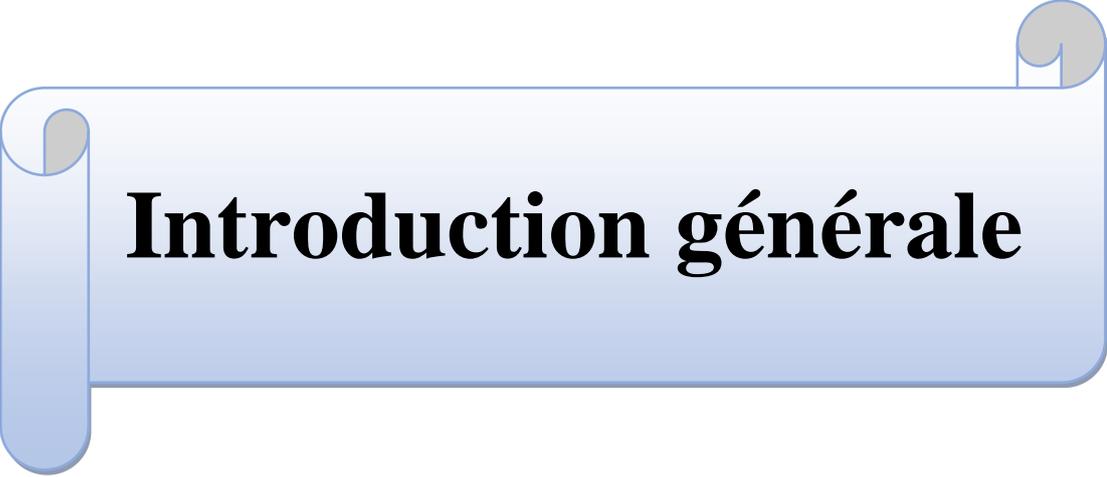
CO	Monoxyde de carbone
CS ₂	Disulfure de carbone
CS	Sulfure de carbone
S	Soufre
RSH	Les mercaptans
H ₂ SO ₄	Sulfure de dihydrogène
Hg	Mercure
NH ₃	Ammoniac
H ₂ O	Eau
CH ₄	Méthane
C ₂ H ₆	Ethane
C ₃ H ₈	Propane
C ₄ H ₁₀	Butane
C ₅ H ₁₂	Pentane
C ₆ H ₁₄	Hexane
C ₇ H ₁₆	Heptane
C ₈ H ₁₈	Octane
C ₉ H ₂₀	Nonane
C ₁₀ H ₂₂	Décane
C ₅ +	Condensât
CaCO ₃	Carbonate de calcium
CaO	Oxyde de calcium (chaux)
KHCO ₃	Carbonates de potassium (Chaudes)
He	Hélium
HOC ₂ H ₄ NH ₂	Monoéthanolamine (MEA)
(HOC ₂ H ₄) ₂ NH	Diéthanolamine (DEA)
(HOC ₂ H ₄) ₃ N	Diglycolamine (DGA)
C ₆ H ₁₅ NO ₃	Triéthanolamine (TEA)
(HOC ₂ H ₄) ₂ NCH ₃	MéthylDiéthanolamine MDEA
C ₄ H ₁₀ N ₂	Pipérazine PZ

Nomenclatures

Q	Débit de gaz entrant l'absorbeur	[Nm ³ /h]
DCSP	Débit de circulation de solvant pauvre	[m ³ /h]
P	Pression	[KPa]
P _i	Pression partielle de constituant i	[KPa]
α	Taux de charge	[mol CO ₂ /mol d'amine]
T	Température	[°C]
V	Volume molaire du gaz	[M ³ /mol]
n	Nombre de mole de gaz naturel	[mol]
Z	Facteur de compressibilité	
M	masse molaire relative (moyenne) de gaz naturel	[g/mol]
M _{air}	masse molaire de l'air (≈29)	[g/mol]
SG	Specific gravity	
D	Densité de gaz naturel	[Kg/m ³]
y _i	Fractions molaires du constituant i dans la phase vapeur	
X _i	Fractions molaires du constituant i dans la phase liquide	
ΔH	La chaleur de réaction	
C	La chaleur spécifique	
H	Constante d'Henry	[Pa m ³ /mol]
H _i	Constante d'Henry du constituant i	[Pa m ³ /mol]
D _C	Diamètre de contacteur	[m]
D _r	Diamètre de régénérateur	[mm]

Abréviations

AGRU	acid gas removal unit
CA	Colonne d'absorption
CR	Colonne de régénération
DCSP	Débit de circulation de solvant pauvre
DEA	Diéthanolamine
GPL	Gaz de pétrole liquéfié
GN	Gaz naturel
GA	Gaz acide
GNL	Gaz naturel liquéfié
GES	Gaz à effet de sert
MDEA	MéthylDiéthanolamine
MEA	MonoEthanolAmine
PFD	Process Flow Diagram
PZ	Pipérazine
SR	solvant d'amine riche en CO ₂
SP	Solvant d'amine pauvre en CO ₂



Introduction générale

Introduction générale

L'énergie représente actuellement le souci le plus important des pays d'une façon générale et des industries d'une façon plus spéciale. Et pour satisfaire les besoins des populations ou pour assurer le bon fonctionnement des installations industrielles, l'Homme a essayé toutes les sources d'énergies possibles qui sont malheureusement parfois nocives pour la santé des espèces biologiques ou encore pour l'environnement.

Le gaz naturel, par sa composition chimique, est considéré comme le combustible le plus propre avec des réserves plus importantes que celles du pétrole. Son extraction et son traitement nécessitent en effet peu d'énergie en comparaison de ce que nécessite le pétrole ou le charbon. Des techniques de liquéfaction (à environ de -160°C) permettant d'avoir du gaz naturel liquéfié sous pression (GNL) transportable par bateau, ainsi que la production du GTL (Gaz To Liquid) par reformage catalytique, ont facilité la commercialisation et l'utilisation du gaz naturel.

Ces éléments expliquent que sa production a une croissance supérieure à celle du pétrole, cette tendance devrait se poursuivre dans les prochaines années comme le montre la figure ci-dessous.

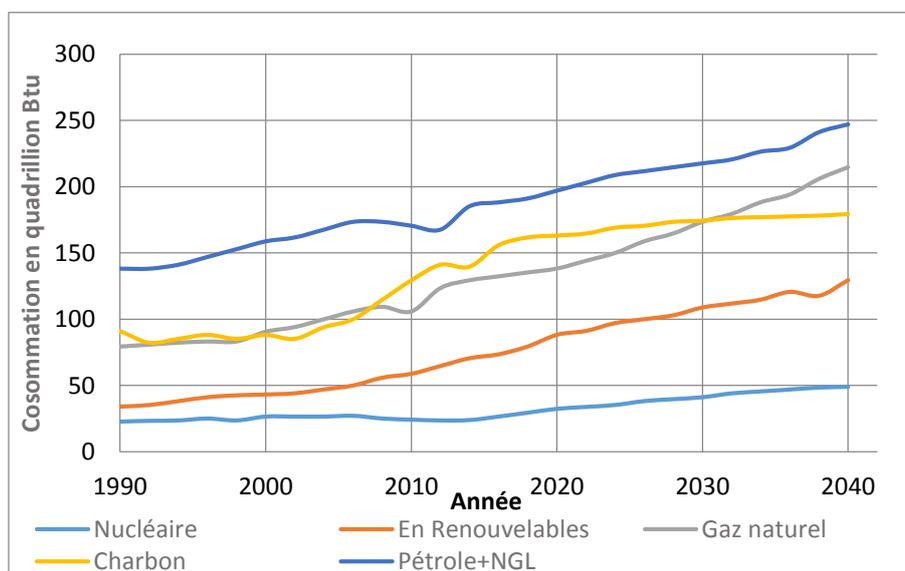


Figure 1: L'évolution de la consommation totale par source d'énergie dans le monde entre 1990-2040.

Donc le traitement du gaz naturel représente un enjeu technique et économique important. En fonction du gisement, le gaz naturel peut contenir des quantités très variables de gaz acides (CO_2 , H_2S) et autres contaminants (eau, mercaptans...) qu'il est indispensable d'éliminer. En effet, H_2S doit être totalement éliminé des effluents gazeux à cause de sa toxicité et de son pouvoir corrosif, de plus il se comporte comme un poison pour les catalyseurs. Le CO_2 se comporte comme diluant, réduisant la valeur énergétique du gaz tout en augmentant les coûts de transport.

Plusieurs techniques de séparation de ces gaz acides sont utilisées dans l'industrie. L'une des principales est l'élimination par absorption dans une phase liquide. Trois grandes familles de procédés peuvent être recensées : l'absorption chimique, l'absorption physique et la combinaison des deux procédés.

Introduction générale

Les solvants d'alcanolamine sont les plus utilisés dans les procédés de traitement de gaz. Ils possèdent deux types de fonctions : une fonction amine qui assure la basicité de la molécule et une fonction alcool permettant d'assurer une forte solubilité de l'amine dans l'eau. Ces dernières peuvent être classées en trois grandes familles : les amines primaires, secondaires et les tertiaires. On trouve notamment : la monoéthanolamine (MEA, alcanolamine primaire), la diglycolamine (DGA, alcanolamine primaire) la diéthanolamine (DEA, alcanolamine secondaire), la methyldiethanolamine (MDEA, alcanolamine tertiaire) et les amines tertiaire activé.

Le choix d'une amine lors du traitement du gaz dépend essentiellement des conditions de pression et température aussi la composition du gaz naturel à traiter ainsi que des coûts de fonctionnement. En effet, l'étape de la régénération des amines nécessite un apport énergétique important au niveau de la colonne.

Notre présent travail à pour objectif l'étude d'opération d'élimination des acides gaz par des solutions aqueuse d'Alcanolamines (DGA, DEA, MDEA, MDEA\PZ) commercialisé afin de tirer le maximum d'information sur leur performance technique.

Le présent mémoire est composé de trois chapitres. Le premier porte sur la présentation des différentes techniques de captage de dioxyde de carbone. Le deuxième chapitre est une étude comparative et des généralités sur les alcanolamines. Le dernier chapitre est consacré à la stimulation par logiciel.

Nous avons utilisé, dans ce travail, le logiciel de simulation HYSYS V8.8 de la société Aspen Tech.



Chapitre I

Revue des procédés de capture de dioxyde de carbone

I.1 Le gaz naturel

Le gaz naturel est un mélange complexe constitué principalement des hydrocarbures légers, dont le méthane est le constituant le plus abondant (souvent plus de 70 %), viennent ensuite les hydrocarbures saturés plus lourds (éthane, propane, etc.) dont des proportions décroissante avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone, il contient aussi une faible quantité des composés non-hydrocarbures (minérales) comme l'azote, dioxyde de carbone, sulfure d'hydrogène, le mercure et les mercaptans. Il est souvent saturé en eau. La valeur de chauffage du gaz naturel varie habituellement de 700 *Btu/scf* à 1600 *Btu/scf*. [1, 2]

Certains composants de gaz naturel doivent être extraire soit pour des raisons imposées par les étapes ultérieure de traitement ou de transport, soit pour se conformer aux spécifications des contrats de vente. Les principaux composants à éliminer sont les suivants [1] :

- L'hydrogène sulfuré H₂S qu'est toxique et corrosif ;
- Le dioxyde de carbone CO₂, corrosif et de valeur thermique nulle ;
- Le mercure, corrosif dans certains cas ;
- L'eau pour la lutte contre la formation d'hydrates ;
- Les hydrocarbures lourds, condensant dans les réseaux de transport ;
- L'azote, qu'est de valeur thermique nulle.

I.1.1 Composition typique de gaz naturel [3]

La composition chimique de gaz naturel varie d'un champ d'extraction à un autre et des procédés de traitement utilisés, tableau I.1 représente la composition types d'un gaz sec et d'un gaz humide ou à condensat. (%mol)

Tableau I.1 : Composition type d'un gaz naturel (source IFP) [3].

Constituant	Gaz sec	Gaz humide ou à condensat
Hydrocarbures		
Méthane	70 – 98	50 – 92
Ethane	1 – 10	5 – 15
Propane	Traces – 5	2 – 14
Butane	Traces – 2	1 – 10
Pentane	Traces – 1	Traces – 5
Hexane	Traces – 0.5	Traces – 3
Heptane (C+)	0 – Traces	Traces – 15
Non Hydrocarbures		
Azote	Trace – 15	Traces – 10
Dioxyde de carbone	Trace – 1	Traces – 4
hydrogène sulfuré	0 – Trace	0 – 6
Hélium	0 – 5	0

I.1.2 Types de gaz naturel [1, 3]

En fonction de la manière dont il s'est formé, de l'endroit où il a été découvert, et par rapport aux conditions de température et de pression dans le réservoir et en surface, on distingue les types suivants :

Gaz sec : ne formant pas de phase liquide dans les conditions de production ;

Gaz humide : formant une phase liquide dans les conditions en cours de production dans les conditions de surface ;

Gaz à condensat : formant une phase liquide dans le réservoir en cours de production ;

Gaz associé : coexistant dans les réservoirs avec une phase « huile » (gisement de pétrole). Le gaz associé comprend le gaz de couverture et le gaz dissous.

I.1.3 Les Gaz acides [1]

Le dioxyde de carbone (CO₂), le sulfure d'hydrogène (H₂S) et d'autres contaminants, tels que les mercaptans sont connus sous le nom des gaz acides, nécessitent une élimination complète ou partielle pour respecter les spécifications du contrat de vente ou de transport. (Une teneur de 2-4% pour le CO₂ et environ de 4 ppm pour H₂S)

I.1.4 L'acidité du gaz naturel [1, 3]

L'acidité de gaz naturel dépend de la quantité de CO₂ et H₂S qu'il contient. Le tableau I.2 ci-dessous exprime la classification de gaz naturel selon sa composition :

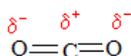
Tableau I.2:Classification du gaz naturel (% volumique).

Catégories	1	2	3	4
Hydrocarbures	<10	<10	>10	>10
hydrogène	<1	>1	<1	>1
sulfuré				
Dioxyde de carbone	<2	>2	<2	>2
Appellation simplifié	Gaz sec non acide	Gaz sec acide	Gaz humide non acide	Gaz humide acide

Source : IFP (Gadon, 1987).

I.1.5 Le dioxyde de carbone [10]

Le dioxyde de carbone CO₂ est une molécule formée par un atome de carbone et deux atomes d'oxygène. Son diamètre cinétique est de 330 pm, il est plus petit que celui de l'azote (364 pm), de l'oxygène (346 pm) et du méthane (380 pm). Bien que formée de trois atomes, sa structure moléculaire est linéaire. L'atome d'oxygène étant plus électronégatif que l'atome de carbone, les liaisons C=O sont polarisées. Elles possèdent ainsi un moment quadripolaire permanent. Du fait de la symétrie de la molécule, le barycentre des charges positives et celui des charges négatives coïncident, ce qui rend la molécule de CO₂ globalement apolaire. Cette caractéristique lui confère une faible solubilité dans l'eau.



➤ **Propriétés de changement d'état**

Aux conditions standards (1,013 bar et 15°C), le dioxyde de carbone se trouve sous forme gazeuse incolore, inodore avec une masse volumique de 1.87 kg/m³. Avec une température ambiante et d'une pression plus élevée de 30 Bar, le CO₂ se trouve à l'état liquide. La pression la plus basse à laquelle on peut le trouver à l'état liquide est à son point triple : -56,6 °C et 5,18 Bar. A pression atmosphérique, le CO₂ se sublime pour des températures supérieures à -78,5°C, comme il est montré sur la figure I.1 ci-dessous.

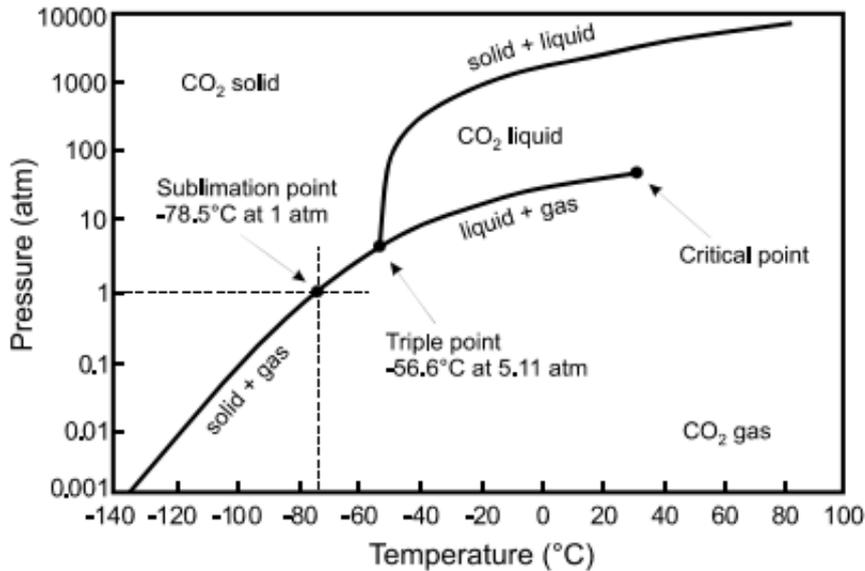


Figure I.1: Diagramme de phases du CO₂ [10].

➤ **Les problèmes provoqués par le CO₂ [1, 5]**

1. La Corrosion

- Risque de corrosion des pipes et l'érosion au niveau de dernières et des pompes (surtout en présence d'eau libre) ;
- Favorise le moussage et la dégradation des solvants d'amine ;
- Accumulation des produits de corrosion au niveau des équipements d'échange thermique ;
- Augmentation des coûts de filtration due essentiellement au remplacement fréquent des filtres ;
- Diminuer le pouvoir calorifique du gaz naturel.

2. Risque de solidification dans les procédés cryogéniques

Lors d'une opération de refroidissement du gaz naturel au niveau des procédés de traitement et en présence des quantités importantes du CO₂, un changement d'état du CO₂ de la phase liquide vers la phase solide peut être provoqué, ce qui peut entraîner la formation des particules solides dont l'accumulation risque de provoquer le bouchage des lignes (indiqué par la diminution de déférence de pression) au niveau des procédés cryogéniques de l'installation de traitement. [1]

I.2 Traitement du gaz naturel

Le traitement du gaz naturel consiste à séparer totalement ou partiellement certains constituants présents dans ce dernier comme l'eau, les gaz acides et les hydrocarbures lourds, afin d'amener le gaz à répondre aux spécifications des contrats de vente et de transport (norme imposée par le constructeur des pipes), généralement l'objectif principale des traitements réalisés sur les sites industriels est seulement de rendre le gaz transportable. [1]

La figure I.2 ci-dessous schématise les traitements principales qui sont effectués, la première étape à réaliser consiste à faire une séparation des fractions liquides éventuellement contenues dans les effluent des puits (fraction des hydrocarbures liquide et l'eau libre), puis l'autre étape de traitement qui suit dépend essentiellement du mode de transport adopté et les spécifications de commercialisation.[3]

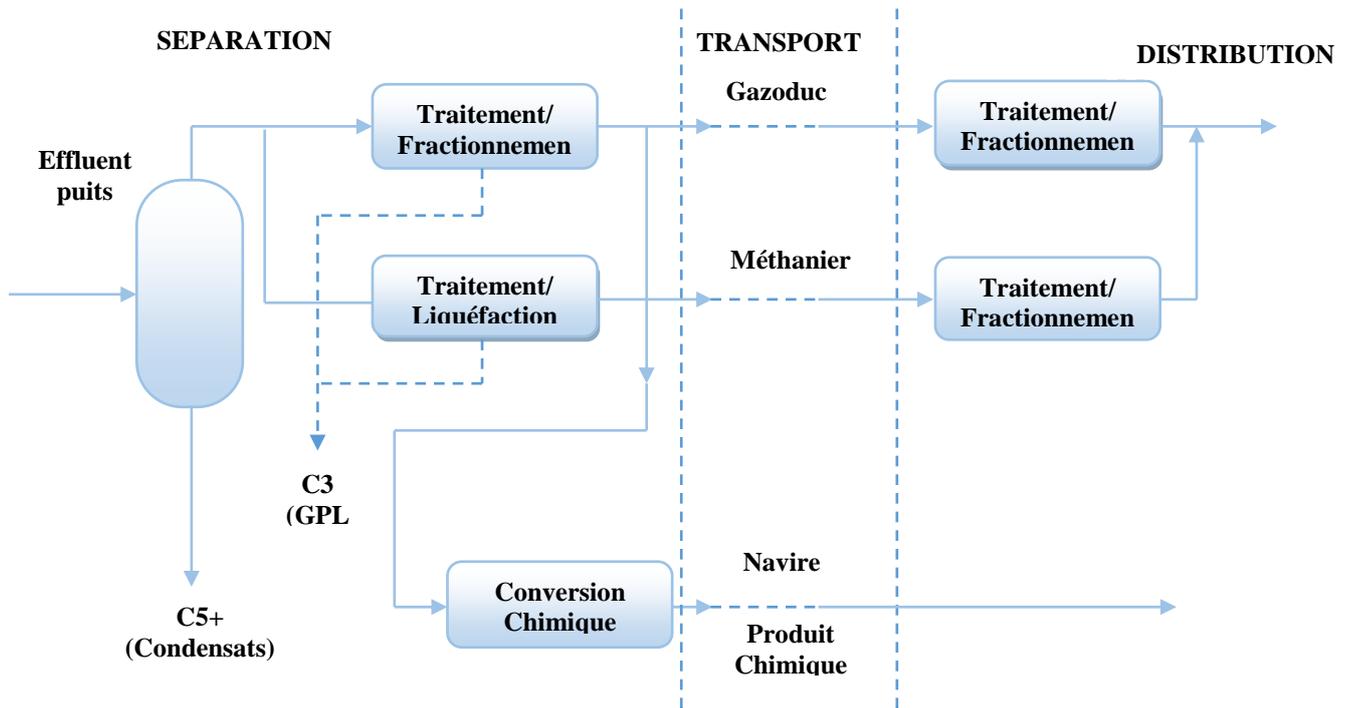


Figure I.2: Répartition des traitements de gaz naturel (sec ou à condensat) [3]

Afin d'obtenir un gaz naturel qui répond aux normes de commercialisation et de transport et aussi pour des considérations économiques et techniques qui assurent le bon fonctionnement des installations, le GN subit aux principaux procédés suivants :

I.2.1 Séparation du gaz et des liquides (dégazolinage)

Le traitement de l'effluent de gaz naturel commence par la séparation des trois phases : Hydrocarbure liquide, eau et gaz qui passent par plusieurs étages de séparateur ceux qui sont généralement des équipements cylindriques vertical ou horizontal sous pression. A l'intérieure de chaque séparateur, sous l'effet de la différence de densité, l'eau retenue en bas et le gaz s'accumule dans la haute partie de séparateur. Dans la première étape, la phase liquide est séparée à une pression proche de la pression de tête de puits, cette dernière contient, surtout à pression élevé, une portion importante de méthane et d'hydrocarbure légère dissous qui doit être stabilisé par réduction de pression. Cette opération permet de ce produire d'une part du gaz supplémentaire et d'autre part une phase liquide, condensat ou huile. [1]

I.2.2 Désacidification

Le but de la désacidification d'un gaz brut est d'extraire totalement ou partiellement les gaz acides (CO₂, H₂S, mercaptans...) qu'il contient, pour satisfaire à des spécifications d'ordre commercial ou procédés. Pour effectuer ce traitement, plusieurs techniques ont été développées aussi le choix de procédé le plus approprié dépend des conditions opératoires et de composition du gaz et aussi de taux de traitement désiré. [1, 2, 3]

I.2.3 Déshydratation

La présence d'eau entraîne plusieurs problèmes pour les exploitants, suivant les conditions de température et de pression dans les procédés de traitement du gaz. La vapeur d'eau peut se condenser et provoquer la formation des hydrates aussi des bouchons d'eau liquide et favoriser la corrosion en présence des gaz acides. [1]

La déshydratation consiste à éliminer l'eau du gaz brut dans le but d'éviter ces phénomènes aux moyens des techniques de traitements citées ci-dessus, les procédés industriels principaux de déshydratation sont généralement regroupés en quatre catégories :

- Séparation par réfrigération, utilisant un refroidisseur pour condenser la molécule d'eau en phase liquide avec une injection d'inhibiteur d'hydrates comme le méthanol ou le di-éthylène glycol afin d'empêcher la formation d'hydrate;
- Perméation gazeuse en utilisant des membranes ;
- L'adsorption par un déshydratant solide ;
- L'absorption par un solvant physique (généralement le glycol).

Sachant que la déshydratation dans les deux premières méthodes ne nous permet pas d'avoir une teneur en eau suffisamment basse. Une déshydratation supplémentaire par absorption ou adsorption est souvent nécessaire. [1, 2]

I.3 Les procédés d'élimination des gaz acides

Le gaz naturel à un rôle important dans le récent développement mondial. Cependant, le gaz naturel contient généralement des gaz acides qui vont être nécessairement retirés pour répondre aux spécifications des gazoducs. **Stewart et Arnold(2011)** notent que les normes de commercialisation et de transport du gaz limitent la teneur de H₂S et du CO₂ à 4 ppm et 2% environ respectivement dans le courant de GN. [1, 4]

Certaines des techniques de séparation utilisées aujourd'hui dans l'industrie peuvent être adaptées à l'élimination des gaz acides du gaz naturel et font l'objet de nombreux travaux de recherche en ce sens. Il s'agit de [1] :

- L'absorption ;
- L'adsorption ;
- La séparation par membrane ;
- La cryogénie.

Chacune de ces technologies a son domaine et ces conditions d'utilisation, l'objectif de cette partie est de présenter d'une façon générale, les différents procédés d'élimination des gaz acides les plus utilisés dans le domaine industriel.

I.3.1 Séparation par absorption

L'absorption consiste à mettre en contact un mélange de gaz et un liquide afin de solubiliser préférentiellement un composé de mélange dans le liquide, cette opération nécessite un transfert de matière de la phase gazeuse à la phase liquide. Elle comporte deux étapes essentielles [1, 14] :

- Une phase d'absorption au cours de laquelle le gaz est mis en contact avec un solvant, le plus souvent à contre-courant à l'intérieur d'un absorbeur.
- Une phase de régénération du solvant au cours de laquelle les gaz acides sont extraits du solvant riche (désorption) en modifiant les conditions de pression et de température.

L'élimination de CO₂ avec une opération d'absorption peut être effectuée avec trois types de solvants qui sont les solvants chimiques, physiques ou mixtes (chimiques et physiques). [1, 5]

A. Procédés par solvants chimiques

Les procédés de solvants chimiques utilisent une solution aqueuse d'une base faible pour réagir et absorber les gaz acides dans le courant du gaz naturel. L'absorption se produit en raison de la différence de pression partielle entre le gaz et la phase liquide, les réactions qui auront lieu sont généralement réversibles, en modifiant la température et/ou la pression du système, dans ce cas la solution de base aqueuse peut être régénérée et circulée dans un cycle continu. [1]

Les solvants chimiques les plus courants dans le domaine de purification de gaz naturel sont : les amines (MEA, DEA, TEA, MDEA.etc) et les Carbonates (le carbonate de potassium (K₂CO₃).etc.).[5]

- **Procédés de carbonate de potassium (KHCO₃) chaud**

Les solutions de bicarbonate de potassium (KHCO₃) ne sont pas facilement régénérables en absence de CO₂, sa concentration en solution est généralement entre 20 et 35% en poids. Ainsi, ces procédés ne sont utilisés que pour l'élimination du H₂S lorsque des quantités de CO₂ sont présentes. Le carbonate de potassium réagit réversiblement avec COS et CS₂. Le contacteur se fonctionne généralement à 230 °F (110 °C) et la régénération s'effectue à 245 °F (118 °C) et a pression atmosphérique. [1, 5]

- **Procédés d'amines :**

Plusieurs procédés ont été développés en utilisant l'action basique de divers types d'amines, le classement de ces derniers est en fonction de nombre de groupes organiques liés à l'atome d'azote central comme ; primaire, secondaire ou tertiaire. Les amines secondaires étant de moins fortes base et moins réactives à l'égard des amines primaires qui sont utilisées pour des applications moins exigeantes en termes de séparation, les amines tertiaires sont des bases plus faibles. Elles réagissent plus rapidement avec le H₂S qu'avec le CO₂, sont utilisées pour leur sélectivité, et leur capacité d'absorption est nettement plus élevée que celle des amines primaires et secondaires. [5, 1]

B. Procédés par solvants physique [14, 1, 5]

Le gaz acide est absorbé dans un solvant physique du fait de la différence de solubilité par rapport aux autres constituants de la phase gazeuse. L'équilibre liquide vapeur dépend essentiellement de la pression partielle du composé dans la phase gazeuse. La désorption consiste à une opération inverse, c'est-à-dire la séparation du composé volatil absorbé du solvant. Cette dernière s'effectue simplement par abaissement de pression, ou bien par un lavage avec un gaz inerte, sans qu'il soit absolument nécessaire d'apporter de la chaleur. Il faut bien noter que Les procédés des solvants physiques ont une grande affinité pour les hydrocarbures lourds (C_3+), donc l'utilisation d'un procédé d'absorption physique peut entraîner une perte importante des hydrocarbures. L'absorption physique des gaz acides dans les complexes de traitement de gaz est recommandée par les conditions suivantes :

- Une pression partielle des gaz acides d'alimentation qui dépasse les 50 Psia (345 KPa) ;
- Une faible concentration d'hydrocarbures lourds (C_3+) dans le gaz d'alimentation ;
- L'élimination sélective du H_2S est requise.

C. Procédés par solvants mixtes

L'idée de base des solvants mixtes est d'associer dans le même produit un solvant chimique et un solvant physique. Afin de tirer profit des caractéristiques complémentaires de ces deux types de composés, les solvants mixtes permettent d'assurer une très bonne capacité d'absorption pour des faibles pressions partielles et de réaliser des spécifications poussées en termes d'élimination des gaz acides grâce à la composante chimique de solvant. La composante physique permet par ailleurs de réduire l'énergie de régénération nécessaire, ainsi que d'améliorer l'élimination d'autre contaminant (CS_2 , COS , Mercaptans...). [1]

I.3.2 Séparation par adsorption [14, 1]

Les procédés d'adsorption consistent à exploiter la capacité de certains solides à concentrer sur leurs surfaces des substances pour les extraire d'un mélange liquide ou gazeux. Un constituant du mélange (l'adsorbat) s'adsorbe sur un solide (l'adsorbant). Les processus d'adsorption sont de deux types ; le premier consiste à la « chimisorption » de l'adsorbat, ce qui veut dire la création des liaisons chimiques fortes avec la surface du solide, ce processus n'est pas toujours réversible. Le deuxième, la « physisorption », met en jeu des forces de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques. Quand ces forces d'interactions sont plus importantes que celles existant entre les molécules du gaz, celui-ci peut se condenser à la surface du solide, donc ce phénomène est parfaitement réversible par l'augmentation de température ou par abaissement de pression. C'est dans ce dernier type d'adsorption que ce sont développés les procédés industriels principales. Les adsorbants sont des solides fortement poreux fournis sous formes granulaires. Ils sont caractérisés par leur surface spécifique importante (exprimer en $m^2 Kg^{-1}$), leur taille des pores et leur distribution. Les procédés d'adsorption consistent à faire entrer en contact le gaz à traiter avec le solide. La régénération du solide peut être effectuée par une augmentation de température ou par abaissement de pression.

Dans le premier cas on a défini le procédé TSA (Temperature Swing Adsorption), puis dans le deuxième cas le procédé PSA (Pressure Swing Adsorption). Dans le procédé PTSA (Pressure and Temperature Swing Adsorption), l'adsorption s'effectue sous pression et la désorption par abaissement de pression et d'augmentation de température. [1]

I.3.3 Séparation membranaire

Les membranes sont des barrières fines semi-perméables qui séparent sélectivement certains composés des autres tout dépend de taux de perméation, elles sont utilisées principalement pour l'élimination de CO₂ et H₂S des effluents du gaz naturel. Les membranes n'agissent pas comme des filtres où les petites sont séparées des plus grandes molécules par un moyen des pores, cette séparation est basée sur la façon dont différents composés se dissolvent dans la membrane et ensuite diffusent, par exemple le CO₂ se dissout d'abord dans la membrane puis se diffuse à travers elle. [1]

I.3.4 Séparation cryogénique

La séparation cryogénique est un procédé physique qui utilise une distillation cryogénique pour l'élimination des gaz acides d'un courant du gaz, ce processus est composé de deux, trois ou quatre colonnes de fractionnement, ou le courant du gaz naturel est d'abord déshydraté puis refroidi avec une réfrigération et/ou une réduction de pression. Cette technique est rarement utilisée à cause de ces nombreux inconvénients techniques et économiques comme la possibilité de solidification de CO₂ et la consommation énergétique très élevée qui est due au système de refroidissement. [1, 18]

I.4 Sélection de procédés d'élimination des gaz acides [15, 4]

La sélection des procédés d'élimination des gaz acides dépend des aspects économiques et techniques qui répondent principalement aux besoins des exploitants. Le choix convenable s'effectue après la connaissance des composants présents dans le gaz, les impuretés telles que COS, CS₂, les mercaptans (même en petites concentrations) et aussi la quantité des hydrocarbures lourds, qui ont un impact significatif sur la conception des procédés de purification du gaz naturel et des installations de traitement. Donc la sélection des procédés est basée sur la composition du gaz, ainsi que les conditions de fonctionnement. Par exemple, une haute pression partielle des gaz acides (plus de 345 KPa) favorise l'utilisation d'un solvant physique, tandis que, la présence des quantités importantes d'hydrocarbures lourds dans le gaz d'alimentation diminue la probabilité d'utilisation des solvants physique. Pour des faibles pressions, il est recommandé généralement d'utiliser les procédés d'amines pour un traitement adéquat.

I.4.1 Considérations générales [1, 15, 5]

Chaque traitement comporte des avantages et des inconvénients qui dépendent principalement de la composition de gaz d'alimentation et des conditions opératoires. Donc avant de la sélection définitive de procédé de traitement, il est nécessaire de prendre en considération les facteurs suivants :

- Types et concentrations des impuretés présents dans le gaz d'alimentation ;
- Débit volumique de gaz à traiter ;
- Température et pression auxquelles le gaz est disponible ;
- Désirabilité d'éliminer sélectivement un ou plusieurs contaminants sans enlever les autres.

I.4.2 Sélection graphiques des procédés d'élimination des gaz acides [15]

La figure I.3 présentée ci-dessous présente l'une des méthode qui permet de choisir l'un des procédés traiter précédemment, afin de déterminer ce qui est le plus économique pour

un ensemble de données concernant le gaz à traité. Le procédé choisi ce n'est qu'un choix primaire, c'est à l'étude technico-économique d'ingénierie qui permettra de prendre le choix définitive.

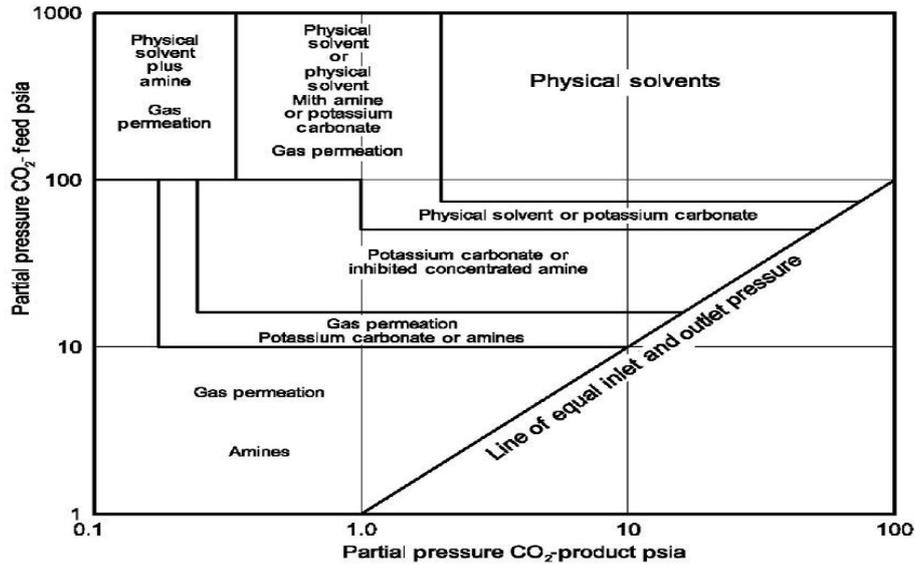


Figure I.3: Sélection graphique de procédé de capture de CO₂ en absence de H₂S

Conclusion :

Pour conclure, les procédés applicable pour le captage de dioxyde de carbone sont multiples, selon les caractéristique et la composition du gaz naturel ainsi que les conditions opératoires, le tableau ci-dessous résume les avantages et les inconvénients de ces procédés.

Tableau I.3 : Avantages et inconvénients des différents procédés de décarbonatation.

Procédé	Avantages	Inconvénients
Absorption chimique	Technologie maîtrisée. Ne nécessite pas une section de déshydratation du gaz brut.	Perte et dégradation du solvant. Besoins énergétiques élevés pour la régénération de solvant.
Absorption physique	Nécessite moins d'énergie pour la régénération de solvant.	Le solvant physique a une affinité vers les hydrocarbures lourds (solubilité des hydrocarbures). Pression opératoire élevée. Pression partielle élevée du CO ₂ .
Absorption par un solvant Mixte	Faible besoin en énergie. Le solvant hybridé n'est pas moussant et non corrosif. Pouvoir absorbant élevé.	L'absorption élevée des hydrocarbures lourds. Une installation de récupération est nécessaire pour éliminer les produits oxazolidones, (un composé thermostable)

Chapitre I : Revue des procédés de capture de dioxyde de carbone

Adsorption	Disponibilité commerciale	Faible capacité d'adsorption. Faible sélectivité des adsorbants actuellement utilisés. Nécessité d'une section de déshydratation avant la colonne d'adsorption.
Procédé membrane	Peu de maintenance. Nécessite peu d'espace.	Perte d'hydrocarbure élevée. Différence de pression élevée avant et après la membrane.



Chapitre II

Capture de CO₂ de gaz naturel par le procédé d'amine

II.1 Introduction

Les procédés d'amines sont largement utilisés dans le domaine de purification du gaz naturel, tel que plus de 50% des procédés d'élimination des gaz acides utilisent des solutions aqueuses d'alcanolamines. Les composants acides réagissent avec les alcanolamine par une réaction exothermique réversible dans une colonne d'absorption. Ensuite, les composants acides sont éliminés du solvant dans un régénérateur. Les principales amines commercialisées pour la purification des gaz sont la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA) et la méthyl diéthanolamine (MDEA). Dans les années quatre-vingt, les mélanges d'amines ont commencé à être utilisés en ajoutant des activateurs comme pipérazine, ou des amines primaires ou secondaires comme la MEA, et DEA. [1]

II.2 Description des procédés d'amine [15]

La figure II.1 représente un système d'amine typique d'absorption des gaz acides, le gaz d'alimentation contenant du H₂S et / ou du CO₂ doit pénétrer dans l'installation par un séparateur d'entrée (ou un tambour à écoulement de gaz d'alimentation) pour l'élimination des liquides libres et /ou les solides entraînés, aussi parfois pour des raisons de refroidissement, pour qu'ensuite le gaz entre à partir du fond de l'absorbeur d'amine et s'écoule à contre-courant avec le solvant d'amine. La colonne d'absorption se compose généralement de 20 plateaux avec un diamètre supérieur de 20 pouces. Le gaz traité sort de la tête de la colonne, sachant que dans la plupart des cas un épurateur de sortie optionnel peut être inclu pour la récupération d'amine entraînée à partir du gaz traité.

La solution d'amine riche, en CO₂ et du H₂S, quitte le fond de l'absorbeur et s'écoule vers un séparateur à basse pression (environ de 75psig) où la plupart des hydrocarbures entraînés vont être éliminés, en plus de ces derniers, il y a une petite quantité du gaz acide qui va être éliminée. Le solvant d'amine riche passe à l'échangeur de chaleur (**amine riche / amine pauvre**), où il récupère une partie de la chaleur de l'amine pauvre, ce qui permet d'économiser les quantités d'énergie fournies au niveau de la colonne de régénération et refroidir en même temps le courant d'amine pauvre. Ensuite, l'amine riche préchauffée pénètre dans la colonne de régénération, où la chaleur provenant du rebouilleur brise les liaisons entre l'amine et les gaz acides absorbés.

Les effluents du gaz carbonique sont éliminés au-dessus de la tête avec une teneur d'hydrocarbure qui ne dépasse pas 0.05% molaire et l'amine pauvre est retirée du fond de régénérateur.

La solution d'amine pauvre chaude s'écoule vers l'échangeur de chaleur amine riche/amine pauvre, puis vers des refroidisseurs supplémentaires, dans le but d'abaisser sa température à -10°F (-5,5°C) au-dessus de la température du gaz d'entrée, et cela aura lieu pour éviter la condensation d'hydrocarbures lorsqu'il entre en contact avec la solution d'amine.

Dans le cas où le solvant d'amine utilisé lors de l'adsorption a une très grande affinité vers les gaz acides à éliminer et en présence d'autres contaminants, il est conseillé de faire un picage après l'échangeur de chaleur (amine riche / amine pauvre) pour retirer une quantité d'environ 3% d'aminé pauvre afin de l'envoyer à travers un filtre à charbon pour nettoyer la solution de contaminants (issue des réactions parasites). L'amine pauvre refroidie sera pompé jusqu'à la pression de contacteur ou il pénètre par le haut de l'absorbeur. La solution d'amine s'écoule vers le bas ou elle absorbe les gaz acides, puis l'amine riche est ensuite retirée au bas de l'absorbeur et le cycle est répété.

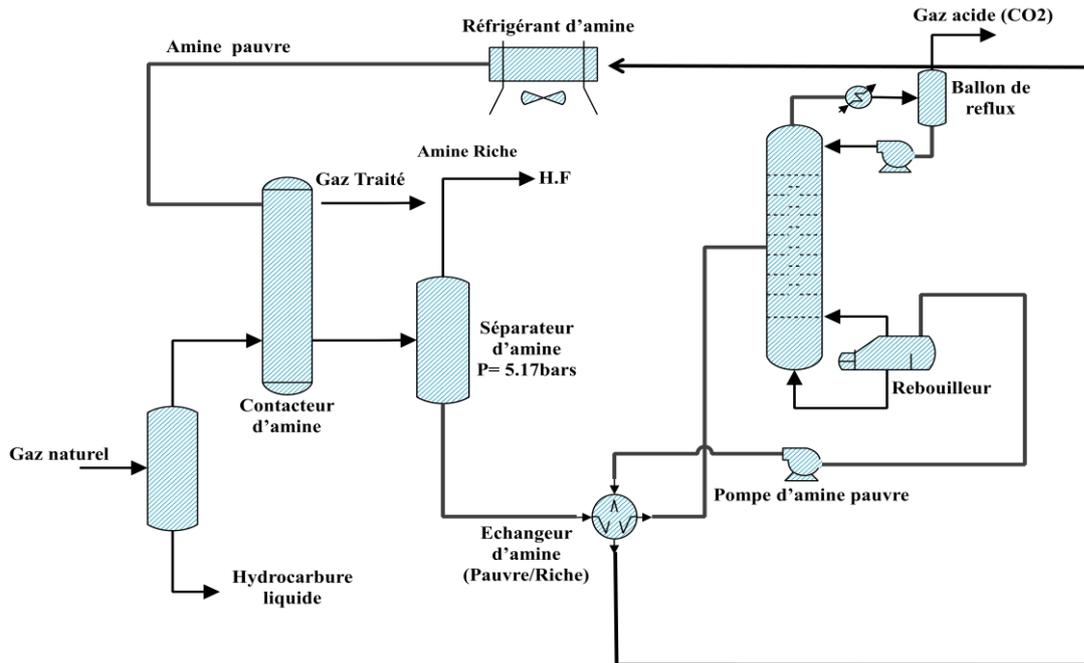


Figure II.1: Schéma descriptif d'un procédé d'amine. [15]

II.3 Généralités sur les solvants d'amines

II.3.1 Les alcanolamines [1, 14, 15]

Parmi les solvants chimiques, les solutions d'alcanolamines sont les plus couramment utilisées dans les procédés d'absorption des gaz acides. Le gaz réagit 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, le groupement amine fournit l'alcalinité nécessaire en solution aqueuse pour assurer l'absorption des gaz acides.

La MonoEthanolAmine MEA et la DiGlycolAmine DGA, amines primaires, la DiEthanolAmine DEA, amine secondaire, et la MéthylDiEthanolAmine MDEA, amine tertiaire sont les amines les plus utilisées.

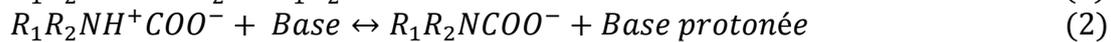
La MEA est l'amine la plus réactive avec un groupe éthanol lié à l'atome d'azote, elle réagit rapidement avec les gaz acides, et permet des séparations de grande qualité en terme de puretés, qui répond aux spécifications du pipeline. Cependant, sa capacité d'absorption du dioxyde de carbone est relativement faible. Elle réagit irréversiblement avec le sulfure de carbone et le disulfure de carbone, CS et CS₂, ce qui conduit à une dégradation de solvant aminés. La DGA a des performances similaires mais avec une pression de vapeur plus basse, entraînant moins de pertes par évaporation, elle réagit de façon réversible avec le CS et le CS₂, ce qui la rend intéressante dans les applications pétrolières. Les amines secondaires étant de moins fortes bases sont moins réactives par rapport aux amines primaires et sont utilisées pour des applications moins exigeantes en termes de séparation, Les amines tertiaires sont des bases plus faibles. Elles réagissent plus rapidement avec l'H₂S qu'avec le CO₂, et sont utilisées pour leur sélectivité. Leur capacité d'absorption est nettement plus élevée que celle des amines primaires et secondaires. La présence d'une importante pression

partielle de CO₂, associée à un objectif modéré en ce qui concerne les performances de séparation, rend la MDEA intéressante.

➤ **Mécanismes réactionnel [1, 14, 15]**

Dans tous ce que suit, R₁R₂NH, où R₁=H et R₂=C₂H₄OH pour la MEA, et R₁=R₂=C₂H₄OH pour la DEA, et les amines tertiaires sous la forme R₁R₂R₃N, avec R₁=R₂=C₂H₄OH et R₃=CH₃.

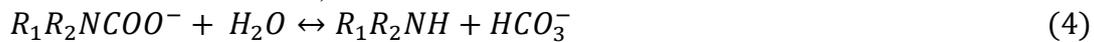
Le mécanisme réactionnel d'absorption du CO₂ dans les amines primaires et secondaires en présence de H₂O comprend la formation d'un ZWITTERION par la réaction (1), R₁R₂NH⁺COO⁻ suivi d'une de protonation par une base ou une molécule d'eau pour produire un ion carbamate stable R₁R₂NCOO⁻ et une base protonée. La réaction (1) est rapide mais de vitesse finie, la réaction d'échange de proton (2) est considérée comme étant instantanée. Les réactions dans les amines primaires et secondaires entraînent donc une dégradation par formation des sels stables, les carbamates, sachant que la formation de bicarbonate consomme plus de CO₂ que la formation de carbamates. En outre, les carbamates sont thermiquement plus stables que les bicarbonates et consomment une énergie plus élevée dans le procédé de désorption de CO₂.



La réaction globale est :

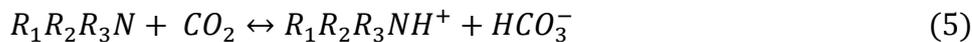


La réaction (4) permet l'hydrolyse du carbamate et libère du bicarbonate. (Cette dernière est une lente réaction)



En ce qui concerne les amines à encombrement stérique, leur structure entraîne l'instabilité du carbamate. Les réactions de formation du ZWITTERION sont plus lentes à cause de cet encombrement stérique, mais l'hydrolyse favorisée du carbamate permet de rendre globalement le processus plus rapide [HOOK R. J. (1997)]. Ainsi, les concentrations en bicarbonates sont plus élevées, et la capacité d'absorption de ces solvants plus importante. Les possibilités de désorption de ces molécules sont également facilitées.

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



Les amines tertiaires ne forment pas de carbamates en raison de l'absence d'atomes d' amino-hydrogène et ne peuvent donc subir qu'à une neutralisation acide-base lorsqu'elles réagissent avec du CO₂ en solution aqueuse (eq. (5) où R₁ ≠ H R₂ ≠ H R₃ ≠ H). La vitesse d'absorption du CO₂ dans la MEA est 30 fois plus rapide que dans la TEA et la vitesse d'absorption dans la DEA est 15 fois plus rapide que dans la TEA, **Lemoine B. (1995)**.

➤ **Enthalpie de réaction**

L'enthalpie de réaction du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amines est dépendante du taux de charge α en CO₂ (qu'est défini comme étant le rapport entre le nombre de mole de CO₂ par mol d'amine), et dans une moindre mesure de la température. Elle augmente des amines tertiaires aux amines primaires, comme il est montré dans les Tableaux II.1 et II.2 ci-dessous ;

Tableau II.1: Enthalpies de réaction du CO₂, Austgen D. (1989)

Amine	$\Delta h(Kj/mol)$
MEA	84.3
DEA	66.9
DGA	86.7
MDEA	54.6

Tableau II.2: Enthalpies de réaction du CO₂ à taux de charge tendant vers zéro, Mathonat et Mayer (1997).

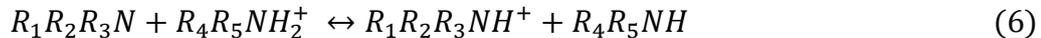
T (°K)	Amine	$\Delta h(Kj/mol)$
313.15	MDEA 30%	49
353.15	MDEA 30%	55
373.15	MDEA 30%	58

II.3.2 Mélanges des solvants chimiques [1]

Les mélanges d'amines sont souvent des mélanges de solutions aqueuses d'amines tertiaires, dans lesquelles quelques pour cents d'amines sont remplacés par des amines primaires ou secondaire. Par exemple la MDEA avec la MEA, ou la DEA. On rencontre également de la MDEA activée par l'ajout de faibles concentrations de Pipérazine, PZ.

➤ **Mécanismes réactionnel et cinétique d'absorption [1, 15]**

L'ajout d'une amine primaire ou secondaire à une solution aqueuse d'amine tertiaire, est généralement décrit par le mécanisme réactionnel décrit précédemment pour les amines primaires et secondaires, elles font intervenir des réactions entre amines et amines protonées selon la réaction d'échange de proton présentée ci-dessous qui permet de déprotoner l'amine primaire ou secondaire.



L'ajout d'amine primaire, secondaire ou de pipérazine dans une solution d'amine tertiaire permet l'accélération du processus d'absorption. La mesure du flux d'absorption de CO₂ dans des mélanges MEA et MDEA permet le calcul du facteur d'accélération ($\varphi_A = E k_l C_A$) en fonction du temps de contact, **Hagewieshe et al. (1995) [1]**. L'ajout d'amines primaires permet une augmentation importante du facteur d'accélération, et ceci même aux faibles temps de contact, et pour de faibles concentrations en MEA, comme le montre le tableau II.3.

Tableau II.3: Mélange de MDEA et de MEA, pour 313,15 K et 0,94 atm, Hagewieshe et al. (1995).

Mélange 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

➤ **L'absorption de CO₂ dans les mélanges de solvant chimique [1, 15]**

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, et 74 kJ/mol dans le mélange 3 % mass de MEA et 27 % mass 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 dans une solution aqueuse à 30 % mass de MDEA, **Jou et Mather (1994)**.

II.4 Les problèmes opératoires

II.4.1 Corrosion [1, 14, 19]

Dans les unités de séparation, les sections où la concentration en gaz acides est la plus forte, et celles où la température est la plus élevée, sont les zones les plus exposées à la corrosion, La forte corrosivité des amines primaires comme la MEA est due à l'impossibilité de désorber complètement le CO₂ qui reste sous forme d'ion carbamate $MEACOO^-$ dans la solution régénérée, ce dernier est un sel thermiquement stable d'acide, sa concentration dans la solution liée directement à la chute du PH de mélange.

Le taux de corrosion des équipements dans des systèmes à amines simples saturés de CO₂ diminue dans l'ordre suivant : MEA>DEA> PZ> MDEA. La corrosion par piqûres peut se produire dans les systèmes DEA et PZ.

La vitesse de corrosion dans les mélanges d'amines diminue dans l'ordre suivant : MEA\PZ> MEA\MDEA>MDEA\DEA>MDEA\PZ. La corrosion par piqûres peut se produire dans les mélanges MEA\PZ et MEA\MDEA. (La conductivité peut être utilisée comme indicateur de corrosion)

II.4.2 Pertes en solvant par dégradation [1, 13, 14]

Les impuretés présentes dans le gaz à traiter, telles que le SO₂, peuvent entraîner la formation irréversible de produits de dégradation, **Yeh et Bai (1999)**. La plupart des alcanolamines réagissent avec le CO₂ pour former des produits de dégradation, il s'agit d'un processus parfois irréversible. Ces dégradations provoquent une baisse de capacité du solvant, un accroissement de sa viscosité, et la tendance au moussage. Les amines tertiaires ne sont pas dégradées que les amines primaire et secondaire et cela est dû à l'encombrement stérique qui présentent une meilleure capacité à résister la dégradation, **Hook R. J. (1997)**.

Les pertes d'amine sont liées à la vaporisation et pertes mécaniques. Par exemple selon les informations tirées de la littérature, les pertes de la DEA sont estimées à 16-48 kg de MEA / MSm³, sachant que ces pertes augmentent lorsque les autres contaminants comme les COS, CS₂ et mercaptans sont présents dans le gaz d'alimentation (formation des sels thermostable).

II.4.3 Le moussage [1]

La mousse a un effet direct sur le rendement des unités de traitements (perte de contact vapeur/liquide approprié, et la mauvaise répartition des solutions dans la colonne d'absorption), le moussage peut être causé par un certain nombre de matériaux étrangers tels que :

- Les hydrocarbures condensés,
- Les produits de dégradation,
- L'excès d'inhibiteur de corrosion, et l'huile lubrifiante pour machines,

- Matières solides en suspension, (tels que le sulfure de carbone ou de fer).

II.5 Procédés d'alcanolamine

II.5.1 Système fonctionnant avec la MonoEthanolAmine (MEA) [1, 8, 15, 20]

La MEA est une amine primaire. C'est le plus ancien solvant utilisé dans les usines décarbonatation. Le processus est bien prouvé et peut nous conduire vers un produit traité qui répond aux spécifications du pipeline, c'est un composé stable qui ne présente aucune dégradation ou décomposition allant jusqu'à son point d'ébullition normal, et cela en absence d'autre contaminant (mercaptan, le sulfure de carbone (COS) et le disulfure de carbone (CS₂)...). La MEA est utilisée dans des solutions aqueuses avec des concentrations comprises entre 10 et 20 % en poids de MEA.

➤ La concentration et le taux de charge α des gaz acides

Le choix de la concentration d'amine est habituellement basé sur l'expérience d'exploitation dans les sites de purification, tel que sur la base de ces expériences dans cinq usines, **Feagan et al. (1954)** ont recommandé l'utilisation d'une concentration de conception de 15% en poids de MEA dans l'eau. La même concentration a été recommandée par **Connors (1958)**. **Dupart et al. (1993)** recommandent une concentration maximale de MEA de 20% en poids. Cependant, il convient de noter que des concentrations d'amine peuvent atteindre les 32% en poids de MEA, à condition d'injecter des inhibiteurs de corrosion dans la solution aqueuse, lorsque le CO₂ est le seul composant de gaz acide. Ces expériences ont indiqué aussi que le taux de charge en gaz acides dans la solution d'amine ne doit pas être supérieur 0,4 mol par mole de MEA, sachant qu'en présence de H₂S on peut aller plus loin.

Plus le rapport $\left(\frac{\text{mole de H}_2\text{S}}{\text{mole de CO}_2}\right)$ est élevé, plus le chargement de la solution d'amine en AG admissible et la concentration d'amine en circulation peut être importante (plus de 20%). Ceci est dû à la réaction entre H₂S et le fer (Fe) pour former du sulfure de fer (Fe₂S₃ et FeS), qui constitue une barrière protectrice sur la surface de l'acier. Cette barrière peut être éliminée par des vitesses de fluide élevées. [1]

➤ **Utilisation**

La solution MEA est utilisée pour l'élimination profonde du CO₂, H₂S ou lorsque les deux composants sont présents (H₂S et CO₂) dans le gaz d'alimentation. Donc, ce n'est pas un procédé approprié pour une élimination sélective du H₂S lorsque H₂S et CO₂ sont présents dans le GN. Le MEA réduira facilement les concentrations de H₂S et de CO₂ pour répondre aux exigences du produit. En présence d'autres contaminants, comme le sulfure de carbonyle (COS), le disulfure de carbone (CS₂) et les mercaptans, un équipement spécial (Reclaimer) est nécessaire pour nettoyer la solution d'amine. [20]

➤ **Régénération de la MEA**

Les réactions de MEA avec les gaz acide sont réversibles en modifiant la température du système, sachant que la dégradation de cette solution augmente rapidement lorsqu'elle est soumise à des températures excessives. Les réactions avec le CO₂ et H₂S sont inversées dans la colonne de régénération en chauffant généralement la MEA riche à une température d'environ 120°C sous une pression comprise entre 1 et 2bars. [20]

II.5.2 Système fonctionnant avec la DiGlycolAmine DGA [1, 8, 20]

Autant qu'une amine primaire, la DGA, elle présente des réactions comparables à celles de la MEA. Sauf que sa pression de vapeur inférieure permet d'utiliser des concentrations de solvants plus élevées, généralement de 50 à 60% en poids ce qui entraîne un faible débit de circulation donc une utilisation d'énergie nettement inférieure. Contrairement au MEA, les produits de dégradation des réactions avec COS et CS₂ peuvent être régénérés. Le faible point de congélation de la solution (une DGA de 50% en poids à un point de congélation de -35 °C) offre un avantage par rapport aux autres solutions, en particulier dans les zones à froid ou les climats arctiques où l'hivernage est un problème.

➤ **Utilisation**

Cette solution est utilisée pour éliminer le CO₂ (lorsque le gaz d'alimentation est exempt de H₂S), H₂S (lorsque le gaz d'alimentation est exempt de CO₂) ou le H₂S et le CO₂. Donc ce n'est pas un procédé approprié pour une élimination sélective du H₂S lorsque H₂S et CO₂ sont présents dans le gaz. [20]

➤ **Régénération**

Les réactions avec le CO₂ et H₂S sont inversées dans la colonne de régénération en chauffant généralement la DGA riche à des températures entre 127/132°C et une pression entre 69 kPa et 200 kpa. [20]

II.5.3 Système fonctionnant avec la DiEthanolAmine DEA [1, 8, 15, 20]

La DEA est une amine moins alcalin que la MEA, le processus est bien prouvé à l'échelle industrielle puisqu'il permet de traiter le gaz naturel pour répondre aux normes de commercialisation. Les systèmes fonctionnant avec la DEA provoquent des problèmes de corrosion, mais pas aussi sévèrement que les systèmes de la MEA, elle présente des avantages significatifs par rapport au MEA lorsque COS ou CS₂ sont présents, puisqu'elle peut réagir avec, pour former des composés qui sont facilement régénérés dans la colonne de régénération sans perte de DEA.

Chapitre II : Capture de CO₂ de gaz naturel par le procédé d'amine

Le schéma de traitement de la DEA est similaire au système de traitement MEA, à l'exception des systèmes DEA qui ne demandent pas la présence d'un récupérateur (Reclaimer).

➤ **La concentration et taux de charge α**

La DEA est utilisé généralement en solution aqueuse avec des concentrations comprises entre 25 et 35% en poids. La Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine (S.N.P.A), a rappelé que des solutions aqueuses relativement concentrées de diéthanolamine peuvent absorber les gaz acides jusqu'à un taux de charge qui vont de 0,35 à 0,65 moles de gaz acide par mole de DEA sans corrosion excessive. Cette teneur peut atteindre 1 mol de gaz acide par mole de DEA dans le cas où on prend les préconisations nécessaires. [1, 15]

➤ **Utilisations**

La DEA n'est pas sélectif et éliminera le H₂S et le CO₂, quelle que soit la teneur initiale dans le gaz d'alimentation, à cause d'absence ou la faible réaction de DEA avec COS et CS₂, ce système est largement utilisé dans le traitement du gaz naturel. Le récupérateur (Reclaimer) n'est pas requis dans une unité DEA. C'est l'un de ses principaux avantages par rapport aux amines primaires. [20]

En raison de l'expérience de la **S.N.P.A**, le procédé de DEA a été largement utilisé pour le traitement de gaz naturel à haute pression avec des concentrations élevées de composants acides, en particulier si le COS et CS₂ sont également présents en des quantités appréciables.

NB : Il était observé dans les sites industriels que pour des concentrations élevées de CO₂ dans le gaz d'alimentation, la DEA subit à des nombreuses réactions irréversibles avec le CO₂, formant des produits de dégradation corrosifs, ce qui nécessite dans la plupart des cas la mise en place d'un filtre à charbon, habituellement ce dernière n'est pas suffisant pour résoudre ce problème, donc pour cette raison, la DEA peut ne pas être le meilleur choix pour le traitement de gaz avec une teneur élevée en CO₂.

II.5.4 Système fonctionnant avec la MéthylDiEthanolAmine MDEA [1, 8, 15, 20]

MDEA est une amine tertiaire, présente un avantage majeur par rapport aux autres procédés, il est utilisé pour l'élimination sélective de H₂S à une pression relativement élevée (entre 5500Kpa et 69000Kpa) et en présence de CO₂. Polasek et al. 1990, Campbell and Weiland. 1989, Katti and Wolcott. 1987, Vickery et al. 1988, ont constaté que le taux d'absorption de CO₂, dans MDEA peut être considérablement augmenté par l'ajout de faible quantité d'amine primaire, secondaire ou de pipérazine.

➤ **La concentration et taux de charge α**

La concentration de la solution varie généralement de 40% à 50% de MDEA en poids, pour un chargement de gaz acide entre 0,2 et 0,4 moles de GA par mole de MDEA. Pour une élimination importante de CO₂, le MDEA nécessite la présence d'un activateur comme la pipérazine (PZ) (généralement de 5% à 10% de PZ en poids). Le mélange de MDEA+PZ est utilisé dans l'industrie de traitement du gaz naturel pour l'élimination profonde de CO₂ et/ou du sulfure d'hydrogène (H₂S) est testé avec succès, ainsi, il est moins corrosif et plus résistant à la dégradation thermique et oxydante. (Solvant de 50% en poids d'amine (PZ+MDEA)) [1, 15]

➤ **Utilisations**

Le MDEA est utilisé pour éliminer sélectivement le H₂S (jusqu'à 4 ppm et même plus bas) à partir d'un gaz d'alimentation contenant à la fois du CO₂ et du H₂S. Lorsque le CO₂ est le seul contaminant gazeux, on fait appel au MDEA activé. [20]

➤ **Avantages et inconvénients**

Dans la plupart des cas, les amines mélangées contiennent MDEA comme amine de base avec l'addition d'une ou deux amines réactives telles que MEA, Piperazine ou DEA, peuvent entraîner une amélioration de la capacité d'absorption, du taux d'absorption et des économies dans les besoins en énergie de régénération des solvants.[8] Par conséquent, ces types d'amine peuvent réduire les coûts d'immobilisation et d'exploitation tout en offrant plus de souplesse dans la réalisation des exigences de pureté spécifiques, le tableau II.4 ci-dessous résume quelques avantages et inconvénients de la MDEA et MDEA activée :

Tableau II.4: Avantages et inconvénients de la MDEA [14, 8].

Avantages	Inconvénients
Faible pression de vapeur qui entraîne des pertes de solvants potentiellement plus faibles ; Moins corrosif ; Haute résistance à la dégradation ; Utilisation efficace de l'énergie (économies de capital et d'exploitation).	Le coût le plus élevé des solvants par rapport aux agents MEA, DEA et DGA ; Une réactivité inférieure comparant aux autres amines ; Une faible élimination de COS, CS ₂ .

II.6 Sélection de solvant [8]

Le choix de la solution de procédé est déterminé par les conditions de pression et de température auxquelles le gaz à traiter est disponible, sa composition par rapport aux constituants majeurs et mineurs et les exigences de pureté du gaz, ainsi que les propriétés physiques et chimiques (**tableau A.1 (annexe A)**) et le coût des solvants ont aussi une importante influence sur le choix d'amine. Le tableau II.5 présente une étude comparative entre les divers types de solvant.

Tableau II.5: Etude comparative entre les divers types d'amine.

	MEA	DEA	DGA	MDEA
Coût de solvant	Faible	Faible	Relativement élevé	Elevé
Pertes de solvants	Elevée (Une forte pression de vapeur)	Faible (Une faible pression de vapeur)	Très Faible (la plus basse pression de vapeur comparant aux autres amines)	Moyenne (Une faible pression de vapeur)
Sélectivité	Elimination non sélective des AG, et l'élimination	L'élimination non sélective des AG.	Elimination non sélective des AG, et l'élimination de	Sélectivité du H ₂ S sur le CO ₂ .

	partielle de COS et CS ₂		COS et CS ₂	
Stabilité thermique	Bonne	Moyenne	Excellente	/
Réactivité	Elevée	Faible réactivité Par rapport à MEA et DGA	Une haute réactivité (à une faible pression et une température élevée)	Une inférieure Réactivité comparant aux autres solvants
Corrosion	Potentiel de corrosion très élevé	Corrosivité moins élevée comparée au MEA	Corrosif	Moins corrosif
L'élimination des constituants thermostables (Récupération d'amine)	Nécessite une récupération en continue. (l'utilisation d'un Reclaimer)	ne demande pas la présence d'un récupérateur.	Nécessite une récupération en continue dans le cas de présence de quantité élevé de COS et CS ₂ .	ne demande pas la présence d'un récupérateur.

II.7 Généralités sur les équipements des procédés d'amine [5, 7, 8, 15, 16, 20]

II.7.1 Séparateur d'entrée

La conception de séparation d'entrée doit être soigneusement prise en considération, ils sont généralement conçus pour l'élimination des liquides et des contaminants de GN qui peuvent être pénétrés dans le système de traitement par le procédé d'amine. L'expérience a indiqué que la filtration de gaz d'alimentation d'entrée est très importante pour le bon fonctionnement du système. Le séparateur est typiquement un récipient vertical avec une entrée latérale et une sortie supérieure de gaz vers l'absorbeur, généralement il est équipé par un filtre Demister pour empêcher les gouttelettes liquides d'être transporté. [8, 20]

II.7.2 La colonne d'absorption

C'est un contacteur qui favorise le transfert de matière et de chaleur entre le gaz à traité et le solvant d'amine, pour garantir un meilleur rendement. [15, 16, 7]

Caractéristiques :

- Colonne d'absorption généralement a 20 plateaux réels (en acier inoxydable) fonctionne à contre-courant qui permet à fournir un meilleur transfert de matière entre le solvant d'amine et le gaz a traité ;
- La colonne doit être équipée d'un instrument qui permet de mesurer le différentiel de pression pour surveiller la variation de pression dans les plateaux ;
- Température d'entrée de la solution d'amine pauvre doit être supérieure de 5.5°C de la température du gaz d'alimentation pour éviter les problèmes de condensation des hydrocarbures (l'engorgement et le phénomène de moussage) ;

Le diamètre de la colonne d'absorption peut être estimé par la relation suivante :

$$D_c = 44 * \sqrt{Q/\sqrt{P}}$$

Avec :

- D_c : diamètre de contacteur en inches (+ 6 inches d'erreur) (m) ;
- Q : débit de gaz brut en MMscfd (m³);
- P : la pression de contacteur en Psia (pa).

II.7.3 Séparateur d'amine pauvre (Amine Flash Drum)

Son objectif est d'éliminer les hydrocarbures absorbés par la solution d'amine riche, et entrainer le solvant liquide vers l'échangeur de chaleur (amine riche / amine pauvre).

Caractéristiques :

- Il doit fonctionner à une pression minimale qui varie généralement entre 50 et 75 psig (pour un meilleur dégazage de la solution sous des critères économiques).[8]
- Typiquement, ces séparateurs fournissent 2-3 minutes de temps de rétention pour la solution d'amine tout en fonctionnant à moitié plein.[8]

II.7.4 Échangeur de chaleur (Amine riche/Amine pauvre)

Il permet de réchauffer la solution d'amine riche avant d'entrer au régénérateur pour économiser la quantité d'énergie nécessaire pendant la régénération. Les échangeurs les plus utilisés sont de type tubes et calandre d'où la solution riche circule en côté tube et la solution pauvre en côté calandre, des échangeurs à plaque sont aussi utilisables en raison de leurs grandes surfaces d'échange qui offrent des taux de transfert de chaleur plus élevés avec un faible volume. Il est cependant plus susceptible d'encrasser, généralement la température d'amine riche sortant de l'absorbeur pour les divers types d'amine sera de 54 à 72°C et l'amine pauvre qui sort de rebouilleur sera de 115,6 à 126,7 °C. Les échangeurs de chaleur pour le procédé d'amine sont généralement conçus pour une température de sortie d'amine riche de 93,3 à 98,9 °C, bien que certaines conceptions du système fonctionnant avec la MDEA aient été conçues pour une température de sortie qu'est d'environ 104,4°C sur la base des températures amines ci-dessus, l'amine pauvre de l'échangeur Riche/Pauvre sera refroidie à environ 82,2 °C. [8]

II.7.5 La colonne de régénération [5, 7, 16]

La régénération de la solution d'amine riche en CO₂ s'effectue avec la vapeur d'eau ou encore avec un autre fluide caloporteur, en utilisant la chaleur du rebouilleur pour générer la vapeur nécessaire pour inverser la réaction chimique (amine\CO₂). La vapeur circule à contre-courant avec la solution d'amine riche pour éliminer les gaz acides. Généralement, les colonnes utilisées pour les procédés d'amine sont à plateaux fonctionnent typiquement à une pression entre 1 et 2 bars et comprennent 20 plateaux, un rebouilleur et un condenseur de tête. L'alimentation d'amine riche est introduite sur le troisième ou le quatrième plateau depuis le haut, l'amine pauvre est enlevée au fond de la colonne et les gaz acides sont retirés du haut. Le diamètre de régénérateur peut être estimé par la relation suivante :

$$D_r = 3 * \sqrt{DCSP}$$

Avec :

- D_r : diamètre de régénérateur en inches (m) ;
- DCSP : débit de circulation de solvant pauvre en GPM (m³).

Chapitre II : Capture de CO₂ de gaz naturel par le procédé d'amine

Le diamètre de la section de la colonne de régénération au-dessus de point d'alimentation de solvant riche peut être réduit avec un facteur de 0.67 de celui de fond de la colonne.

➤ Le rebouilleur [15]

Son rôle est de fournir l'énergie nécessaire pour inverser la réaction chimique et libérer les quantités de gaz acide qui ont été absorbés.

Caractéristiques :

- ✓ Généralement les réchauffeurs d'amine sont de type kettle, leur température et pression de fonctionnement sont imposées par quelques recommandations en fonction du type d'amine à régénérer, il faut bien noter que la régénération de la solution d'amine exige un taux de chargement qui sera relativement faible, pour un taux de reflux minimum.
- ✓ La température de fonctionnement des réchauffeurs d'amine est déterminée par la pression de fonctionnement et la concentration de solvant, d'où dans la plupart des cas, la température extérieure des tubes ne doit pas dépasser les 130 ° C pour éviter la dégradation d'amine.

Le tableau II.6 ci-dessous présente des relations qui permettent d'avoir des estimations sur la quantité d'énergies nécessaires pour désorber le CO₂ en fonction de DCAP.

Tableau II.6: Estimation de la puissance de régénération des Amine [5].

Equipement	Puissance Btu/h	Surface d'échange (ft ²)
Rebouilleur	72000*DCAP	11.30 *DCAP
Echangeur Amine/Amine	45000*DCAP	11.25**DCAP
Refroidisseur de l'amine	15000*DCAP	10.20*DCAP
Refroidisseur des gaz de tête	30000*DCAP	5.2*DCAP
Avec :		
DCSA : débit de circulation d'amine pauvre.		

➤ Le condenseur [15]

Le produit de tête du Régénérateur est un mélange de vapeur \ gaz acide. Ce courant est géré par le condenseur où la vapeur d'eau est condensée pour générer du reflux vers le régénérateur. Il utilise un milieu de refroidissement ambiant disponible (refroidissement par eau utilisant un échangeur à tubes et calandre ou bien refroidissement à l'air en moyenne d'un aéro-réfrigérant). Un séparateur de reflux (ou un ballon vertical ou horizontal équipé d'une plaque Demister) est fourni pour collecter l'eau condensée et le gaz acide du condenseur, le flux de gaz acide du séparateur est acheminé vers un procédé de valorisation ou vers le stockage, et l'eau est gérée par des pompes de reflux (généralement deux pompes à reflux : une en fonctionnement et stand-by) et acheminée vers régénérateur.

Chapitre II : Capture de CO₂ de gaz naturel par le procédé d'amine

Des rapports de reflux entre 0,9/1 à 3/1 (mole d'eau /mole de gaz acide) sont généralement utilisés pour un fonctionnement correcte de processus. [8]

II.7.6 Refroidisseur d'Amine [15]

Son objectif est de contrôler la température d'amine pauvre entrant dans l'absorbeur, à une valeur supérieure de 10 °F (5.5°C) de la température de gaz traité. Cet échangeur est un refroidisseur d'air (aéro- réfrigérant) qui abaisse la température d'amine pauvre qui sort de l'économiseur (Amine riche \ Amine pauvre) avant qu'il pénètre dans l'absorbeur. Le solvant d'amine s'écoule à travers des tubes à ailettes, d'où l'air de refroidissement est soufflé à travers eux avec des ventilateurs, le fonctionnement de l'appareil sera favorisé lorsque la différence de température entre l'air ambiant et la sortie de processus est comprise entre 25 et 40°F.

Conclusion :

On conclut que le choix de solvant dépend principalement des spécifications désirées ainsi que les types d'amine, le tableau ci-dessus résume les avantages et les inconvénients de chaque solvant :

	Avantages	Inconvénients
MEA	IL permet d'avoir une séparation de grande qualité en termes de pureté	Une faible capacité d'absorption. Elle réagit irréversiblement avec le sulfure de carbone et le disulfure de carbone, CS et CS ₂ Pression de vapeur élevée
DGA	Permet d'avoir une purification profonde Pression de vapeur plus basse que celle de la MEA.	elle réagit de façon réversible avec le CS et le CS ₂ ,
DEA	moins forte base qui est moins réactive par rapport aux amines primaires. Il a la plus basse pression de vapeur.	réagissent plus rapidement avec l'H ₂ S qu'avec le CO ₂
MDEA	Une forte capacité d'absorption.	réagissent plus rapidement avec l'H ₂ S qu'avec le CO ₂ et il est Pression de vapeur élevée.



Chapitre III

Simulation et Optimisation statique

III.1 Simulation

Le processus de conception préliminaire est généralement effectué à l'aide des simulateurs, qui sont devenus un outil standard pour résoudre les équations d'équilibres de masse et d'énergie (transfert de matière et de chaleur), le calcul des débits, la composition, température, pression et les propriétés physico-chimiques pour tous les flux circulants entre les opérations de l'unité. [11, 17]

Autrement dit la simulation est l'une des techniques qui permet de reproduire de façon virtuelle une situation, sous des conditions contrôlables et observables, de l'évolution des changements de processus sans avoir besoin d'effectuer des expériences coûteuses ou des tests pilotes. Ensuite les informations obtenues sont utilisées afin de prévoir le fonctionnement du processus dans le but de maximiser le bénéfice net, le taux de production et minimiser l'utilisation d'énergie etc. [17]

III.2 Présentation du simulateur [21]

Aspen HYSYS est un environnement de simulation des procédés, conçu afin d'aider les techniciens et les ingénieurs de pétrole, du gaz et du raffinage. A l'aide de l'interface d'Aspen HYSYS, on peut créer l'état d'équilibre rigoureux et les modèles dynamiques pour la conception des installations, amélioration et planification économique des projet, ou bien dans le suivi des procédés qui sont déjà installés afin de réajuster les paramètres de fonctionnement dans le cas de changement de compositions de l'alimentation, ou des conditions de fonctionnement de certains équipements. Par l'interface interactive d'Aspen HYSYS, on peut facilement manœuvrer les variables et la topologie des opérations unitaire du procédé.

Aspen HYSYS fonctionne en deux modes différents :

- État stationnaire (Steady State Simulation) ;
- État dynamique (Dynamic Simulation).

III.2.1 Fonctionnement de simulateur [21]

Afin d'effectuer une simulation correcte, il faut suivre les étapes suivantes :

- **Premier étape :** spécifier les constituants du gaz, du liquide ou du mélange ;
- **Deuxième étape :** le choix du modèle thermodynamique est une étape importante pour le calcul des propriétés physico chimiques des fluides ;
- **Troisième étapes :** établir le schéma du procédé (PFD), et spécifier les paramètres opératoires selon les recommandations des exploitants.

III.2.2 Structure générale du simulateur

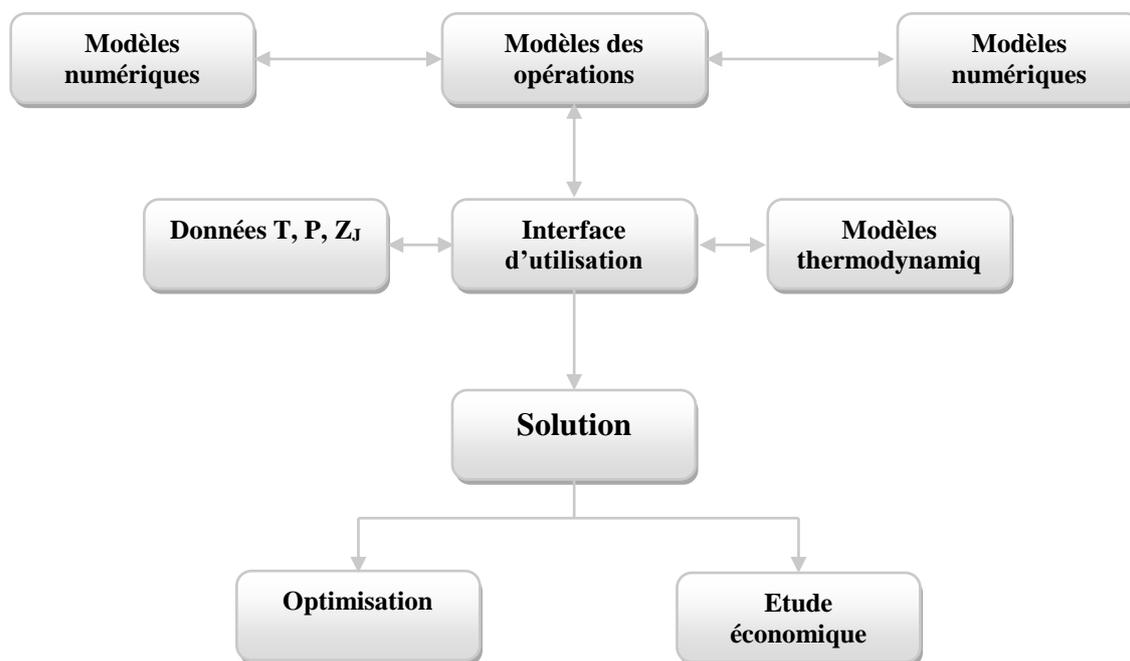


Figure III.1: Structure générale du simulateur [17].

III.3 Simulation et étude statique de l'unité de décarbonatation

Une unité d'amine fonctionne en mettant en contact dans une colonne d'absorption une solution d'amine qui circule à contre-courant avec le gaz naturel, où les gaz acides sont absorbés par la solution d'amine, le gaz traité sort du haut de la colonne, l'amine riche sort du bas ; puis, il est envoyé vers le système de régénération pour éliminer les gaz acides et les hydrocarbures dissout, en suite la solution pauvre est injectée au sommet de l'absorbeur pour refaire le même cycle. La configuration de cette installation en régime permanent s'effectue en deux étapes principales :

- L'installation de contacteur d'amine (une colonne à 20 plateaux) ;
- L'installation de régénérateur, d'où le solvant riche en gaz acides sera régénéré dans une colonne de distillation à 18 plateaux avec un condenseur et un rebouilleur ou les gaz acides seront rejetés du haut de régénérateur.

La figure III.2, représente une simulation d'une unité d'élimination des gaz acides (AGRU Acid gas remove unite), qui a été développé pour les procédés d'amines commerciales à l'aide du logiciel de simulation Aspen HYSYS V8.8, utilisant le modèle thermodynamique **ACIDE GAS PACKAGE**.

Chapitre III : Simulation et Optimisation statique.

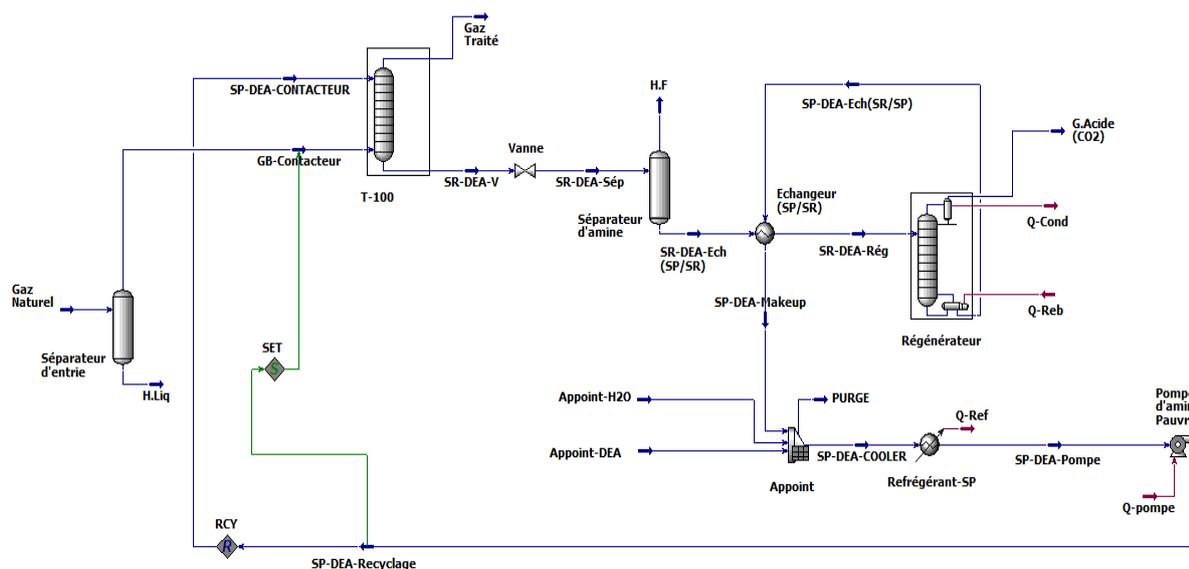


Figure III.2 : PFD de procédé de décarbonation avec 35% de DEA.

Cette unité est conçue dans le but d'élimination du CO₂ d'un gaz spécifique produit dans le champ de gaz naturel à TINHERT, pour une production d'environ $9 * 10^6 Nm^3 / jour$, et avec une fraction molaire de 7.14% en CO₂, les composants principaux de ce gaz sont le méthane et l'éthane avec une fraction molaire de 82.458 et 5.039%, respectivement. Comme il est mentionné dans le **tableau III.1** ci-dessous.

Tableau III.1: Composition de gaz brut.

Composition	Fraction molaire (%)
Méthane	82.458
Ethane	5.039
Propane	1.752
i-Butane	0.33
n-Butane	0.351
i-Pentane	0.211
n-Pentane	0.14
n-Hexane	0.152
n-Heptane	0.072
n-Octane	0.034
n-Nonane	0.016
n-Décane	0.012
L'eau	0.384
Nitrogène	2.289
Dioxyde de carbone	7.144

III.3.1 Objectif de travail

L'objectif de notre travail consiste d'abord à générer d'une façon virtuelle une unité de décarbonatation du gaz de Tinhert pour divers types d'amine sous des conditions contrôlables. Ensuite, on suit l'évolution des changements des paramètres clés qui influent directement sur la capacité du traitement du gaz d'alimentation et les couts d'investissement afin d'obtenir les informations nécessaire pour optimiser les paramètres des différentes sections du procédé en raisons de minimiser les couts d'investissements, la puissance de régénération et le taux de corrosion pour chaque solvant dans le but de faire ensuite une étude comparative entre les solvants d'amines commerciales les plus utilisés. Sachant que certains paramètres du fonctionnement de l'unité ont été maintenus constants dans toutes les opérations. Cela comprend le débit et la température du gaz d'alimentation, la concentration d'amine, les pressions des colonnes et le nombre des plateaux d'absorbeur et de régénérateur.

La partie ci-dessous présente les résultats de la simulation menée sur le logiciel Aspen HYSYS V8.8 en utilisant les divers types du solvant avec les concentrations recommandées résumés au tableau III.2; qui donne des approximations issues de l'expérience des exploitants sur les intervalles des paramètres opératoires des systèmes d'amine pour une meilleure purification.

Tableau III.2: L'intervalle des valeurs recommandées pour certains procédés d'Alcanolamine. [5]

	DEA	DGA	MDEA
La capacité d'absorption des AG par la solution d'amine. (mol de GA/mol d'amine)	0.20 – 0.80	0.25 – 0.38	0.20 – 0.80
Le taux de charge α en GA dans l'amine (mol de GA/mol d'amine)	0.21 – 0.81	0.35 – 0.44	0.20 – 0.81
La concentration en poids (Kg d'mine/Kg de solution)	30% – 40%	50% – 60%	40% – 50%
La chaleur Approximatif de régénération de la Solution pauvre Btu / gal	840 – 1000	1100 – 1300	800 – 900
L'intervalle de la température opératoire dans le rebouilleur (°F)	230 – 260	250 – 270	230 – 270
La chaleur approximative de la réaction ΔH_R (CO₂/Amine)	945	850	790

III.4 Caractéristique de la charge

Pour notre étude du cas, on a supposé que le gaz de Tinhert est soumis aux conditions opératoires présentées dans le tableau III.3:

Tableau III.3: Caractéristiques du gaz de Tinhert.

<ul style="list-style-type: none"> • Volume de gaz (en Nm³/h) : 375000 • Densité de gaz (SG) : 0.68 • Pression (KPa) : 3800 	<ul style="list-style-type: none"> • Température (°C) : 50 • Teneur en CO₂ (% molaire) dans le gaz : 7.14 • La température ambiante maximale : 45°C
Objectif : Teneur en CO₂ dans le gaz traité (% molaire) : ≤ 2	

III.5 Méthodologie d'optimisation des paramètres de la simulation

Le but de cette partie est d'optimiser les paramètres opératoires de l'unité de décarbonatation pour divers types d'amine afin de faire une étude comparative. Pour cela, nous allons suivre dans un premier lieu les recommandations citées précédemment (tableau 3.2), pour avoir une approche primaire des paramètres de démarrage de la simulation afin de faire converger le système ; ensuite, nous allons optimiser les paramètres clés de l'unité de décarbonatation en utilisant le logiciel de simulation Aspen HYSYS. Le schéma ci-dessous nous montre les démarches qui ont été entamées et les conditions à prendre en considération lors de l'optimisation.

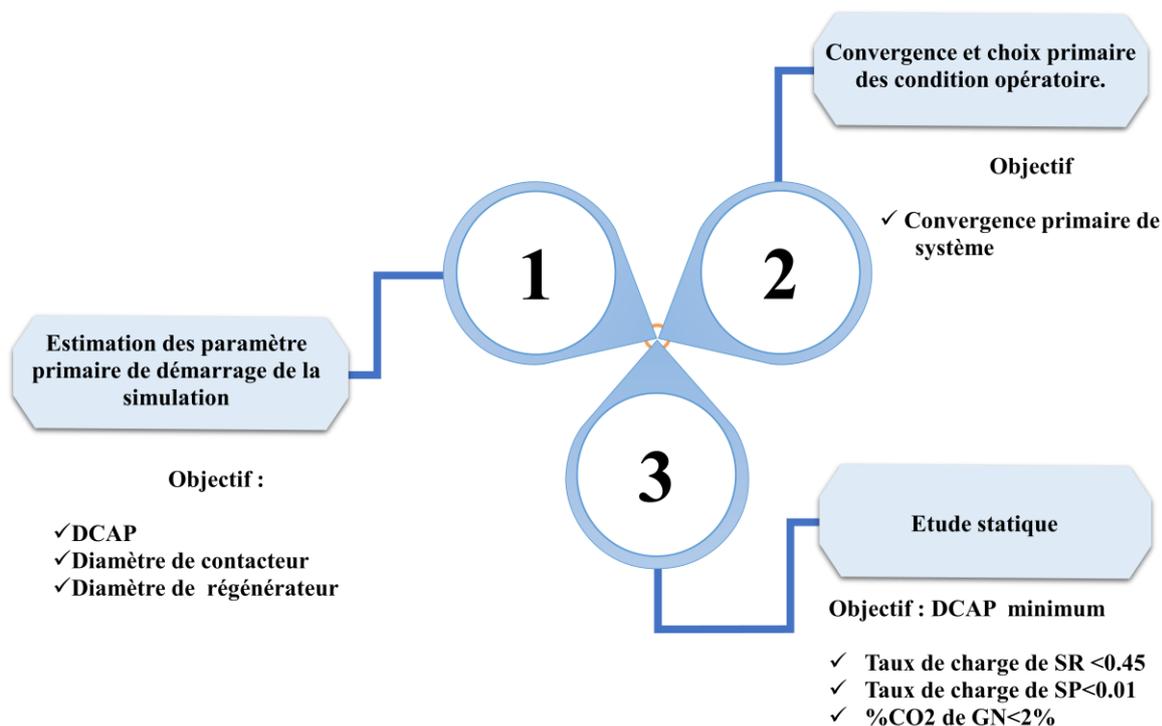


Figure III.3: Méthodologie d'optimisation.

III.5.1 Estimation des paramètres opératoires de démarrage

Dans notre étude, le choix des paramètres opératoires a été effectué selon les résultats issues de l'expérience des exploitants sur les sites industriels et cela afin d'avoir les paramètres supplémentaires de chaque opération de l'unité qui permet d'obtenir d'abord la convergence du système.

❖ La colonne d'absorption et de régénération :

Elles sont conçues afin de garantir le contact liquide-vapeur à contre-courant (effectuée généralement en discontinu sur des colonnes à plateaux). Pour une première approche, on fait une estimation du diamètre d'absorbeur à l'aide des relations citées dans le chapitre 2. Il faut bien noter que la température de la solution d'amine entrant dans l'absorbeur devrait être de 10 à 15°F supérieure à la température du gaz d'alimentation pour empêcher la condensation d'hydrocarbure, la conception de cette dernière s'effectue d'une façon à éviter tous les problèmes de moussage et d'engorgement. D'après des recommandations issues de la littérature, il est conseillé de la mise en place d'une colonne d'absorption avec un facteur

Chapitre III : Simulation et Optimisation statique.

d'engorgement qui varie entre 0,7 et 0,8 pour les deux colonnes, et un facteur de moussage entre 0,7 à 0,8.

- **Débit de circulation d'amine :** la plupart des solvants commerciaux sont des produits licenciés où on n'a pas l'accessibilité d'avoir les relations nécessaires pour déterminer d'une façon directe le débit de circulation économique de l'amine pauvre. En raison de résoudre ce problème, une étude statique sur le simulateur HYSYS nous donne la possibilité d'avoir une estimation proche au choix optimal du débit de circulation minimum qui va garantir la purification de la charge d'alimentation sans avoir un problème d'engorgement et avec un faible taux de corrosion aussi une puissance minimale de régénération. Les normes de commercialisation exigent un pourcentage du CO₂ inférieur à 2%. Pour des raisons commerciales et sécurités, un taux de charge en CO₂ moins élevé entre 0.3 et 0.45 mole de CO₂ /mole d'amine est recommandé pour diminuer le taux de corrosion. La détermination simultanée de la variation du pourcentage du CO₂ dans le gaz traité et le taux de charge « α » à la sortie de la colonne d'absorption permet de fixé le DCAP minimum qui donne un pourcentage de CO₂ dans le gaz traité qui ne dépasse pas 2% molaire et aussi un faible taux de corrosion.
- **Le rebouilleur :** il faut bien noter que la régénération de la solution d'amine exige un taux de chargement qui sera relativement faible et cela pour un taux de reflux minimum, pour notre cas on adoptera une pression de rebouilleur qu'est compris entre 1.5 et 2 bars, et une température qui ne dépasse pas les 126°C. Pour une première approche le flux de chaleur nécessaire pour la régénération fournie par le rebouilleur peut être estimé par les relations présentées dans le **tableau III.4** ci-dessous ;

Tableau III.4: Puissance de régénération de chaque solvant. [5]

Types d'amine	Puissance de rebouilleur en Btu/min
DGA	$q_{rebouilleur} = \frac{1100 + 1300}{2} * DCAP_{DGA}$
DEA	$q_{rebouilleur} = 77421 * DCAP_{DEA}$
MDEA	$q_{rebouilleur} = \frac{800 + 900}{2} * DCAP_{MDEA}$
MDEA\PZ	$q_{rebouilleur} = \frac{800 + 900}{2} * DCAP_{MDEA}$
Avec : DCAP est en USGPM pour DGA, MDEA, MDEA\PZ DCAP _{DEA} est en m ³ /h	

- **Le condenseur :** La température de condensation est en fonction de la température ambiante, qui est prise généralement pour une approche 11 à 16°C à la température ambiante maximale. Donc on fixe la température de condenseur à 60°C (sachant que la température ambiante maximale de la région d'Alrar est d'environ 45°C).

❖ **Le séparateur d'amine**

On utilisera une pression de 50 psig afin de pouvoir faire circuler l'amine riche en CO₂ vers le régénérateur sans utiliser une pompe, et un temps de séjour d'environ de 3min. [8]

❖ **L'échangeur de chaleur :**

Afin d'avoir une conception économique, il est recommandé de fixer la température d'amine pauvre à la sortie d'échangeur à 104°C pour la MDEA et d'environ 102°C pour les autres types d'amine. Pour une première approximation on adoptera une perte de pression de 40 KPa (cotés tubes et calandre) [8].

❖ **L'aéro-réfrigérant d'amine pauvre**

Dans cet échangeur, le fluide d'amine pauvre qui sort de l'économiseur (Amine riche \ Amine pauvre) s'écoule à travers des tubes à ailettes d'où l'air de refroidissement est soufflé à travers eux avec des ventilateurs, comme il est montré sur la figure III.4. Le fonctionnement de l'appareil sera favorisé lorsque la différence de température entre l'air ambiant et la sortie de processus est comprise entre 25 et 40°F. Donc pour refroidir l'amine pauvre, on propose d'utiliser plusieurs aéro-réfrigérant montés en série (environ de 3 à 6 aéro), mais il faut bien noter que la température ambiante maximale de la région d'Alrar est de 45°C; pour cela, il faut fixer la différence de température entre l'air aspiré et refoulé pour chaque aéro de tel façon à ne pas dépasser une différence de 20°C. [23]

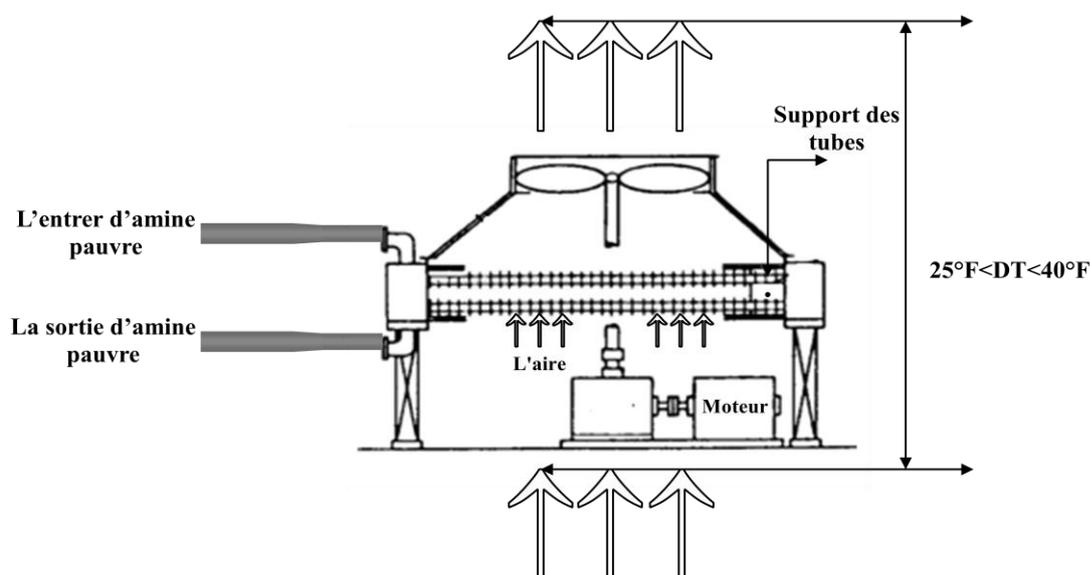


Figure III.4: Aéro-réfrigérant d'amine pauvre.

III.6 Résultats et discussion

Le choix des paramètres supplémentaires pour le démarrage du simulation est effectué en se basant sur les résultats issus de l'expérience des exploitants sur les sites industriels pour obtenir comme première approche les paramètres opératoires nécessaires de l'unité de décarbonatation qui permet d'assurer d'abord la convergence de chaque opération unitaire puis la convergence du système en cycle fermé, le schéma ci-dessous présente les paramètres qui ont été fixés lors de la simulation, pour chaque type d'amine.

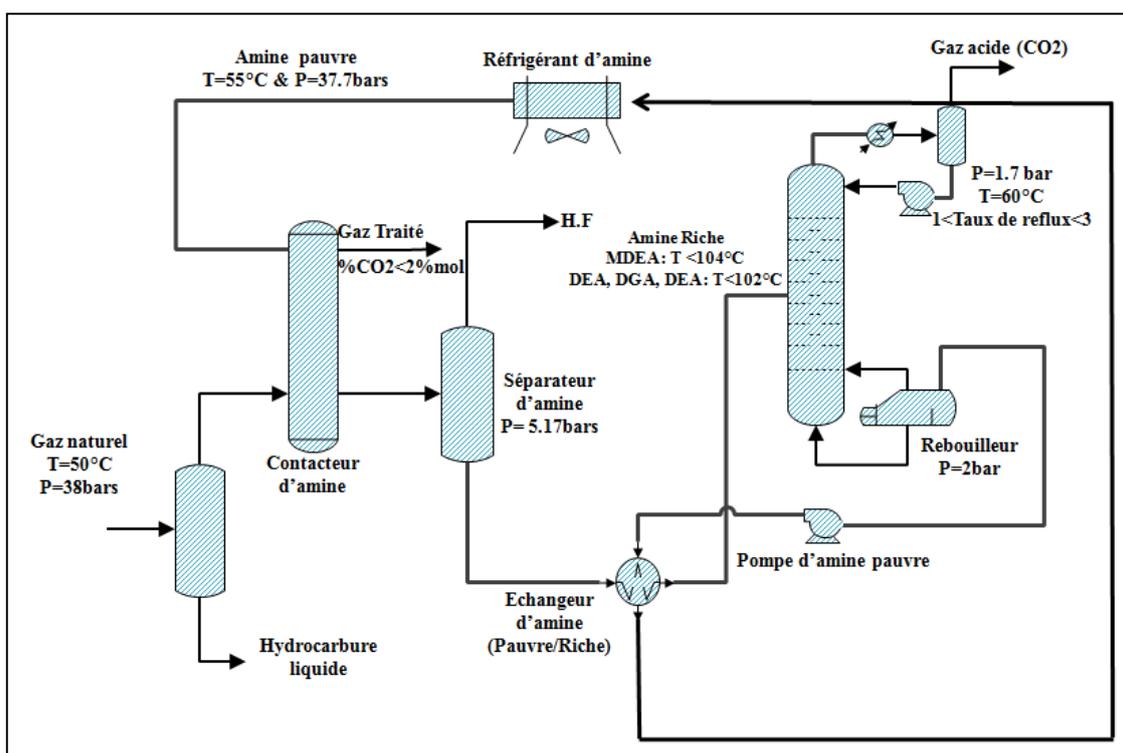


Figure III.5: Schéma de principe de procédé de décarbonatation.

Pour l'estimation primaire du débit de circulation d'amine pauvre, on a utilisé les relations figurées dans le **tableau A.1 annexe A**.

Diamètre calculé de la colonne d'absorption :

$$D_{CA} = 172.52 \text{ inches} = 4360 \text{ mm}$$

On adaptera aussi une perte de pression, pour la colonne d'absorption, de 22 kPa pour les quatre types d'amine.

III.6.1 Installation fonctionnant avec la DGA

➤ Détermination de débit de circulation d'amine pauvre

L'étude statique sur Aspen, nous a permis d'avoir la variation simultanée de taux de charge de la DGA (mol de CO₂ par mol d'amine) à la sortie de la colonne d'absorption et le pourcentage du CO₂ dans le gaz traité en fonction du débit de circulation d'amine pauvre (DCAP). Les résultats obtenus sont figurés dans la représentation graphique ci-dessous.

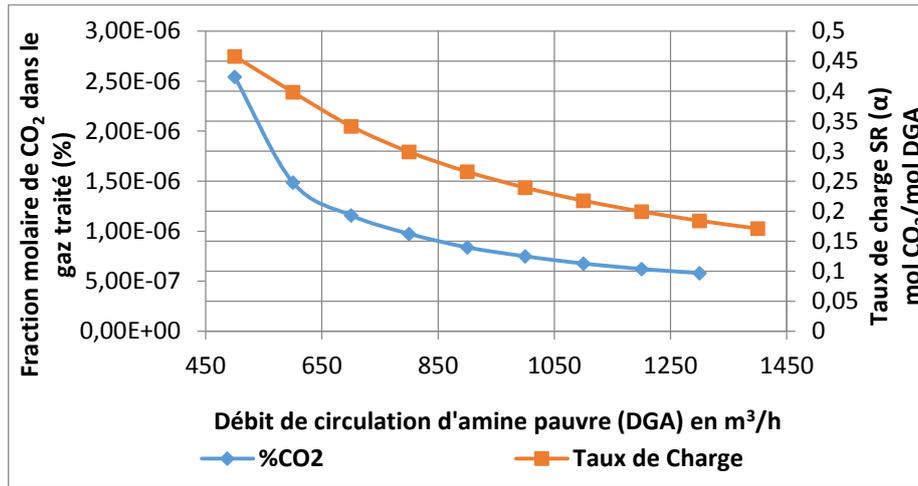


Figure III.6: Variation simultanée de pourcentage molaire de CO₂ dans le gaz traité et le Taux de charge de SP en mol de CO₂/mol de DGA en fonction de DCAP.

A partir de la tendance des courbes, on conclue que le $DCAP_{min\ DGA}$ qui correspond à un taux de charge d'environ 0.40 mol de CO₂/mol d'amine est égale à 600 m³/h.

➤ Estimations primaires de la puissance de rebouilleur

Pour :

$$DCAP_{DGA} = 600m^3/h = 2642\ USGPM$$

AN:

$$q_{rebouilleur} = 190224000\ Btu/h = 200696991.16\ kj/h$$

III.6.2 Installation Fonctionnant avec la DEA

➤ Le débit de circulation d'amine

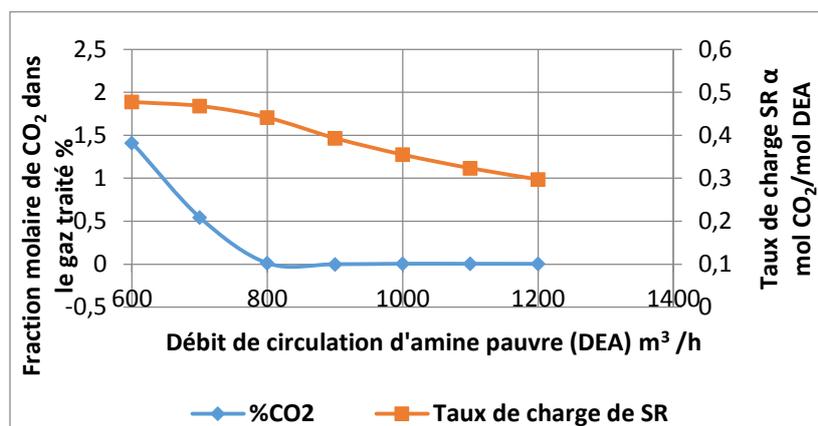


Figure III.7: L'évolution simultanée de pourcentage de CO₂ dans le gaz traité et le nombre de mole de CO₂/mole de DEA en fonction de DCAP.

Chapitre III : Simulation et Optimisation statique.

Donc à partir des résultats de la simulation illustré sur la figure III.7 en déduit que :

$$DCAP_{min\ DE A} = 810\ m^3/h\ \text{Pour un taux de charge} = 0.42\ \text{mol de CO}_2/\text{mol d'amine.}$$

➤ Estimations primaire de la puissance de rebouilleur

$$q_{rebouilleur} = 77421 * DCAP_{DE A} = 77421 * 810 = 65807850\ W$$

$$q_{rebouilleur} = 236908260\ KJ/h$$

III.6.3 Installation fonctionnant avec la MDEA

➤ Détermination de débit de circulation d'amine

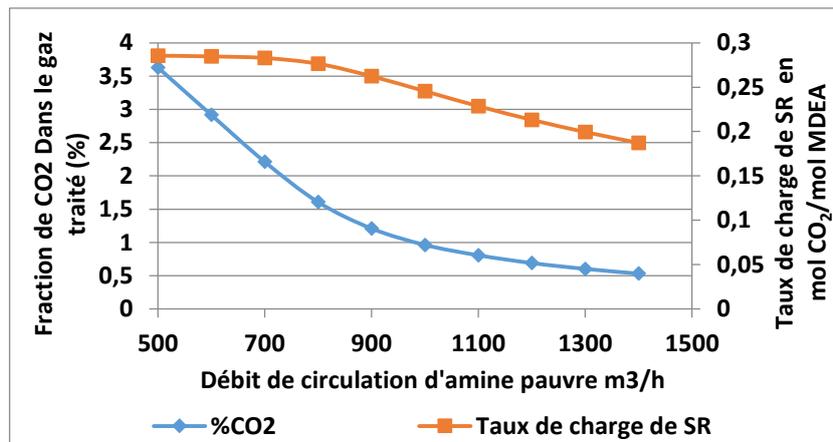


Figure III.8: La variation de la fraction molaire de CO₂ dans le gaz traité et le nombre de mole de CO₂/mole de MDEA en fonction de DCAP.

A partir des résultats issues de l'étude statique, on conclut que pour un $DCAP_{MDE A} = 750\ m^3/h$ la fraction molaire du CO₂ dans le gaz traité est égale à : 1.9%, d'après les résultats obtenus, il est bien clair que la MDEA est le solvant le moins corrosif comme il était mentionné dans la partie théorique, le seul inconvénient de cette installation c'est pour une meilleure purification ($\%CO_2 < 1\%$ le $DCAP > 1000\ m^3/h$) le débit de la MDEA sera très élevé ce qui engendre l'augmentation de la taille de l'unité.

➤ Calcul de puissance de rebouilleur

On a :

$$DCAP_{MDE A} = 750\ m^3/h = 3002\ USGPM$$

Donc :

$$q_{rebouilleur} = 1.425 * 10^8\ kJ/h$$

III.6.4 Installation fonctionnant avec MDEA\PZ (40% \ 3.5%)

➤ Détermination de débit de circulation d'amine

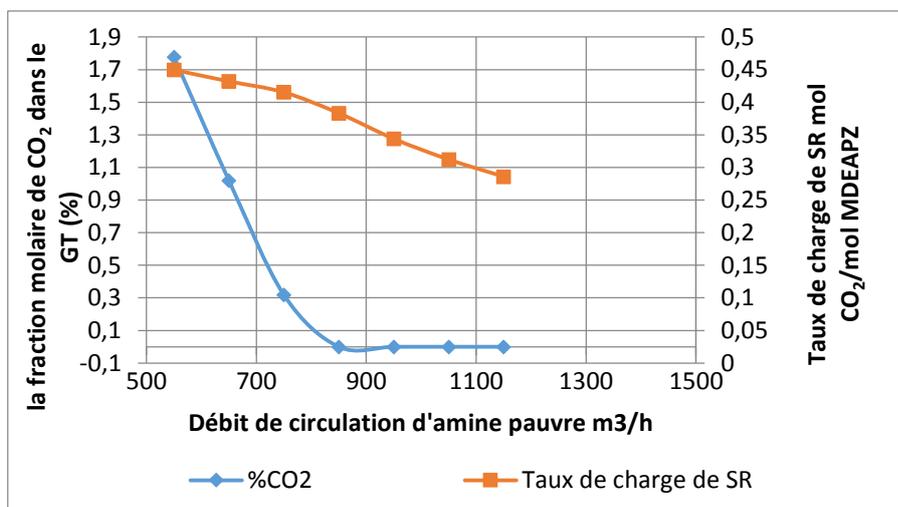


Figure III.9: La variation simultanée de la fraction molaire de CO₂ dans le gaz traité et le nombre de mole de CO₂ par mole de MDEA\PZ à la sortie d'absorbeur en fonction de DCAP.

D'après les résultats illustrés sur la figure III.9, en conclu que le DCAP minimum qui permet de traité le gaz d'alimentation est de 700 m³/h, qui correspond à un taux de charge d'environ de 0,40 mole de CO₂ par mole de MDEA+PZ, ce qui offre aussi une purification profonde.

➤ Estimation de la puissance de rebouilleur

On a: $DCAP_{MDEA\PZ} = 700 \text{ m}^3/\text{h} = 3082 \text{ USGPM}$

$$\text{Donc : } q_{\text{rebouilleur}} = 1.66 * 10^8 \text{ kj/h}$$

III.7 Optimisation des paramètres opératoires de chaque unité

Après avoir fixé le DCAP minimum qui permet de traiter le gaz naturel, et à l'aide des outils de simulation statique d'Aspen HYSYS, on fixe la puissance de rebouilleur minimum qui va générer la quantité de vapeur nécessaire afin d'assurer la réaction de désorption du CO₂. Le tableau III.5 ci-dessous résume les résultats obtenus pour chaque installation ;

Tableau III.5: Résultats de l'optimisation statique de l'unité de décarbonatation pour les divers types d'amine.

Types d'amine	50%-DGA	35%-DEA	50%-MDEA	43.5%-(MDEA\PZ)
DCAP (m ³ /h)	600	810	740	700
Diamètre de la CA (m)	4.02	4.44	4.25	4.16
Perte de charge CA (KPa)	21.88	22.7	22.33	22.29
Facteur d'engorgement	0.8	0.8	0.8	0.8
Diamètre de la CR(m)	5.49	4.8	4.32	4.03
Perte de charge CR (KPa)	17.59	17.56	17.72	17.73
Facteur d'engorgement	0.8	0.8	0.8	0.8
Taux de charge de SR	0.41	0.43	0.28	0.42
Taux de charge de SP	3.43*10 ⁻³	8.53*10 ⁻³	1.74*10 ⁻³	1.1*10 ⁻²
Fraction molaire de CO ₂ dans le GT (%)	1.4*10 ⁻⁵	1.1*10 ⁻²	1.90	0.64
quantité de GN entraîné par le SR Kg/h	152.42	376.71	494	406.15
Quantité de CO ₂ désorbé (kg/h)	52323.24	52044.70	2350	47461.42
Pertes d'amine kg/h	1.31	0.125	2.16	4.03
Puissance de rebouilleur (kj/h)	2.98*10 ⁸	2.9*10 ⁸	1.35 *10 ⁸	1.4*10 ⁸

D'après les résultats obtenu, il est bien claire que la taille de l'unité de décarbonatation ainsi que la puissance fournie par le rebouilleur dépend directement de DCAP, aussi on conclue que le DCAP minimum affecté au MDEA ne permet pas d'avoir une purification profonde, par contre l'activation de ce dernier par la pipérazine (40%-MDEA/3.5%PZ) permet d'accélérer le processus d'absorption ce qui conduit à améliorer le rendement de purification.

III.7.1 La réactivité

On sait que la réaction d'absorption est une réaction exothermique, donc on peut considérer que la température de chaque plateau représente un indicateur d'efficacité (une amélioration d'efficacité entraîne une diminution de température) et de l'avancement de la réaction. La figure III.11 montre que la variation de la température au sein de la colonne d'absorption augmente de haut en bas pour les divers types d'amine, ce qui confirme que la majorité des réactions d'absorption du CO₂ ont eu lieu en bas de colonne où le taux d'absorption atteint sa valeur maximale qui correspond à un dégagement élevé de chaleur puis après un certain plateau en bas de colonne la température commence à diminuer, ce qui indique la diminution de la vitesse de réaction.

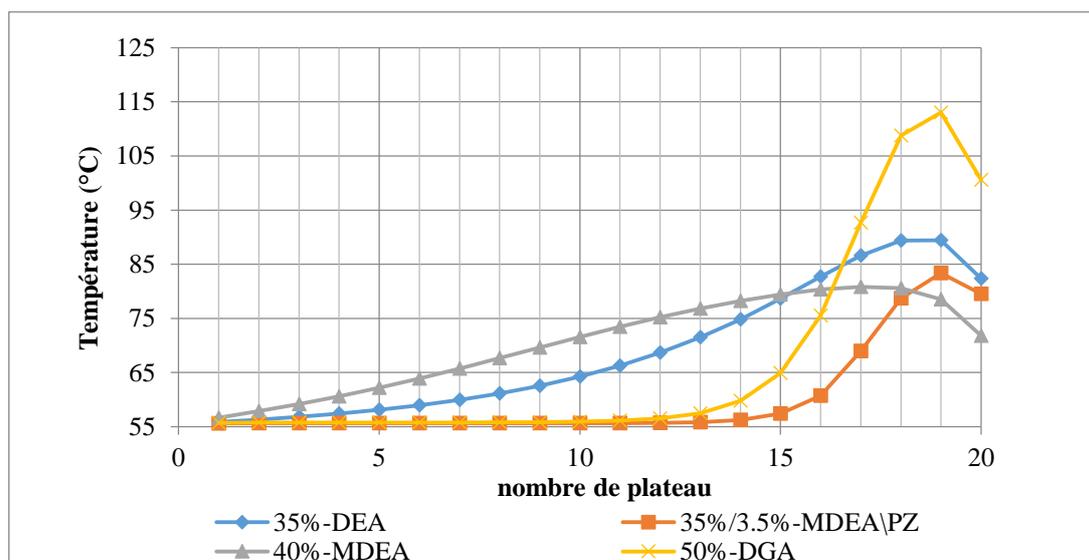


Figure III.10: La variation des profils de température (°C) de la colonne d'absorbant de divers types d'amines.

Les résultats obtenus après l'optimisation des paramètres opératoires de chaque solvant ont montrés que la DGA permet d'avoir une purification profonde de gaz naturel comparée aux autres amines et cela pour un débit moins élevé. D'après la tendance des courbes il est bien claire que la température de sortie de la DGA est la plus élevé ce qui favorise le phénomène de corrosion dans plusieurs sections de l'unité de décarbonatation vu que le pH de la solution tend à baisser avec l'augmentation de la température. Par comparaison entre la DEA et la MDEA activé (MDEA+PZ) et pour le même taux de charge dans la solution riche on conclue que la DEA est plus corrosif que la MDEA activé et cela due à la température élevé de DEA à la sortie de la colonne de régénération, l'avantage de la MDEA\PZ par rapport aux autres amines c'est qu'elle permet d'avoir une purification profonde de gaz d'alimentation avec un effet corrosif moins élevé et un débit de circulation d'amine relativement faible.

La MDEA présente le taux de corrosion le plus faible, le seul inconvénient de ce solvant c'est que pour une meilleure purification le système demande un DCAP très élevé, ce qui provoque l'augmentation de la taille de l'unité ainsi que les couts d'investissement.

III.7.2 Puissance de rebouilleur

D'après les résultats du profil de température de la colonne d'absorption pour les divers types d'amine présenté dans la **figure III.11** ci-dessus, il est bien visible que la réactivité de la DGA est très importante par rapport aux autres amines, ce qui nécessite automatiquement une puissance de régénération très élevée, aussi la MDEA présente une faible réactivité malgré l'utilisation d'un DCAP élevé et pour une concentration massique importante, ce qui explique l'utilisation d'une faible énergie de régénération. On a remarqué aussi que la MDEA/PZ demande moins de puissance de régénération comparé aux DEA et cela due a son appartenance aux amines tertiaires comme il est montré sur la **figure III.12** ci dessous;

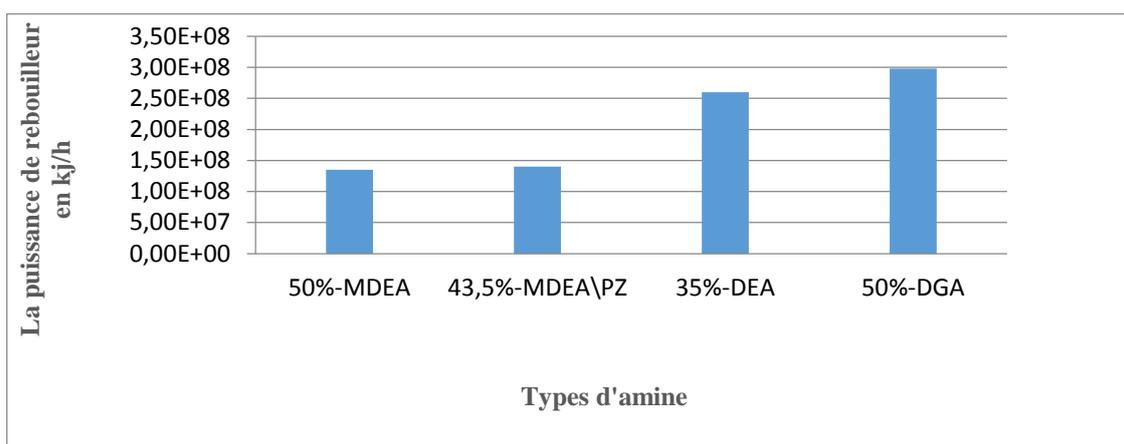


Figure III.11: Comparaison entre la chaleur à fournir pour la régénération des solvants 50%-DGA, 35%-DEA, 50%MDEA et 43.5%PZMDEA.

III.7.3 Perte d'amine

Les pertes d'amine dans l'unité de décarbonatation sont focalisées dans trois zones principales, l'absorbeur, le séparateur d'amine et le régénérateur, comme il est illustré sur la **figure III.13**, il est bien clair que la MDEA/PZ présente des pertes énormes qui sont d'environ 4 kg/h, cela due principalement à sa pression de vapeur élevée. Les pertes de la DGA sont aussi élevées comparées à la DEA qui a la température d'ébullition la plus élevée (**figure A.2, tableau A.2 (annexe A)**).

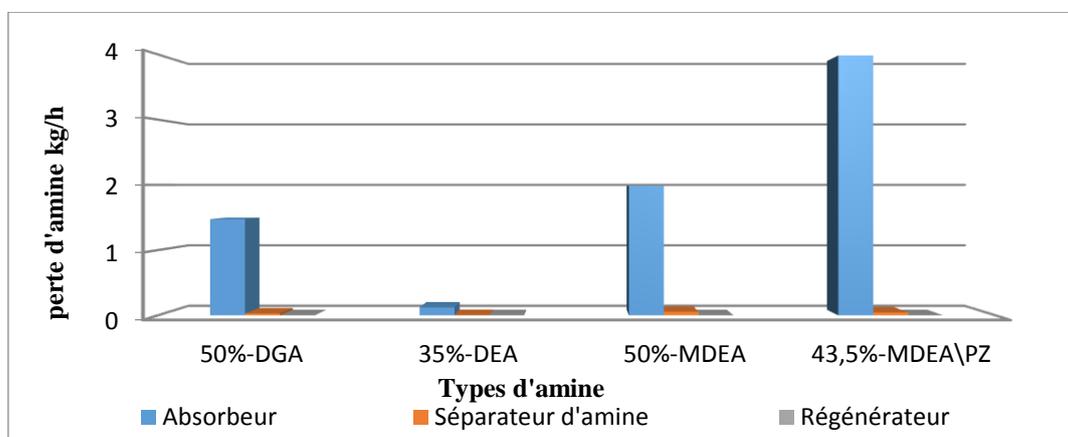


Figure III.12: Les pertes d'amine en fonction de type de solvant utilisé.

III.7.4 L'influence de la variation de la température de système sur les pertes d'amine.

La **figure III.14** rassure que la plus part des pertes d'amine auront lieu par vaporisation dans les systèmes de traitement avec diverses types d'alkanolamines, vu que l'augmentation de température d'amine pauvre entraîne plus de pertes, il est bien clair aussi que les pertes par vaporisation de MDEA/PZ et DGA sont plus importantes comparées au DEA cela due principalement à leur pression de vapeur élevée par rapport à celle de la DEA comme il est indiqué dans la **figure A. (annexe A)**.

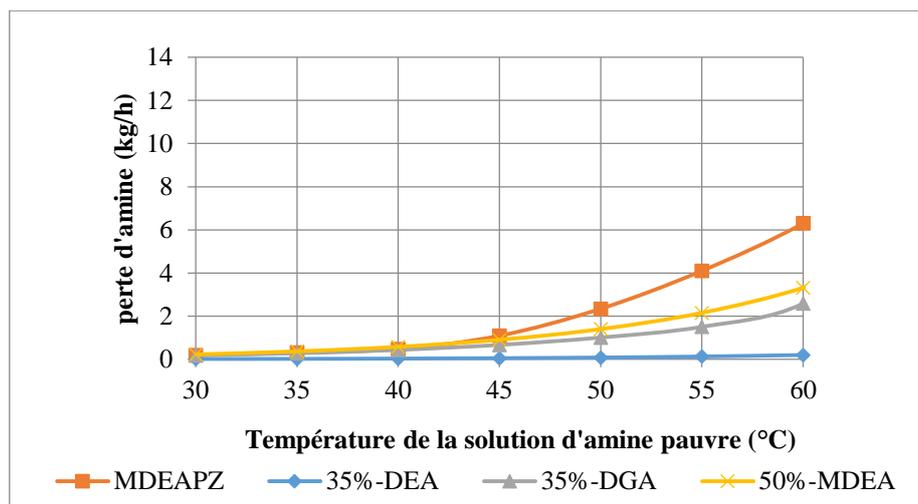


Figure III.13: Comparaison entre les pertes par vaporisation de DGA, DEA, MDEA et MDEA/PZ en fonction de la température d'amine pauvre en CO₂.

III.7.5 L'influence de DCAP sur la capacité de traitement du gaz naturel

Pour une configuration de colonne d'absorption donnée et une puissance de rebouilleur fixe, le temps de séjour liquide est proportionnel au débit de circulation d'amine pauvre. La figure III.15 ci-dessous, montre que pour un DCAP élevé qui correspond à un temps de séjour important, l'absorption du CO₂ est meilleure pour tous types d'amines, mais après un certain temps, la purification ne se produit plus.

Ce comportement est dû principalement au flux d'énergie fournie par le rebouilleur, qui est mesuré pour traiter une quantité d'amine fixe, d'où un débit d'amine plus élevé, nécessite automatiquement plus d'énergie de régénération, aussi l'augmentation de débit de circulation d'amine provoque l'engorgement qui a été fixé par rapport au débit de vapeur généré par le rebouilleur.

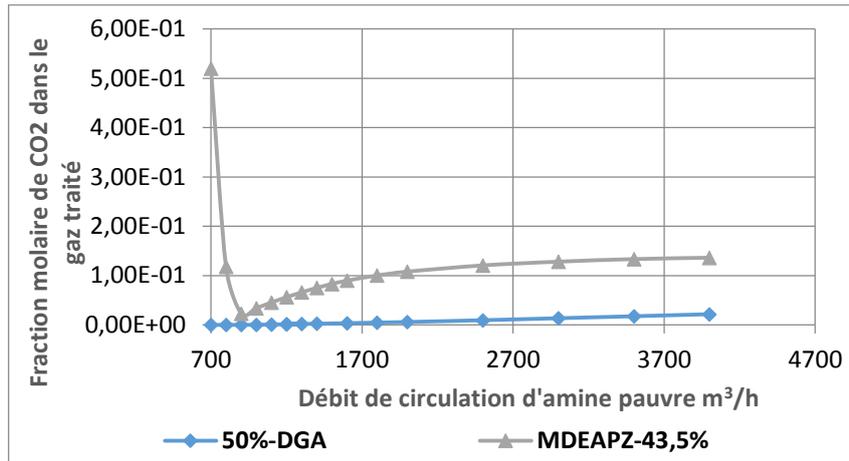


Figure III.14: La variation de la fraction molaire de CO₂ dans le gaz traité en fonction de DCAP (m³/h) à une température, pression constante.

III.7.6 L'effet de température d'amine pauvre sur la capacité de traitement du GN

Un autre paramètre clé qui a été étudié est la température d'amine pauvre à l'entrée d'absorbeur, cette dernière peut être contrôlée à l'aide d'un aéro-réfrigérant. La figure III.15, indique qu'à une faible température d'amine la purification de gaz d'alimentation sera meilleure. D'après les résultats obtenus, il est bien clair qu'il est intéressant pour MDEA\PZ et DGA de travailler à une température comprise entre 35 et 55°C, de moment que pour une température qui dépasse les 55°C, le rendement de purification commence à se diminuer, par contre avec la DEA, on peut aller à des températures plus élevées.

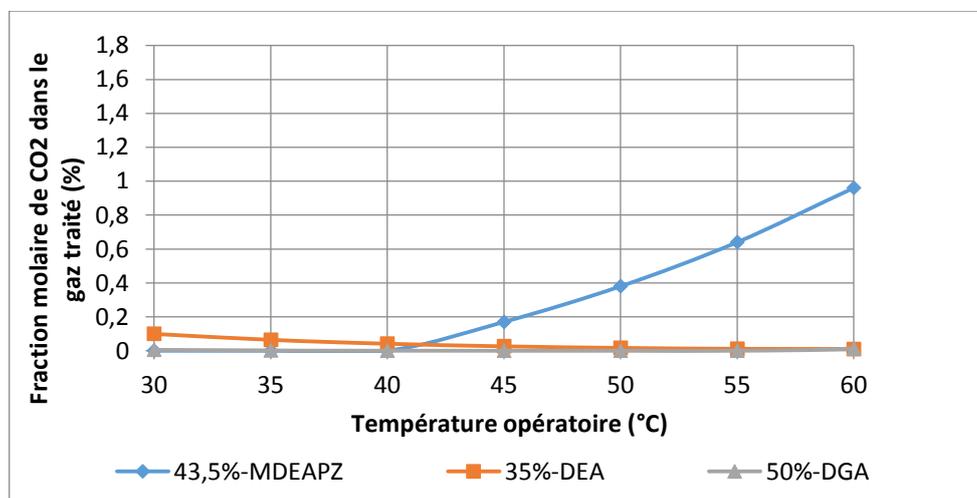


Figure III.15: Effet de la température d'aminé pauvre (°C) sur la fraction molaire de CO₂ dans le gaz traité pour différents types d'amines.

III.7.7 L'effet de la pression sur la capacité de traitement du gaz naturel

Les résultats obtenus dans la figure III.17 ci-dessous ont montré que l'augmentation de pression améliore le rendement de purification du gaz naturel, pour les quatre types d'amine, ce qui montre que l'absorption est favorisée à des pressions élevées.

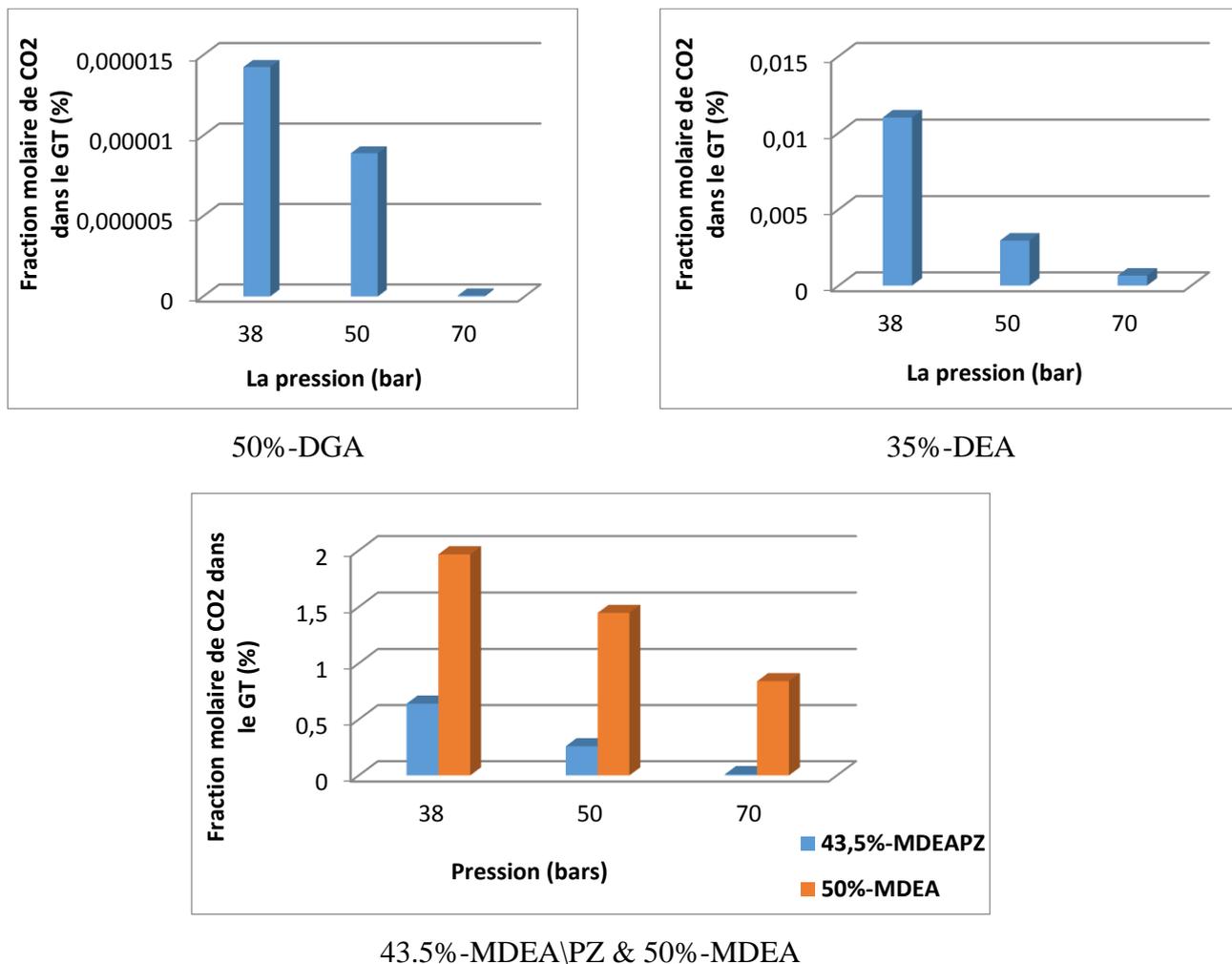


Figure III.16: La variation de la fraction molaire de CO₂ dans le gaz traité en fonction de la pression de système pour divers types d'amine.

Conclusion générale :

La simulation sous HYSYS nous a permis de faire une comparaison de performance entre les quatre procédés d'amine le tableau ci-dessous résume les résultats les plus importants ;

Tableau III.6: Résumé de l'analyse du procédé en utilisant les quatre solvants (DGA, DEA, MDEA et PZ\MDEA).

Solvants	50%-DGA	35%-DEA	50%-MDEA	43.5%-MDEA\PZ
DCAP (m ³ /h)	600	810	740	700
Fraction molaire de CO ₂ dans le Gaz traité	1.4*10 ⁻⁵	1.1*10 ⁻²	1.9	0.64
Le taux de charge en mol CO ₂ /mol d'amine	0.41	0.43	0.28	0.42
Température de SR à la sortie d'absorbeur	100	83	80	71
Perte d'amine (Kg/h)	1.31	0.125	2.16	4.03

D'après les résultats obtenus, il est bien clair que la DGA est l'amine la plus réactive, elle réagit rapidement avec le CO₂. Elle nous a permis d'avoir une séparation de haute qualité en terme de pureté, qui répond aux spécifications du pipeline. La DEA est moins réactive par rapport à la DGA ; donc, elle peut être utilisée pour des applications moins exigeantes en termes de séparation ; on remarque aussi que la MDEA réagit très lentement avec le CO₂. L'activation de cette dernière par l'ajout d'une faible quantité de pipérazine permet d'accélérer le processus d'absorption, ce qui conduit à avoir des résultats qui répondent aux spécifications des contrats de vente d'une façon similaire à la DEA.

Pour la DGA, DEA, MDEA\PZ, on a fixé presque la même valeur de taux de charge qui est autour de 0.42 mol de CO₂/mol d'amine. Due à la température élevée à la sortie de la colonne d'absorption qui est autour de 100°C, la DGA présente le potentiel de corrosion le plus élevé. La température de sortie de la MDEA\PZ est inférieure à celle de la DEA ce qui indique que le potentiel de corrosion de ce dernier est très important que celui de la MDEA\PZ.

D'après ces études, il a été prouvé que la MDEA\PZ a une capacité de traitement similaire à celle de la DEA et cela avec un débit de circulation d'amine pauvre inférieur, et un taux de corrosion moins élevé comparé aux autres amines.

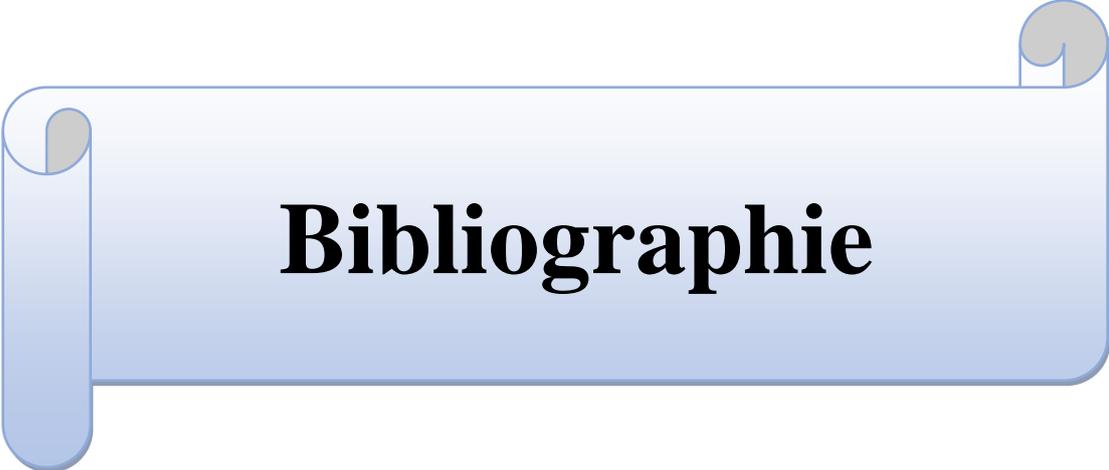
L'influence du débit de circulation d'amine pauvre sur la performance de l'unité est remarquable. En effet, une augmentation du débit utilisé engendra une augmentation de la quantité d'énergie fournie au système de régénération, ainsi que l'augmentation de la taille de la colonne de régénération.

Les résultats obtenus ont confirmé que la DGA et la DEA présentent une forte réactivité avec le CO₂ ce qui explique l'utilisation d'une quantité élevée d'énergie, qui nous a conduit par la suite à avoir une taille très importante pour le système de régénération,

Notre étude a montré aussi que la MDEA activée par la pipérazine présente à la fois une bonne capacité et efficacité énergétique, où on atteint facilement une purification profonde avec

Chapitre III : Simulation et Optimisation statique.

un débit relativement faible. Le seul inconvénient de la MDEA/PZ c'est que les pertes par vaporisation sont importante comparé aux autres amines.



Bibliographie

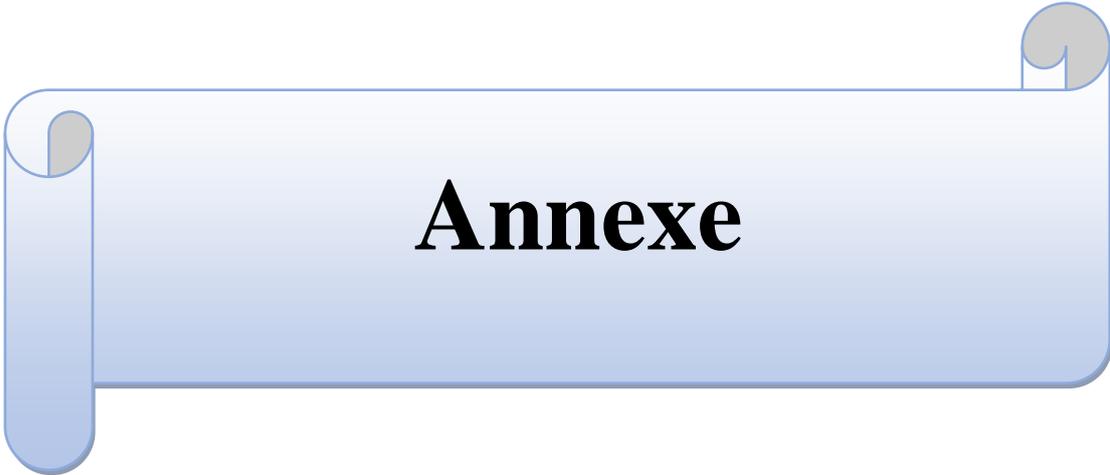
Bibliographie

- [1] Kohl, A. & Nielsen, R., Gas purification. 5^{ème} ed. Houston, Tex.: Gulf Pub., 1997.
- [2] Rojey, A., Le gaz naturel, Paris, Ed Technip., 2013
- [3] Rojey, A., Durand, B., Jaffret, C., Jullian, S. et Valais, M., Le gaz naturel production, traitement, transport., 27 rue GINOUX 7537 Paris CDEDEX : Edition Tecnip. 1994.
- [4] Kidnay, A. and Parrish, W., Fundamentals of natural gas processing. Boca Raton: CRC Press 2006.
- [5] Engineering data book, Gas Processors Suppliers Association, twelfth Edition Tulsa, Okla 2004.
- [6] Bret-Rouzaut, N., Favennec, J. and Babusiaux, D. Recherche et production du pétrole et du gaz. Paris : Technip, 2011.
- [7] Walas, S., Chemical process equipment, Boston: Butterworths-Heinemann, 1990.
- [8] Mitra, S., A technical report on gas sweetening system. Indian Chemical Engineer, 2015.
- [9] Sharif Dashti, S., Shariati, A. and Khosravi Nikou, M., Sensitivity analysis for selection of an optimum amine gas sweetening process with minimum cost requirement. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 10(5), pp.709-715, 2015.
- [10] Anon, (n.d.). CARBON DIOXIDE. CO₂. [online] Available at: <http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/pdf/CarbonDioxide.pdf>.
- [11] Aspen HYSYS Tutorials and Applications. The Canal Park Cambridge; MA 02141-2201 USA: Aspen Technology, INC., 2005.
- [12] Hanyak, M., Chemical process simulation and the Aspen HYSYS. Chemical Engineering Department, Bucknell University, Lewisburg, PA 17837, 2012.
- [13] Stewart, M., Surface production operations. 1st ed. Waltham, MA: Gulf Professional Pub, 2014.
- [14] Cathy DESCAMPS, Etude de la capture du CO₂ par absorption physique dans les systèmes de production d'électricité bases sur la gazéification du charbon intégrée à un cycle combine ; Thèse de Doctoral : Génie des Procédés, Ecole des mines de Paris, Paris, 2005.
- [15] Stewart, Maurice, Surface Production Operations: Vol 2: Design of Gas-Handling Systems and Facilities. San Diego: Gulf Professional Publishing 2014.
- [16] Wuithier, Pierre, Raffinage et génie chimique. 1. Paris : Editions Technip, 1972.
- [17] BOUDJEMAA, Y., Polycopie du TP simulation des procédés industriels

Bibliographie

conformément au programme officiel (L3 GP), 2017.

- [18] An Improved CO₂ Separation and Purification System Based on Cryogenic Separation and Distillation Theory. *Energies — Open Access Energy Research, Engineering and Policy Journal*, pp.3484-3502, 2014.
- [19] Gunasekaran, P., Veawab, A. and Aroonwilas, A., Corrosivity of Single and Blended Amines in CO₂ Capture Process. *Energy Procedia*, 37, pp.2094-2099. 2013.
- [20] TOTAL FINAELF. Oil and gas processing plant design and operation training course , “GAS SWEETENING PROCESSES”, 2002
- [21] HYSYS: an introduction to chemical engineering simulation for UTM Degree++ program. 1st ed. Universiti Teknologi Malaysia 2007.
- [22] Zahid, U., Al Rowaili, F., Ayodeji, M. and Ahmed, U. Simulation and parametric analysis of CO₂ capture from natural gas using diglycolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 57, pp.42-51, 2017.
- [23] Kakaç, S. and Liu, H. Heat exchangers: selection, rating, and thermal design. 2nd ed. London: CRC Press, 2002.



Annexe

Annexe A

Tableau A.1 : relation pour l'estimation de débit de circulation d'amine pauvre [15,20]

Types d'amine	DEA	DGA	MDEA	MDE\PZ
DCAP	$4.39 \frac{X_{GA} Q_g}{C \rho A_L}$ (En m^3/hr)	/	$50.2 Q_{GN} \left(\frac{X_{GA}}{C} \right)$ (En USGPM)	$50.2 Q_{GN} \left(\frac{X_{GA}}{C} \right)$ (En USGPM)

Avec :

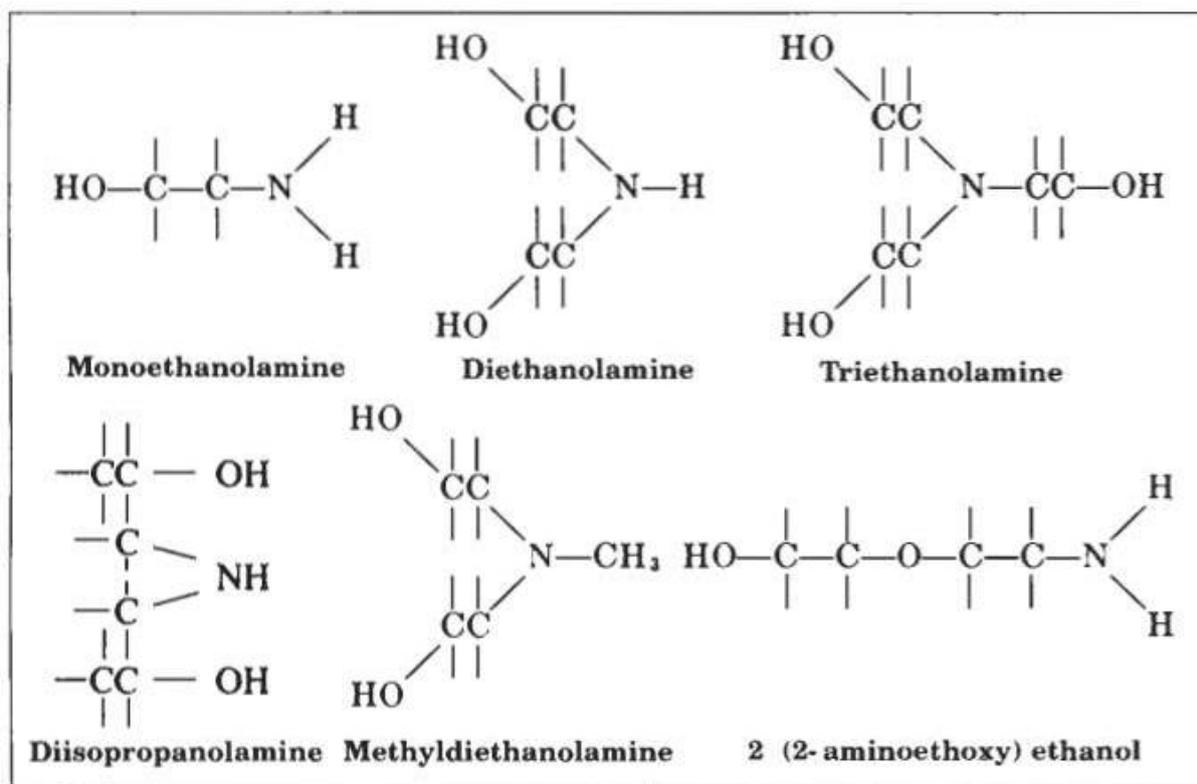
 X_A : La fraction molaire de CO₂ dans le gaz d'alimentation, Q_g : Débit volumique de gaz à traiter ($\frac{m^3}{h}$) et Q_{GN} en MMCFD C : La fraction massique de la DEA dans la solution aqueuse, il est recommandé de prendre 0.35 Kg amine /Kg de solution, A_L : La teneur de GA dans l'amine 0.5 mole de GA/mole d'amine recommandée par Stewart & Arnold (2011.) ρ : La densité de la solution Kg/m^3 .(S.G pour 35% de DEA est de 1,042 et la densité d'eau est de 1000 $kg.m^{-3}$, (recommandée par Stewart & Arnold 2011).)

Figure A.1 : Structure moléculaire de quelques alcanolamines utilisées dans le traitement des gaz acides. [1]

Tableau A.2: propriétés physiques de quelques amines utilisées pour la décarbonatation. [5]

L'amine	MEA	DEA	DGA	MDEA
Formule chimique	HOC ₂ H ₄ NH ₂	(HOC ₂ H ₄) ₂ NH	(HOC ₂ H ₄) ₃ N	(HOC ₂ H ₄) ₂ NCH ₃
Masse molaire	61.08	105.14	148.19	119.16
Température d'ébullition à 760 mmHg (en °F)	338.9	516.2	680	477
Pression critique (en psia)	868	474.7	355	/
Température critique (en °F)	662	827.8	957.7	/
Densité à 20°C	1.018	1.095	1.058 à 68°F	/
La chaleur spécifique (en Btu/Lb °F)	0.608 à 68°F	0.600 à 60°F	0.571	0.535
La chaleur latente de vaporisation (en Btu/lb)	180 à 760mmHg	288 à 73mmHg	219 à 760 mmHg	204
La chaleur de réaction avec le CO₂ (Btu/lb de CO₂)	610	720	674	690
Viscosité (en cp)	24.1 à 68°F	35 à 68°F	40 à 68°F	1.3 à 50°F
Température de flash (en °F)	200	298	260	265

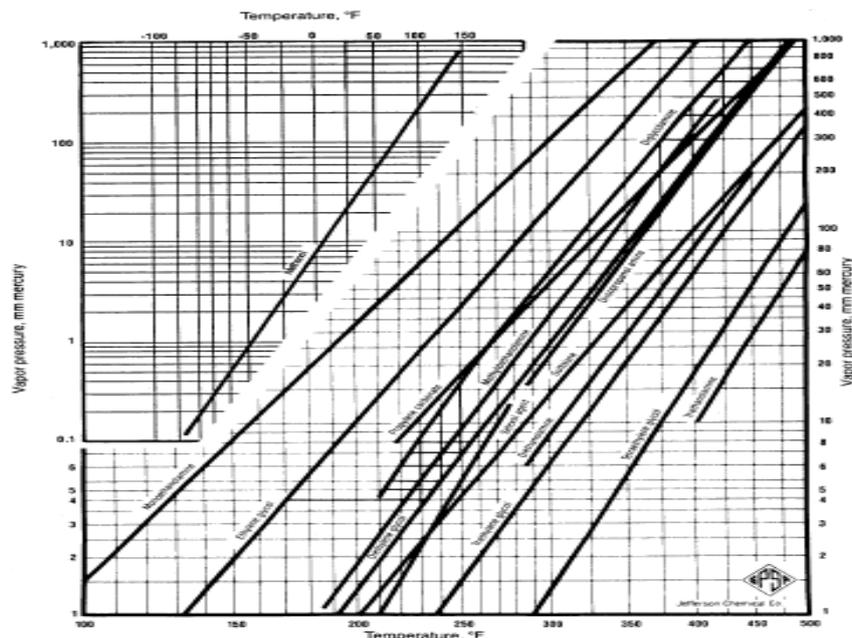


Figure A.2 : la variation de la pression de vapeur en fonction de la température pour divers types d'amine. [1]

Tableau A.3 : Les limites de calcul de la solubilité en travaillant avec l'Acide gas package.

Solvant	Température (°K)	Pression (kPa)	fraction molaire d'amine	taux de charge en CO₂	taux de charge en H₂S
DEA\CO₂	298-413	0.07-6890	0.009-0.145	0.003-2.69	/
DEA\H₂S	298-413	0.07-2105	0.009-0.145	/	0.005-3.04
DGA\CO₂	298-433	0.0002-6500	0.04-0.24	0.003-1.4	/
DGA\H₂S	311-373	0.0001-1890	0.10-0.24	/	0.003-1.22
MDEA	313-413	0.1-6000	0.03-0.13	0.003-1.3	/
MDEA\H₂S	298-393	0.1-5900	0.02-0.13	/	0.007-3.2
MEA\CO₂	273-443	0.001-20000	0.06-0.16	0.002-1.33	/
MEA\H₂S	298-413	0.009-4250	0.05-0.11	/	0.005-1.77
PZMDEA\CO₂	303-393	0.03-3938	0.003-0.05 /0.03-0.16*	0.006-1.36	/
PZMDEA\H₂S	353	136-6270	0.035/0.035	/	0.67-1.97