

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département Du Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master en Génie Chimique

Etude de l'influence du choix du solvant sur les performances d'une installation de décarbonatation du gaz naturel.

Présenté par :

Mourad TOUTI

Sous la direction de Mr le Professeur A. SELATNIA

Présenté et soutenu publiquement le 19/06/2017

Composition du Jury :

Président	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

ENP 2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département Du Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master en Génie Chimique

Etude de l'influence du choix du solvant sur les performances d'une installation de décarbonatation du gaz naturel.

Présenté par :

Mourad TOUTI

Sous la direction de Mr le Professeur A. SELATNIA

Présenté et soutenu publiquement le 19/06/2017

Composition du Jury :

Président	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

ENP 2017

DÉDICACES

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

A mes frères Soufian et Bilal

A ma sœur et son mari

A mon oncle Mouhamed

A mes amis et tous ceux qui me sont chers

A la mémoire de mes grands-parents.

REMERCIEMENTS

Louange à dieu le tout puissant qui ma donner la force et la patience pour mener à bien ce modeste travail.

Nous tenons à remercier le professeur Ammar SELATNIA d'avoir accepté de nous encadrer pour réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer aussi notre entière reconnaissance à Mme N REBAI pour son aide, son temps et pour ces conseils très précieux,

Nous remercions également Mme Ibtissem HAMMOUCHE, la doctorante à l'ENP pour son aide tout au long de notre travail.

Nous tenons à remercier Mr R. BOUARAB pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury ainsi qu'à Mme S HADDOUM et Y TCHOULAK pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous adressons nos vifs remerciements à Mr Imad HAOUI et à toute l'équipe de complexe Alrar pour la compréhension, la patience, la compétence, ainsi les remarques et les conseils qui nous ont été précieuses.

Nous sommes aussi très reconnaissants à tous ceux qui nous en donner de l'aide pour accomplir notre travail et plus spécialement on cite : Mr LAIEB Islam (ancien élève de département), Mme N DEROUICHE, Mr BEZZAZ Noureddine et Mr Brahim LOUNIS.

En fin nous remercions l'école nationale polytechnique et plus spécialement le département du génie chimique et le cadre pédagogique qui ont assurer notre formation.

MOURAD

RÉSUMÉ

ملخص : دراسة تأثير اختيار المحاليل لانتقاط غاز الكربون من الغاز الطبيعي

الهدف من هته الدراسة هو تحليل تأثير اختيار المحاليل المعالجة على مختلف الخصائص في محطة معالجة الغاز الطبيعي الخاص بمنطقة تينهرث.

استعملنا برنامج المحاكاة Aspen HYSYS لدراسة المعالجة بتطبيق العديد من المحاليل: 35%DEA , 20%MEA , 50%MDEA/PZ , هته الدراسة اثبتت ان المحاليل DEA, MDEA, المنشطة لها مفعول معالجة جيد ولا تستهلك الكثير من الطاقة على خلاف محلول MEA الذي يعرف الكثير من المشاكل التشغيلية. لقد استنتجنا ايضا ان اداء محطة المعالجة يتعلق بعوامل تسمى بالحساسية وهي تدفق و حرارة المحلول المعالج, معدل التحميل و الضغط في مكثف البخار .

الكلمات المفتاحية: التقاط ثاني اكسيد الكربون, معالجة الغاز الطبيعي , الامتصاص , MDEA, DEA, MEA, HYSYS.

Abstract: study of influence of selecting solvents for naturel gas sweetening

The purpose of this study is to analyze the influence of the variation of solvents applied for the sweetening of Tinhert's natural gas feedstock.

Aspen HYSYS software is therefore used to perform a simulation for this process using several types of alcanolamines solvents: 35% DEA, 20% MEA, 50% PZ/MDEA. The study showed that the processes using DEA and activated MDEA represent both a good capacity of treatment with low energy consumption. As opposed to the MEA process, which has several operating problems. We also concluded that the performances of a sweetening plant is directly influenced by the sensitive parameters such as: solvent circulation rate, lean solvent temperatures, riche amine loadings and the reboiler operating pressure.

Key Words: CO₂ capture, sweetening of natural gas, Absorption, DEA, activated MEDA, MEA, HYSYS.

Résumé : étude de l'influence du choix du solvant sur les performances d'une installation de décarbonatation du gaz naturel

Cette étude a pour but l'analyse de l'influence du choix du solvant sur les différents paramètres d'une installation de décarbonatation, elle est appliquée sur une charge de gaz naturel de Tinhert.

Le logiciel Aspen HYSYS est donc utilisé pour réaliser une simulation de ce procédé en utilisant plusieurs types de solvants alcanolamines : 30% de la DEA, 20% de la MEA et 50% de la PZ/MDEA. L'étude a montré que les procédés utilisant la DEA et la MDEA activée représentent à la fois une bonne capacité de traitement et une bonne efficacité énergétiques, contrairement au procédé à la MEA qui présente plusieurs problèmes opératoires. Nous avons conclu aussi que les performances d'une installation de décarbonatation sont influencées directement par des paramètres dits sensibles, comme les débits de circulation du solvant, la température du solvant pauvre, le taux de charge ainsi que la pression opératoire de rebouilleur.

Mots clés : captage de CO₂, décarbonatation du gaz naturel, Absorption, la DEA, la MDEA activée, la MEA, HYSYS.

SOMMAIRE

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Abréviation et nomenclature

Introduction générale	12
1 Généralités sur le captage de CO ₂	16
1.1 Traitement de gaz naturel	16
1.1.1 Description générale des procédés de traitement de gaz naturel	17
1.1.2 Pourquoi purifier le gaz naturel ?	18
1.2 Technologies et techniques de capture de CO ₂	18
1.2.1 La séparation membranaire	19
1.2.2 L'adsorption	19
1.2.3 Les procédés cryogéniques	19
1.2.4 Les procédés d'absorption	20
Conclusion	23
2 Absorption de CO ₂ par les amines et simulation du procédé	25
2.1 Transfert de matière avec réaction chimique	25
2.2 Mécanisme et vitesse de réaction des amines	26
2.2.1 Réaction de H ₂ S avec les amines	27
2.2.2 Réaction de CO ₂ avec les amines	27
2.3 Critère de choix de solvant	29
2.3.1 Réactivité, chaleur de réaction et régénérabilité	29
2.3.2 Capacité de traitement et solubilité	30
2.3.3 La viscosité de solvant	30
2.3.4 La pression de vapeur du solvant	31
2.3.5 La stabilité chimique	31
2.3.6 La corrosivité	31
2.4 Simulation des procédés de capture de CO ₂	32
2.4.1 La simulation avec Aspen HYSYS [®]	32
3 Performances du procédé de capture de CO ₂ avec les amines	35
3.1 Description générale de procédé	35
3.1.1 Le prétraitement	37
3.1.2 L'absorbeur et la colonne de régénération	37

SOMMAIRE

3.1.3	Le rebouilleur et le condenseur	39
3.1.4	L'échangeur de chaleur	39
3.1.5	Le ballon flash.....	40
3.2	Considérations générales de dimensionnement.....	40
3.2.1	Les problèmes opératoires	40
3.2.2	Comparaison entre solvants	42
	Conclusion.....	43
4	Simulation et optimisation.....	46
4.1	Etude de cas : la décarbonatation du gaz de Tinhert	46
4.1.1	Problématique et contraintes.....	46
4.2	Méthodologie et objectifs.....	47
4.3	Estimation des paramètres de démarrage de la simulation	48
	Paramètres supplémentaires	50
4.3.1	Paramètres relatifs au dimensionnement des deux colonnes	50
4.4	Simulation et optimisation des paramètres.....	51
4.4.1	Cas de la MDEA et la MDEA/PZ.....	52
4.4.2	Cas de la MEA et la DEA	58
	Conclusion.....	63
5	Résultats et discussion	65
5.1	La capacité de traitement et l'efficacité énergétique.....	65
5.2	La taille de l'unité et les paramètres hydrodynamiques	67
5.2.1	Les colonnes d'absorption et de régénération.....	67
5.2.2	Le ballon flash.....	68
5.2.3	L'échangeur de chaleur	68
5.2.4	Puissance de pompage	69
5.3	Les pertes de solvant	69
	Conclusion générale.....	71
	Références bibliographiques	73
	Annexe A : Estimation préliminaires des paramètres opératoires.	76

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Tableau 1 : Sources d'émissions de CO₂ par types d'activité en million tonnes /ans.

Tableau 1.1 : Spécifications de gaz de vente (Goar et Arrington,1978).

Tableau 1.2 : Les principaux problèmes causés par les impuretés de gaz naturel.

Tableau 2.1 : Structures moléculaires des amines les plus utilisées.

Tableau 2.2: Paramètres typiques pour limiter la corrosion dans une installation fonctionnant avec des amines.

Tableau 2.3 : Domaines de validité des modèles sur HYSYS pour quelques types d'amines.

Tableau 3.1 : Formules utilisées pour estimer le débit de circulation de la MEA et la DEA.

Tableau 3.2 : Dégradabilité de quelques solvants aminés par des contaminants de GN.

Tableau 3.3: Les avantages et les inconvénients de la MEA.

Tableau 3.4: Les avantages et les inconvénients de la DEA.

Tableau 3.5: Les avantages et les inconvénients de la MDEA.

Tableau 3.5: Les avantages et les inconvénients de la MDEA activée.

Tableau 4.1: Compositions et fraction molaires de gaz de Tinhert.

Tableau 4.2 : Propriétés de la charge à l'entrée de l'absorbeur.

Tableau 4.3 : Paramètres de simulation des solvants aminés selon leurs concentrations massiques.

Tableau 5.1 : Paramètres de simulation et quelques caractéristiques de l'absorbeur.

Tableau 5.2 : Résultats de la simulation et quelques paramètres relatifs à la colonne de régénération.

Tableau 5.3 : Résultats de calcul des paramètres et des dimensions de la colonne de régénération (CR) et ceux de la colonne d'absorption (CA).

Tableau 5.4 : dimensions et positions de séparateur flash pour les trois solvants utilisés.

Tableau 5.5: quelques paramètres de performance de l'échangeur faisceaux calandre utilisé dans le procédé.

Tableau 5.6 : Puissance des pompes utilisées pour faire circuler les solvant.

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

- Figure 1 : La consommation de GN par secteur en 2011.
- Figure 1.1 : Procédés de traitement de gaz naturel.
- Figure 1.2 : Différents techniques et choix pour le captage de CO₂.
- Figure 1.3 : Schéma de principe d'élimination de CO₂ par des solvants physiques.
- Figure 1.4 : Schéma de principe de procédé de carbonates de potassium.
- Figure 1.5 : Schéma de principe de procédé de décarbonatation avec des alcanolamines.
- Figure 2.1 : Profils de concentrations cas d'absorption physique et chimique.
- Figure 2.2: Les principaux critères de choix pour des solvants aminés.
- Figure 2.3 : Comparaison entre les différentes chaleurs de réaction de amines avec le dioxyde de carbone.
- Figure 2.4 : Structure typique d'un logiciel de simulation.
- Figure 3.1 : Installation typique de capture des gaz acides avec des alcanolamines
- Figure 3.2 : Profils de compositions et de températures pour un absorbeur fonctionnant avec 27% DEA.
- Figure 3.3 : Schéma de procédé des amines qui montre les zones les plus menacées de la corrosion.
- Figure 4.1 : Emplacement de l'unité de décarbonatation par rapport au complexe d'Alrar.
- Figure 4.2 : Principaux paramètres d'une installation de décarbonatation.
- Figure 4.3: Schéma représentant les différents problèmes opératoires dans les colonnes en fonction des débits de solvant et de vapeur/gaz
- Figure 4.4: PFD de procédé de décarbonatation avec 15% de MEA.
- Figure 4.5: % molaire de CO₂ dans le gaz traité en fonction de débit de circulation de 45%-MDEA dans des différentes pressions (22 plateaux et 75% de la charge).
- Figure 4.6 : % molaire de CO₂ dans le gaz traité en fonction de débit de circulation de 45%-MDEA dans des différentes pressions (28 plateaux et 100% de la charge).
- Figure 4.7 : % molaire de CO₂ dans le gaz traité en fonction de débit de circulation de 50%-PZ/MDEA dans des différentes pressions et pour des différents débits de la charge (avec 22 plateaux).
- Figure 4.8: Effet d'augmentation de la température sur l'efficacité de traitement et sur les pertes de solvant pour 45%-MDEA et 50%-PZ/MDEA (100% de la charge).

LISTE DES FIGURES

Figure 4.9: Effet d'augmentation de l'écart de température entre le gaz et le solvant pour 45%-MDEA et 50%-PZ/MDEA (100% de la charge).

Figure 4.10: Effet d'augmentation de la pression opératoires de ballon sur les teneurs des HC après la séparation pour 45%-MDEA et 50%-PZ/MDEA (100% de la charge).

Figure 4.11 : Effet de la pression opératoires de rebouilleur sur la température de solvant pauvre régénéré 45%-MDEA et 50%-PZ/MDEA (100% de la charge).

Figure 4.12 : Effet de la pression du ballon de reflux sur la séparation eau-CO₂ pour 45%-MDEA et 50%-PZ/MDEA.

Figure 4.13 : L'effet de l'augmentation de la température de solvant riche sortant de l'échangeur sur la surface d'échange pour 45%-MDEA et 50%-PZ/MDEA.

Figure 4.14 : % molaire de CO₂ dans le gaz traité en fonction de débits de circulation de 25% de la DEA (100% de la charge).

Figure 4.15 : effet de la concentration des amines et de débit de circulation sur le taux de charge (cas où 25% de la charge est by-passée).

Figure 4.16 : Pertes de solvant en fonction de la température pour 15%-MEA, 20%-MEA, 25%-DEA et 30%-DEA.

Figure 4.17 : l'effet de la température de solvant pauvre sur l'appoint en eau utilisée pour solubiliser les amines.

Figure 4.18 : fractions molaires des hydrocarbures dans le solvant qui sort du ballon flash en fonction de la pression.

Figure 4.19 : % molaire en CO₂ dans le flux de gaz sortant de ballon de reflux en fonction de la pression opératoire de ce ballon.

Figure 4.20 : effet de la pression opératoire de rebouilleur sur la température de solvant pauvre régénéré.

Figure 4.21 : effet de la température de solvant entrant la colonne de régénération sur l'échange de chaleur dans l'échangeur Pauvre/riche.

Figure 5.1 : chaleur fournie par le rebouilleur pour la régénération de solvant

Figure 5.2 : Appoint en eau et en amine en fonction de solvant utilisé.

ABRÉVIATION ET NOMENCLATURE

Abréviation et nomenclature

EIA	Energy Information Administration.
Tcf	Trillion cubic feet.
GN	Le gaz naturel.
GES	Gaz à effet de serre.
Mt	Million de tonne.
GPL	Gaz de pétrole liquéfié.
PCS	Pouvoir calorifique supérieure.
Lb	Livre (Pound).
MMscfd	Million standard cubic feet per day.
Scf	Standard cubic feet.
Btu	British Thermal unit.
K	Kelvin.
Ppm	Partie par million.
GA	Gaz acides (CO ₂ & H ₂ S).
Pa	Pascal.
E-NRTL	Electrolyte Non- Random Two-liquids.
VLE	Vapeur-liquid equilibrium.
PC-SAFT	Perturbed Chain Statistical Association Fluid Theory.
DCS	Débit de circulation de solvant.
X_A	Fraction molaire de GA à éliminer.
Q_g	Débit de gaz à traiter en Sm ³ /h.
DCS	Débit de solvant en circulation m ³ /h.
C	Concentration massique de l'amine dans le solvant.
A_L	Nombre de moles de GA éliminés/nombre de moles d'amine.
ρ	Densité de solvant.
P_{sig}	Pressur square inche.
E	Facteur d'accélération.
Φ_{CO₂}	Flux moyen d'absorption (diffusion) (mol/m ² . S).
k_L	Coefficient de transfert de matière coté liquide (m/S).
H_{CO₂}	Constante de la loi d'Henry associée au CO ₂ .
C_{CO₂,i}	Concentration de soluté (CO ₂) à l'interface gaz-liquide.
C_{CO₂,s}	Concentration de soluté (CO ₂) au sein de liquide.
P_{CO₂,i}	La pression partielle de CO ₂ à l'interface G/L en équilibre avec C _{CO₂,i}
P_{CO₂,s}	La pression partielle de CO ₂ à équilibre avec C _{CO₂,s}
MEA	La monoethanolamine.
DEA	La diéthanolamine.
DGA	La diglycolamine.
PZ	La pipérazine.
MDEA	La méthyl diéthanolamine.
MDEA/PZ	Mélange méthyl diéthanolamine et pipérazine.

Introduction générale

Introduction générale

Considéré comme facteur clé dans le domaine d'industrie et pour la production de l'électricité, le gaz naturel compte parmi les énergies primaires les plus utilisées et qui a connu une augmentation perpétuelle de consommation depuis des décennies. Cela a été confirmé par une étude récente de l'EIA sous le nom de l'IEO2016, cette étude estime que la consommation mondiale de GN connaîtra une augmentation galopante dans les prochaines années, elle pourrait atteindre 203 Tcf (Trillion cubic feet) en 2040 alors qu'elle était en 2012 de l'ordre de 120 Tcf [1].

L'utilisation de gaz naturel est devenue plus attractive devant le pétrole et le charbon, surtout pour la production de l'électricité, cela dû à l'efficacité énergétique (rendement) et la propreté de gaz naturel par rapport aux autres types d'énergies fossiles [1].

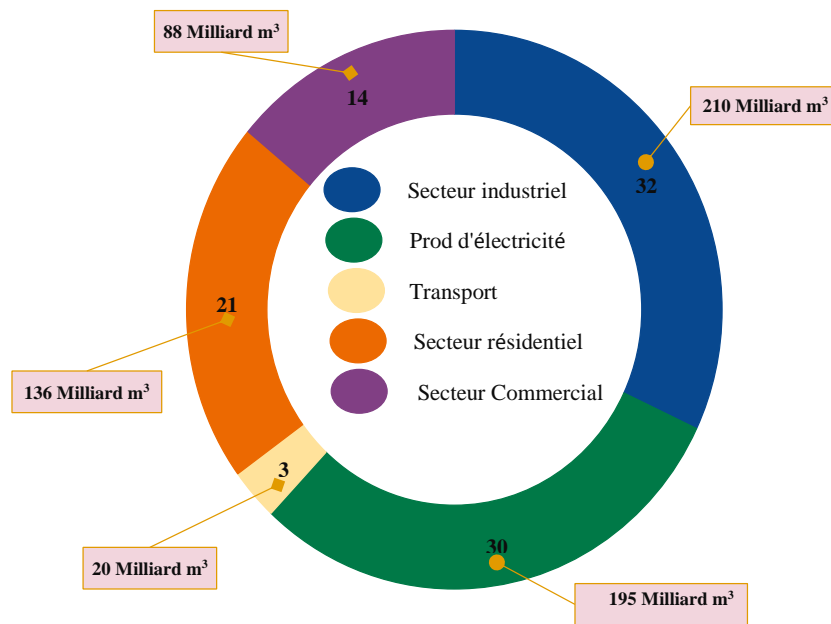


Figure 1 : La consommation de GN par secteur en 2011 [2].

Caractérisée par une prise de conscience mondiale de danger des GES sur la planète, l'utilisation et la production de GN est accompagnée généralement par l'implémentation des installations de capture de CO₂ dont le but est de réduire les émissions de ce gaz. Ces installations utilisent plusieurs types de procédés passant par l'absorption physique ou chimique, et arrivant aux procédés de séparation par membranes et finissant par les procédés d'adsorption sur des tamis moléculaires [3].

Chacun des procédés cités précédemment possède des avantages et des inconvénients, et le défi principal pour chaque procédé est de contribuer efficacement dans le traitement des effluents de gaz pour offrir les meilleures performances énergétiques, économiques et environnementales, afin d'assurer les besoins énergétiques des populations toute en optimisant l'utilisation d'énergie et en limitant les effets néfastes de réchauffement climatique.

Plusieurs activités industrielles nécessitent l'intégration des unités de capture de CO₂, comme le montre le tableau 1 qui représente les sources d'émissions de CO₂ par type d'activité [4].

Tableau 1 : Sources d'émissions de CO₂ par types d'activité en million tonnes /ans [4].

Type d'activité	Nombre de sources	Emissions en Mt de CO ₂ /ans
Production d'électricité	4942	10539
Production de ciment	1175	932
Raffineries	638	798
Production de fer et d'acier	269	646
L'industrie pétrochimique	470	379
Traitement de gaz et de pétrole	/	50
Bioéthanol et bioénergie	303	91
Autres sources	90	33
Totale	7887	13466

Une analyse historique sur l'élimination des gaz acides (CO₂ & H₂S) à partir de gaz naturel montre que le procédé le plus utilisé est celui des alcanolamines. Depuis sa première utilisation en 1930 la MEA et la DEA ont été utilisés presque exclusivement par l'industrie gazière. Au début des années 80 un autre type de solvant est apparu soit la MDEA qui a marqué son empreinte grâce à sa sélectivité pour absorber le H₂S en présence de CO₂, et grâce à sa stabilité thermique et à son efficacité énergétique [5].

Actuellement de nombreuses publications proposent de nouveaux types de solvants composés essentiellement de mélanges d'amines. Ces solvants sont généralement des amines tertiaires activées par des amines primaires ou secondaires à titre d'exemple on cite [6] :

- La MDEA activée par la MEA ;
- La MDEA activée par la DEA ;
- La MDEA activée par la PZ.

Les installations de capture de CO₂ par des alcanolamines présentent plusieurs problèmes opératoires (corrosion, érosion, dégradation, problèmes de moussage...), et le solvant idéal qui donne des conditions opératoires optimales n'existe pas. Pour cette raison le choix de solvant est crucial lors de la conception d'une nouvelle installation de décarbonatation, ce choix se base sur plusieurs critères qui dépendent essentiellement des conditions dont le gaz est disponible (température, pression, composition...), la pureté désirée de gaz traité ainsi que d'autres considérations opératoires et économiques [5].

L'objectif de cette étude est d'analyser moyennant le logiciel de simulation Aspen HYSYS l'influence de choix de solvant sur les performances d'une installation de décarbonatation de GN. Cette étude focalise sur l'utilisation des alcanolamines classiques (MEA et DEA) et des mélanges d'amines (MDEA activée), appliquées sur une charge qui provient de gaz de Tinhert. Cette dernière est caractérisée par ses teneurs élevées en CO₂ (jusqu'à 7,2%).

La structure de ce présent travail peut être scindée en deux grandes parties :

- La première qui contient les trois premiers chapitres sera consacrée pour une présentation bibliographique des différents procédés utilisés pour la décarbonatation de gaz naturel ;
- La deuxième partie représente une étude de cas où on essaie les différents solvants alcanolamines pour traiter la charge du gaz naturel de Tinhert. Cette partie est basée sur une analyse sous le logiciel de simulation Aspen HYSYS, pour étudier l'influence de changement de solvant sur les performances de l'installation.

Chapitre 1

Généralités sur le captage de CO₂

1 Généralités sur le captage de CO₂

Quand on parle sur le traitement de gaz on pense généralement au gaz naturel, cela peut être dû à sa valeur et son immense utilisation dans les diverses applications. En revanche il existe d'autres types de gaz qui nécessitent un traitement soit pour des fins industrielles (commerciales) ou encore environnementales, à titre d'exemple le traitement de gaz de synthèse, des effluents de gaz résultants de la production de ciment et ceux des centrales thermiques qui produisent de l'électricité [7].

Quel que soit le type de gaz à traiter, les notions de base du génie chimique interviennent pour aboutir à un traitement optimal [5]. Pour faire, quatre principes de traitement sont généralement utilisés à savoir :

- L'absorption ;
- L'adsorption ;
- Les procédés cryogéniques ;
- La séparation membranaire.

L'une des filières de traitement de gaz qui se développent d'une manière phénoménale, la filière de capture de CO₂. Cette dernière est considérée comme action importante pour limiter les problèmes climatiques de notre planète [8].

1.1 Traitement de gaz naturel

Pour répondre aux spécifications de vente et de transport (pipelines), le gaz naturel est subit généralement à une multitude de procédés qui varient selon la composition et les conditions (température et pression) dans lesquelles le gaz brut est disponible. Les gaz naturels non associés peuvent être classés sous trois catégories principales selon leurs conditions de formation ainsi que leurs compositions, ces catégories sont :

- Les gaz secs ;
- Les gaz humides ;
- Les gaz à condensât.

Quel que soit le type de GN à traiter il est constitué majoritairement de méthane (C₁) mélangé avec des composés hydrocarbures plus lourds (C₂, C₃, C₄ et C₅+), il est constitué aussi d'autres composés non hydrocarbures (H₂O, CO₂, H₂S, Hg, COS, SO₂ ...) [9]. Pour cette raison, dès son extraction le gaz naturel passe par une panoplie de procédés de séparation et de purification qui ont pour but :

- Produire un gaz de vente qui répond aux spécifications (tableau 1.1) et aux exigences des consommateurs et des industriels ;
- Maximiser la production de GPL (C₃ & C₄) et de condensât ;
- Assurer un meilleur pouvoir calorifique supérieur par l'élimination des impuretés non hydrocarbures car ces dernières diminuent considérablement ce PCS ;
- Protéger les installations de traitement et les équipements de transport.

Tableau 1.1 : Spécifications de gaz de vente [9].

Critères	Spécifications
Teneur en eau	4-7 Lb/MMscf (max)
Teneur en H ₂ S	¼ grain/100 scf (max)
PCS	950 Btu/scf (min)
Point de rosée des hydrocarbures	15°F à 800 psig (max)
Teneur en mercaptans	0.2 grain/100scf (max)
Teneur en O ₂	0-0.4% molaire (max)
Teneur en CO ₂	1-3% maolaire (max)

Pour une meilleure exploitation des ressources, les impuretés éliminées peuvent être envoyées vers un procédé de valorisation pour qu'elles soient utilisées comme matière première ou pour d'autres applications.

1.1.1 Description générale des procédés de traitement de gaz naturel

Comme l'illustre la figure 1.1, les solides en suspension entraînés par le gaz naturel sont captés en faisant passer le gaz à travers un système de filtration. Ensuite des ballons de séparation sont utilisés pour séparer la phase gazeuse (hydrocarbures légers) de la phase liquide de GN (eau et hydrocarbures lourds) sous l'effet de la pression et de la gravité [5].

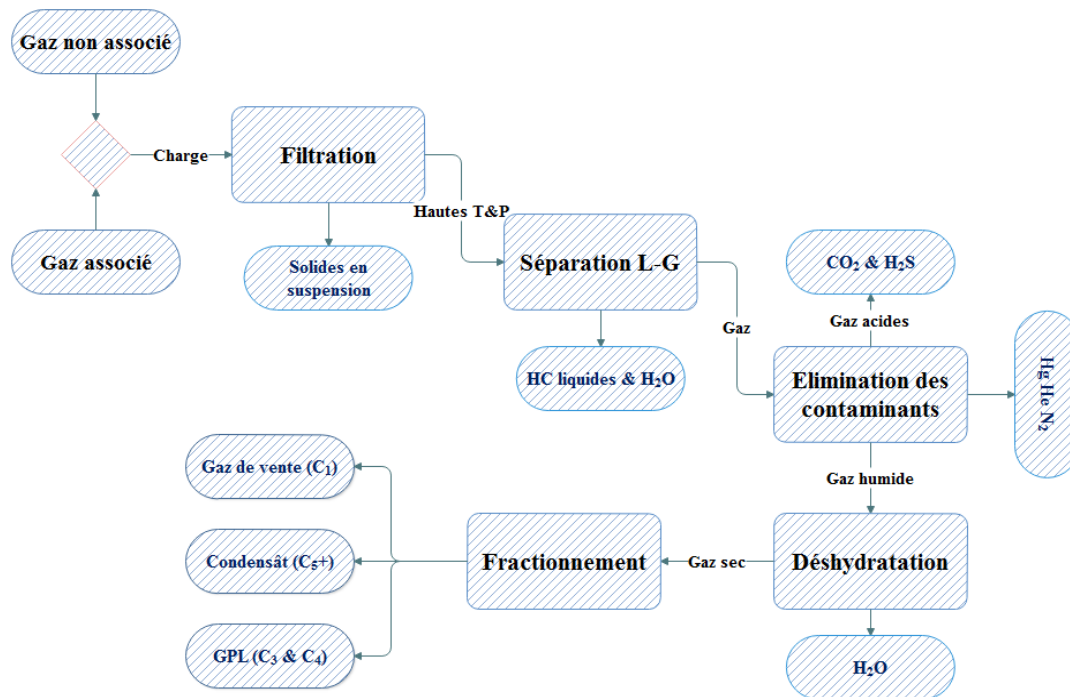


Figure 1.1 : Procédés de traitement de gaz naturel.

Le gaz est ensuite acheminé vers des procédés d'élimination des impuretés, par exemple il existe plusieurs types de procédés pour éliminer les contaminants dits gaz acides (CO₂, H₂S...), les plus répandus pour traiter le GN utilisent le principe de l'absorption dans des solutions alcalines (alcanolamines, carbonates de potassium).

L'eau saturée entraînée par le gaz est éliminée généralement en utilisant un procédé de déshydratation pour prévenir les problèmes de corrosion et de formation d'hydrates. Les procédés les plus utilisés pour déshydrater le GN sont : l'absorption dans une solution d'éthylène de glycol [3], et d'adsorption en utilisant des lits constitués de tamis moléculaires [10].

En jouant sur la volatilité des composés constituant le GN et après avoir acheminés le gaz à travers des équipements qui changent les conditions de températures et de pressions, le gaz est introduit dans des colonnes de fractionnement (débutaniseur, dééthaniseur). L'objectif principale de cette étape est la séparation de gaz de vente des hydrocarbures lourds et la récupération de maximum de GPL et de condensât.

1.1.2 Pourquoi purifier le gaz naturel ?

La purification de gaz vise à éliminer essentiellement le dioxyde de carbone, l'eau et le sulfure d'hydrogène pour préparer le GN à être transporter vers les différents clients. Ce transport se fait généralement par des pipelines ou des méthaniers qui sont fabriqués en acier, ce qui rend ces moyens utilisés pour le transport vulnérables devant les différents problèmes de corrosion [7], le tableau 1.2 résume les principaux problèmes causés par quelques impuretés de GN.

Tableau 1.2 : Les principaux problèmes causés par les impuretés de gaz naturel.

Contaminant	L'effet de sa présence dans le GN	Conséquences
H ₂ O	La condensation et la formation des hydrates (l'eau se cristallise avec les HC) en cas d'éventuelle diminution de température.	Blocage des conduites et/ou des équipement de traitement
H ₂ S	La corrosion provoquée par le mouvement de ce composé dans le gaz (Stress corrosion cracking).	Endommagement des équipements de traitement et de transport.
CO ₂	Le dioxyde de carbone et l'eau forment des composés acides très corrosifs.	

Le CO₂ et l'eau ont la tendance à se cristalliser dans les conditions des procédés cryogéniques où la température est inférieure à 150 K. dans ce cas les teneurs de CO₂ dans le gaz doivent être inférieure à 50 ppm (cas de gaz destiné au liquéfaction) [7].

1.2 Technologies et techniques de capture de CO₂

Une variété de techniques de capture de CO₂ existe pour séparer le CO₂ des différents effluents gazeux (gaz naturel, gaz issus de production de ciment, d'acier, de biocarburants...). Toutes ces techniques de capture peuvent être classées sous trois technologies principales [8] :

- Technologies de capture par postcombustion ;
- Technologies de capture par précombustion ;
- Technologies de capture par oxycombustion.

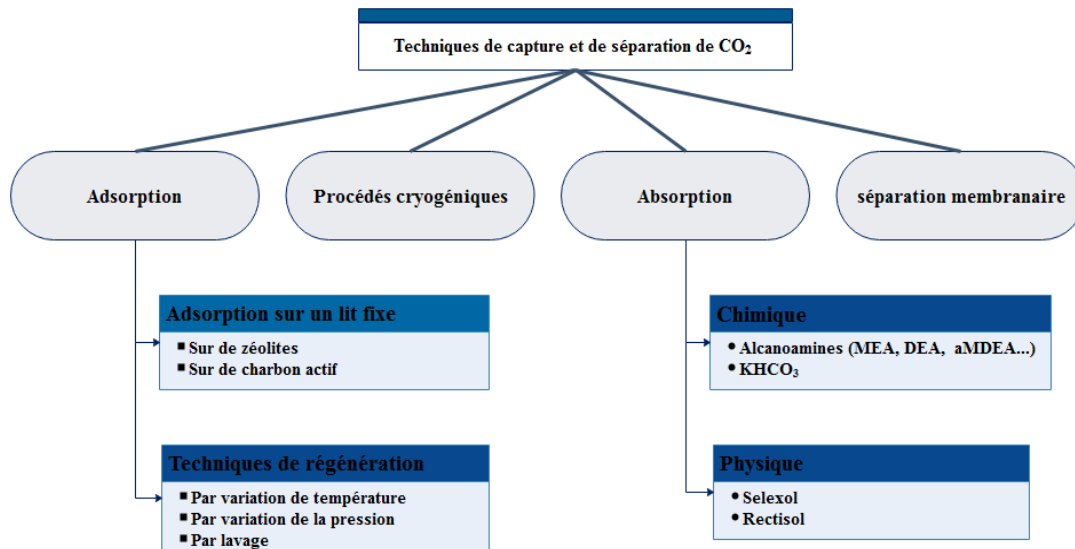


Figure 1.2 : Différents techniques et choix pour le captage de CO₂ [8].

Le choix de la technologie ou de la technique de capture de CO₂ dépend de type de gaz à traiter (application), de taux de traitement désiré et des conditions auxquelles le gaz est disponible (température, pression, concentrations et compositions de gaz). La figure 1.2 montre les différentes techniques utilisées pour capter et séparer le CO₂.

1.2.1 La séparation membranaire

Dans ce genre de procédés deux paramètres sont à contrôler pour séparer le CO₂ de gaz : la perméabilité et la sélectivité. La difficulté pour le CO₂ est de trouver un compromis entre ces deux paramètres, sachant qu'une bonne perméabilité permet de minimiser les surfaces de membranes utilisées mais par contre elle donne lieu à des pertes considérables des hydrocarbures. Une bonne sélectivité permet de diminuer les pertes des hydrocarbures à travers la membrane mais cela affecte l'efficacité de traitement. Ce procédé est peu utilisé pour séparer le CO₂ de gaz naturel [10].

1.2.2 L'adsorption

L'adhésion chimique ou physique de CO₂ (dit adsorbat) incorporé dans un flux de gaz sur des surfaces solides (adsorbant) est le principe de procédé d'adsorption. Ce type de procédé est préférable quand les teneurs de CO₂ dans le gaz sont supérieures à 10% massique. Il existe deux types d'adsorption : la chimisorption et l'adsorption physique, l'efficacité est meilleure dans le cas de la chimisorption mais la difficulté de régénération de solide rend ce procédé indésirable pour la décarbonatation. Dans le cas de l'adsorption physique la non sélectivité et la compétitivité des autres composés que le dioxyde de carbone à occuper les pores sur les surfaces de solides diminue considérablement l'efficacité de traitement [5].

1.2.3 Les procédés cryogéniques

Ce procédé est utilisé pour purifier le gaz naturel dans des températures inférieures à -73°C, il est généralement applicable pour des fortes teneurs de CO₂ dans

le gaz (50-70%). Le principe est de liquéfier et séparer le dioxyde de carbone par une distillation. Pour des basses teneurs de CO₂ dans le gaz ce procédé n'est pas compétitif économiquement devant les autres procédés à cause de l'énorme consommation énergétique exigée par le système de refroidissement [7].

1.2.4 Les procédés d'absorption

L'absorption est le transfert d'un constituant d'une phase gazeuse vers une phase liquide dans laquelle ce constituant est soluble. L'absorption est sans doute le procédé le plus utilisé pour purifier le gaz naturel. Cette opération se déroule dans une colonne d'absorption dite souvent contacteur où le contact en contre-courant s'effectue entre le gaz à traiter et le solvant liquide. Le facteur clé de ce procédé est le choix de solvant, ce dernier doit avoir certaines caractéristiques pour un traitement optimal : la sélectivité au CO₂, la stabilité thermique et chimique, la non corrosivité, la disponibilité et le plus important c'est la bonne solubilité de CO₂ dans le solvant [3]. Un autre facteur clé qui dépend toujours de choix de solvant est la facilité de régénération (désorption). Cette régénération permet la réutilisation en cycle fermé de liquide. Il existe deux principaux types d'absorption à savoir l'absorption chimique et l'absorption physique [10].

1.2.4.1 L'absorption physique

Le solvant dans le procédé de l'absorption physique possède une certaine affinité au constituant à absorber (CO₂ ou H₂S) de telle façon à former des liaisons physiques de type Van der Waals après un contact entre le solvant et le gaz à purifier [3]. Ce procédé donne de meilleurs résultats à basse température et à haute pression partielle de CO₂, il est souvent utilisé pour traiter le gaz à fortes teneurs de gaz carbonique (gaz de synthèse) [11].

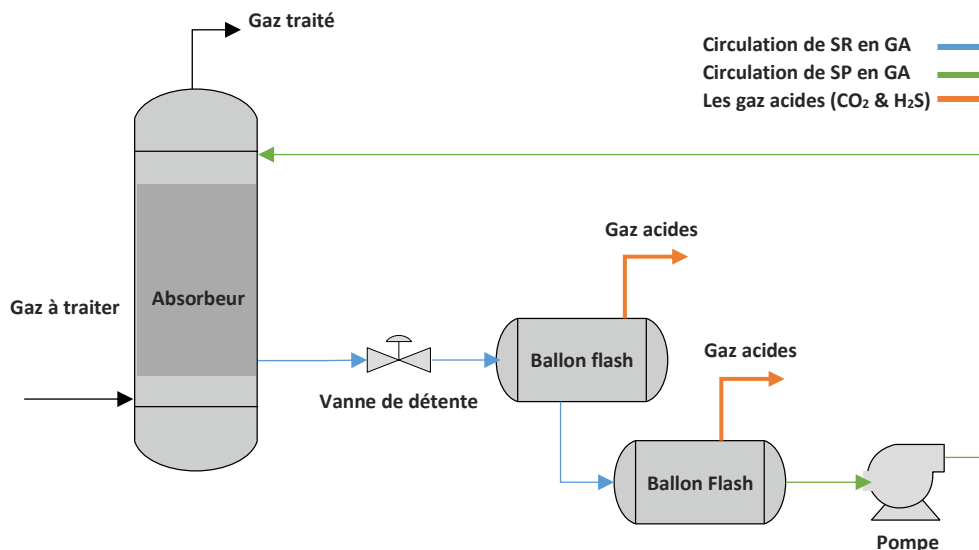


Figure 1.3 : Schéma de principe d'élimination de CO₂ par des solvants physiques [11].

Le phénomène d'absorption physique se base principalement sur la solubilité de CO₂ dans le solvant qui dépend de la pression partielle de dioxyde de carbone ainsi que la température de gaz à traiter [10]. Le problème pour ce procédé est les pertes des hydrocarbures lourds (C₃⁺) absorbés avec des quantités considérables par le solvant, c'est pour cette raison qu'il est peu utilisé pour l'industrie gazière [11].

Le principe de ce procédé pour éliminer les gaz acides de gaz naturel est de mis en contact le flux de gaz et le solvant en contre-courant dans un absorbeur, le constituant à absorber se solubilise dans le solvant. Le gaz traité sort de tête de la colonne tandis que le solvant riche en soluté sort de bas de la colonne. Selon la caractéristique de solvant utilisé sa régénération s'effectue soit par la réduction de la température soit par le stripping avec de la vapeur ou avec un gaz inerte. La pression de solvant riche est donc réduite jusqu'à une pression proche à celle de l'atmosphère, ce qui implique une diminution de la pression partielle de soluté (CO₂), ce dernier est libéré sous forme de gaz dans un ballon flash comme le montre la figure 1.3 [10]. Le solvant purifié est réinjecté ensuite en tête de la colonne d'absorption à l'aide d'une pompe. Certains types de solvants nécessitent l'ajout d'une colonne de stripping avant la pompe pour une meilleure purification de solvant. L'application de ce genre de procédés pour traiter le gaz naturel est soumise à certaines conditions [10] à savoir :

- Une pression partielle de CO₂ dans le gaz supérieur ou égale à 345 KPa ;
- Le gaz doit contenir de faibles concentrations des hydrocarbures lourds (C₃⁺) ;
- Le gaz doit contenir une forte concentration de CO₂.

1.2.4.2 L'absorption chimique

Par l'action de la différence de la pression partielle de gaz acides entre la phase gazeuse et des solvants dits chimiques, ces derniers absorbent le CO₂ ce qui donne lieu à une réaction très exothermique [10] [3]. Ces solvants sont des bases faibles qui réagissent avec les GA d'une façon réversible, cela permet d'inverser la réaction (désorption) pour les réutiliser dans un cycle fermé.

Ces solvants absorbent des quantités négligeables d'hydrocarbures comparés aux solvants physiques. Ils ont une bonne capacité de traitement surtout quand les pressions partielles des contaminants sont basses [11]. Il existe deux types de solutions qui sont utilisées pour purifier le gaz naturel :

- Les solutions d'alcanolamines (MEA, DEA, DGA, MDEA...) ;
- Les solutions de carbonate de potassium (KHCO₃).

1.2.4.2.1 Le procédé de carbonate de potassium

La solution de KHCO₃ est utilisée pour purifier le gaz naturel, elle réagit réversiblement avec le H₂S, COS et CS₂ en présence de CO₂. Sa régénération est impossible en absence de dioxyde de carbone [11]. La vitesse d'absorption de cette solution avec le CO₂ est relativement basse, ce qui nécessite parfois l'ajout des promoteurs pour améliorer la capacité de traitement. Cette absorption se déroule dans une colonne d'absorption qui fonctionne à contre-courant dans des conditions de

températures relativement élevées (≈ 110 °C). La figure 1.4 présente un schéma de principe de ce procédé, la solution riche en CO₂ est envoyée vers un ballon de séparation où une quantité des gaz acides est flashée, elle est acheminée ensuite vers une colonne de régénération qui fonctionne à basse pression et à environ 118 °C. Le solvant purifié est refroidi et réinjecté en tête de l'absorbeur où il commence un autre cycle. Le gaz traité sort de tête de la colonne à une température élevée, il sert à préchauffer le gaz à traiter avant qu'il soit dirigé vers un autre procédé de traitement [10].

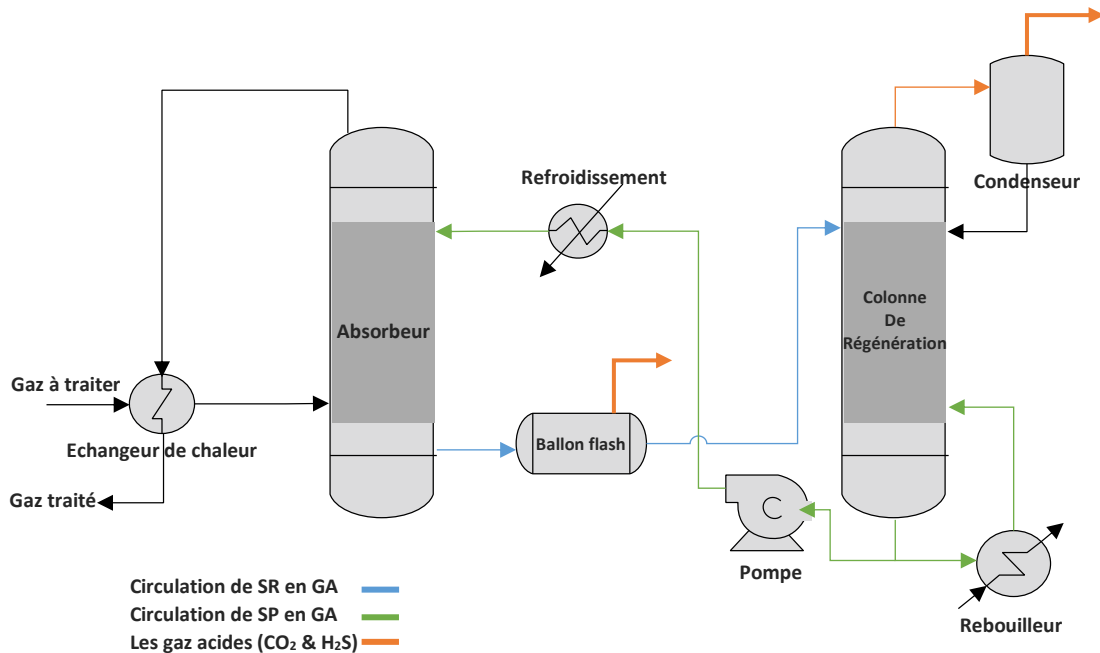


Figure 1.4 : Schéma de principe de procédé de carbonates de potassium [10].

Ce procédé est plus efficace quand la pression partielle de CO₂ est entre 207 et 620 KPa, mais il est peu utilisé dans l'industrie de gaz naturel à cause de la corrosivité des solutions de KHCO₃ chaudes, qui nécessitent l'utilisation des matériaux spéciaux (Acier inoxydable) lors de la conception des équipements de traitement [10].

1.2.4.2.2 Le procédé des alcanolamines

Le procédé d'amines est très utilisé pour traiter le gaz naturel, la première amine utilisée était la TEA en 1930, elle est remplacée rapidement avec d'autres types d'amine (MEA, DEA, DGA, MDEA...). L'amine est mélangée avec des pourcentages d'eau qui varient selon le type d'amine, cette présence d'eau limite les pertes des hydrocarbures absorbés par le solvant ce qui présente un avantage major pour ce procédé [12].

Les alcanolamines sont des composés organiques constitués de deux groupements fonctionnels, un groupement hydroxyle qui assure la solubilité dans l'eau et un groupement amine où des groupements alkyles s'attachent à un atome N. selon le nombre de ces groupements alkyles on distingue : les amines primaires, secondaires et tertiaires [3].

La réaction de CO₂ et H₂S avec les amines est très exothermique, et plus la chaleur de cette réaction est élevée plus l'énergie de régénération du solvant sera plus élevée.

La figure 1.5 représente un schéma de principe de procédé des amines où le solvant pauvre en gaz acides et le gaz à traiter entrent respectivement de haut et de bas d'un contacteur à plateaux ou à garnissage qui fonctionne à basse température et à haute pression. Le contacte qui se fait à contre-courant permet le transfert des GA vers le solvant sous l'effet du gradient de la pression partielle. Le solvant riche en CO₂ est dirigé vers un échangeur pour qu'il soit préchauffé par le solvant pauvre.

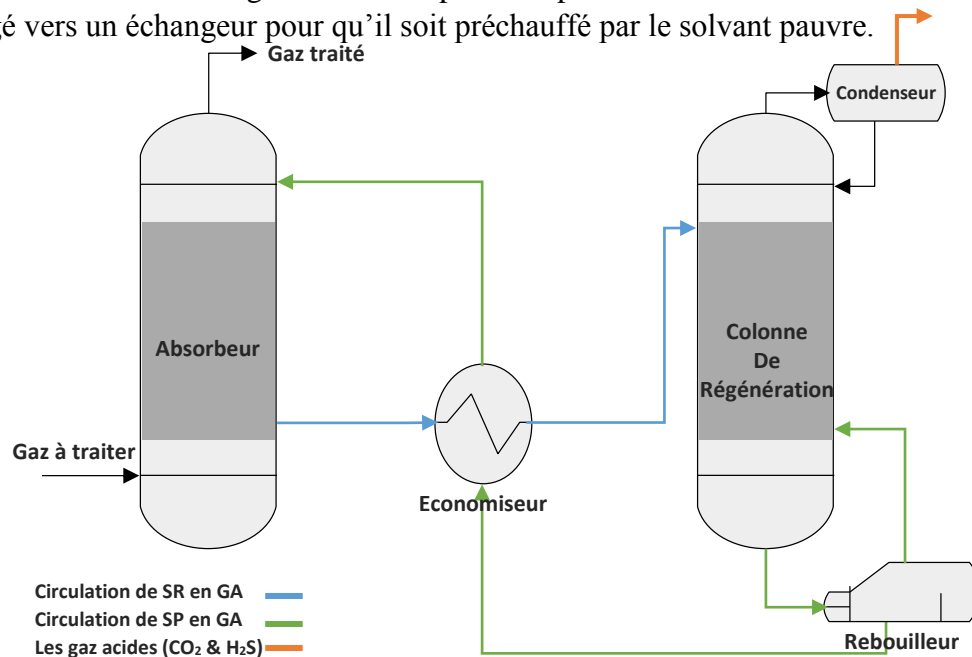


Figure 1.5 : Schéma de principe de procédé de décarbonatation avec des alcanolamines.

La régénération de solvant riche se déroule dans la colonne de régénération où un flux de vapeur ascendant entraîne les impuretés contenues dans le solvant riche introduit en tête de la colonne. Le solvant purifié est refroidi avant qu'il soit réintroduit de haut de la colonne d'absorption [10].

Conclusion

Dans l'industrie gazière les procédés les plus utilisés pour séparer et capturer les gaz acides (CO₂ & H₂S) sont ceux qui utilisent le principe d'absorption que ce soit chimique, physique ou hybrides. L'utilisation des autres procédés est très limitée [11].

Le choix de procédé dépend essentiellement des pressions partielles et des teneurs de CO₂ dans le gaz traité, et pour sélectionner le meilleur choix une étude technico-économique doit être réalisée pour évaluer la faisabilité et la viabilité de procédé.

Chapitre 2

**Absorption de CO₂ par les amines
et simulation de procédé.**

2 Absorption de CO₂ par les amines et simulation du procédé

L'absorption d'un ou de plusieurs composés d'une phase gazeuse vers une phase liquide (solvant) se base essentiellement sur le phénomène de transfert de matière. Ce dernier est contrôlé par le flux de diffusion dont l'optimisation est nécessaire pour un traitement optimal de gaz. Cette absorption peut être physique ou chimique, le plus important dans les deux cas de figure est de choisir le dimensionnement le plus approprié pour la colonne d'absorption afin d'assurer le meilleur contact entre le gaz et le solvant [13].

Dans le cas de la capture de CO₂ avec des alcanolamines un mécanisme d'absorption se déroule en suivant deux étapes fondamentales :

- Le transfert de CO₂ de la phase gazeuse vers le solvant ;
- La réaction chimique amine-CO₂.

La connaissance de la théorie d'absorption de CO₂ par des solutions aqueuses d'amine ainsi que les modèles cinétiques et thermodynamiques peut aider à comprendre ce phénomène, et elle donne aussi un atout très important dans la procédure d'interprétation et d'optimisation des différents paramètres d'une installation de capture de dioxyde de carbone.

2.1 Transfert de matière avec réaction chimique

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire le transfert d'un soluté d'une phase gazeuse vers un solvant. Tous ces modèles supposent que la résistance au transfert de matière se situe près de l'interface gaz-liquide. Parmi les théories les plus simples est celle de double film proposé par Whitman en 1923. Ce dernier considère que le transfert se fait en régime permanent à travers deux couches minces et stagnantes de part et d'autre de l'interface G/L [13].

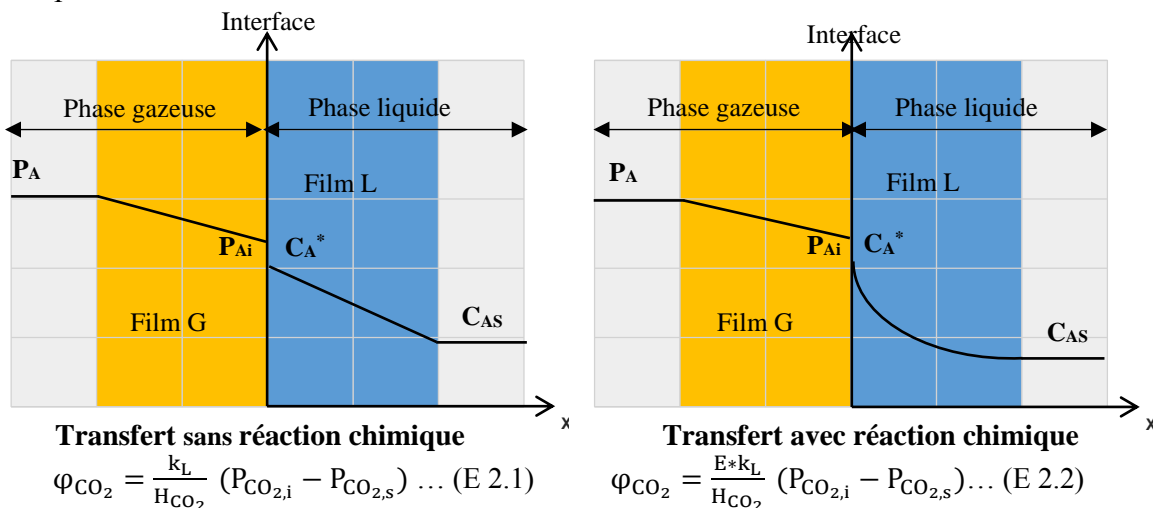


Figure 2.1 : Profils de concentrations cas d'absorption physique et chimique (Riozard et al 1997).

Chapitre 2 : Absorption de CO₂ par les amines & simulation du procédé

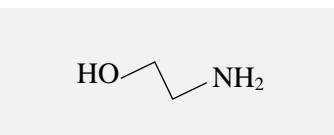
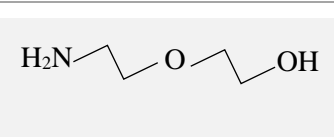
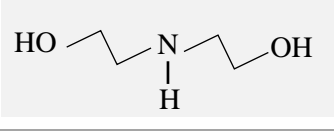
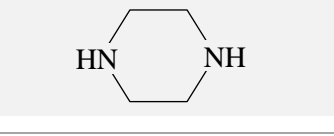
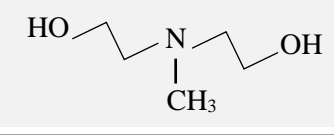
Whitman a distingué entre le transfert de matière en présence et en absence de réactions chimiques. Le flux moyen d'absorption se diffère dans les deux cas ce qui donne lieu à des profils de concentrations différents [13]. Cela dû à l'introduction d'un facteur dit facteur d'accélération **E** qui traduit la consommation du soluté qui réagit avec le solvant au cours de transfert. Les valeurs de ce facteur d'accélération **E** sont fonction de plusieurs paramètres et ils varient d'un solvant à un autre.

La figure 2.1 montre les profils de concentration en cas de présence et d'absence de réactions chimiques, ainsi que les formules qui donnent le flux d'absorption. D'après ces formules il est claire que le transfert de CO₂ dans les solutions aqueuses d'amines s'effectue grâce à sa différence de pression partielle entre l'interface (coté gaz) et le liquide.

2.2 Mécanisme et vitesse de réaction des amines

Plusieurs types d'alcanolamines sont utilisés pour purifier les différents effluents contenant des gaz acides. Ces amines sont soit primaires, secondaires ou tertiaires le tableau 2.1 représente les structures moléculaires des amines les plus utilisées :

Tableau 2.1 : Structures moléculaires des amines les plus utilisées [14].

Amine	Structure générale	Exemple	Structure moléculaire
Primaire	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N} \\ \\ \text{R} \end{array}$	MEA	
		DGA	
Secondaire	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}_2-\text{N} \\ \\ \text{R}_1 \end{array}$	DEA	
		PZ	
Tertiaire	$\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ \\ \text{R}_2-\text{N} \\ \\ \text{R}_1 \end{array}$	MDEA	

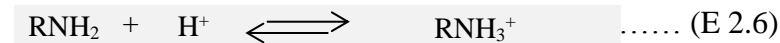
Chapitre 2 : Absorption de CO₂ par les amines & simulation du procédé

Le gaz naturel contient souvent le dioxyde de carbone l'eau et le H₂S qui, en présence d'amine donne lieu à des chaînes de réactions qui se diffèrent d'un type d'amine à un autre ; à titre d'exemple pour les amines primaires on constat les réactions suivantes [5] :

Ionisation de H₂O, H₂S et de CO₂



Protonation de l'amine



Formation de carbamate



2.2.1 Réaction de H₂S avec les amines

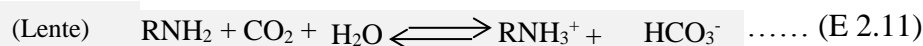
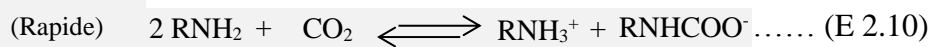
Le sulfure d'hydrogène réagit avec les alcanolamines de la même façon suivant les équations suivantes :



B est une amine primaire, secondaire ou tertiaire, et dans tous les cas elle réagit avec le H₂S instantanément (réactions rapides) [12].

2.2.2 Réaction de CO₂ avec les amines

De point de vue réactionnel, et à cause de l'absence de l'atome d'hydrogène sur le nitrogène des amines tertiaires il est nécessaire de les traiter séparément des amines primaires et secondaires. Les équations suivantes représentent les réactions globales de CO₂ avec les amines primaires et secondaires [12] :



2.2.2.1 Les amines primaires et secondaires

Référant à l'équation (E 2.10), une mole d'amine primaire ou secondaire ne peut éliminer théoriquement que 0,5 mole de CO₂, cette réaction est dominante et s'effectue d'une façon rapide pour donner lieu à la formation de carbamates stables cela explique pourquoi ce type d'amines nécessitent plus de chaleur pour inverser la réaction

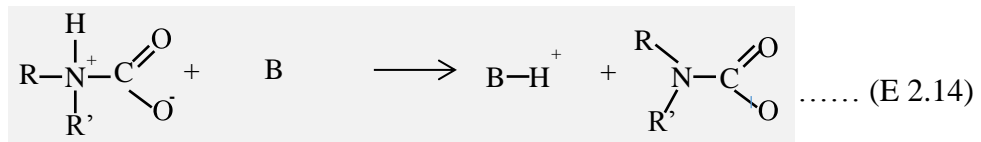
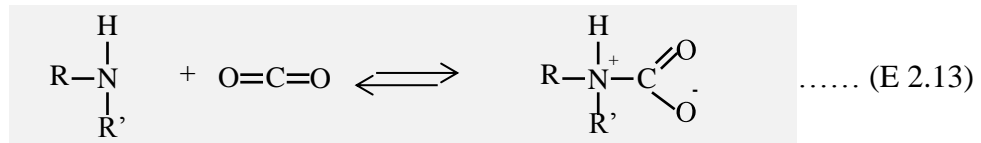
Chapitre 2 : Absorption de CO₂ par les amines & simulation du procédé

(désorption). Les deux autres réaction (E 2.11 et E 2.12) donnent lieu respectivement à la formation lente de bicarbonate et de carbonate [12].

Plusieurs mécanismes réactionnels sont proposés pour décrire la réaction de dioxyde de carbone avec les amines parmi ces mécanismes on cite :

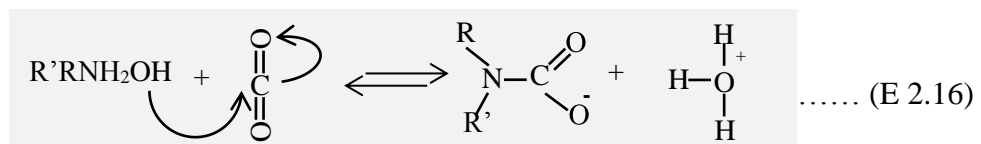
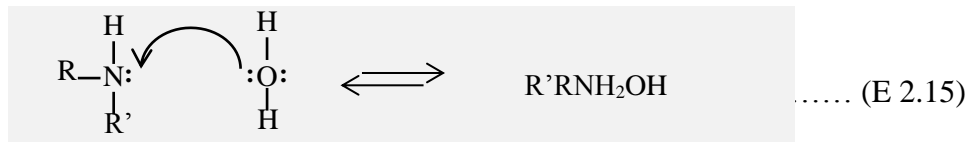
2.2.2.1.1 Le mécanisme zwitterion

Il est proposé par Caplow en 1968, il est constitué de deux étapes, la première (E 2.13) c'est la formation d'un zwitterion intermédiaire. Puis un proton est attiré par une base présente dans le système dans la deuxième étape (E 2.14), cette dernière est irréversible [7] [15].



2.2.2.1.2 Le mécanisme termoléculaire

Proposé par Crooks et Donnellan en 1989, ils mettent en question le mécanisme zwitterion et proposent un autre modèle dit termoléculaire schématisé par les réactions suivantes [12].



Crooks et Donnellan estiment qu'il y a lieu tout d'abord d'une formation d'un complexe (E 2.15), qui de son tour réagit avec le CO₂ pour donner des carbamates stables (E 2.16).

2.2.2.2 Les amines tertiaires

L'encombrement stérique et l'absence d'un hydrogène attaché à l'atome de nitrogène sur les amines tertiaires rend leurs réactions avec le CO₂ très lentes. Ce type d'amine réagit avec le CO₂ selon les réactions schématisées par les équations (E 2.11) et (E 2.12), de ce fait il y'aura pas formation de carbamates ce qui explique à la fois la

Chapitre 2 : Absorption de CO₂ par les amines & simulation du procédé

facilité de régénération de ces amines ainsi que leurs sélectivités au sulfure d'hydrogène) [12].

Dans le cas des amines tertiaires il faut une mole d'amine pour éliminer une mole de dioxyde de carbone, mais le problème c'est que la réaction est lente et pour l'améliorer il suffit d'ajouter à l'amine tertiaires (ex : MDEA) des activateurs qui sont généralement des amines primaires (MEA) ou des amines secondaires (DEA, PZ) pour favoriser la formation de carbamates (E10).

2.3 Critère de choix de solvant

Plusieurs considérations entrent lors de la sélection d'un solvant pour un procédé de capture de CO₂, y compris les propriétés de gaz à traiter et celles de gaz traité notamment la pureté finale désirée. Mais la première sélection se fait tout d'abord par rapport aux propriétés de solvant lui-même, qui influence directement les performances de traitement de l'installation et particulièrement le système de régénération [5]. Dans le cas des solvants aminés les critères de choix se basent sur des propriétés scindées en trois catégories résumées sous la figure 2.2.

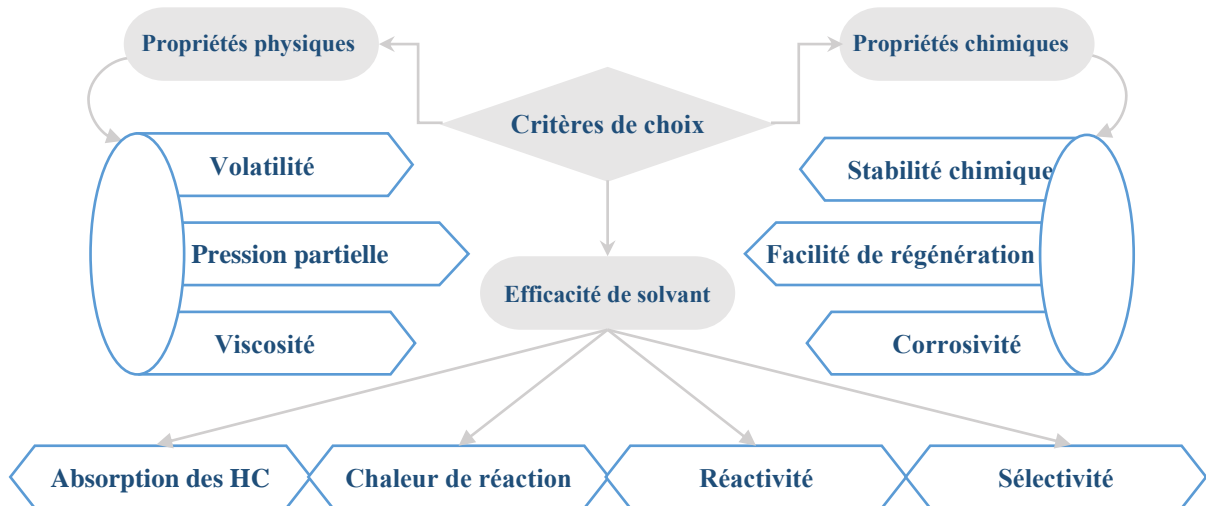


Figure 2.2: Les principaux critères de choix pour des solvants aminés.

L'objectif est de se focaliser sur les propriétés de chaque solvant et de choisir le plus approprié avec le maximum d'avantages possibles.

2.3.1 Réactivité, chaleur de réaction et régénérabilité

La réactivité des alcanolamines avec le CO₂ varie selon le type d'amine, les amines primaires sont généralement plus réactives que les amines secondaires qui, de leurs tours, sont plus réactives que les amines tertiaires. La chaleur dégagée par la réaction est d'autant plus importante avec l'augmentation de la tendance de la réactivité.

Une réactivité limitée nécessite l'utilisation d'un absorbeur avec des surfaces de contact plus grandes et un temps de séjour plus important, c'est le cas pour les amines tertiaires [16].

Chapitre 2 : Absorption de CO₂ par les amines & simulation du procédé

La propriété la plus importante pour le procédé d'amines est la réversibilité de la réaction, qui est inversée dans la colonne de régénération à basse pression. Dans ces conditions et avec l'apport d'une chaleur de chauffe par le biais d'un flux de vapeur la pression partielle de CO₂ dans le solvant va diminuer ce qui permet la séparation entre le solvant et le CO₂ [5].

Plus la quantité de chaleur dépensée lors de régénération est petite plus le solvant est meilleur de point de vue économique. La figure 2.3 représente un schéma comparatif entre quelques types d'amines.

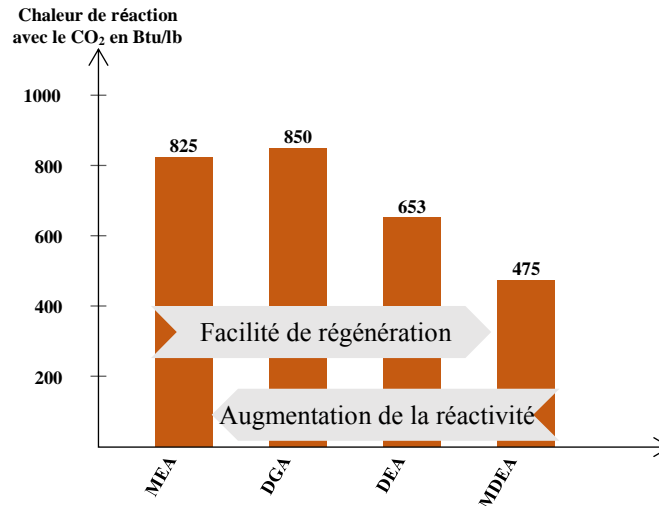


Figure 2.3 : Comparaison entre les différentes chaleurs de réaction de amines avec le dioxyde de carbone [11].

2.3.2 Capacité de traitement et solubilité

La capacité de traitement d'un solvant lors de captage de CO₂ est déterminée en fonction de plusieurs paramètres : la température, la composition et le type d'amine ainsi que la pression partielle de CO₂ [11].

La distribution des concentrations de CO₂ dans le solvant et ses pressions partielles dans le gaz représentent le degré de solubilité de CO₂ dans le solvant qui varie selon les conditions de pression et de température. Ces distributions de concentrations sont données par des graphes d'équilibre liquide vapeur dits VLE (vapor-liquid equilibrium), ces données sont utilisées lors de dimensionnement d'une colonne d'absorption [16].

2.3.3 La viscosité de solvant

La viscosité augmente généralement avec l'augmentation de la masse moléculaire et de la concentration du solvant, ou avec une éventuelle diminution de la température. L'augmentation de la viscosité de solvant affecte ses performances lors de l'absorption en rendant la diffusivité de CO₂ dans le solvant plus difficile (le coefficient de diffusion est inversement proportionnel avec la viscosité). Son augmentation peut

affecter aussi les performances des différents équipements (échangeurs, rebouilleur...) [16].

2.3.4 La pression de vapeur du solvant

Cette propriété est d'une importance majeure lors de dimensionnement de la colonne de régénération et de rebouilleur, pour cette raison il existe des corrélations et des graphes qui donnent la pression de vapeur des amines en fonction de leurs concentrations et de la température [5].

2.3.5 La stabilité chimique

La plupart des équipements d'une unité de décarbonatation sont dimensionnés pour assurer la pureté des solvants utilisés (filtres, colonne de régénération, ballon flash...). En effet ces solvants peuvent être contaminés par des produits résultants de la dégradation soit par oxydation de l'amine, soit par réaction avec d'autres contaminants de gaz naturel (COS, CS₂, mercaptans...) qui donnent lieu à des sels très stables dont la régénération est souvent difficile ou même impossible dans certains cas. La dégradation des amines peut être aussi thermique car ces composés sont sensibles aux températures élevées [12].

2.3.6 La corrosivité

Les amines seules ne présentent aucun risque de corrosion de fait de leurs natures basiques, mais une fois réagit avec les gaz acides ou avec l'oxygène elles deviennent très offensives aux équipements en acier particulièrement à haute température [5].

Des guidelines basées sur des données expérimentales ou par l'observation des installations fonctionnant avec des amines déjà existantes sont disponibles pour limiter les problèmes de corrosion en contrôlant les températures des amines ainsi que le taux de charge de CO₂ dans le solvant riche (moles de CO₂/moles de l'amine). Le tableau 2.2 représente les paramètres à contrôler pour limiter les problèmes de corrosion :

Tableau 2.2: Paramètres typiques pour limiter la corrosion dans une installation fonctionnant avec des amines [11] [12].

Solvant	MEA	DGA	DEA	MDEA
Concentrations (% mass)	15-20	45-60	25-30	35-50
Taux de charge typique de solvant pauvre (mole/mole)	0.-0.15	0.05-0.1	0.05-0.07	0.004-0.01
Taux de charge typique de solvant riche (mole/mole)	0.3-0.35	0.35-0.45	0.35-0.4	0.45-0.55
Températures typiques de rebouilleur (°C)	107-127	121-132	110-127	110-132

2.4 Simulation des procédés de capture de CO₂

La simulation est une représentation d'un procédé chimique qui permet d'effectuer un dimensionnement, une analyse ou autres types d'études basant sur des modèles de calcul et des bases de données. Ces calculs sont basés sur des modèles thermodynamiques appliqués sur des opérations unitaires couplés avec d'autres modèles qui donnent les différentes propriétés physiques des constituants utilisés lors de la simulation [9].

La procédure de dimensionnement et de design des équipements et/ou des procédés nécessite une connaissance approfondie et de savoir-faire, elle nécessite aussi l'aide des programmes de simulation qui facilitent énormément cette procédure et la rend très rapide par rapport aux méthodes de calculs classiques. Parmi les programmes les plus utilisés dans le domaine du génie chimique on cite [17]:

- Aspen plus ;
- Pro/2 et DYNsIM ;
- CHEMCAD ;
- Aspen HYSYS.

La structure d'un logiciel de simulation est presque similaire pour tous les types de programme, le schéma suivant représente une illustration de principe de fonctionnement de n'importe quel logiciel de simulation.

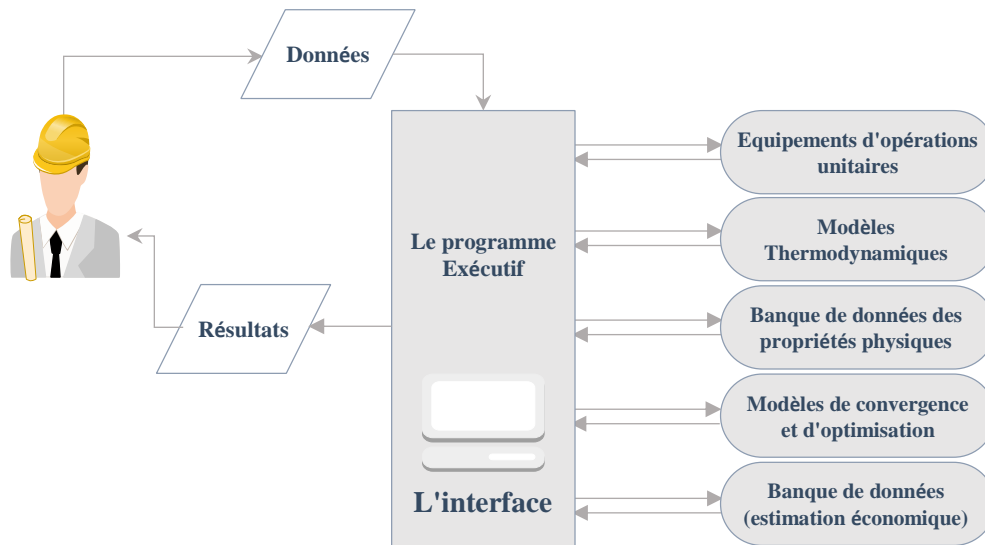


Figure 2.4 : Structure typique d'un logiciel de simulation [17].

2.4.1 La simulation avec Aspen HYSYS[®]

Aspen HYSYS compte parmi les logiciels de simulation les plus performants, il est très utilisé pour dimensionner et optimiser les paramètres des procédés de production et de traitement du pétrole et du gaz naturel. HYSYS donne la possibilité d'effectuer des études rapides et précises pour dimensionner de nouvelles installations de traitement ou encore pour améliorer les performances de celles déjà existantes.

2.4.1.1 Aspen HYSYS et le procédé des amines

Un nouvel modèle (Acid gas package) est introduit dans les dernières versions de HYSYS, il permet de simuler des installations de capture de gaz acides et de déterminer, d'optimiser et d'analyser les performances de l'installation. Aspen HYSYS offre aussi deux options de simulation : la simulation statique et la simulation dynamique [9].

« Acid gas package » est un modèle thermodynamique combiné constitué de l'équation d'état de Peng Robinson pour les gaz, et un Modèle Electrolyte NRTL (Electrolyte Non- Random Two-liquids) pour les liquides. Le calcul s'effectue en basant sur des données VLE et de chaleurs des réactions disponibles pour les amines les plus utilisées [18]. Le tableau 2.3 représente quelques types les amines disponibles sur HYSYS et leurs domaines de validité.

Tableau 2.3 : Domaines de validité des modèles sur HYSYS pour quelques types d'amines (HYSYS TECHNICAL APPENDIX).

Amine	Température (K)	Pression (KPa)
MEA	273-443	0.001-20000
DEA	298-413	0.07-6890
DGA	298-433	0.0002-6500
PZ	313-453	0.1-9560

La connaissance des fondamentaux de procédé est exigée lors du choix de modèle thermodynamique. Dans le cas de capture de CO₂ le modèle se base sur le calcul des équilibres liquide-vapeur dans la procédure de simulation et de design. La détermination de ces équilibres ainsi que d'autres paramètres (capacités calorifiques, enthalpies de réaction, coefficients de réaction...) nécessitent la détermination de deux coefficients clés à savoir :

- Les coefficients d'activités pour les constituants de la phase liquide : ils sont déterminés par le modèle électrolyte NRTL qui calcul les interactions binaires molécule-molécule, molécule-électrolyte et électrolyte-électrolyte [19].
- Les coefficients de fugacités pour les constituants de la phase gazeuse : ils sont calculés par l'équation d'état de Peng Robinson. Mais les nouveaux modèles préfèrent l'utilisation de l'équation d'état PC-SAFT (Perturbed Chain Statistical Association Fluid Theory) qui donne de meilleurs résultats à hautes pressions [19].

2.4.1.2 Modélisation des colonnes d'absorption et de régénération

Il existe généralement deux principaux modes pour modéliser une colonne d'absorption ou de régénération, le premier « Equilibrium-stage » c'est le mode classique qui calcul les équilibres plateau par plateau. Le deuxième mode « Rate-based » c'est le meilleur mode pour modéliser une colonne en présence de réactions chimiques, Il utilise le principe de transfert de matière et de chaleur sous forme de corrélations tout en considérant la géométrie des plateaux/garnissage [19].

Chapitre 3

Performances de procédé de capture de CO₂ avec les amines.

3 Performances du procédé de capture de CO₂ avec les amines

Les procédés qui utilisent des solvants pour éliminer les gaz acides du gaz naturel sont des alternances entre absorption et désorption, mais dans les cas des alcanolamines des réactions chimiques sont impliquées. Le CO₂ et/ou le H₂S sont considérés comme des acides faibles qui réagissent avec des solutions d'amines qui possèdent un caractère basique faible ce qui donne lieu à des sels solubles [5]. Ces derniers se décomposent à des températures élevées (environ 120 °C) ce qui permet la séparation des gaz acides de solvant. Ce procédé est très efficace mais avec quelques inconvénients liés généralement au solvant utilisé, parmi ces inconvénients on cite :

- Les problèmes opératoires causés souvent par les produits de dégradation des amines ;
- La consommation énergétique élevée lors de la régénération du solvant (rebouilleur, refroidissement, pompage...).

Pour limiter ces problèmes, le solvant doit être choisi d'une manière prudente pour prévoir les problèmes de corrosion et pour diminuer la consommation énergétique de l'installation [20].

3.1 Description générale de procédé

Le schéma dans la figure 3.1 représente une installation typique de décarbonatation de gaz naturel avec des alcanolamines dont les plus utilisés sont la MEA, la DEA et la MDEA activée [12].

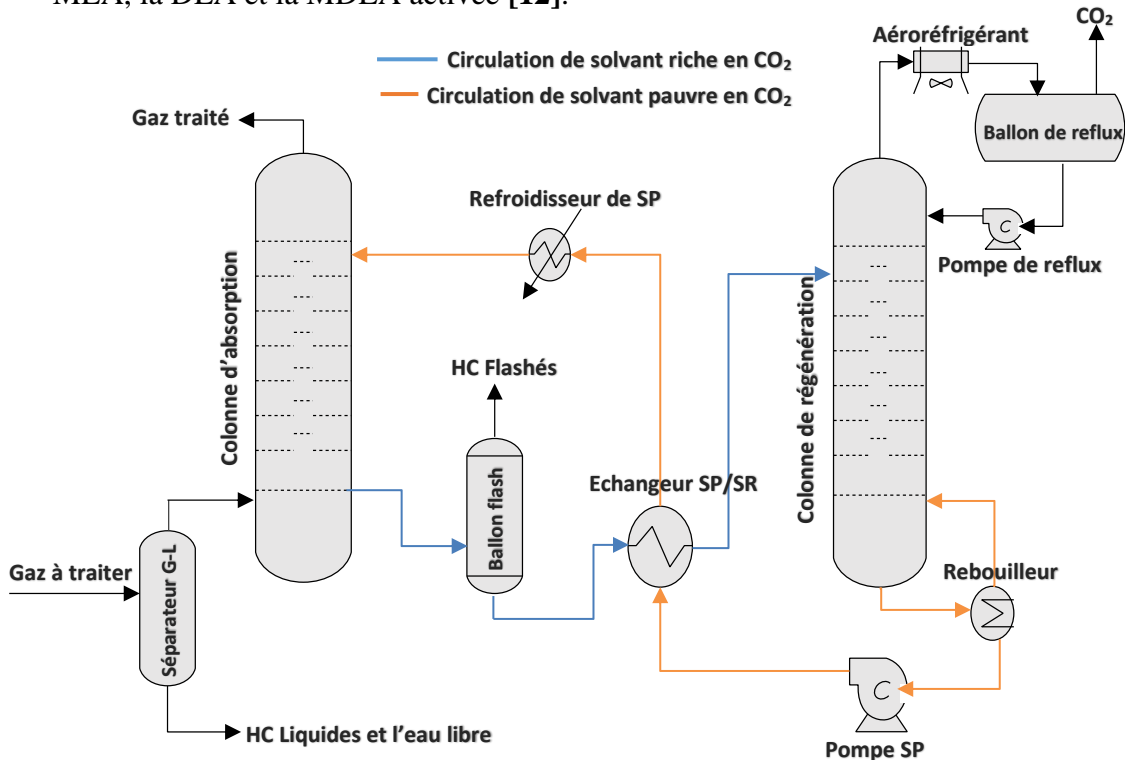


Figure 3.1 : Installation typique de capture des gaz acides avec des alcanolamines.

Chapitre 3 : Performances du procédé de capture de CO₂ avec les amines

Avant son entrée à la colonne d'absorption le gaz passe par un séparateur où l'eau et les hydrocarbures sont décantés sous l'effet de la pression et de la gravité. Un filtre peut être installé pour capter les solides en suspension entraînés par le gaz [5].

Une fois le traitement physique de gaz est effectué le gaz entre en bas de contacteur à une pression élevée et avec des températures relativement basses, tandis que le solvant entre en tête de la colonne avec une température supérieure à celle de gaz pour éviter les problèmes de moussage dus à la condensation des hydrocarbures. Le contact entre le gaz et le solvant se fait en contre-courant à travers des plateaux ou de garnissage, qui assurent un bon contact ce qui donne des conditions optimales aux phénomènes de transfert accompagnés de réactions chimiques [10]. Ces réactions s'effectuent instantanément dès l'entrée de gaz, ceci a été conclu en envisageant les profils de températures dans une colonne d'absorption figure 3.2.

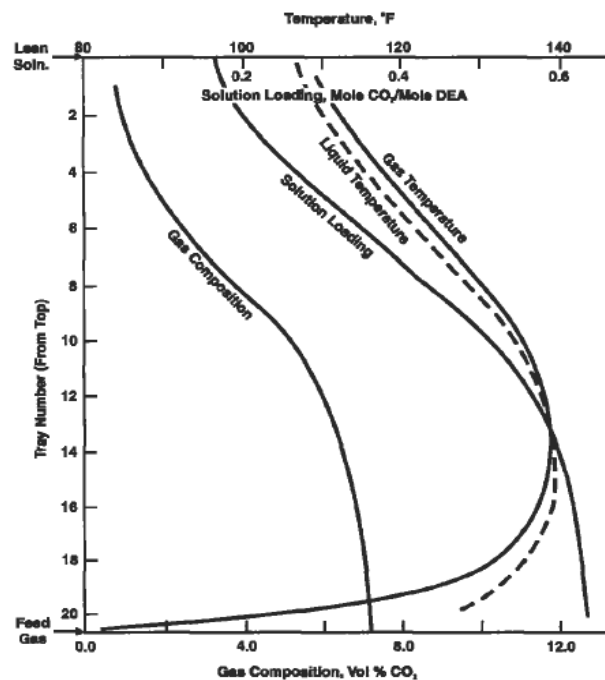


Figure 3.2 : Profils de compositions et de températures pour un absorbeur fonctionnant avec 27% DEA.

Le gaz purifié sort de tête de la colonne en entraînant des quantités de solvant, ce qui nécessite parfois l'ajout d'une section de lavage à l'eau de gaz traiter pour limiter les pertes de solvant par entrainement [12].

Le solvant riche en CO₂ et/ou en H₂S quitte le plateau inférieur de contacteur pour qu'il soit dirigé vers un ballon où les hydrocarbures absorbés par le solvant sont séparés sous l'effet de réduction de la pression. Ce solvant est introduit ensuite dans les tubes d'un échangeur de chaleur, qui profite de la température élevée de solvant pauvre pour chauffer le solvant riche [21].

Dans la colonne de régénération qui fonctionne à basse pression, un flux ascendant d'une vapeur chaude (environ 120°C) circule en contre-courant avec le

Chapitre 3 : Performances du procédé de capture de CO₂ avec les amines

solvant riche, dans ces conditions (haute températures et basse pression) les gaz acides quittent le solvant (désorption), ils sont entraînés avec la vapeur qui quitte la tête de la colonne pour être envoyée vers un aéroréfrigérant qui diminue la température, cela permet de condenser la vapeur dans un ballon de reflux où l'eau sera réinjectée en tête de la colonne (reflux). L'injection de flux de reflux doit être effectuée au-dessus de niveau de plateaux de l'alimentation du solvant riche qui se situe au 3^{ème} ou au 4^{ème} niveau au-dessous de dernier plateau [5].

Une fois le solvant est purifié, il sort de la colonne de régénération avec une température élevée (>110°C), il est ensuite refroidi tout d'abord dans l'échangeur de chaleur par contact avec le solvant riche puis dans un aéroréfrigérant qui diminue sa température pour qu'elle soit supérieure à celle de gaz à traiter (d'environ 10 °F), une pompe réinjecte ensuite le solvant en tête de l'absorbeur pour un nouveau cycle de traitement [12].

3.1.1 Le prétraitement

La plupart des problèmes opératoires dans le procédé d'amines sont dus à la présence de contaminants dans le gaz ou dans le solvant, c'est pour cette raison que l'installation d'un séparateur et d'un filtre est importante avant l'entrée de gaz dans l'absorbeur. Le séparateur sert à éliminer l'eau et les hydrocarbures liquides pour éviter les problèmes de moussage et le filtre sert à capter les solides en suspension entraînés par le flux de gaz [21].

3.1.2 L'absorbeur et la colonne de régénération

Le procédé d'amine est considéré comme alternance entre absorption/désorption ce qui donne une importance major à l'absorbeur et au régénérateur, qui sont des colonnes à plateaux ou à garnissage qui assure respectivement le contact entre gaz-solvant pauvre et solvant riche-vapeur. Chacune de ces colonnes est dimensionnée en fonction de plusieurs paramètres, leurs caractéristiques les plus importantes sont :

3.1.2.1 Les conditions opératoires

Les colonnes d'absorption fonctionnent à pressions élevées vue la nature de l'application (GN). Le gaz entre dans l'absorbeur avec des températures qui varient entre 100 à 120°F, tandis que les températures typiques de solvant pauvre doivent être supérieurs à celles de gaz de 10 à 15 °F pour éviter les problèmes de moussage causés par la condensation des hydrocarbures [10]. Les températures de solvant à l'entrée de l'absorbeur ne doivent pas excéder les 135°F pour limiter les pertes de solvant par évaporation [21].

La colonne de régénération fonctionne à des basses pressions entre 10 à 15 Psig avec des températures élevées environ 120°C. les conditions opératoires dans cette colonne sont contrôlées par la vapeur générée par le rebouilleur [10].

3.1.2.2 Les diamètres

L'estimation de diamètre de la colonne d'absorption est en fonction de plusieurs paramètres : comme le débit de gaz à traiter ainsi que la pression opératoire. Contrairement à la colonne de régénération où il est en fonction seulement de débit de circulation de solvant. Dans la réalité toutes les conditions hydrodynamiques influence sur les dimensions de ces colonnes, comme première approche le diamètre de contacteur peut être estimé par la formule suivante [12] :

$$D_C = 10750 * \sqrt{\frac{Q}{\sqrt{P}}}\dots\dots (E 3.1)$$

Q : débit de gaz entrant l'absorbeur en MSm³/jours ;

P : pression totale de l'absorbeur en KPa ;

D_C : diamètre de contacteur en mm (on ajoutera 100 mm par la suite).

De la même façon le diamètre de la colonne de régénération peut être estimé par l'équation suivante [12] :

$$D_r = 160 * \sqrt{DCS}\dots\dots (E 3.2)$$

D_C : diamètre de régénérateur en mm.

DCS : débit de circulation de solvant en m³/h.

3.1.2.3 Débit de circulation de l'amine

C'est le paramètre le plus important, il sert à dimensionner presque tous les équipements de l'installation il est déterminé en fonction de débit de gaz à traiter et ces teneurs en GA, de type et de concentrations des amines dans le solvant. Le tableau 3.1 donne quelques formules utilisées pour estimer le débit de circulation de solvant.

Tableau 3.1 : Formules utilisées pour estimer le débit de circulation de la MEA et la DEA [10].

Pour MEA	Pour DEA
$DCS_{MEA} = \frac{2.55 * Q_g * X_A}{C * \rho * A_L} \dots\dots (E 3.3)$	$DCS_{DEA} = \frac{4.39 * Q_g * X_A}{C * \rho * A_L} \dots\dots (E 3.4)$

X_A : fraction molaire de GA à éliminer ;

Q_g : débit de gaz à traiter en Sm³/h;

DCS : débit de solvant en circulation m³/h ;

C : concentration massique de l'amine dans le solvant ;

A_L : nombre de moles de GA éliminés/nombre de moles d'amine ;

ρ : densité de solvant.

Chapitre 3 : Performances du procédé de capture de CO₂ avec les amines

Dans le cas de la MDEA si on suppose que 0,5 moles de CO₂ sont absorbées par une mole de la MDEA nous pouvons utiliser l'équation 3,5 pour estimer le DCS :

$$DCS_{MDEA} = 50,2 \frac{Q_g \cdot X_A}{z} \dots\dots (E 3.5)$$

Q_g : débit de gaz à traiter en MMscfd ;

Z : pourcentage massique de l'amine dans le solvant ;

X_A : pourcentage molaire de GA dans le gaz à traiter.

3.1.2.4 Types et hauteurs du garnissage ou de plateaux

Les plateaux à clapets sont les plus populaires pour traiter le GN surtout dans des conditions de pressions élevées où les pertes de pression ne sont pas considérées, ces pertes de pression et le facteur d'engorgement sont généralement données par des fournisseurs mais peuvent être estimées par des corrélations [21].

Dans le cas d'utilisation de plateaux, la colonne d'absorption et le régénérateur peuvent fonctionner avec 20 plateaux pour atteindre les spécifications de traitement. Quelques problèmes opératoires peuvent être résolus seulement en choisissant le meilleur niveau d'alimentation, par exemple dans le cas des pertes excessives de solvant dans la colonne d'absorption on ajout deux à quatre plateaux au-dessus du plateau d'alimentation de solvant pauvre pour effectuer un lavage à l'eau. De même quelques plateaux peuvent être ajoutés au-dessus de l'alimentation de la colonne de régénération, tout dépend de choix de solvant ces plateaux sont entre 4 à 6 dans le cas des amines à volatilité élevée (MEA) et de 2 à 4 pour les moins volatils (DEA, MDEA) [21].

3.1.3 Le rebouilleur et le condenseur

Le premier objectif de la colonne de régénération est de régénérer le solvant afin de le réutiliser dans le traitement moyennant un flux de vapeur chaude générée par le rebouilleur, ce dernier contrôle les températures dans la colonne.

Pour assurer un stripping adéquat du solvant tout en optimisant la consommation énergétique de rebouilleur il faut contrôler deux paramètres principaux. Le premier c'est la chaleur de rebouillage assurée généralement par une vapeur saturée (à 50 Psig) mais qui ne doit pas chauffer le solvant au-dessus de 260 °F [21]. Et le deuxième c'est la température de tête de la colonne qui est elle-même contrôlée par un reflux dont le taux est entre 1 à 3 [5].

3.1.4 L'échangeur de chaleur

La réaction gaz acides-amines est très exothermique ce qui augmente la température de solvant riche en sortant de l'absorbeur jusqu'à 80°C et parfois plus. De même le solvant pauvre sort de régénérateur avec une température généralement inférieure à 127°C. Le contact entre les deux solvant riche et pauvre s'effectue dans un échangeur de chaleur de type faisceau-calandre pour chauffer le solvant riche parfois jusqu'à 220°F (cas du MDEA) et il refroidi le solvant pauvre jusqu'à environ 180°F. [21] Le problème le plus répandu pour cet échangeur est l'évaporation des gaz acides à

la sortie de solvant riche ce qui donne lieu à des problèmes de corrosion. Ce problème est causé par un faible débit de circulation et/ou une faible concentration de l'amine [12].

3.1.5 Le ballon flash

Il fonctionne généralement à des basses pressions (5 à 75 Psig), et il est dimensionné pour éliminer le maximum possible d'hydrocarbures solubilisés dans le solvant riche en hydrocarbures, ce qui permet la réduction des problèmes de moussages dans la colonne de régénération. Le temps de séjour de solvant dans le ballon est généralement entre 3 à 5 min. Si la pression opératoire dans le ballon est inférieure à 50 Psig alors l'utilisation d'une pompe pour faire circuler le solvant riche à travers l'échangeur est nécessaire [10] [21].

3.2 Considérations générales de dimensionnement

3.2.1 Les problèmes opératoires

Depuis les premières utilisations des solutions d'amines jusqu'à l'heure actuelle, les installations de traitement de gaz acides souffrent de plusieurs problèmes opératoires. Ces problèmes sont souvent liés les uns aux autres et ils peuvent être limités par un dimensionnement optimal des installations.

3.2.1.1 Problèmes de corrosion

Ce sont les problèmes les plus rencontrés dans les installations d'amines, la figure 3.3 représente les zones les plus susceptibles à être corrodé.

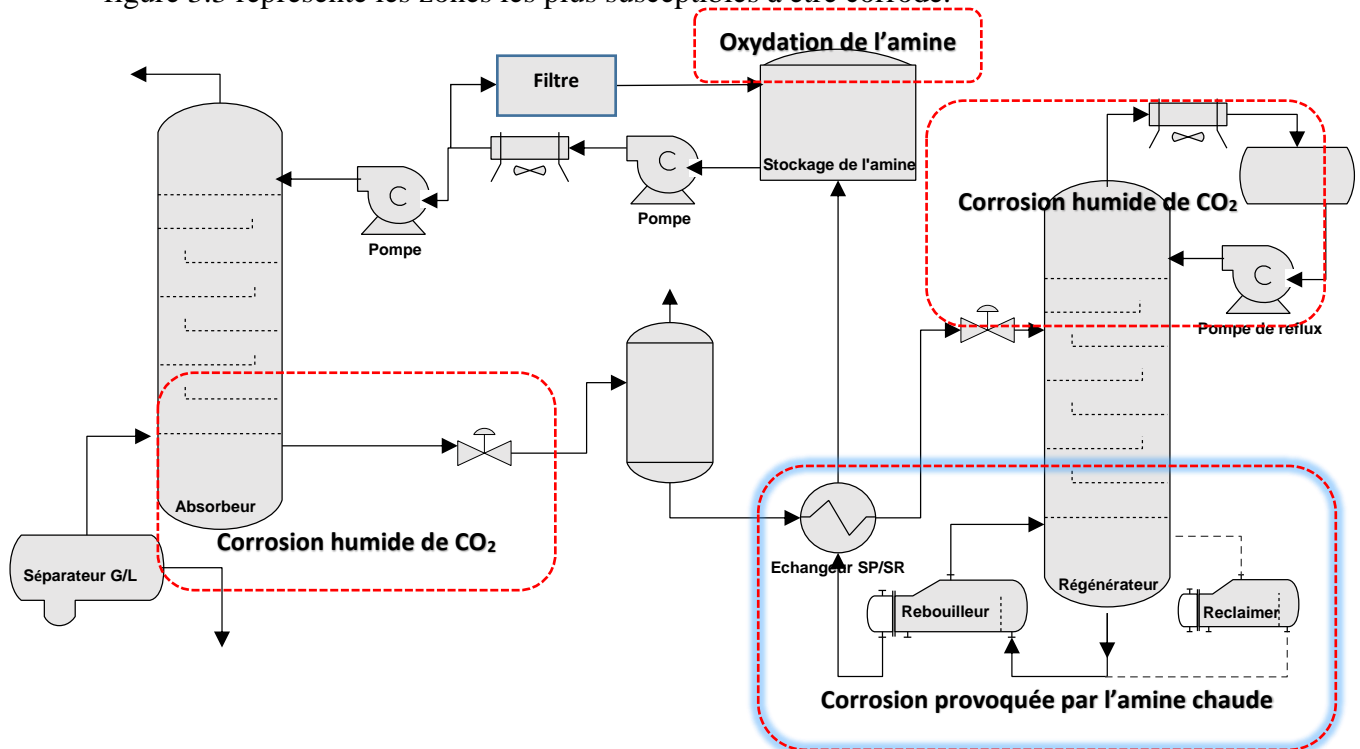


Figure 3.3 : Schéma de procédé des amines qui montre les zones les plus menacées de la corrosion [5].

Chapitre 3 : Performances du procédé de capture de CO₂ avec les amines

Les problèmes de corrosion sont causés par plusieurs facteurs qui sont principalement :

➤ Le taux de charge dans le solvant

C'est le rapport entre le nombre de moles de CO₂ ou de H₂S (ou la somme des deux) et le nombre de moles de l'amine en circulation. La valeur de ce rapport est contrôlée essentiellement pour le solvant riche (Voir le tableau 2.2) [5].

➤ Les concentrations des amines dans le solvant

Les débits de circulations du solvant sont inversement proportionnels aux concentrations d'amine dans le solvant. Une concentration d'amine élevée diminue le débit de circulation ce qui minimise la taille totale de l'installation, mais une concentration trop élevée rend la solution corrosive (par l'effet des produits de dégradation). Ces concentrations varient d'une amine à une autre elle est plus importante dans le cas des amines tertiaires [12].

➤ La formation des sels stables

Quelques types d'amines peuvent réagir avec d'autres composés plus acides que le CO₂ et le H₂S comme (CS₂, COS et les mercaptans). Ces réactions produisent des sels stables très corrosifs dont l'élimination nécessite l'utilisation des filtres. Le tableau suivant représente les types d'amines qui réagit avec ce type de composés [12].

Tableau 3.2 : dégradabilité de quelques solvants aminés par des contaminants de GN.

L'amine	Dégradation avec COS	Dégradation avec COS	Dégradation avec CO ₂
MEA	Oui	Oui	Oui
DEA	Partiellement	Partiellement	Partiellement
MDEA	Non	Non	Non

➤ Les températures élevées

Les températures sont contrôlées dans les différentes zones de l'installation pour limiter la dégradation thermique et l'évaporation de l'amine mais aussi pour diminuer la corrosivité des produits de dégradation [5]. En effet des températures trop élevées diminuent le PH des solutions d'amines et ses produits de dégradations.

➤ Les vitesses de circulation élevées

Les vitesses de solvants en circulation dans la tuyauterie (pipelines) et à travers les équipements sont aussi contrôlées pour éviter les problèmes de corrosion par érosion causés principalement par les solides en suspension présents dans le solvant [5].

3.2.1.2 Problèmes de moussage

Le problème de moussage affect considérablement la capacité de traitement que ce soit dans la colonne de régénération ou dans l'absorbeur. Ces problèmes sont à la base la conséquence de changement de la composition de solvant qui augmente sa

Chapitre 3 : Performances du procédé de capture de CO₂ avec les amines

viscosité et diminue sa tension superficielle. Le changement de composition de solvant peut être causé par l'un des contaminants suivants [12] :

- Les solides en suspension ;
- Les hydrocarbures liquides drainés avec le gaz d'alimentation ;
- Les différents types d'additifs comme les inhibiteurs de corrosion ;
- Les différents produits de dégradation de l'amine.

3.2.1.3 Problèmes de pertes de solvant

Il s'avère que tous les problèmes opératoires cités précédemment sont liés et ils causent des pertes considérables de solvant, ces pertes peuvent influencer l'efficacité de traitement dans les deux colonnes d'absorption et de régénération la cause de ces pertes peut être [5] :

- Par dégradation chimique ou thermique ;
- Par entrainement avec le flux de gaz dans l'absorbeur ;
- Par évaporation dans la colonne de régénération.

3.2.2 Comparaison entre solvants

Généralement on prend en considérations plusieurs caractéristiques pour préférer un solvant par rapport à un autre, mais le plus important est de choisir un solvant qui pourra atteindre les spécifications de traitement tout en optimisant les coûts opératoires et en minimisant la taille de l'unité, sachant que le débit de circulation de solvant est le facteur clé qui influence le dimensionnement de tous les équipements. Pouvoir utiliser un solvant avec des concentrations élevées sans causer des problèmes de corrosion peut diminuer le DCS. Les avantages et les inconvénients de quelques types d'amine sont résumés dans les tableaux 3.3 à 3.6 [5] [21] [12].

❖ Pour la MEA

Tableau 3.3: Les avantages et les inconvénients de la MEA.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">▪ Faible cout de solvant ;▪ Réaction avec tous les gaz acides (H₂S CO₂ CS₂ COS...)▪ La réactivité la plus élevée parmi tous les amines.	<ul style="list-style-type: none">▪ Pression de vapeur élevée (pertes considérables) ;▪ Plus de problèmes de corrosion (par rapport à tous les amines) ;▪ Chaleur de réaction élevée (régénération difficile) ;▪ Formation des sels très stables ;▪ Utilisation d'un équipement supplémentaire (Reclaimer).

Chapitre 3 : Performances du procédé de capture de CO₂ avec les amines

❖ Pour la DEA

Tableau 3.4: Les avantages et les inconvénients de la DEA.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">▪ Basse pression de vapeur ;▪ Faible coût ;▪ Moins corrosive que la MEA ;▪ Résistance à la dégradation par (COS et CS₂).	<ul style="list-style-type: none">▪ Moins réactive que MEA et DGA ;▪ Consommation énergétique élevée par rapport au MDEA.

❖ Pour la MDEA

Tableau 3.5: Les avantages et les inconvénients de la MDEA.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">▪ Sélective au sulfure d'hydrogène en présence de CO₂ ;▪ La plus basse pression de vapeur (moins de pertes) ;▪ Efficacité énergétique (facilité de régénération) ;▪ Faible débit de circulation ;▪ Résistance à la dégradation.	<ul style="list-style-type: none">▪ Réactions très lentes avec le CO₂ ;▪ Le cout le plus élevé parmi tous les amines.

❖ Pour la MDEA activée

Tableau 3.6: Les avantages et les inconvénients de la MDEA activée.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">▪ Spécification de CO₂ et de H₂S ;▪ Faible débit de circulation ;▪ Faible consommation énergétique ;▪ Moins de problèmes de corrosion.	<ul style="list-style-type: none">▪ Meilleur traitement mais à faibles pressions ;▪ Difficulté de maintenir les concentrations d'amines.

Conclusion

Toutes les notions qui peuvent être classées sous les deux notions de capacité de traitement et d'efficacité énergétique sont dits performances de l'unité, car une harmonie entre ces paramètres assurera à la fois un traitement efficace avec les moindres couts opératoires et d'investissements [20]. On cite parmi ces paramètres qui sont dits aussi paramètres sensibles :

- Les paramètres opératoires (essentiellement la pression et la température) dans toute l'unité [5] ;
- La concentration de l'amine et le débit de circulation de solvant [12] ;
- Le taux de charge et les valeurs de PH dans les diverses zones de l'installation spécialement celles les plus susceptibles à être corrodée [5] ;

Chapitre 3 : Performances du procédé de capture de CO₂ avec les amines

- La consommation énergétique de système de régénération (chaleur de rebouillage, consommation de la vapeur d'eau, refroidissement de solvant...).

Chapitre 04

Simulation et optimisation.

4 Simulation et optimisation

4.1 Etude de cas : la décarbonatation du gaz de Tinhert

Cette partie a pour objectif de proposer le dimensionnement le plus approprié pour traiter la charge de gaz naturel qui provient de la zone de Tinhert avec des solvants alcanolamines. Elle est basée totalement sur l'optimisation des différents paramètres du procédé tout en utilisant le logiciel de simulation Aspen HYSYS.

4.1.1 Problématique et contraintes

La charge de gaz naturel qui provient de Tinhert contient des teneurs élevées de CO₂ comme le montre le tableau 4.1. Cette charge nécessite donc la réduction des teneurs de CO₂ jusqu'aux spécifications de transport par pipelines qui sont généralement inférieurs à 2 % molaires dans le gaz traité.

Tableau 4.1: Compositions et fraction molaires de gaz de Tinhert.

Constituant	Fraction molaire
H ₂ O	0,00384
N ₂	0,02289
CO ₂	0,07144
C1	0,82458
C2	0,05039
C3	0,01752
I-C4	0,00330
N-C4	0,00351
I-C5	0,00211
N-C5	0,00140
C6	0,00152
C7	0,00072
C8	0,00034
C9	0,00016
C10	0,00012

La proximité de la zone de Tinhert au complexe d'Alrar offre la possibilité d'envoyer le gaz vers ce complexe. Ce dernier est constitué de quatre trains de traitement dont la pression d'entrée de chaque train est de 67,4 bars (pression de design), ces trains servent à déshydrater tout d'abord le gaz puis le fractionner en différents produits (gaz de vente, GPL et condensats). L'utilisation des solutions aqueuses d'amines pour l'éventuelle décarbonatation de gaz de Tinhert signifie que cette installation doit être obligatoirement placée en amont d'entrée du complexe. La figure 4.1 représente un schéma bloc qui illustre l'emplacement prévu de l'unité par rapport au complexe d'Alrar.

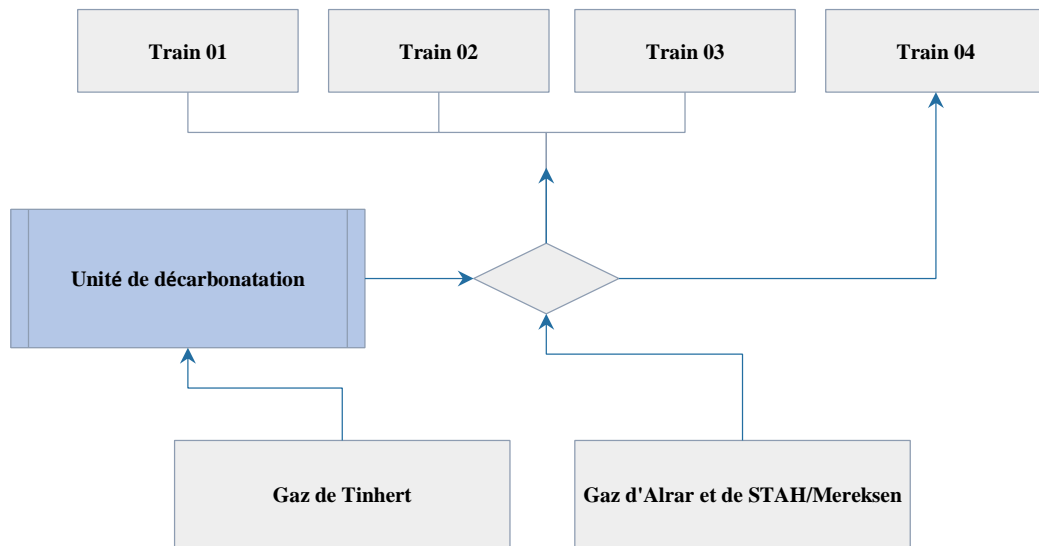


Figure 4.1 : Emplacement de l'unité de décarbonatation par rapport au complexe d'Alrar.

L'unité de décarbonatation devrait traiter le gaz arrivant de Tinhert avec un débit de 9 millions Nm^3/jour . Ce qui représente la première contrainte car avec cette charge la taille de la colonne (diamètre et hauteur) sera énorme. A condition que les spécifications de traitement soient atteints on peut effectuer un by-pass de la charge à traiter cela permettra à la fois :

- De minimiser au maximum les dimensions de l'absorbeur (hauteur et diamètres) ;
- D'ajouter un aspect sécuritaire qui permet de laisser passer la charge en cas de problèmes dans l'unité de décarbonatation.

La pression opératoire de l'absorbeur représente la deuxième contrainte, en effet la sortie de gaz traité de l'unité de décarbonatation doit être supérieure à celle de l'entrée des trains de complexe d'Alrar qui est à 67.4 bars.

4.2 Méthodologie et objectifs

On effectuera tout d'abord un calcul estimatif en utilisant des corrélations et/ou des bilans de matière et de chaleur, pour estimer les paramètres de démarrage de la simulation. Ensuite, en utilisant le logiciel de simulation Aspen HYSYS, nous allons faire une optimisation pour tous les paramètres de l'unité pour trois types d'amine à savoir :

- La MEA (primaire) ;
- La DEA (secondaire) ;
- La MDEA activée.

Comme il est cité dans les chapitres précédents l'efficacité de traitement des amines tertiaires est très faibles comparée aux amines primaires et secondaires, pour cette raison nous allons analyser séparément le procédé de la MDEA/PZ de celui de la MEA et de la DEA.

L'objectif est de choisir le solvant le plus approprié basant sur une simulation statique (Steady state simulation) qui permet de :

- Traiter la charge ou une partie de la charge pour atteindre une teneur de CO₂ dans le gaz sortant de l'unité inférieure à 1.9 % molaire ;
- Atteindre une teneur minimale des hydrocarbures dans le flux de gaz sortant de ballon de reflux constitué majoritairement d'eau (H₂O) et de CO₂.
- Elaborer un dimensionnement qui peut prévenir le maximum de problèmes opératoires (corrosion, engorgement, moussage, et pertes de solvant)
- Optimiser les différents paramètres techniques pour diminuer la consommation énergétique du procédé.

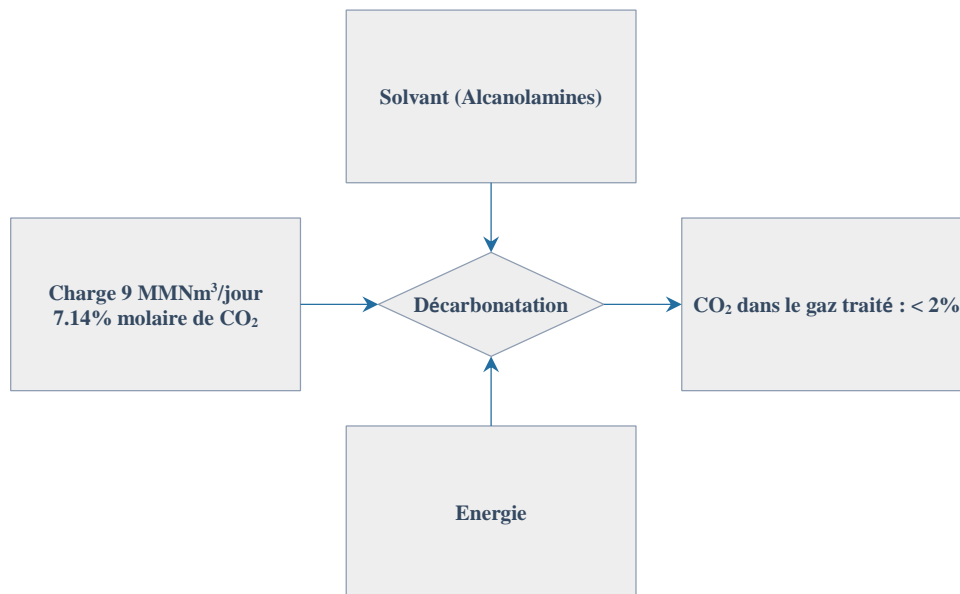


Figure 4.2 : Principaux paramètres d'une installation de décarbonatation.

4.3 Estimation des paramètres de démarrage de la simulation

L'estimation de quelques paramètres de l'unité de décarbonatation est important, en effet ce calcul donne seulement un ordre de grandeur mais en l'utilisant on assure une convergence très rapide de simulation.

A la sortie des puits les conditions de température et de pression de gaz sont en moyen 95°C et 96 bars. Pour assurer une bonne efficacité de procédé des amines on effectue une détente de gaz jusqu'à environ 68 bars et on le refroidi jusqu'à 50°C. Donc la charge entrant l'absorbeur possédera les caractéristiques résumées dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Propriétés de la charge à l'entrée de l'absorbeur.

Propriétés	Valeur
Débit du gaz entrant l'absorbeur	[251,9 MMscfd] ; [2,812*10 ⁵ Nm ³ /h]
Température du gaz entrant l'absorbeur	[50 °C] ; [581,67 °R]
Pression du gaz entrant l'absorbeur	[68 bar] ; [6800 KPa]
Fraction molaire de CO ₂	0,07144
Masse molaire moyenne du gaz (Calculé)	20,297
Masse molaire de l'air	28,97
Température Critique du gaz (Calculé)	390 °R
Pression Critique du gaz (Calculé)	670 Psia
Température réduite du gaz (Calculé)	1,491
Pression réduite du gaz (Calculé)	1,471
Specific gravity du gaz	0,7
Facteur de compressibilité (graphiquement)	0,88
Densité (calculé)	58,42 Kg/m ³

Dans une première approche on introduira seulement 75% de la charge dans l'absorbeur (dans le cas de la MEA et de la DEA), la quantité restante sera by-passée.

Les températures d'entrée des solvants dans l'absorbeur sont maintenues à 5 °C supérieures à celles de gaz pour éviter la condensation des hydrocarbures. Il reste donc à calculer le débit de circulation des différentes amines. Ce débit est en fonction de plusieurs paramètres : la densité, nombre de moles de CO₂ éliminés/mole d'amine (A_L), débit et teneurs de CO₂ dans le gaz et la concentration de l'amine. Le choix de cette dernière est arbitraire à condition qu'elles soient dans les intervalles recommandés.

Dans cette étude nous allons utiliser la MEA avec 15% et 20 % massique, la DEA avec 25% et 30% massique, la MDEA avec 45% massique et enfin un mélange de MDEA/PZ avec 45% et 5% respectivement. Nous allons utiliser pour converger la simulation 22 plateaux à clapets pour l'absorbeur et 20 plateaux pour la colonne de régénération (on estime une perte de pression de 0.025 bars/plateau). Les calculs sont effectués en basant sur des corrélations ou des bilans de matière et de chaleur (Voir Annexe A). Le tableau 4.3 résume les paramètres calculés.

Tableau 4.3 : Paramètres de simulation des solvants aminés selon leurs concentrations massiques.

Solvant	15% MEA	20% MEA	25% DEA	30% DEA
DCSP (m ³ /h)	1130	845	750	621
Diamètre de l'absorbeur (mm)	3175	3175	3175	3175
Diamètre du régénérateur (mm)	5379.56	4651.91	4381.28	3989.92
T-Solvant Pauvre (°C)	55	55	55	55
P-Solvant Pauvre (bar)	67.5	67.5	67.5	67.5
Chaleur de rebouillage (W)	105025328	78535028	58052694	48144662.4
T-solvant riche entrant la CR (°C)	104	104	105	105

Paramètres supplémentaires

Lors de la simulation les paramètres suivant sont utilisés pour faire converger :

Le ballon flash : on adoptera une pression de 8 bar et un temps de séjour de 3 min.

L'échangeur de chaleur : comme première approximation et d'après [17], on adoptera une perte de pression (côté tube et côté calandre) de :

- 35 KPa si la viscosité de solvant est inférieure à (1 mNs/m^2) ;
- 50 à 70 KPa si la viscosité de solvant est inférieure à (1 mNs/m^2)

La colonne de régénération : d'après [14] pour cette colonne on adoptera :

- Une pression qui varie entre 150 KPa et 200 KPa ;
- Une température qui varie entre 105 à 122° C.

4.3.1 Paramètres relatifs au dimensionnement des deux colonnes

La possibilité de déclenchement des problèmes de moussage et d'engorgement dans les colonnes est très grande pour le procédé d'amines, c'est pour ça qu'on va prendre des mesures préventives pour réduire au maximum ces problèmes. L'engorgement peut être évité si les débits de gaz/vapeur et de solvant sont contrôlés comme le montre la figure 4.3.

Pour une meilleure efficacité de procédé on doit limiter le débit dans la zone A où les conditions de contact sont optimales. La zone B est la zone où les vitesses de gaz/vapeur causent des problèmes d'engorgements, on doit donc travailler avec 80 à 85% des vitesses de circulation qui engendrent l'engorgement [17].

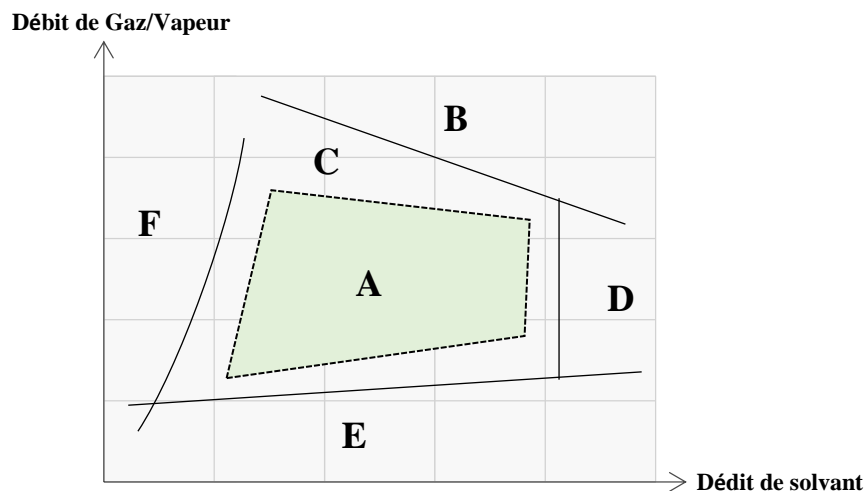


Figure 4.3: Schéma représentant les différents problèmes opératoires dans les colonnes en fonction des débits de solvant et de vapeur/gaz [17].

La zone C est caractérisée par des pertes excessives de solvant. La zone E contrôle les débits minimaux de gaz, ce problème (Weeping) arrive quand le débit de gaz est insuffisant pour maintenir le niveau de solvant par plateau. Les faibles débits de solvant peuvent créer aussi des problèmes (Coning) où la circulation de solvant sera limitée. La zone D est une zone de renversement où le débit de solvant est plus grand que celui de gaz, cela va créer un obstacle à la circulation de gaz [22].

Pour éviter tous ces problèmes et d'après des instructions de design on adoptera pour dimensionner la colonne d'absorption et de régénération avec des plateaux à clapets de marque « Ballast » [22] les paramètres suivants :

- Un facteur d'engorgement qui ne doit pas dépasser 0,8 (colonne d'absorption) ;
- Un espace entre plateaux supérieur à 0,65 m ;
- Deux passes par plateaux (deux déversoirs) ;
- Une surface active limitée à 10% ;
- Un facteur de moussage entre 0,7 à 0,8.

4.4 Simulation et optimisation des paramètres

Une fois les estimations des différents paramètres sont faites nous pouvons entamer la partie de la simulation. La figure 4.4 représente un schéma de circulation des fluides pour 15% de la monoéthanolamine.

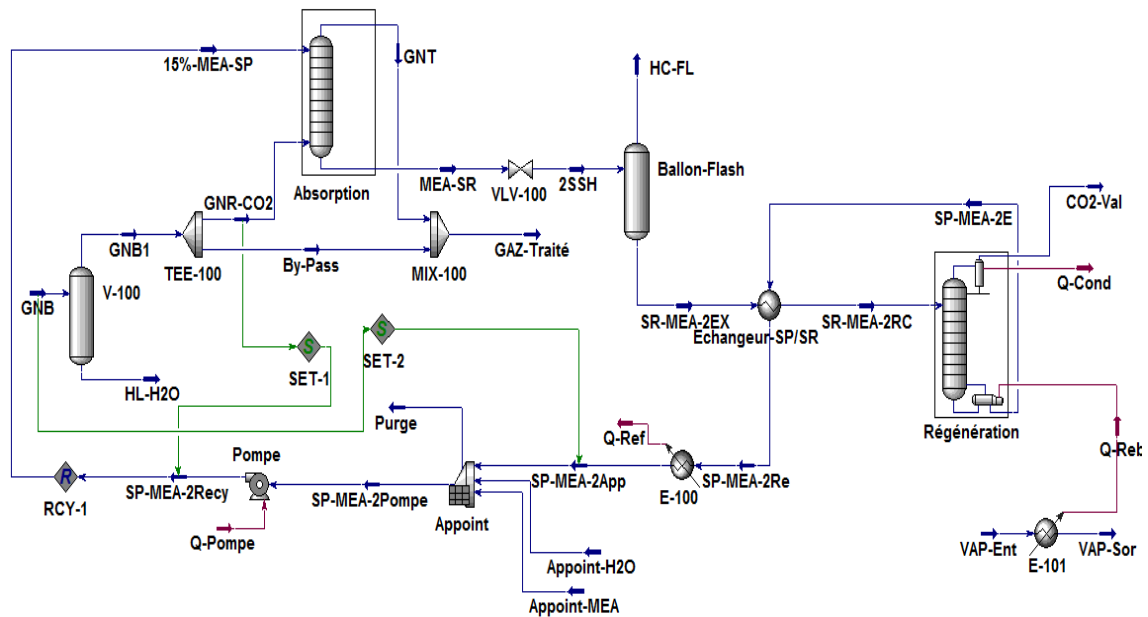


Figure 4.4: PFD de procédé de décarbonation avec 15% de MEA.

L'interconnexion entre les différents paramètres rend l'optimisation de ce procédé très difficile. Cette optimisation sera faite donc en utilisant l'option de HYSYS (case studies), où on fait varier un paramètre tandis que tous les autres sont maintenu constants.

Dans la figure 4.4 l'icône « V LV-100 » représente une vanne de détente qui permet la réduction de la pression. Le flux de matière entrant la colonne de régénération «SR-MEA-2RC » entre l'absorbeur avec une température entre 100 et 105°C dans le 4^{ème} plateau au-dessous de dernier, pour limiter l'évaporation de solvant. L'icône « E-101 » représente un échangeur qui nous permet de calculer le débit massique de la vapeur qui assure la quantité de chaleur nécessaire pour le rebouilleur « Q-Reb », cette vapeur est à 4 Bars et 143,7°C.

En ce qui concerne l'icône nommée « Appoint », elle représente une nouvelle fonctionnalité ajoutée à HYSYS pour calculer les pertes en amine et l'appoint nécessaire en eau pour maintenir les concentrations massiques constantes.

L'icône « E-100 » représente un réfrigérant qui permet le refroidissement de solvant riche « SP-MEA-2Re » qui sort de l'échangeur de chaleur, ce réfrigérant refroidi cette amine jusqu'à 55°C. Ce choix de température est dû au fait que la température maximale ambiante dans la région est autour de 45°C, et dans ces conditions l'utilisation d'un aéroréfrigérant est préférable économiquement. Ce dernier peut amener les températures de solvant jusqu'à 55°C.

4.4.1 Cas de la MDEA et la MDEA/PZ

La corrosivité des solutions de la MDEA est très faible par rapport aux autres types d'amines, ceci permet d'utiliser des concentrations massiques élevées. Mais même avec des concentrations et des débits de circulation très élevés la réactivité de cette amine vis-à-vis le CO₂ reste très limitée. A une température de gaz de 50°C et dans les conditions les plus favorables de pression (hautes pressions) les pourcentages molaires de CO₂ dans le gaz traité restent supérieurs à 2% (Figure 4.5).

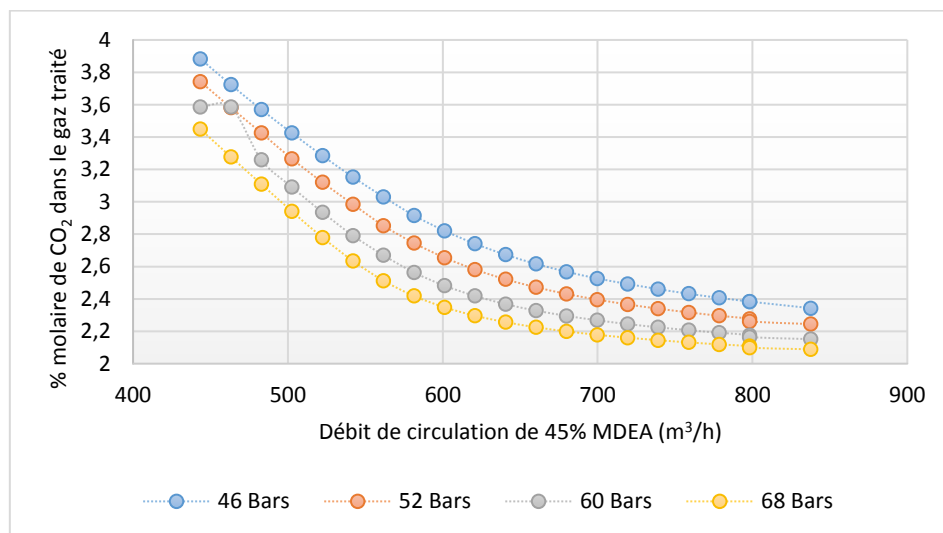


Figure 4.5: % molaire de CO₂ dans le gaz traité en fonction de débit de circulation de 45%-MDEA dans des différentes pressions (22 plateaux et 75% de la charge).

Pour améliorer l'efficacité de traitement de cette amine plusieurs choix sont offerts :

- Augmenter le débit de circulation jusqu'à atteindre les spécifications de traitement ;
- Augmenter la pression de gaz ce qui améliore l'efficacité de traitement ;
- Augmenter le nombre de plateaux pour améliorer le temps de contact gaz-solvant.

Le meilleur choix est d'augmenter le nombre de plateaux, ceci offre les meilleures conditions de contact entre le gaz et le solvant, par conséquent les teneurs de CO₂ dans le gaz traité diminueront considérablement. Pour confirmer nous varierons le débit de circulation de 45% de MDEA dans des conditions de pression différentes, en utilisant cette fois-ci 100% de la charge et 28 plateaux à clapets pour la colonne d'absorption. Les résultats de la simulation sont schématisés sous la figure 4.6. On remarque bien que les spécifications sont atteintes avec des débits de circulations plus faibles malgré l'augmentation de la charge, on atteint donc les 2% de CO₂ dans le gaz traité avec seulement 600 m³/h (cas de 68 bars). Dans le cas d'utilisation de MDEA pour traiter ce gaz, il est préférable de diminuer la quantité de gaz by passée au minimum, cela a comme conséquence l'augmentation des coûts d'investissements (dimensions de la colonne) mais ça va diminuer énormément les coûts relatifs au solvant (utilités).

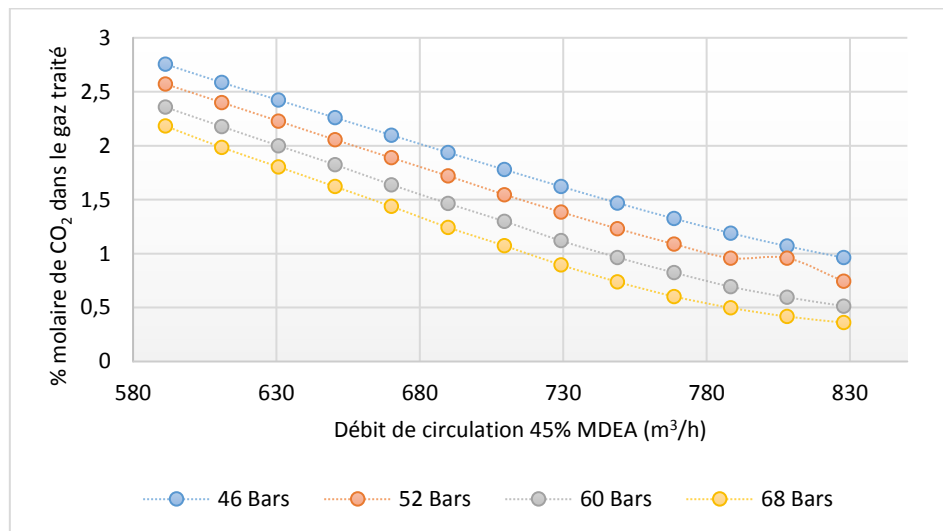


Figure 4.6 : % molaire de CO₂ dans le gaz traité en fonction de débit de circulation de 45%-MDEA dans des différentes pressions (28 plateaux et 100% de la charge).

Une autre méthode pour améliorer la réactivité de MDEA tout en utilisant seulement 22 plateaux, c'est son activation avec une amine primaire ou secondaire. Dans notre cas nous allons l'activer avec 5% d'une amine secondaire soit, la Pipérazine (PZ). Pour observer le taux de traitement de gaz nous avons utilisé l'option « case studies » de HYSYS pour varier le débit de circulation pour des quantités différentes de gaz qui est à 50°C.

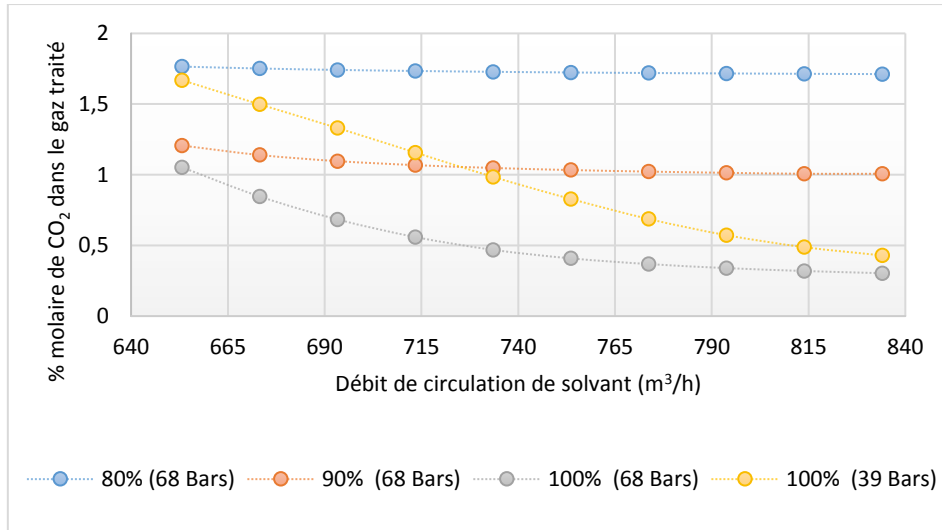


Figure 4.7 : % molaire de CO₂ dans le gaz traité en fonction de débit de circulation de 50%-PZ/MDEA dans des différentes pressions (avec 22 plateaux).

La figure 4.7 montre que les spécifications de gaz traité sont atteintes pour tous les cas de débits et de pressions. Le by-pass dans ce cas influence négativement sur le taux de traitement car le pourcentage de CO₂ dans le gaz by-passé est 7,14% tandis qu’il est en sortant de la colonne supérieure à 0,2% dans le cas le plus favorable.

4.4.1.1 Effet de la température sur le traitement

Le procédé d’absorption de CO₂ avec des solutions d’amines donne une meilleure efficacité à basse température, une éventuelle augmentation des températures ne peut pas seulement influencer sur l’efficacité de traitement mais aussi elle augmente les pertes du solvant utilisé. La figure 4.8 est obtenue en variant la température de gaz entrant l’absorbeur tout en gardant un écart de 5°C entre le gaz et le solvant. La pression opératoire de l’absorbeur (environ 68 bars) et tous les autres paramètres de l’installation sont maintenus constants.

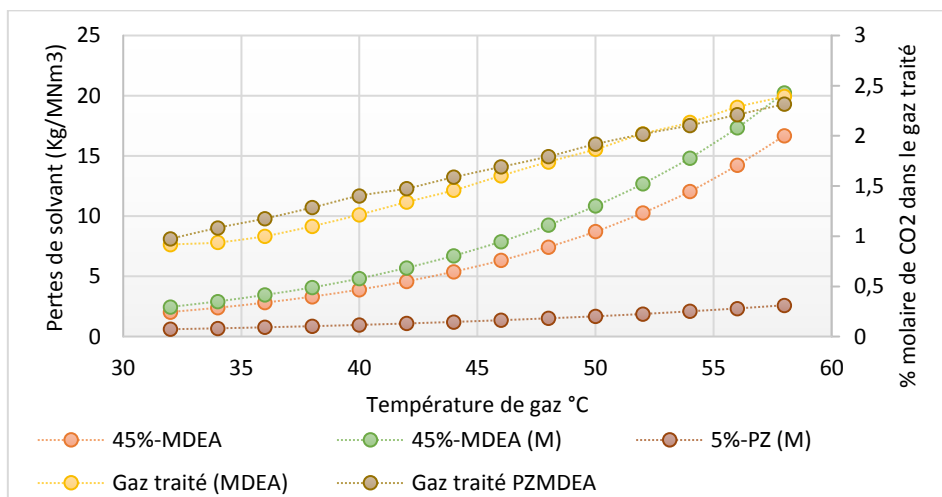


Figure 4.8: Effet d’augmentation de la température sur l’efficacité de traitement et sur les pertes de solvant pour 45%-MDEA et 50%-PZ/MDEA (100% de la charge).

D'après cette figure on remarque que les pertes de solvants sont de plus en plus importantes quand les températures de gaz et de solvant augmentent. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la pression de vapeur de solvant qui engendrent des pertes par évaporation. Pour limiter ces pertes nous pouvons effectuer un lavage à l'eau de gaz en introduisant le solvant pauvre entre le 4^{ème} et 6^{ème} plateaux au-dessous de dernier plateau, pour réserver la partie au- dessus de niveau de l'alimentation au lavage.

En générale deux contraintes peuvent limiter la température de solvant, la première est le problème de condensation des hydrocarbures qui limite la borne inférieure de la température. La deuxième contrainte est le problème d'évaporation qui limite la borne supérieure de la température. Pour voir l'effet de l'écart de température sur les pertes de solvant, on fixe la température de gaz à 50°C et en fait varier la température de solvant. Les résultats de la simulation présentés dans la figure 4.9 montrent que ces pertes de solvant sont considérables quand les températures augmentent, il est préférable donc d'utiliser un écart de température qui varie entre 5 et 7°C.

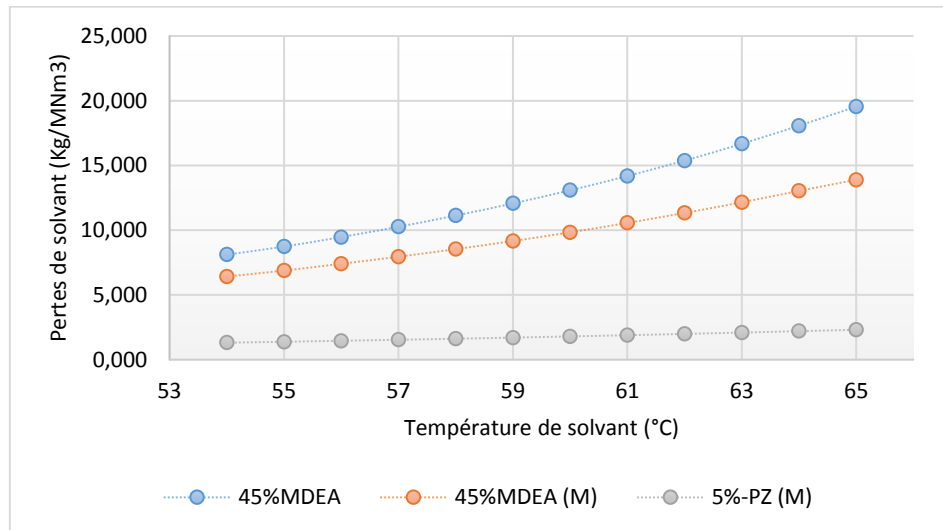


Figure 4.9: Effet d'augmentation de l'écart de température entre le gaz et le solvant pour 45%-MDEA et 50%-PZ/MDEA (100% de la charge).

Les pertes par évaporation sont très probables aussi dans la colonne de régénération, car le solvant atteint des températures très élevées (environ 100°C) en entrant cette colonne. De la même manière que l'absorbeur les pertes peuvent être réduites en introduisant le solvant riche dans le 4^{ème} plateau au-dessous de dernier plateau de la colonne, le reflux d'eau empêchera les vapeurs d'amine d'être entraînées avec la vapeur d'eau et de gaz acides.

4.4.1.2 Performances du système de régénération

Une fois le solvant riche absorbe le CO₂, il sort du bas de la colonne avec une pression et une température élevées, ce solvant subira tout d'abord une détente qui permet la séparation des hydrocarbures entraînés avec le solvant.

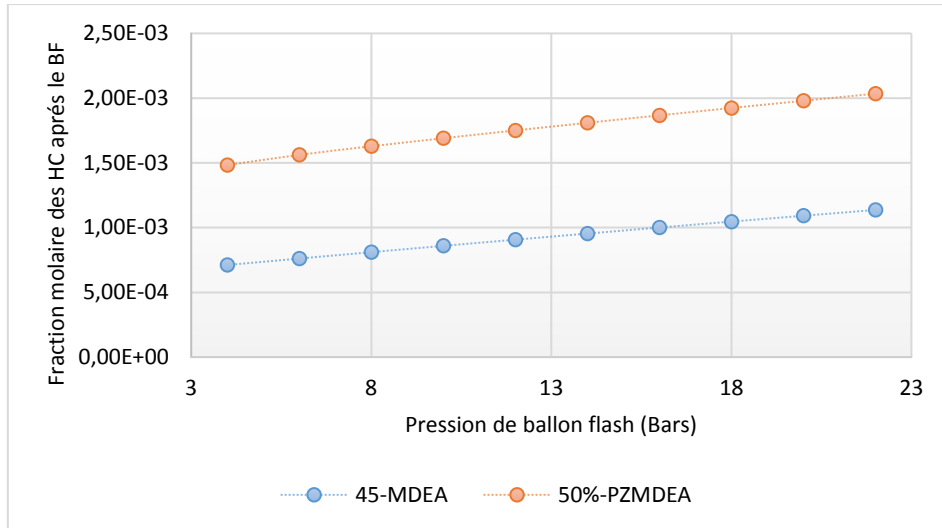


Figure 4.10: Effet d'augmentation de la pression opératoires de ballon sur les teneurs des HC après la séparation pour 45%-MDEA et 50%-PZ/MDEA (100% de la charge).

Plus la pression opératoire dans le ballon flash est basse plus la séparation entre le solvant et les hydrocarbures est meilleure. La figure 4.10 représente les fractions molaires des hydrocarbures dans le solvant après sa sortie de ballon flash.

Parmi tous les paramètres de système de régénération, la pression de rebouilleur demeure la plus importante. Comme le montre la figure 4.11, l'augmentation de la pression augmente la quantité de chaleur fournie par le rebouilleur, par conséquent le solvant régénéré sort de la colonne avec des températures très élevées.

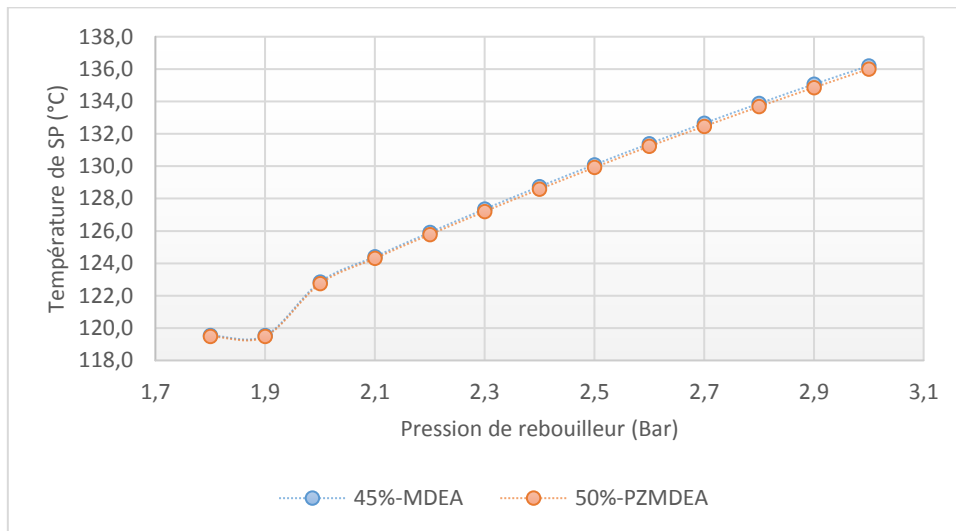


Figure 4.11 : Effet de la pression opératoires de rebouilleur sur la température de solvant pauvre régénéré 45%-MDEA et 50%-PZ/MDEA (100% de la charge).

La MDEA et les mélanges de MDEA ne sont pas sensibles aux températures élevées mais de préférence il ne faut pas dépasser les 125°C. Des pressions entre 2 à 2,2 bars donnent des températures inférieures à cette valeur pour le cas de de 45%-MDEA et 50%PZ/MDEA.

Un autre facteur qui influence le stripping de solvant riche, est la pression opératoire de ballon de reflux. Ce dernier opère généralement à basse température (55°C dans notre cas) et à basse pression ce qui permet la séparation entre l'eau et le CO₂, cette séparation est meilleure quand la pression de ballon augmente. La figure 4.12 représente l'effet de l'augmentation de la pression sur le flux de gaz carbonique à la sortie de ballon de reflux, elle montre qu'une pression d'environ 1,75 Bars donne une concentration molaire de CO₂ d'environ de 89%. Nous ne pouvons pas dimensionner le ballon de reflux avec des pressions supérieures à ces valeurs car cela nous oblige d'augmenter la pression opératoire de rebouilleur, qui de son tour augmente la température opérationnelle de la colonne de régénération.

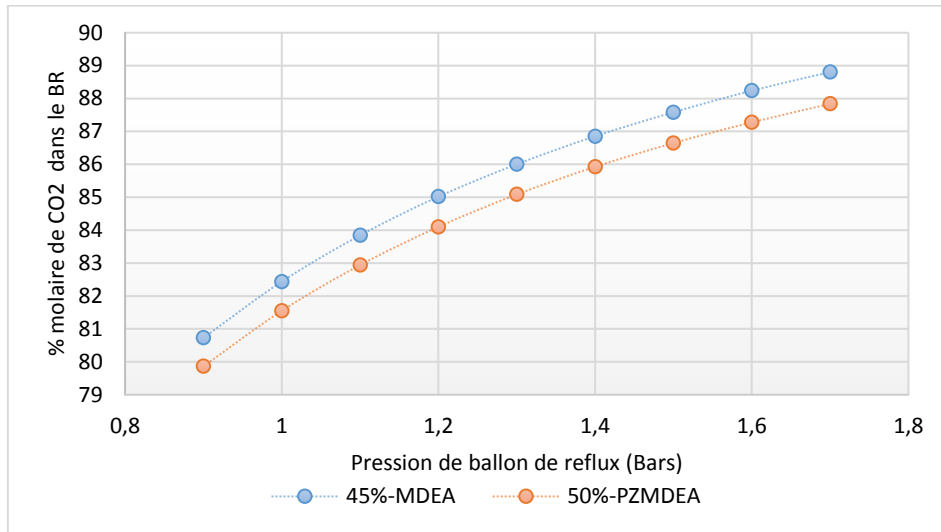


Figure 4.12 : Effet de la pression du ballon de reflux sur la séparation eau-CO₂ pour 45%-MDEA et 50%-PZ/MDEA.

La majorité de la consommation énergétique de ce procédé est due à la régénération de solvant dans la colonne de stripping. L'utilisation d'un échangeur de chaleur pour chauffer le solvant riche avant son entrée à la colonne permet d'économiser la consommation énergétique du système de régénération. Cet échangeur dit souvent économiseur chauffe le solvant riche et refroidi le solvant pauvre, plus la différence de température entre le solvant riche sortant de l'échangeur et le solvant pauvre entrant à l'échangeur est petite plus l'échange de chaleur est meilleur. Dans ce cas la surface d'échange dans l'échangeur augmente ce qui rend le coût de l'échangeur plus élevé (figure 1.13). On gardera une ΔT d'environ 16°C dans le cas de 45%-MDEA, et d'environ 17,5°C dans le cas de 50%PZ/MDEA.

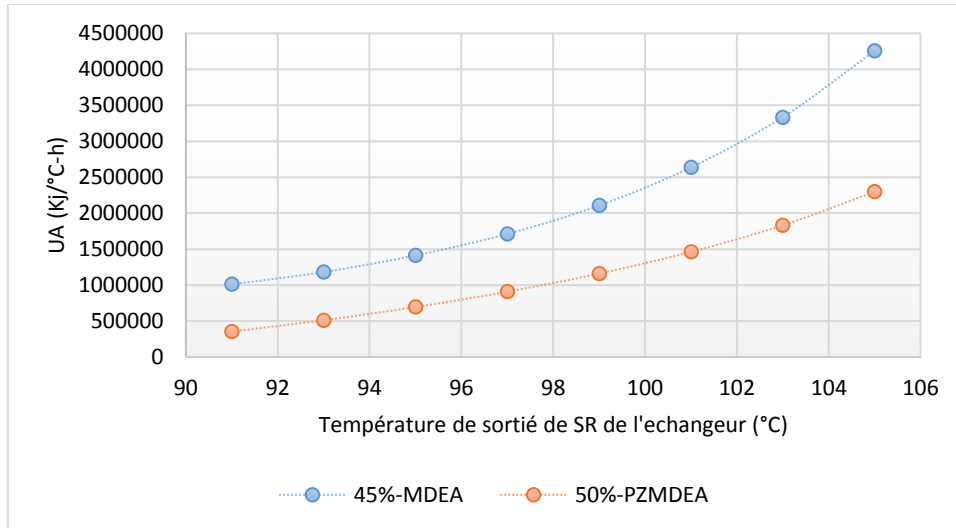


Figure 4.13 : L'effet de l'augmentation de la température de solvant riche sortant de l'échangeur sur la surface d'échange pour 45%-MDEA et 50%-PZ/MDEA.

4.4.2 Cas de la MEA et la DEA

La capacité de traitement de la MEA est meilleure que celle de la DEA, et dans les deux cas ces deux solvants peuvent atteindre facilement les spécifications de traitement et même peuvent amener les teneurs de CO₂ dans le gaz traité à l'ordre de quelques PPM comme le montre la figure 1.14.

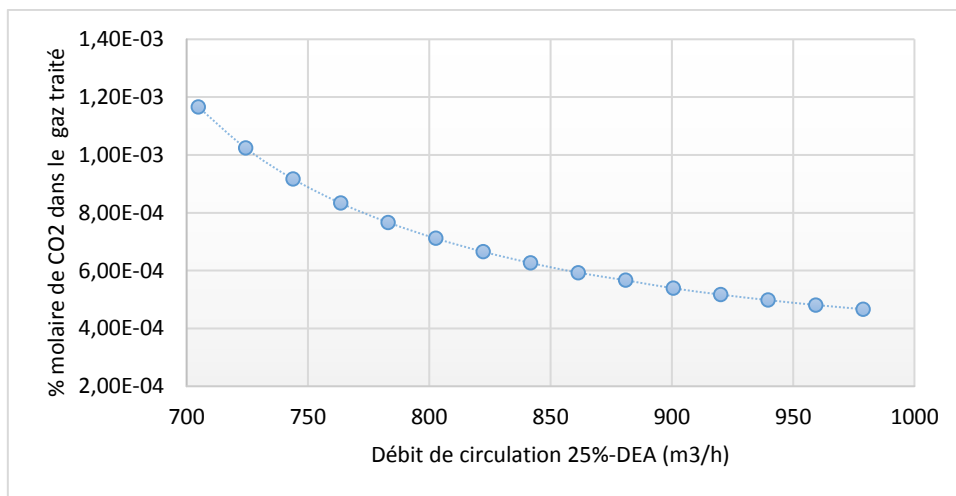


Figure 4.14 : % molaire de CO₂ dans le gaz traité en fonction de débits de circulation de 25% de la DEA (100% de la charge).

Contrairement aux amines tertiaires les amines primaires et secondaires ont une corrosivité plus élevée surtout la MEA. Le taux de charge de CO₂ représente un indice important pour évaluer la corrosivité des solvants aminés. Un taux de charge de solvant riche inférieur à 0,35 mole CO₂/mole de MEA est acceptable pour des installations qui fonctionnent avec la MEA, mais dans le cas de la DEA nous pouvons aller jusqu'à 0,4 mole de CO₂/mole de DEA. Pour contrôler (diminuer) le taux de charge dans une unité de décarbonation deux options sont offertes à savoir :

- L'augmentation de débit de circulation de l'amine ;
- L'augmentation des concentrations massiques de l'amine utilisée.

Le traitement de 100% de la charge de gaz de Tinhert avec la MEA ou avec la DEA peut atteindre facilement les spécifications de transport de gaz naturel, mais le taux de charge de CO₂ sera très élevé ce qui causera des problèmes de corrosion dans le fond de la colonne, dans les conduites (pipelines) de solvant riche et dans l'échangeur, et pour diminuer ce taux de charge on doit utiliser un débit de circulation très élevé. Si on veut à la fois diminuer le taux de charge et le débit de circulation de solvant, on doit by-passer une quantité de la charge pour diminuer la quantité entrant à l'absorbeur. La figure 1.15 montre que l'utilisation des concentrations plus grandes des amines peut minimiser le débit de circulation, il suffit un débit de 800 m³/h pour atteindre un taux de charge de 0,4 pour 30% de la DEA tandis que pour 25% de DEA on est obligé d'utiliser jusqu'à 930 m³/h pour atteindre le même taux de charge.

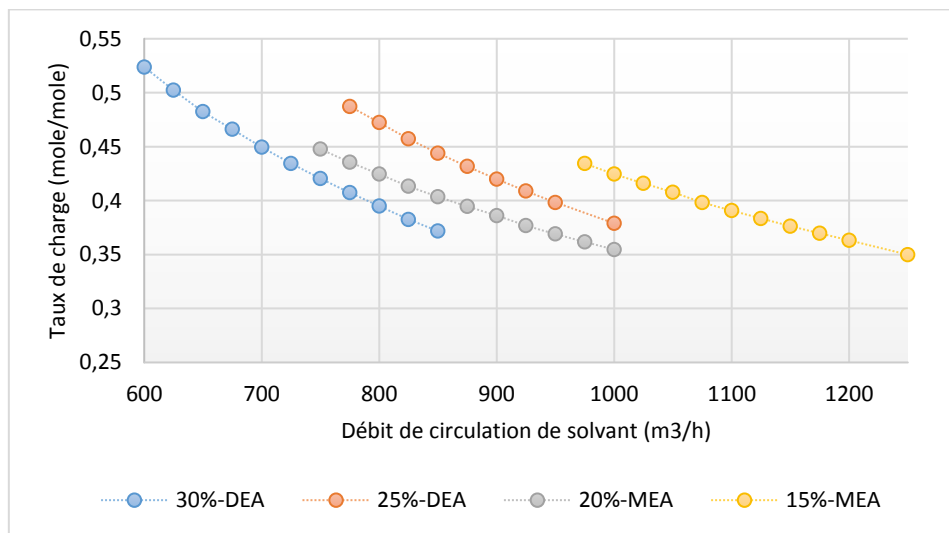


Figure 4.15 : effet de la concentration des amines et de débit de circulation sur le taux de charge (cas où 25% de la charge est by-passée).

Les installations qui fonctionnent avec la MEA souffrent souvent de problèmes de corrosion, c'est pour cette raison que les concentrations massiques de la MEA utilisées sont beaucoup plus petites comparées aux autres types d'amines, ce qui augmente considérablement les débits de circulation.

4.4.2.1 Effet de la température sur les pertes de solvant

La pression de vapeur de la MEA est la plus élevée de toutes les amines, ce qui explique les pertes considérables de cette amine. La figure 1.16 est obtenue après une simulation sous HYSYS où seulement les conditions de températures dans l'absorbeur sont variées, un écart d'environ 5 °C est maintenu entre le solvant et le gaz.

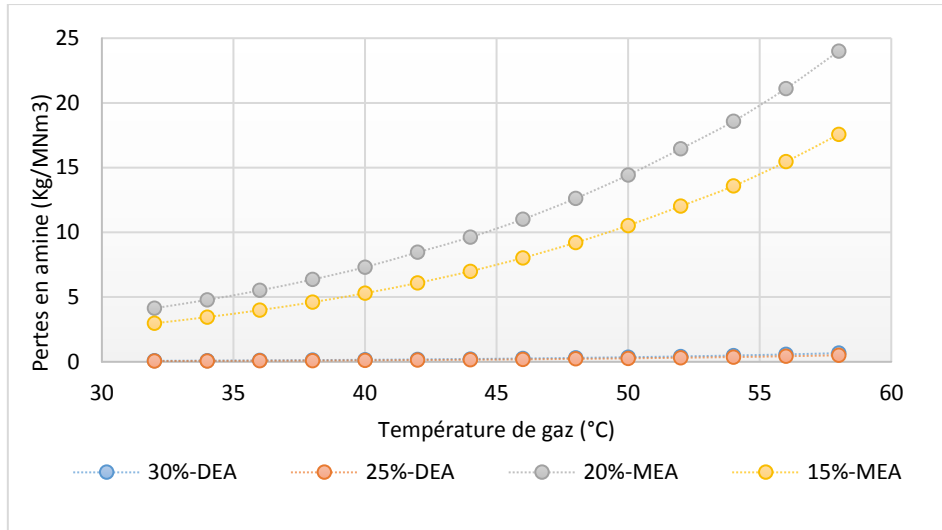


Figure 4.16 : Pertes de solvant en fonction de la température pour 15%-MEA, 20%-MEA, 25%-DEA et 30%-DEA.

D'après cette figure on remarque que les pertes de la DEA sont négligeables devant ceux de la MEA à cause de ça basse pression de vapeur, mais d'une façon générale et quel que soit le type d'amine utilisée l'augmentation de la température rend le solvant plus susceptible à s'évaporer et de s'échapper avec le gaz.

Si on fixe la température de gaz à 50°C et on fait varier seulement la température de solvant pauvre entrant l'absorbeur on obtient la figure 1.17 qui représente l'effet de l'augmentation de température de solvant sur l'appoint en eau utilisée pour solubiliser les amines. Il est évident qu'une augmentation de température engendra une augmentation de débit de l'appoint, on remarque aussi que les quantités d'eau injectées dans le circuit sont beaucoup plus importantes pour 20% de la MEA.

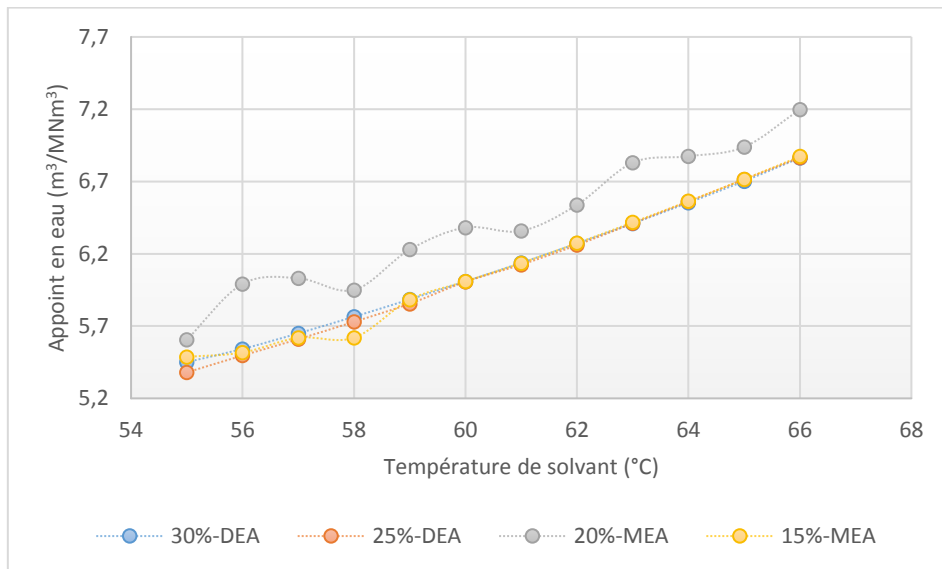


Figure 4.17 : l'effet de la température de solvant pauvre sur l'appoint en eau utilisée pour solubiliser les amines.

4.4.2.2 Performances de système de régénération

Les amines absorbent généralement des quantités négligeables des hydrocarbures comparées aux solvants physiques. La plupart des hydrocarbures et des quantités importantes de CO₂ sont flashées dans un ballon flash, qui sous l'effet d'une baisse de pression quitte le séparateur gaz/liquide. Les teneurs en hydrocarbures de solvant riche diminuent considérablement quand la pression diminue ceci est illustré dans la figure 1.18.

La même figure indique que les quantités absorbées d'hydrocarbures se diffèrent d'une amine à une autre, elles sont plus importantes dans le cas de la MEA. La DEA absorbe moins d'hydrocarbures quelles que soient les concentrations utilisées. Dans tous les cas une pression inférieure à 10 Bars peut éliminer le maximum d'hydrocarbures entrainés par le solvant.

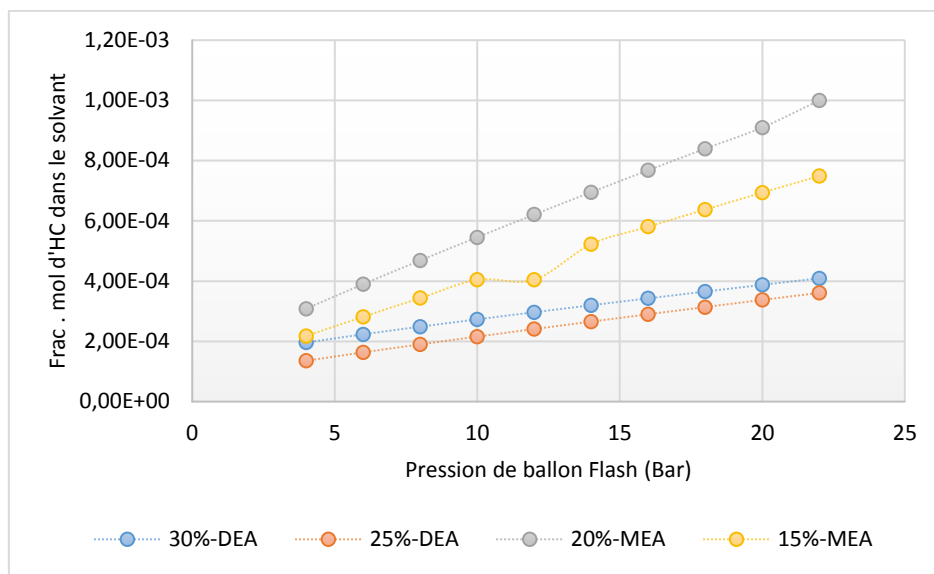


Figure 4.18 : fractions molaires des hydrocarbures dans le solvant qui sort du ballon flash en fonction de la pression.

Le même concept est utilisé pour séparer le CO₂ de l'eau qui sortent de tête de la colonne de régénération avec des températures généralement supérieures à 100°C, ce flux est acheminé vers l'aéroréfrigérant qui diminue sa température jusqu'à 55°C. à cette température la plupart de la quantité d'eau est condensée, il reste de jouer sur les pressions pour améliorer la séparation eau-CO₂. On remarque d'après la figure 1.19, qu'une augmentation de la pression du ballon de reflux améliore la séparation et amène les concentrations de CO₂ jusqu'à 89%.

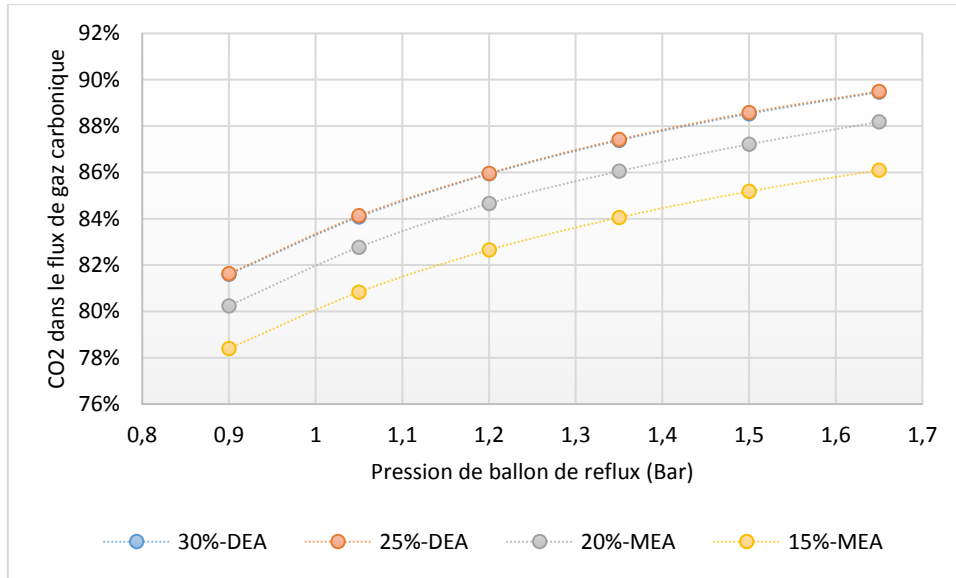


Figure 4.19 : % molaire en CO2 dans le flux de gaz sortant de ballon de reflux en fonction de la pression opératoire de ce ballon.

La borne supérieure de la pression du ballon de reflux est limitée par la pression du fond de la colonne de régénération. Cette dernière ne doit pas excéder les 2 Bars pour ne pas augmenter la température de solvant régénéré au-delà des 118°C dans le cas de la MEA et les 122 dans le cas de la DEA. La figure 1.20 montre l'effet de l'augmentation de la pression de fond de la colonne (rebouilleur) sur la température de solvant pauvre régénéré.

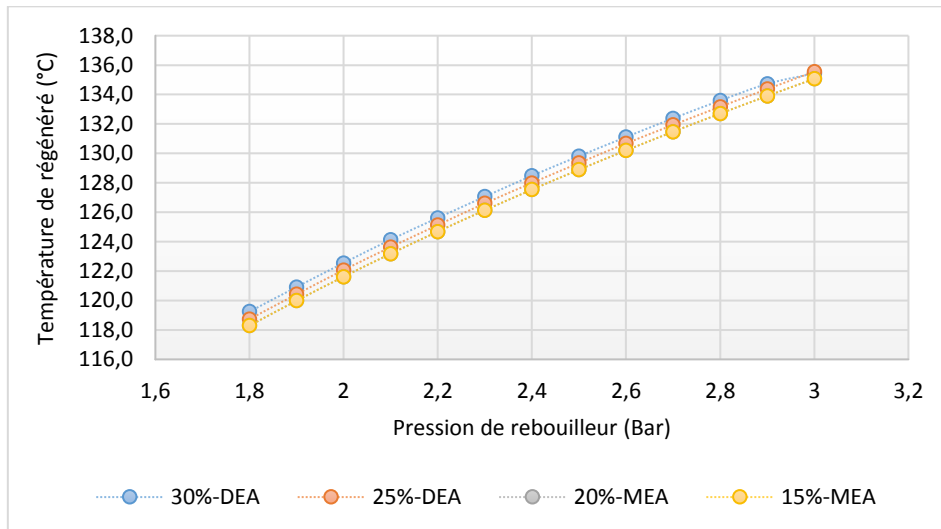


Figure 4.20 : effet de la pression opératoire de rebouilleur sur la température de solvant pauvre régénéré.

Il est recommandé d'utiliser un écart de température d'environ 16°C entre le solvant sortant de rebouilleur et celui qui sort de l'échangeur, ce choix permet à la fois d'optimiser l'échange de chaleur et le coût de l'échangeur. La figure 1.21 montre que l'augmentation de la température de solvant entrant la colonne de régénération CR

augmente aussi la surface d'échange de l'échangeur dans notre cas il est préférable d'utiliser des températures qui varient entre 100 à 105°C.

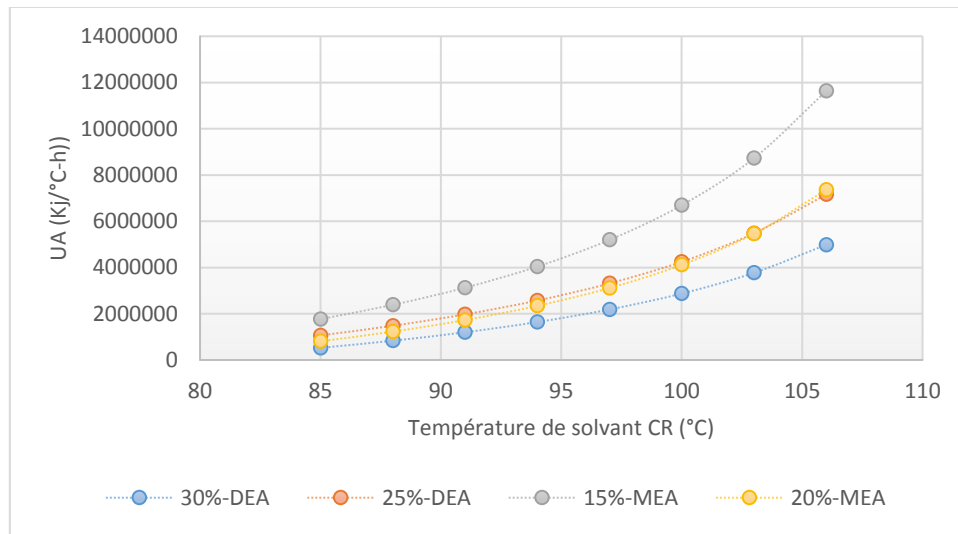


Figure 4.21 : effet de la température de solvant entrant la colonne de régénération sur l'échange de chaleur dans l'échangeur Pauvre/riche.

Conclusion

Pour les cas d'études effectués nous pouvons conclure que les caractéristiques physico-chimiques des solvants utilisés contrôlent d'une façon générale le dimensionnement des équipements dans une unité de décarbonatation. Quelques types de solvants représentent une bonne efficacité de traitement comme la MEA et la DEA, mais l'utilisation de ces deux solvants est limitée par un taux de charge relativement faible pour éviter les problèmes de corrosion. Ce taux de charge peut être contrôlé par plusieurs paramètres.

La nature de la charge de gaz naturel à traiter qui contient seulement de CO₂ (pas de H₂S) rend l'efficacité de traitement avec la MDEA faible. Des amines primaires ou secondaires sont souvent utilisées pour améliorer l'efficacité de traitement vis-à-vis le CO₂, dans notre cas nous avons ajouté seulement 5% de la pipérazine.

Les spécifications de traitement sont atteintes dans tous les cas d'études, il nous reste de comparer entre les différents paramètres des solvants et de sélectionner le meilleur. Cette comparaison sera faite pour trois solvants à savoir :

- 20% de la MEA ;
- 30% de la DEA ;
- 50% de la PZ/MDEA.

Les autres solvants présentent plusieurs problèmes : un débit de circulation très élevé dans le cas de 15% de la MEA et 25% de la DEA, et une faible capacité de traitement pour 45% de la MDEA.

Chapitre 05

Résultats & discussion

5 Résultats et discussion

Après avoir optimisé tous les paramètres des procédés étudiés, prenant en considération tous les problèmes opératoires qui peuvent perturber le bon fonctionnement d'une installation de décarbonatation, nous pouvons faire une comparaison entre les performances de traitement dans les trois cas suivant :

- 20% de la MEA ;
- 30% de la DEA ;
- 50% de la PZ/MDEA.

La comparaison est faite par rapport à trois critères principaux, le premier est la capacité de traitement et l'efficacité énergétique de procédé. Le deuxième critère prendra en considération les paramètres hydrodynamiques dont l'optimisation est nécessaire pour prévenir les problèmes d'engorgement. Le troisième critère focalisera sur la consommation des utilités (amines et eau).

5.1 La capacité de traitement et l'efficacité énergétique

Dans les trois cas de figures le débit de circulation de solvant est utilisé en excès, des quantités plus faibles de débits peuvent atteindre les spécifications de traitement, mais par contre elles peuvent créer des problèmes de corrosion ou d'engorgement. La corrosion peut être évaluée par le taux de charge, tandis que les problèmes d'engorgement sont contrôlés par les caractéristiques hydrodynamiques dans les deux colonnes. La comparaison sera faite en introduisant dans l'absorbeur 75% de la charge à 68 Bars et 50°C, le tableau 4.4 résume quelques paramètres de la simulation.

Tableau 5.1 : Paramètres de simulation et quelques caractéristiques de l'absorbeur.

Solvant	30% DEA	20% MEA	50% PZ/MDEA
Nombre de plateaux	22	22	22
Pression de tête CA (Bars)	68	68	68
Pression de fond CA (Bars)	67,75	67,5	67,5
Température de gaz (°C)	50	50	50
Température de SP(°C)	56,3	55,9	56,8
Débit de circulation de solvant (m ³ /h)	789	1217,9	587,8
Taux de charge SR (mole/mole)	0,362	0,405	0,354
% molaire de CO ₂ dans gaz traité	1,89	1,89	1,89

Nous avons fixé le % molaire de CO₂ dans le gaz traité à 1,89% pour faire une comparaison judicieuse, d'après le tableau ci-dessus il est clair que le débit de circulation dans les trois solvants change d'une façon remarquable, ceci est dû dans un premier lieu aux concentrations massiques utilisées, sachant que le débit diminue considérablement quand les concentrations massiques de l'amine sont grandes.

Chapitre 5 : Résultats, discussion & conclusions

Nous ne pouvons pas utiliser des concentrations plus grandes pour la MEA à cause de sa corrosivité excessive. En ce qui concerne le taux de charge de CO₂ dans le solvant riche, on remarque qu'il a une valeur très acceptable dans le cas de 30% de la DEA et 50% de la PZ/MDEA, tandis qu'il est hors d'intervalles recommandés dans le cas de 20% de la MEA malgré le débit de circulation trop élevé.

Le débit de circulation de solvant est un facteur clé dans l'évaluation économique de ce procédé, son augmentation influence sur la taille de système de régénération d'une façon directe, donc comme première conclusion nous pouvons dire qu'il est plus raisonnable de travailler soit avec 30% de la DEA ou 50% de la PZ/MDEA.

Le deuxième facteur clé de choix de solvant est la consommation énergétique lors de sa régénération. Cette consommation est fonction de plusieurs paramètres y compris le débit de circulation de chaque solvant et la quantité de chaleur nécessaire pour inverser la réaction amine-CO₂. Cette énergie est fournie par un rebouilleur sous forme de vapeur saturée elle est mesurée souvent en Lb de vapeur par gallon de solvant. Le tableau 5.1 représente les paramètres les plus importants dans la colonne de régénération pour les trois solvants.

Tableau 5.2 : Résultats de la simulation et quelques paramètres relatifs à la colonne de régénération.

Solvant	30% DEA	20% MEA	50% PZ/MDEA
Nombre de plateaux	20	20	20
Pression de condenseur CR (Bars)	1,75	1,72	1,75
Température de condenseur (°C)	55,04	55	55
Pression de rebouilleur CR (Bars)	2	1,9	2
Température de tête CR (°C)	101,4	102,1	94,75
Température de fond CR (°C)	122,1	118,8	122,4
Quantité de vapeur (Lb de vapeur/gallon de l'amine)	0,793	/	0,830
% molaire de CO ₂ dans le flux de gaz carbonique	89,92	87,74	88,26

Le tableau 5.2 montre que pour des paramètres presque identiques tous les solvants donnent une bonne séparation de CO₂ dans le ballon de reflux elle est dans tous les cas proches de 90% molaire. Il nous reste maintenant juste de comparer la consommation énergétique de rebouilleur, cette dernière est résumée sous la figure 5.1.

Puisque l'enthalpie de réaction de la MEA est plus grande que les autres amines, il est difficile de la séparer de CO₂ donc la quantité de chaleur pour inverser la réaction sera automatiquement plus élevée. La PZ/MDEA est l'amine qui consomme le moins d'énergie pour être régénérée, c'est l'un des avantages d'utilisation d'une amine tertiaire, qui contrairement aux amines primaires et secondaires ne forme pas des carbamates.

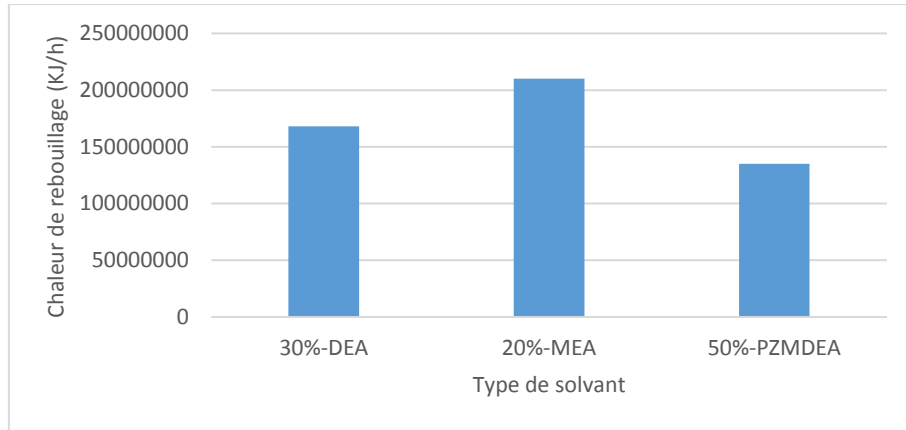


Figure 5.1 : chaleur fournie par le rebouilleur pour la régénération de solvant

Pour assurer la quantité de chaleur nécessaire de rebouillage nous avons utilisé de l'eau sous forme de vapeur saturée à 4 Bars et à 143.7°C, le débit de cette vapeur diffèrent selon la quantité de chaleur à apporter, il est d'environ 97740 Kg/h dans le cas de la MEA, 78170 Kg/h pour la DEA et en fin 62600 Kg/h dans le cas de la PZ/MDEA.

5.2 La taille de l'unité et les paramètres hydrodynamiques

L'hydrodynamique des plateaux utilisés dans les colonnes fixe en générale les dimensions relatives à ces colonnes : diamètres, espace entre plateaux, les pertes de charge et les débits maximum et minimum autorisés de gaz et de solvant. Ces derniers doivent être choisis d'une manière précise, spécialement dans un système où les problèmes de moussage et d'engorgement sont souvent prévus comme dans notre cas.

5.2.1 Les colonnes d'absorption et de régénération

Nous avons utilisé pour le calcul de diamètre l'option de dimensionnement de HYSYS qui permet d'estimer tous les dimensions des colonnes, il est préférable d'utiliser des plateaux à clapets car leurs performances sont légèrement supérieures aux autres types pour un prix de revient plus faible (Wuithier). La marque « Ballast Tray » est choisi pour effectuer le dimensionnement, pour faire nous avons choisi un espace entre plateaux égale à 0.65 m et un facteur de capacité (d'engorgement) de 0,8 pour l'absorbeur et 0,85 pour la colonne de régénération. Le tableau 5.3 récapitule les résultats trouvés pour les trois solvants.

Tableau 5.3 : Résultats de calcul des paramètres et des dimensions de la colonne de régénération (CR) et ceux de la colonne d'absorption (CA).

Solvant	30% DEA	20% MEA	50% PZ/MDEA
Diamètre CA (m)	3,672	4,443	3,744
Max d'engorgement CA (%)	79,20	80,29	79,36
Pertes de charge CA (KPa)	22,31	23,07	19,50
Diamètre CR (m)	3,715	4,610	3,163
Max d'engorgement CR (%)	84,96	84,82	84,86
Pertes de charge CR (KPa)	16,87	17,46	16,73

Le tableau 5.3 montre quelques paramètres pour les deux colonnes utilisées pour chaque solvant. La colonne d'absorption est la plus menacée des problèmes de moussage et d'engorgement c'est la raison pour laquelle nous avons utilisé un taux de capacité plus faible. Généralement les dimensions de la colonne de régénération sont contrôlées par le débit de circulation de solvant, plus ce débit est grand plus les diamètres de la colonne seront énormes. En utilisant ces données pour les colonnes on s'assure que l'installation ne risque d'aucun problème d'engorgement.

5.2.2 Le ballon flash

Pour éliminer le maximum des hydrocarbures entraînés par le liquide, ce séparateur est dimensionné dans les trois cas de figure pour fonctionner à 8 Bars et avec un temps de séjour de 3 minutes, ces dimensions dépendent essentiellement de débit de circulation comme le montre le tableau 5.4.

Tableau 5.4 : dimensions et positions de séparateur flash pour les trois solvants utilisés.

Solvant	30% DEA	20% MEA	50% PZ/MDEA
Diamètre (m)	2,438	2,743	2,134
Hauteur (m)	13,41	15,09	11,73
Position	Verticale	Verticale	Verticale

5.2.3 L'échangeur de chaleur

L'échangeur utilisé pour ce procédé est un échangeur à faisceaux et calandre, il est constitué de plusieurs tubes qui assurent la circulation de solvant riche et d'une calandre à travers laquelle le solvant pauvre traverse. Les dimensions de cet échangeur sont fonction de plusieurs paramètres, la plus importante parmi ces paramètres est la différence de température entre le solvant pauvre entrant coté calandre et celle de solvant riche sortant des tubes. Cette dernière influence sur la surface d'échange, et elle est maintenue dans notre cas entre 15 et 20°C. le tableau suivant représente quelques paramètres de performances de l'échangeur pauvre/riche.

Tableau 5.5: quelques paramètres de performance de l'échangeur faisceaux calandre utilisé dans le procédé.

Solvant	30% DEA	20% MEA	50% PZ/MDEA
ΔT (°C)	17,45	15,55	17,6
UA (GJ/°C-h)	5,08	9,36	2,15

UA est le coefficient de transfert de chaleur multiplié par la surface d'échange, il augmente quand ΔT devient plus petite mais pour un échange optimum on a choisi une différence inférieure à 18°C. d'après le tableau 4.8 on remarque que le paramètre UA est proportionnel au débit de circulation il est beaucoup plus important dans le cas de la MEA.

5.2.4 Puissance de pompage

Le débit de circulation influence aussi sur la puissance des pompes utilisées pour faire circuler le solvant, les résultats résumés dans le tableau 4.9 montrent que la puissance de pompage de 50%-PZ/MDEA représente la moitié de celle de la 20%-MEA.

Tableau 5.6 : Puissance des pompes utilisées pour faire circuler les solvants.

Solvant	30% DEA	20% MEA	50% PZ/MDEA
P (kW)	1953	2932	1402

5.3 Les pertes de solvant

La figure 5.2 représente l'appoint en eau et en amine par million normale mètre cube de gaz traité. Due à sa pression de vapeur élevée la MEA présente des pertes considérables d'environ 3,8 Kg/h. Les pertes de la MDEA sont aussi élevées comparées à la DEA qui possède la pression de vapeur la plus basse, par conséquent les pertes de cette amine sont 35 fois moins que celles de la MEA.

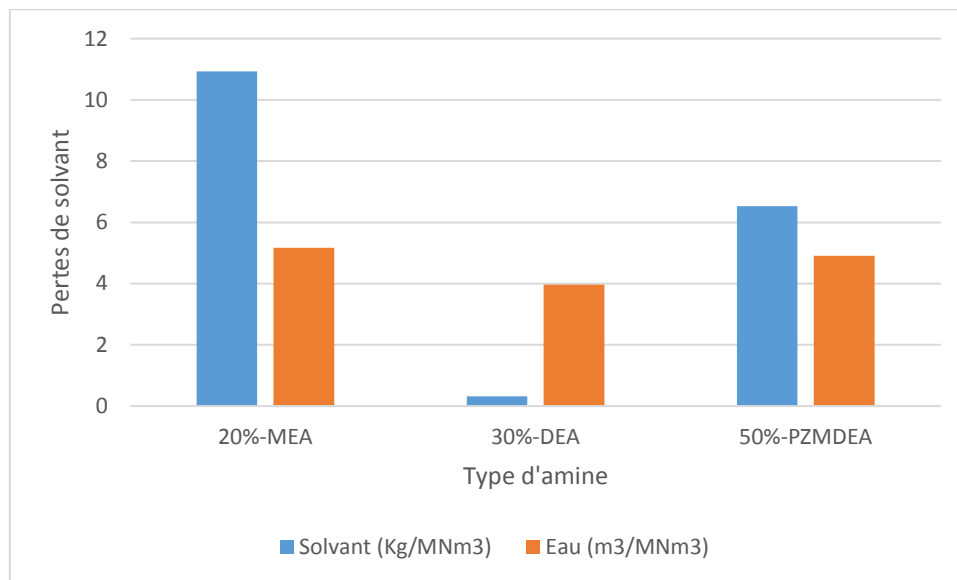


Figure 5.2 : Appoint en eau et en amine en fonction de solvant utilisé.

En ce qui concerne l'appoint en eau on remarque que les débits sont presque identiques pour les trois solvants. Les débits de l'appoint de l'eau et de l'amine doivent être contrôlés continuellement pour maintenir les concentrations massiques des constituants de solvant.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal des technologies de capture de CO₂ est d'assurer le meilleur traitement des effluents des gaz ou des liquides traités, tout en optimisant la consommation énergétique du procédé. Parmi ces procédés, le procédé de la décarbonatation avec des alcanolamines offre une très bonne efficacité qui peut atteindre les spécifications de traitement.

Malgré son efficacité plusieurs problèmes opératoires menacent le bon fonctionnement d'une installation de capture de CO₂ avec des amines, ces problèmes peuvent être évités et prévenus lors du dimensionnement d'une nouvelle installation en choisissant le solvant le plus approprié.

Il suffit juste de changer le type d'amine dans une unité de décarbonatation et toutes les performances de l'unité changent d'une façon remarquable, car chaque amine possède des propriétés particulières qui la distinguent des autres types d'amines. L'utilisation de la MEA par exemple est indésirable pour ce procédé, non seulement à cause de sa corrosivité en présence de CO₂ mais aussi à cause d'un débit de circulation trop élevé.

Dans tous les cas de figures le pourcentage molaire de CO₂ dans le flux carbonique sortant de ballon de reflux est autour de 89%, ce qui représente un bon rendement de procédé spécialement si le dioxyde de carbone éliminé est valorisé ce qui n'est pas le cas de la plupart des installations en Algérie. Par contre on a remarqué des quantités relativement élevées d'hydrocarbures (1,31% molaire pour la DEA et 2,87% molaire pour la PZ/MDEA) dans le flux de gaz carbonique qui est un autre facteur qui incite à l'installation d'un procédé de valorisation qui permet la séparation entre le CO₂ et les hydrocarbures entraînés.

Les deux solvants qui ont montrés à la fois une bonne capacité et efficacité énergétique sont la DEA avec 30% et la MDEA activée avec la pipérazine (50% massique). Elles atteignent facilement le taux de traitement désiré dans le gaz qui est 1,9% molaire avec des débits relativement faibles. La MDEA possède une pression de vapeur supérieure à celle de la DEA, par conséquent les pertes de cette amine sont plus importantes. Mais grâce à une concentration massique élevée, la PZ/MDEA a pu répondre aux spécifications de traitement avec un débit de circulation plus faible que celui de la DEA. Un autre avantage de la PZ/MDEA est la faible énergie dépensée par le rebouilleur pour régénérer le solvant.

Pour améliorer les caractéristiques de la DEA devant celles de la PZ/MDEA nous pouvons augmenter sa concentration massique jusqu'à 35% pour diminuer le débit de circulation et par conséquent la consommation énergétique. Il est donc très raisonnable de choisir l'un des deux procédés qui utilisent la PZ/MDEA ou la DEA, le choix final entre ces deux solvants dépend d'autres facteurs économiques (prix de solvant) et sur la disponibilité de ces solvants en Algérie, donc une étude économique sera recommandée pour décider le procédé le plus approprié.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] *U.S. Energy Information Administration*, 2016, International Energy Outlook 2016.
- [2] EIA AEO, *Total Energy Supply, Disposition, and Price Summary table*, 2012.
- [3] Biruh Shimekit and Hilmi Mukhtar. *Natural Gas Purification Technologies - Major Advances for CO2 Separation and Future Directions, Advances in Natural Gas Technology*, Dr. Hamid Al-Megren (Ed.), ISBN: 978-953-51-0507-7, InTech, 2012.
- [4] IPCC, *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. Prepared by working group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge university press, Cambridge, NY, USA, 2005.
- [5] Kohl, A. and Nielsen, R. *Gas purification*. Cinquième édition. Houston, TX. Gulf, 1997.
- [6] Sohbi, B., Meakaff, M., Emtir, M., & Elgarni, M. *The using of mixing amines in an industrial gas sweetening plant*. World Academy of Science, Engineering and Technology, 2007. pages 301-305.
- [7] Eimer, D. *Gas treating: Absorption Theory and Practice*, première édition. UK. John Wiley & Sons, 2014.
- [8] Rubin, E., Mantripragada, H., Marks, A., Versteeg, P. and Kitchin, J. **The outlook for improved carbon capture technology**. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(5), pp.630-671. 2012.
- [9] Poe, W. and Mokhatab, S. *Modeling, control, and optimization of natural gas processing plants*. Première édition. Elsevier, 2017.
- [10] Stewart, M. *Surface Production Operations: Design of Gas-Handling Systems and Facilities*. Troisième édition, Vol 2. Première édition. San Diego: Gulf Professional Publishing [Imprint], 2014.
- [11] Mokhatab, Saeid, Poe, William A et James G. Speight, *Handbook of natural gas transmission and processing*. Première édition. Elsevier, 2015.
- [12] Bahadori, A. *Natural gas processing: Technology and engineering design*, première édition. Elsevier, 2014.
- [13] Richardson, J., Harker, J., Backhurst, J. and Coulson, J. *Coulson and Richardson's chemical engineering*. Volume 2. Cinquième, édition. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002.
- [14] Warudkar, S. *Re-Engineering the alkanolamine absorption process to economize carbon capture*. L'université de Houston Texas, 2013.

- [15] Xi, Chen, *Carbon Dioxide Thermodynamics, Kinetics, and Mass Transfer in Aqueous Piperazine Derivatives and Other Amines*. Université de Texas.2011.
- [16] Budzianowski, W. M. (Ed.). *Energy Efficient Solvents for CO₂ Capture by Gas-Liquid Absorption: Compounds, Blends and Advanced Solvent Systems*. Springer, 2016.
- [17] Towler, G. and Sinnott, R. *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. Première édition. Butterworth-Heinemann, 2008.
- [18] Zhang, Y., Que, H., & Chen, C. C. *Thermodynamic modeling for CO₂ absorption in aqueous MEA solution with electrolyte NRTL model*. Fluid Phase Equilibria, pages 67-75,2011.
- [19] Said-Ibrahim, W., Rumyantseva, I., & Garg, M. (2016). *Employing Simulation Software for Optimized Carbon Capture Process*. Acid Gas Extraction for Disposal and Related Topics,2016. pages 39-46.
- [20] Polasek, J., & Bullin, J. *Selecting amines for sweetening units*. ENERGY PROGRESS, pages 146-149.1984.
- [21] Subhasish Mitra, *A Technical Report on Gas Sweetening by Amines*, Petrofac Engineering (I) Ltd, Mumbai, Inde,2015
- [22] Wuithier, P. and Giraud, A. *Le Pétrole, raffinage et génie chimique*. Tome 2. Paris : Éditions Technip, 1972.
- [23] Mokhatab, Saeid, Poe, William A et James G. Speight, *Handbook of natural gas transmission and processing*. 1ère édition. Elsevier, 2006.
- [24] Marshall B.Standing, Donald L. Kartz, *Density of natural gases* , American institute of mining and metallurgical engineers, 1942.
- [25] Parrish, William, *Fundamentals of Natural Gas Processing*. CRC Press, 2006.

Annexe A

Annexe A : Estimation préliminaires des paramètres opératoires.

Les calculs suivants sont des estimations de quelques paramètres relatifs respectivement à la charge traitée ainsi qu'aux solvants utilisés lors de cette étude. Ces calculs qui donnent des ordres de grandeur sont basés sur des méthodes graphiques, des corrélations et des bilans de matière et de chaleur vont aider dans la procédure de design en utilisant HYSYS.

Paramètres relatifs à la charge

La charge possède près des puits de Tinhert les propriétés suivantes :

- P= 96 bars ;
- T= 95°C.

Les intervalles de pressions et de températures optimales [14] de l'absorbeur utilisés pour un procédé de décarbonatation de gaz varient respectivement entre :

- [500 KPa à 20000 KPa] pour la pression ;
- [35 à 50°C] pour la température.

Pour ne pas sorti de ces intervalles on a choisi de faire une détente de gaz jusqu'à 68 bars (légèrement supérieurs à la pression d'entrée de complexe d'Alrar qui est de 67,4). Un refroidissement doit diminuer aussi les températures de la charge jusqu'à 50°C. avec un débit de traitement prévu de 9 MNm³/jours et dans ces conditions de température et de pression la charge de Tinhert possède les caractéristiques résumées dans le tableau A.1.

Tableau A.1 : composition et fractions molaires de gaz de Tinhert.

Le constituant	Fraction molaire	Masse molaire	Fraction *masse
H2O	0,00384	18,00	0,06912
N2	0,02289	28,01	0,64115
CO2	0,07144	44,01	3,14407
C1	0,82458	16,04	13,2262
C2	0,05039	30,07	1,51523
C3	0,01752	44,10	0,77263
i-C4	0,00330	58,12	0,19180
n-C4	0,00351	58,12	0,20400
i-C5	0,00211	72,15	0,15224
n-C5	0,00140	72,15	0,10101
C6	0,00152	86,18	0,13099
C7	0,00072	100,20	0,07214
C8	0,00034	114,23	0,03884
C9	0,00016	128,26	0,02052
C10	0,00012	142,28	0,01707

ANNEXE

Specific gravity de gaz

La première valeur à calculer est la specific gravity qui est calculée par rapport à l'air dans le cas de gaz. C'est le rapport entre la masse molaire moyenne de gaz et la masse molaire de l'air.

$$\begin{cases} SG = \frac{M}{M_{air}} \\ M = \sum_{i=1}^n y_i M_i \end{cases} \dots\dots E A.1[23]$$

M représenté la masse molaire moyenne de gaz le calcul nous :

$$M=20,29 ;$$

$$M_{air}=28,97.$$

La specific gravity de la charge est de SG=0,7.

Propriétés pseudo-critiques de gaz

Il existe des graphes qui donnent les propriétés pseudo-critiques de gaz en fonction de la specific gravity.

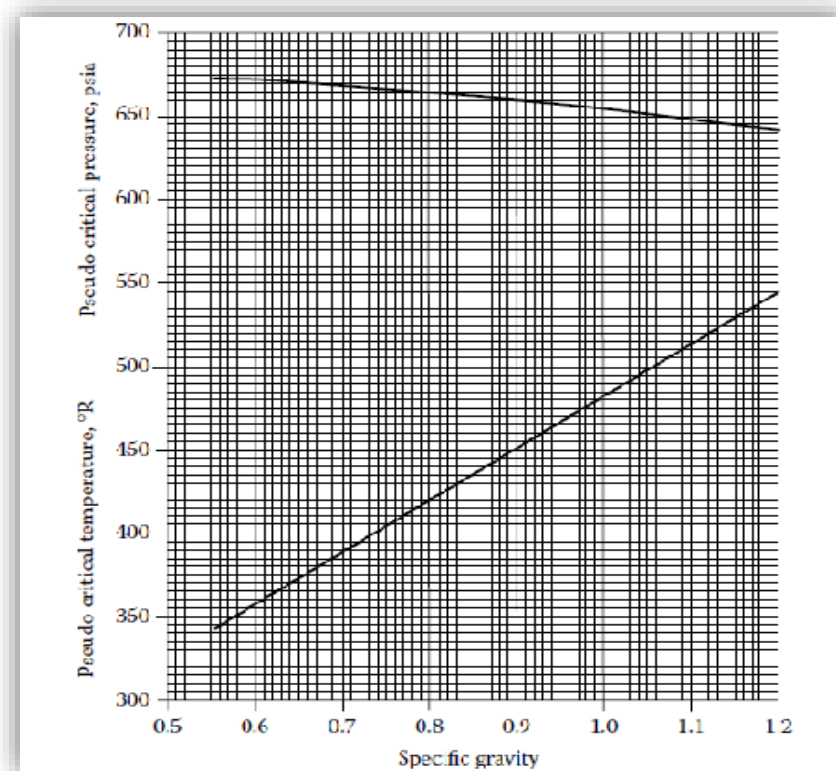


Figure A.1 : propriétés pseudo-critiques de gaz en fonction de specific gravity [25].

ANNEXE

Graphiquement on trouve :

$$T_{PC}=390^{\circ}\text{R} ;$$

$$P_{PC}=670 \text{ Psia.}$$

Propriétés pseudo-réduites de gaz

En utilisant la formule suivant [23] nous pouvons calculer les valeurs réduites de pression et de température.

$$\begin{cases} P_r = \frac{P}{P_c} \\ T_r = \frac{T}{T_c} \end{cases} \dots\dots \text{E A.2} \quad \text{On trouve : } T_{pr}=1,4914 \text{ et } P_{pr}=1,4716.$$

Facteur de compressibilité et densité de gaz

La densité de gaz est calculée en fonction de la pression, de specific gravity, de température et de facteur de compressibilité par la formule suivante :

$$D = 3,49 \frac{P \cdot SG}{ZT} \dots\dots \text{E A.3}$$

Le facteur de compressibilité est obtenu en utilisant le graphe publié par Standing et Katz en 1942.

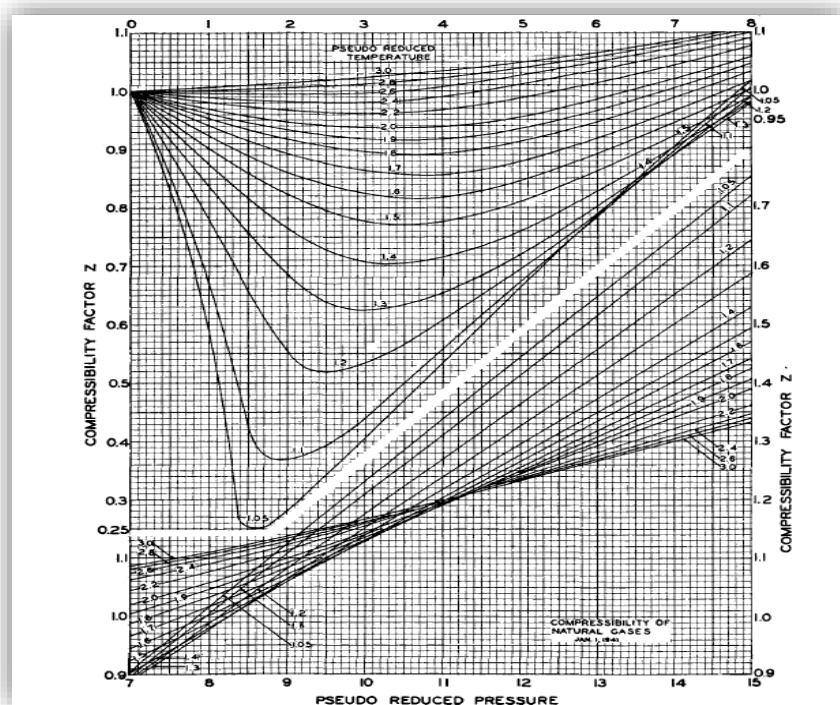


Figure A.2: facteur de compressibilité de gaz [24],

ANNEXE

On trouve un facteur de compressibilité égale à 0,88, L'application numérique nous donne une densité de gaz de l'ordre de 58,42 Kg/m³.

Paramètres relatifs aux solvants

Dans ce qui suit nous allons calculer quelques paramètres de solvants utilisés (MEA, DEA). Au fer et à mesure de déroulement de calcul nous allons estimer quelques paramètres de fonctionnement des équipements de procédé. Ce calcul est effectué pour 75% de la charge totale de gaz à traiter, la quantité restante sera by-passer ce qui minimise la taille entière de l'installation, Les principaux donnés de la charge sont :

Débit de gaz entrant l'absorbeur (Nm³/h) : 281200 ;

Densité de gaz (SG) : 0,7 ;

Pression (Kpa) : 6800 ;

Température (°C) : 50 ;

Teneur en CO₂ (% molaire) dans le gaz : 7,14 ;

La température ambiante maximale : 45°C,

Quand le CO₂ coexiste avec de l'eau dans la même solution, et dans des conditions où la pression partielle de CO₂ est supérieure à 30 psia (207 Kpa), alors l'action des phénomènes de corrosion est très probable, Mais au-dessous de 15 psia (103 Kpa) l'action de ces phénomènes sera négligeable.

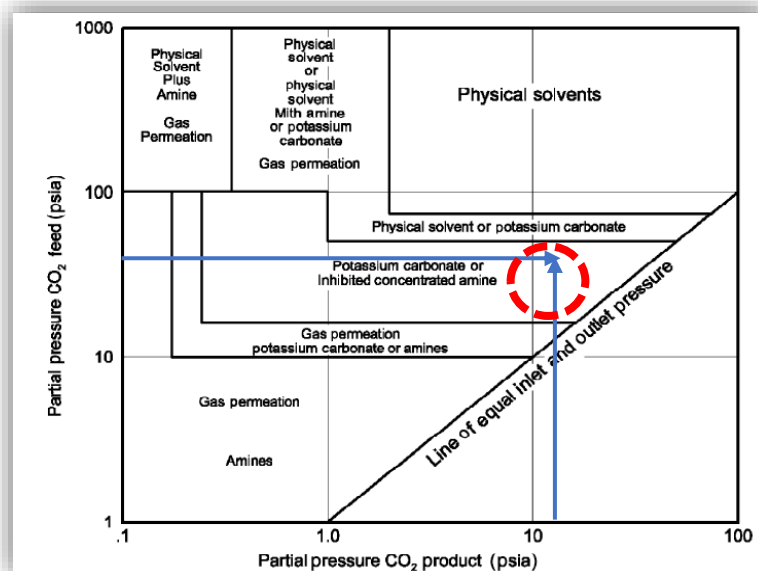


Figure A.3 : Sélection de procédé approprié pour l'élimination de CO₂ (pas de H₂S) [10].

ANNEXE

Des graphes proposés par plusieurs auteurs sont disponibles pour sélectionner le meilleur procédé pour la décarbonatation en fonction de la pression partielle des gaz acides dans le gaz à traité et dans le gaz traité, on s'intéresse au cas où que le CO₂ existe dans la charge [10]. En appliquant la loi d'Henry on calcul la pression partielle de CO₂ dans le gaz brut :

$$P_{CO_2} = x_{CO_2} * P_T = 0,0714 * 6800 = 485,5 \text{ Kpa (70,4 psia)}.$$

De même nous pouvons calculer la pression partielle de CO₂ dans le gaz traité :

$$P_{CO_2} = x_{CO_2} * P_T = 0,02 * 6800 = 136 \text{ Kpa (19,7 psia)}.$$

D'après la figure A.3 on peut utiliser l'un des solvants aminés mais à condition que ce solvant sera avec une concentration massique relativement élevée, on peut aussi utiliser pour ces conditions une solution inorganique (carbonate de potassium). Nous allons utiliser dans les calculs qui suivent les concentrations suivantes :

- 15% de MEA ;
- 20% de MEA ;
- 25% de DEA ;
- 30% de DEA,

Estimation des débits de circulation des solvants

Nous allons utiliser des corrélations qui donnent le DCS en fonction des différents paramètres, densité, taux de charge (α en moles de CO₂ éliminés par mole d'amine), concentration..., les formules utilisées sont représentées dans le tableau A.2 :

Tableau A.2 : formules qui donnent le débit de circulation de solvant [10].

Pour MEA	Pour DEA
$DCS_{MEA} = \frac{2,55 * Q_g * X_A}{C * \rho * A_L} \dots\dots\dots (E A.4)$	$DCS_{DEA} = \frac{4,39 * Q_g * X_A}{C * \rho * A_L} \dots\dots\dots (E A.5)$

Le solvant doit être utilisé en excès pour une meilleur efficacité pour cela on ajout 10% à la valeur de DCS trouvée, Le tableau A.3 suivant résume les calculs.

Tableau A.3 : résultats de calcul des débits de circulation des solvants.

Concentration	Densité (Kg/m ³)	AL (α)	DCS (m3/h)	DCS (m3/h) +10%
25% DEA	1035	0,5	681,66	750
30% DEA	1040	0,5	565,3	621
15% MEA	1007	0,33	1027	1130
20% MEA	1010	0,33	768,5	845

Remarque : les densités sont estimées par des méthodes graphiques.

ANNEXE

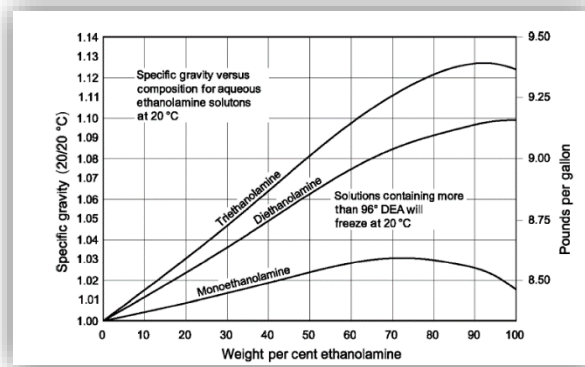


Figure A.4 : la densité (specific gravity) en fonction de concentration massique de quelques amines [10].

Calcul de la quantité de chaleur produite par le rebouilleur

La valeur de la chaleur fournie par le rebouilleur peut être estimée grâce aux formules suivantes :

$$q_{reb-DEA} = 77421 * L_{DEA} \dots \dots E A.6$$

$$q_{reb-MEA} = 92905 * L_{MEA} \dots \dots E A.7$$

Tableau A.4: quantités de chaleurs nécessaires pour la régénération des solvants.

Le solvant	Chaleur de rebouillage en kW
25% DEA	58052,69
30% DEA	48144,66
15% MEA	105025,32
20% MEA	7853,02

Estimation des diamètres de l'absorbeur et de la colonne de régénération

Les équations suivantes donnent des estimations pour les diamètres des colonnes d'absorption et de régénération,

$$D_C = 10750 * \sqrt{\frac{Q}{\sqrt{P}}} \dots \dots E A.8$$

$$D_r = 160 * \sqrt{DCS} \dots \dots E A.9$$

Le diamètre de l'absorbeur est le même pour tous les solvants car il est fonction seulement de débit de gaz et de la pression de l'absorbeur. On trouve dans notre cas un diamètre de 3075,16 mm, on obtient à la fin un diamètre de 3,2 m après avoir ajouté 100 mm. Les valeurs des diamètres de la colonne de régénération sont récapitulées dans le tableau A.5 :

Tableau A.5 : diamètres des deux sections de la colonne de régénération.

Solvant	S1(en mm)	S2 (mm)
25% DEA	4381,2	2935,4
30% DEA	3989,9	2673,3
15% MEA	5379,56	3604,3
20% MEA	4652	3116,9

ANNEXE

Bilan de matière et de chaleur sur la colonne d'absorption

On fixera la température de solvant pauvre qui entre dans la colonne d'absorption à 5°C supérieure à celle de gaz à traiter entrant dans le fond de la colonne.

On suppose que le gaz quitte la colonne avec une température de 56°C et que les solvants absorberont tous les CO₂ de gaz. Le débit de gaz entrant l'absorbeur est de 12536618,4 moles/h ce qui donne un débit partiel de CO₂ de 895616,01 moles/h, le débit molaire de circulation des solvants peut être calculé en fonction de la densité, la masse molaire et la concentration de l'amine, le tableau A.6 résume les calculs de taux de charge maximal qui représente le nombre de moles de CO₂ absorbées sur le nombre de mole d'amine en circulation dans chaque cas de figure.

$$\alpha = \frac{\text{Moles de CO}_2 \text{ absorbée}}{\text{Moles de DEA en circulation}}$$

Tableau A.6 : valeurs de taux de charge des solvant riche en CO₂.

Solvant	Moles d'amine par heure	α (moles de CO ₂ absorbées/mole d'amine)
25% DEA	1845338,3	0,485
30% DEA	145338,3	0,485
15% MEA	2795610,47	0,320
20% MEA	2795610,47	0,320

L'enthalpie de réaction de CO₂ avec les différents amines peut être trouvée graphiquement ou par corrélation en fonction de α .

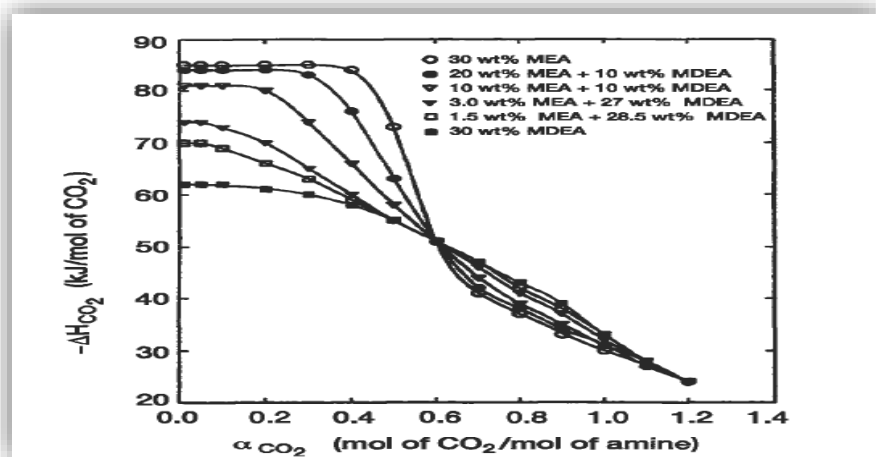


Figure A.5 : enthalpie de réaction de quelques amines avec le CO₂ [5]

ANNEXE

Le tableau A.7 représente des estimations de l'enthalpie de réaction de CO₂ avec les amines utilisées :

Tableau A.7 : valeurs des chaleur dégagées par la réaction CO₂-Amine

Solvant	Enthalpie de réaction en J/Kg de CO ₂	Chaleur dégagée en (kW)
25% DEA	1313750	16547,60
30% DEA	1354125	17056,14
15% MEA	1520000	19145,45
20% MEA	1530000	19334,39

La température de solvant riche peut être estimée moyennant un bilan de chaleur sur la colonne :

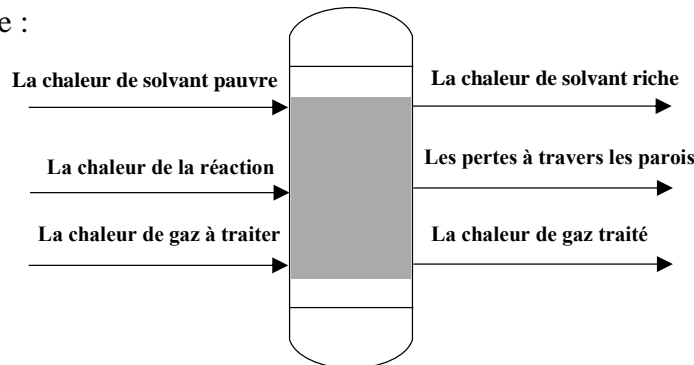


Figure A.6 : bilan de chaleur sur la colonne d'absorption.

Comme approximation on considère que la chaleur absorbée par la réaction est donnée par la relation suivante :

$$q_A = q_{réact} - q_{abs,g} - q_{5\% réact} \dots \dots E A.10$$

Tel que q_A est la chaleur absorbée par le solvant riche, $q_{réact}$ est la chaleur dégagée par la réaction, $q_{abs,g}$ est la chaleur absorbée par le gaz entre l'entrée et la sortie de l'absorbeur et $q_{5\% réact}$ est la chaleur perdue à travers les parois considérée à 5% de q_A . Le gain en température pour le solvant riche peut être estimé par la relation :

$$T_{gain}(^{\circ}C) = \frac{q_A}{DCS * \rho * C_{ps}} \dots \dots E A.11$$

ANNEXE

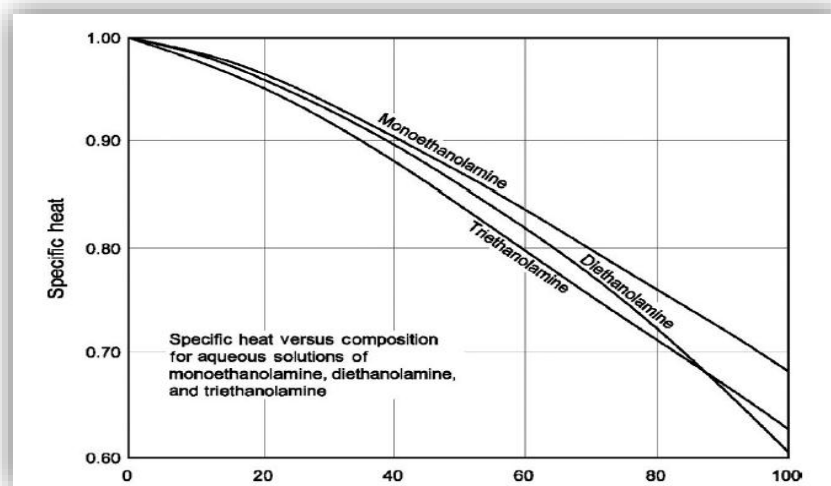


Figure A.7 : capacité calorifique massique de quelque type d'amine en fonction de concentrations massiques [10].

Le C_{ps} est la capacité calorifique de solvant, ρ sa densité et DCS est le débit de circulation de solvant. Le tableau A.8 résume les calculs pour trouver la température de solvant à la sortie de l'absorbeur :

Solvant	Chaleur de réaction (W)	Chaleur absorbée par le gaz (W)	Chaleur dissipée (kW)	Chaleur absorbée par le solvant (W)	$T_{\text{gain}}(^{\circ}\text{C})$
25% DEA	16547593,58	1193414,4	827379,679	14526799,45	17,40
30% DEA	17056144,74	1193414,4	852807,237	15009923,06	22,18
15% MEA	19145455,56	1193414,4	957272,778	16994768,33	13,52
20% MEA	19334390,97	1193414,4	966719,549	17174256,98	17,84

Tableau A.8 : valeurs utilisées pour trouver le gain de température de SR entre l'entrée et la sortie de l'absorbeur.

Les échangeurs de chaleur pauvre/riche

La première mission de l'échangeur est de réduire la quantité de chaleur utilisée par le rebouilleur. Une optimisation des paramètres de l'échangeur peut réduire les coûts d'investissements relatifs à l'échangeur et à la colonne de régénération. Parmi les facteurs qui peuvent garantir un dimensionnement économique est la différence des températures approchées de solvant riche au solvant pauvre (ΔT : Approach temperature). Plus la valeur de ΔT est petite plus l'échange de chaleur est optimal une valeur de 16°C va donner des résultats satisfaisants, Si on fixe les températures de solvant sortant de rebouilleur à 119°C , on peut dire que la température de solvant riche entrant le régénérateur est $119-16$ ce qui donne 103°C .