

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE



SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE KASDI MERBAH



OUARGLA

Faculté des Hydrocarbures, des Energies Renouvelables, des Sciences de la
Terre et de l'Univers.

DEPARTEMENT DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE

Mémoire De Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme de master 2

Filière: Hydrocarbure

Option: Production

Présenté par: Ben azia Abd el kader
Baameur Mohamed Ishak

THÈME

Simulation Du Captage De CO₂ Par Une Solution
D'amine

Soutenu le 28/05/2015

Devant le jury composé de :

Mr Dadena abd raouf

Président

Mr Atlili Mohammed Elhadi

Examineur

Mr Douak Mohammed

Examineur

Mr Mehassouel Ammer

Encadreur

2014-2015

REMERCIEMENT

Tout d'abord, nous remercions Dieu le créateur qui nous a aidés.

Nous tenons à présenter nos sincères remerciements qui vont du cœur
à Son excellence notre encadreur

Dr: MEHASSOUEL AMMAR

Pour son aide précieuse durant notre formation, des conseils
constructifs lors de l'élaboration de ce projet de fin d'études. Avec nos
grands respects bien affectueusement.

nous remercions Mr Khabaz d'avoir accepter de présider le jury sans
oublié les membres de jury a savoir nôtres enseignant Atlili
Mohammed Elhadi et Douak Mohammed

A l'ensemble de nos enseignants de département de production de
pétrole faculté des hydrocarbures.

BEN AZIA ABD EL KADER

ET

BAAMER MOHAMMED ISHAK

Nomenclature

Nom	Definition
α	Taux de charge [mol soluté / mol amine]
AMP	2-amino-2-methyl-1-propanol
DEA	Diethanolamine
DGA	Diglycolamine
DIPA	Diisopropylamine
MDEA	N-méthyl-diéthanolamine
MEA	Monoéthanolamine
NMP	N-méthylpyrrolidone
TEA	Triéthylamine
TETA	Triéthylène tétramine
ASU	Unité de séparation de l'air
CC	Chambre de combustion
CP	Centrales au charbon pulvérisé
IGCC	Cycle Combiné à Gazéification Intégrée (Integrated Gasification Combined Cycle)
NGCC	Centrale à cycle combiné au gaz naturel (Natural Gas Combined Cycle)
TAC	Turbine à combustion
TAV	Turbine à vapeur
G	Générateur

Sommaire

Résumé

Abstract

Remerciement

NOMONCLATURES.

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre(I): Différents procédés de captage

I.1 INTRODUCTION	2
I.2 Captage du CO ₂ en postcombustion	2
I.2.1 Principe	2
I.2.2 L'absorption chimique	3
I.2.3 Procédé de séparation du CO ₂ par absorption chimique	5
I.2.3 Les procédés d'absorption chimique commerciaux	7
I.2.4 Dimensions du procédé de captage	7
I.3 Captage du CO ₂ grâce à l'oxy-combustion	8
I.3.1 Principe	8
I.3.2 Le procédé de captage du CO ₂	9
I.4 Captage du CO ₂ en pré-combustion	12
I.4.1 Principe	12

CHAPTER(II) : procédé de simulation avec logiciel aspen HYSYS

II-1- Introduction au logiciel de simulation HYSYS	15
II -2-Système d'unités	15
II.2.1 - Cree nouveau cas	16
II - 2 - 2 - Créer un Fluid Package	16
II. 2. 3 - Sélectionner les composants du mélange	17
II. 3.1 - Espace simulation	19
II. 3.2 - Compositions	20
II.3.3 - Installer les unités opératoires	22

CHAPITER(III) : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1- Description du procédé de captage	28
III.2- Caractéristiques des fumées	29
III.3-Résultats des simulations	29
III.4-Optimisation du procédé de captage	30
III.4.1-Colonne d'absorption	31
III.4.1.1-Compression des fumées	30
III.4.1.2-Nombre d'étage théorique de la colonne d'absorption	30
III.4.2-Colonne de régénération	31
III.4.2.1-Pression de la colonne de régénération	31
III.4.2.2-Nombre d'étage théorique de la colonne de régénération	31
III.4.3-Influence de la concentration en amine et du taux de charge pauvre	32
III.4.3.1 - MEA	32
III.4.3.2- MDEA	32
III.5.3.4 - MDEA 37% w +HA 3 % w	33
Conclusion General	
References Bibliographies	

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les changements climatiques constituent un problème mondial pour l'environnement, l'augmentation de la température de la terre a causé d'énormes problèmes à savoir le déséquilibre dans l'écosystème.

L'effet de serre est causé principalement par l'augmentation de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère ; cette augmentation est due à l'activité humaine (industrie de pétrole et gaz ; cimenterie ...) la réduction de la concentration en CO₂ devient de plus en plus indispensable ; plusieurs procédés visent à réduire la concentration en CO₂ permis ces procédés le captage de CO₂ en post combustion par un solvant amine.

Notre travail consiste à faire une simulation de captage de CO₂ par un solvant amine qui est le mono éthanol amine (MEA) et n-méthyl-diéthanol amine (MDEA) et n-méthyl-diéthanol + HA (MDEA+HA) pour un système de captage pour cela nous avons divisé notre travail comme suit :

- dans le premier chapitre on a parlé de différents procédés de captage de CO₂
- la description de principe de fonctionnement du logiciel hysys est décrite dans le deuxième chapitre
- dans le troisième chapitre nous avons montré quelques résultats de simulation avant de conclure

Chapitre(I) :

Différents procédés de captage

Chapitre(I) : Différents procédés de captage

I.1 INTRODUCTION :

La lutte contre les émissions de gaz à effet de serre a motivé de nombreuses recherches sur les procédés de captage du CO₂, qui constituent la partie la plus pénalisante en terme énergétique de la chaîne captage-transport-stockage.

La séparation du CO₂ des autres constituants présents dans les fumées (azote, argon et oxygène) est nécessaire pour les raisons majeures :

- Limiter la consommation d'énergie lors de la compression du CO₂ avant le transport
- Limiter la quantité de gaz injecté dans le lieu de stockage trois concepts majeurs liés à la récupération du CO₂ :
- Le captage du CO₂ en post-combustion à partir des fumées grâce à un solvant chimique.
- L'oxy-combustion qui consiste à brûler le combustible avec de l'oxygène séparé préalablement de l'azote de l'air. Ce procédé permet de concentrer le CO₂ dans les fumées et d'en faciliter la récupération.
- La décarbonisation du combustible : conversion en gaz de synthèse (H₂ + CO) suivi d'une conversion du CO en CO₂ dans un réacteur shift. Le captage du CO₂ s'effectue en pré-combustion, c'est à dire en amont du système de production d'électricité.

I.2 Captage du CO₂ en post-combustion :

I.2.1 Principe :

L'objectif du captage du CO₂ en post-combustion est de récupérer le CO₂ présent dans les fumées en sortie de chaudière. Le principe repose sur l'utilisation de deux colonnes : une colonne d'absorption permettant de séparer le CO₂ des autres constituants gazeux à l'aide

d'un solvant et une colonne de régénération permettant de récupérer le CO₂ sous forme gazeuse et de régénérer le solvant.

La concentration en CO₂ dans les fumées dépend du combustible utilisé. Dans le cas d'une centrale NGCC, la concentration sera de l'ordre de 3-5 vol.%, alors que pour une centrale CP elle pourra atteindre entre 10 et 15 vol.%. Le charbon contenant plus de carbone par unité de masse, la quantité de CO₂ formé durant la combustion est plus importante. Les fumées étant récupérées à pression atmosphérique, la pression partielle en CO₂ est très faible.

- Les solvants physiques séparent le CO₂ des autres constituants gazeux par différence de solubilisation. Le CO₂, plus soluble, se retrouve sous forme moléculaire dans le solvant. Pour une concentration en CO₂ donnée dans le solvant, la thermodynamique associe une pression partielle du CO₂ à l'équilibre via la loi de Henry.

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot C_{CO_2}$$

P_{CO_2} : la pression partielle en CO₂

H_{CO_2} : la constante de la loi de Henry associée au CO₂

C_{CO_2} : la concentration en CO₂ dans le solvant.

Les solvants chimiques permettent, quant à eux, une bonne séparation du CO₂ même à faible pression partielle. Le CO₂ sous forme gazeuse se solubilise dans le solvant puis réagit avec une autre molécule (amine, carbonate de potassium...). La réaction chimique permet de limiter la présence du CO₂ sous forme moléculaire dans le solvant et donc de diminuer la pression partielle en CO₂ à l'équilibre. Cela permet une séparation du CO₂ même à faible pression partielle.

I.2.2 L'absorption chimique

Les solvants chimiques sont généralement des solutions aqueuses à base d'amines. Les amines sont des molécules organiques comportant une ou plusieurs fonctions amines ($-N$). Le groupement amine assure la basicité de la solution nécessaire à la réaction avec les gaz acides.

Ces amines sont classées suivant le degré de substitution de leur atome d'azote. Pour le captage du CO_2 , les amines les plus utilisées sont :

- ❖ Primaire : la monoéthanolamine (MEA) et la diglycolamine (DGA). Ce sont des amines très réactives avec les gaz acides et qui permettent des séparations de grande pureté. Cependant leur capacité d'absorption du CO_2 est relativement faible :
 - ✓ l'absorption d'une mole de CO_2 nécessite deux moles d'amine car
 - ✓ le carbamate formé par la réaction entre le CO_2 et l'amine est très stable.
- ❖ Secondaire : la diéthanolamine (DEA) et la diisopropanolamine (DIPA). Elles sont moins réactives que des amines primaires et ne sont donc à utiliser que pour des objectifs moins exigeants en termes de pureté. La dégradation avec le COS et le CS_2 est aussi moindre que pour les amines primaires. La tension de vapeur de la DEA est assez faible, limitant les pertes par évaporation. Par contre, il existe plusieurs réactions irréversibles avec le CO_2 , formant des produits de dégradation corrosifs.
- ❖ Tertiaire : la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) et la Triéthanolamine (TEA). Ces amines sont encore moins réactives que les amines secondaires mais leur capacité d'absorption est plus grande. Pour une solution aqueuse de MDEA, il faut une mole d'amine pour absorber une mole de CO_2 . La MDEA n'agit pas directement avec le CO_2 mais comme un catalyseur pour l'hydratation du CO_2 . La solution aqueuse peut contenir 60 mass.% de MDEA sans que les pertes par évaporation soient trop importantes. De plus elle est très résistante aux dégradations thermiques et chimiques. Puisque la vitesse de réaction des amines tertiaires avec le CO_2 est très lente, ces amines sont parfois activées avec des amines primaires ou secondaires afin d'augmenter leur réactivité vis-à-vis du CO_2 .

Avec l'utilisation d'un solvant chimique, il y a deux caractéristiques principales à prendre en compte.

- La cinétique de la réaction d'absorption du CO₂ : les amines primaires sont plus réactives que les amines secondaires, elles-mêmes plus réactives que les amines tertiaires. La vitesse d'absorption du CO₂ influera sur le dimensionnement de la colonne d'absorption et donc sur le coût d'investissement du procédé de captage.
- La solubilité du CO₂ dans le solvant : une amine réactive avec le CO₂ permettra d'avoir une très bonne solubilité du CO₂ mais sera plus difficilement régénérable. Choisir une amine plus facilement régénérable est tentant mais cela se fait au détriment de la vitesse de réaction et de la solubilité du CO₂. La taille de l'installation sera donc plus importante et donc plus coûteuse.

I.2.3 Procédé de séparation du CO₂ par absorption chimique :

La Figure 1 représente un procédé de traitement de fumées avec absorption du CO₂ par un solvant chimique et régénération du solvant par apport de chaleur.

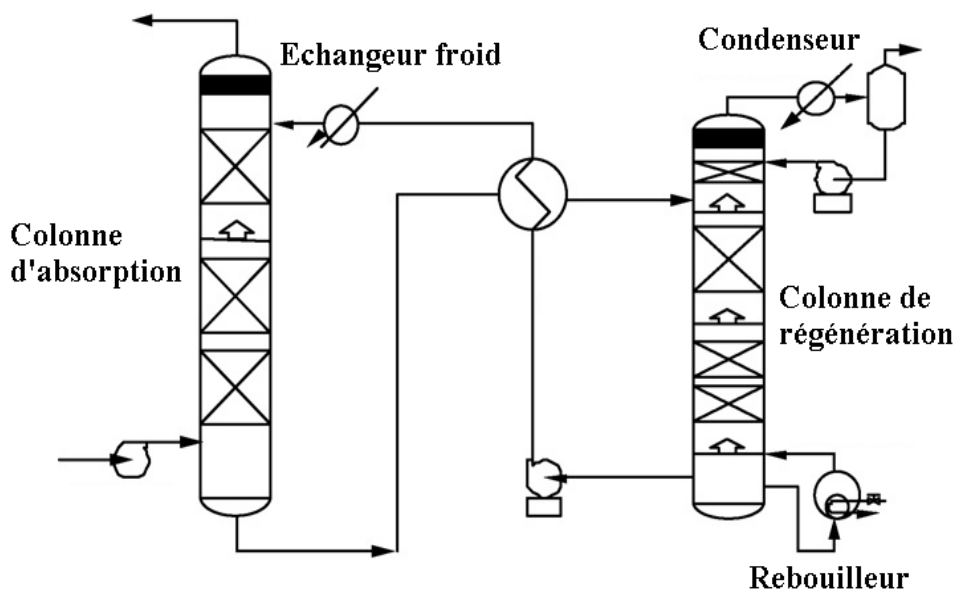


Figure 1. Procédé d'absorption chimique

Par la suite on désignera par α le taux de charge en CO₂, c'est à dire le rapport entre la quantité de CO₂ présent dans le solvant sous forme moléculaire et ionique et la quantité d'amine présente initialement sous forme moléculaire et ionique

$$\alpha_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} / n_{\text{amin}}$$

α_{CO_2} : taux de charge de la solution, molCO₂/mol amine. La concentration en amine libre est obtenue.

Lors de la séparation du CO₂, le taux de charge passera d'une valeur minimale correspondant à la quantité résiduelle en CO₂ dans le solvant jusqu'à une valeur maximale après absorption du CO₂. Le qualificatif « pauvre » associé au taux de charge ou au solvant fera référence à la quantité minimale du CO₂ dans le solvant tandis que le qualificatif « riche » désignera la quantité maximale du CO₂ dans le solvant après absorption.

Les fumées à traiter sont généralement comprimés avant le procédé de captage pour compenser les pertes de charge dans la colonne d'absorption. Elles sont ensuite introduites en pied de colonne d'absorption et le solvant pauvre en tête de colonne. Tout au long de la colonne, les amines vont réagir avec le CO₂. Le gaz récupéré en tête de colonne d'absorption est épuré en CO₂. Le taux de captage dépend des caractéristiques de la colonne, du solvant, du gaz à traiter et des débits des effluents. Le taux de charge riche de la solution est limité par la capacité d'absorption de l'amine. En effet plus le taux de charge en CO₂ augmente plus la pression partielle du CO₂ à l'équilibre augmente, limitant ainsi la vitesse d'absorption. De plus, une valeur limite du taux de charge riche peut être fixée en pratique pour éviter des problèmes de corrosion.

Le solvant enrichi en CO₂ sortant en pied de colonne d'absorption est envoyé dans la colonne de régénération après avoir été préchauffé par le solvant régénéré sortant de la colonne de régénération. Ce préchauffage permet de limiter la puissance thermique nécessaire pour amener la température du solvant riche jusqu'à la température de la colonne de régénération. La colonne de régénération est composée d'un rebouilleur et d'un condenseur. Le rebouilleur, situé en pied de colonne, récupère la chaleur de condensation de la vapeur basse pression (BP) pour inverser la réaction entre l'amine et le CO₂. Le condenseur, situé en tête de colonne, condense la vapeur d'eau du flux gazeux et la réinjecte dans la colonne. L'énergie nécessaire à la régénération du solvant est appelée chaleur de régénération ou encore chaleur de rebouillage en référence au rebouilleur de la colonne. Le solvant régénéré

est renvoyé vers la colonne d'absorption après avoir préchauffé le solvant riche. Le gaz récupéré en tête de colonne de régénération est essentiellement composé de CO₂ et de vapeur d'eau. Ce flux gazeux est alors totalement déshydraté et comprimé. Le CO₂ doit être à l'état supercritique pour augmenter sa densité et diminuer les coûts liés au transport et au stockage.

I.2.3 Les procédés d'absorption chimique commerciaux :

Bailey et Feron (2005) récapitulent les principaux procédés d'absorption chimique commerciaux :

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

I.2.4 Dimensions du procédé de captage :

L'installation d'un procédé de captage du CO₂ est un investissement conséquent, notamment en raison des dimensions des colonnes. Yokoyama (2004), qui se base sur une étude de faisabilité sur une centrale au gaz naturel liquide de 600 MW, rapporte qu'un procédé de captage, à base de MEA et dimensionné pour récupérer 5800 tonnes de CO₂ par jour, comprendrait 4 trains de colonnes d'absorption et de désorption. Les colonnes d'absorption auraient un diamètre de 4,7 mètres et une hauteur de 44 mètres. Quant aux colonnes de régénération, leur hauteur serait limitée à 25 mètres. Les colonnes représentent la majorité du coût du procédé de captage (Abu-Zahra et al. 2007b). Il est donc primordial de trouver des solvants assez réactifs avec le CO₂ pour limiter la taille des installations

I.3-Captage du CO₂ grâce à l'oxy-combustion

Avec une combustion à l'air, la concentration du CO₂ dans les fumées est de l'ordre de 3 à 15 vol.% suivant le type de combustible. L'azote présent dans l'air constitue le principal diluant.

Les procédés d'absorption chimique, permettant une séparation CO₂-N₂, entraînent des surcoûts énergétiques importants. L'oxy-combustion a pour objectif d'éviter la dilution à l'azote en brûlant le combustible avec de l'oxygène quasiment pur. La combustion donne des fumées riches en CO₂ et H₂O. La récupération du dioxyde de carbone est alors plus aisée.

Le concept d'oxy-combustion appliqué aux centrales thermiques est communément appelé concept O₂/CO₂.

I.3.1-Principe :

Lorsque l'oxy-combustion est appliquée à une centrale électrique, type NGCC ou CP, il faut qu'une partie des fumées sortant de la chaudière de récupération de chaleur soit recyclée pour contrôler la température de flamme dans la chambre de combustion. Dans le cas d'une centrale NGCC, environ 90% des fumées sont recyclées contre 70% pour une centrale CP. Une petite partie des fumées est alors traitée pour séparer le CO₂, permettant une réduction de la taille des installations.

La Figure 2 représente le schéma de principe d'une centrale NGCC convertie pour un fonctionnement en oxy-combustion. La centrale électrique peut être découpée en quatre éléments principaux : l'ASU qui fournit l'oxygène nécessaire à la combustion du gaz naturel, la turbine à combustion (TAC), la chaudière de récupération de la chaleur avec les turbines à vapeur (TAV) et le procédé de séparation du CO₂ situé en aval du système de production d'électricité. L'oxy-combustion a lieu dans la chambre de combustion (CC) de la turbine à combustion.

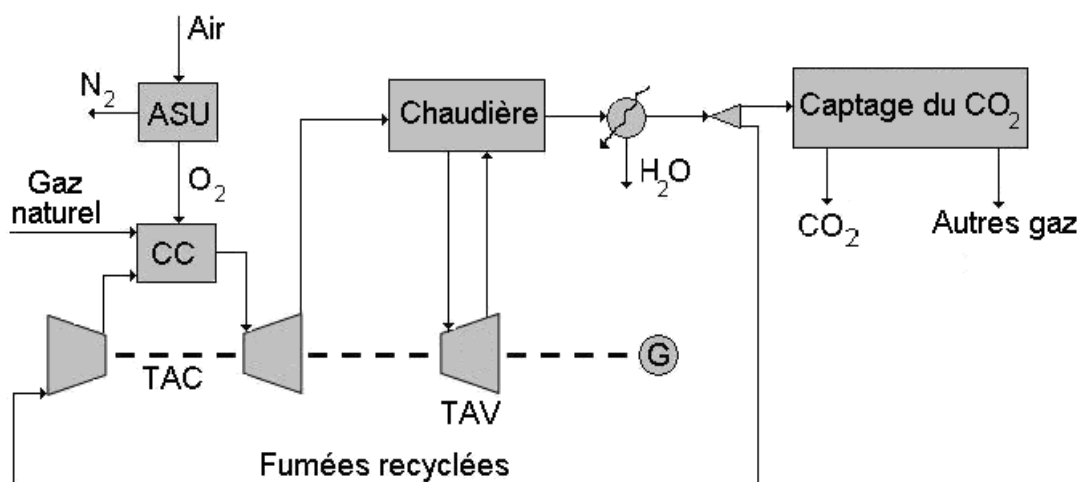


Figure 2. Schéma de principe du cycle O₂/CO₂ appliqué à une NGCC

I.3.2 Le procédé de captage du CO₂ :

Les fumées sortant de la chaudière sont riches en CO₂ mais il faut encore les purifier et compresser le flux de CO₂ final. Etant donné la grande concentration en CO₂, un procédé frigorifique fonctionnant aux alentours de 223 K est tout indiqué pour séparer le CO₂ des gaz non-condensables à cette température tels que l'argon, l'oxygène ou encore l'azote.

Dans la littérature, il existe peu d'études détaillant le procédé de séparation du CO₂.

Wilkinson et al. (2000) ont proposé un procédé de séparation frigorifique (Figure 3) faisant intervenir un train de compression et deux séparateurs gaz-liquide à 257,15 K et 220,15 K.

Après l'étage de compression à 3,4 MPa, une partie des fumées est envoyée vers le dernier étage de compression et l'autre partie est complètement déshydratée avant d'entrer dans un échangeur thermique où elle est refroidie à 257,15 K. Cet effluent entre alors dans le premier séparateur gaz-liquide. Le flux gazeux, appauvri en CO₂, est refroidi à 220,15 K. Il rentre alors dans le deuxième séparateur gaz-liquide pour subir une deuxième purification. La phase gazeuse, principalement constituée de gaz non condensables, cède ses frigories avant d'être rejetée à l'atmosphère. Les frigories complémentaires nécessaires au fonctionnement de ce procédé sont fournies par détente des flux liquides enrichis en CO₂ recueillis aux pieds des deux séparateurs gaz-liquide. Ces flux sont alors réintroduits dans le circuit de compression.

La fraction envoyée vers la compression finale n'est pas spécifiée par les auteurs. De plus la place du procédé de déshydratation ne semble pas appropriée puisqu'il est possible que la fraction d'eau dans le flux de CO₂ final ne soit pas suffisamment petite pour satisfaire les spécifications liées au transport. Finalement il faut s'assurer que, lors de la détente du flux quittant le séparateur gaz-liquide à 220,15 K, le CO₂ ne se solidifie pas lorsque la température baisse. Une possibilité serait que le flux cède dans un premier temps ses frigories puis qu'il soit détendu pour produire des frigories complémentaires. Ainsi la température du flux ne descendrait pas en dessous de 220,15 K limitant les risques de solidification du CO₂.

Wilkinson et al. (2001) ont proposé un autre schéma de séparation du CO₂, similaire au précédent (Figure 4). Ils compressent les fumées jusqu'à 3,4 MPa et les déshydratent complètement pour éviter la formation de cristaux dans le procédé frigorifique. Elles passent alors dans un premier échangeur à contre-courant avec les gaz non condensables, qui vont être rejetés à l'atmosphère, et les flux enrichis en CO₂ sortant des deux séparateurs gaz-liquide. Les fumées refroidies sont ensuite envoyées vers un premier séparateur gaz-liquide afin de récupérer un flux riche en CO₂ en pied de colonne et un flux appauvri en tête de colonne. Ce dernier flux entre alors dans un nouvel échangeur pour être sous-refroidi pour améliorer la séparation du CO₂ et augmenter le taux de captage. Le flux entre alors dans un nouveau séparateur gazliquide.

Le flux récupéré en tête de colonne, composé principalement de gaz incondensables, sert à refroidir les flux entrant dans les deux séparateurs gaz-liquide et pourra être détendu pour fournir de la puissance supplémentaire. Quant au flux récupéré au pied du séparateur, il est détendu pour fournir les frigories nécessaires au procédé. Après passage dans les deux échangeurs, il est recomprimé pour être mélangé avec le premier flux soutiré au pied du premier séparateur. Les frigories du procédé sont donc fournies par un procédé de compression-détente du flux riche en CO₂. Les niveaux de température et de pression des différents flux ne sont passpécifiés par les auteurs. On peut remarquer que le flux récupéré au pied du premier séparateur ne subit pas d'autres purifications. Il n'est pas évident que la pureté du flux de CO₂ soit suffisante pour satisfaire les spécifications liées au transport et au stockage.

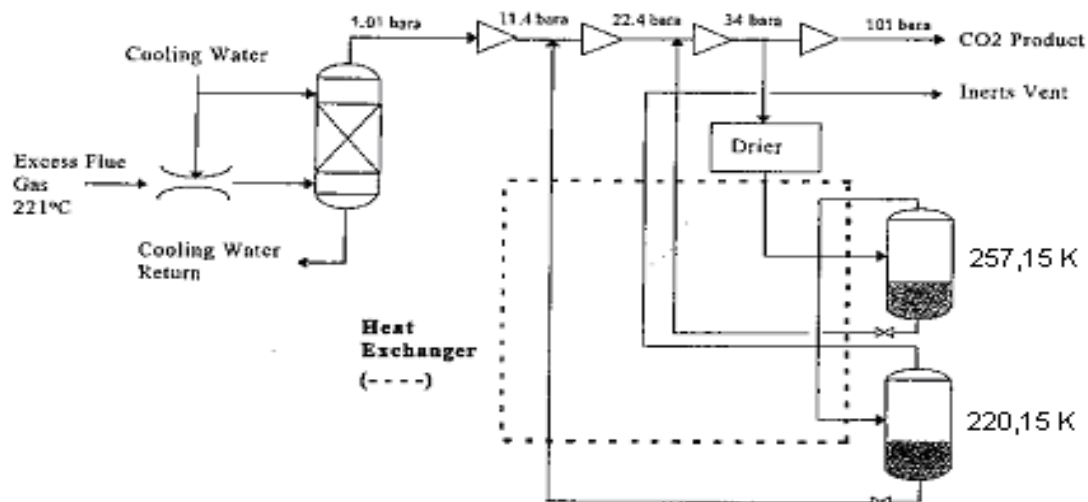


Figure 3. Procédé de séparation du CO2

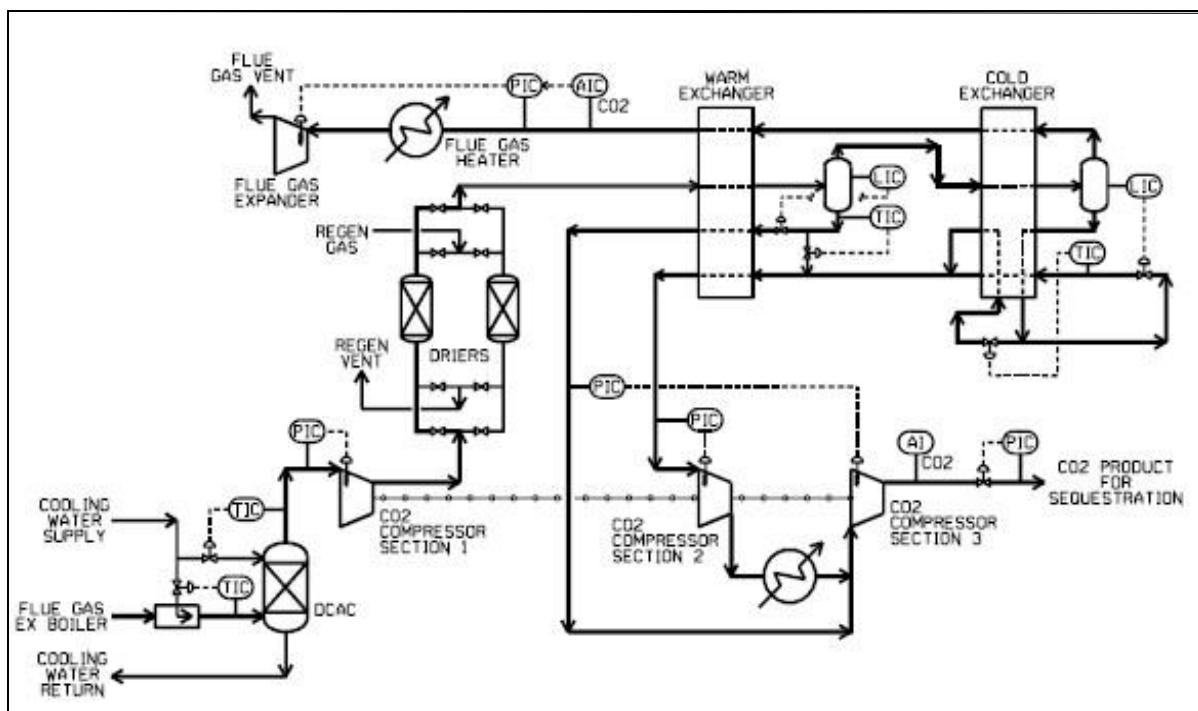


Figure 4. Procédé frigorifique de séparation du CO2

I.4 Captage du CO₂ en pré-combustion

I.4.1 Principe

Le combustible (charbon ou gaz naturel) est converti, avant le système de production d'électricité, en un gaz de synthèse composé de H₂, CO et CO₂. Il est alors possible de séparer le carbone de l'élément énergétique H₂ en amont de la chambre de combustion.

Dans le cas du charbon, la conversion du combustible se fait dans des gazéificateurs où se déroule la combustion partielle du charbon à l'oxygène. On parle alors de centrale Cycle Combiné à Gazéification Intégrée (IGCC). Dans le cas du gaz naturel, on fait appel à un four de reformage, procédé bien connu dans les usines de production d'ammoniaque et de dihydrogène.

L'étude sur les IGCC a déjà été réalisée par Descamps et al. (2007) et ne sera pas détaillée dans cette partie. Seul le reformage du gaz naturel est abordé. 1.2.3.4 Procédé de captage du CO₂

Le captage du CO₂ nécessite l'étude de l'intégration de ce procédé avec la centrale. Après conversion du combustible en H₂ et CO₂, la pression du gaz de synthèse est comprise entre 2,0 à 6,0 MPa. Il est possible de traiter le gaz de synthèse par un procédé d'absorption chimique, physique ou des procédés d'adsorption. Des taux de séparation importants (jusqu'à 98%) peuvent être atteints.

Dans le cas d'une IGCC, Descamps (2004) a comparé, sur la base du rendement, les résultats disponibles dans la littérature pour un captage en amont ou en aval de la turbine à combustion.

Dans ce dernier cas, les solvants chimiques étaient à base de MEA et conduisaient à une réduction plus importante du rendement par rapport à un captage en amont de la turbine. Ce dernier type de captage permet de profiter de la haute pression partielle en CO₂, consécutive à la gazéification. De plus cela permet de réduire le volume des gaz à traiter. L'auteur a donc retenu l'option du captage du CO₂ en pré-combustion. Deux procédés basés sur l'absorption physique (méthanol et N-méthylpyrrolidone (NMP)) et deux procédés basés

sur l'absorption chimique (AMP et MDEA/MEA) ont été comparés. Le gaz de synthèse contenait environ 38 mol.% de CO₂ et 52 mol.% de H₂. La pression était de 2,36 MPa. Les pertes en solvants sont plus importantes pour les solvants physiques, notamment pour le méthanol. Les consommations énergétiques de compression du CO₂ sont quasiment identiques pour les quatre procédés. Par contre, les résultats montrent un besoin plus élevé en énergie thermique pour la régénération des solvants chimiques. La régénération du solvant nécessite une chaleur de rebouillage de 4,05 GJ.t⁻¹ de CO₂ séparé avec le mélange d'amines MDEA-MEA et de 2,7 GJ t⁻¹ de CO₂ avec l'AMP. Cependant ces résultats sont dépendants du taux de charge pauvre en CO₂ dans le solvant régénéré. La chaleur de rebouillage est bien moins importante pour les solvants physiques car une plus grande partie du CO₂ est récupérée par détente avant la colonne de régénération.

Le fonctionnement des colonnes d'absorption avec le méthanol et le NMP se fait à basse température et exige l'utilisation de machines frigorifiques. Les solvants physiques ne présentent pas de décomposition chimique ni de dégradation amenant des problèmes de corrosion. L'auteur a donc opté pour le méthanol qui est un produit toxique mais dont les risques sont bien connus et généralement maîtrisés par les bailleurs de licence. Le méthanol est par contre volatil mais des procédés existants permettent de réduire les pertes par lavage du gaz à l'eau puis distillation. Le méthanol a aussi été retenu en raison de son faible coût à l'achat et de sa capacité d'absorption élevée à faible température (Descamps, 2004).

Comme cité précédemment, un des avantages du captage en pré-combustion est la forte pression partielle du CO₂ dans le gaz de synthèse. Cela permet de réduire la taille des installations et d'avoir une force motrice plus importante pour l'absorption physique.

L'efficacité des solvants physiques a déjà été prouvée et ils sont depuis longtemps utilisés dans les usines de production d'ammoniaque et de dihydrogène. Le procédé Rectisol à base de méthanol, le procédé Purisol utilisant du NMP et le procédé Selexol à base de polyéthylène glycol sont largement utilisés en milieu industriel.

Kanniche et Bouallou (2007) ont évalué le rendement d'une centrale IGCC avec captage du CO₂. Le gaz de synthèse entrant dans le procédé de captage du CO₂ à 2,7 MPa. Six solvants différents ont été étudiés : AMP, MDEA/MEA, MDEA activée, Selexol, méthanol et NMP.

Leur étude confirme que les solvants chimiques sont moins performants que les solvants physiques bien que la pression partielle en CO₂ dans le gaz de synthèse soit relativement faible pour un procédé d'absorption physique. Le procédé à base de méthanol est celui affichant la plus faible baisse de rendement parmi toutes les solutions envisagées.

CHAPTER(II) :

Procédé de simulation avec logiciel Aspen

HYSYS

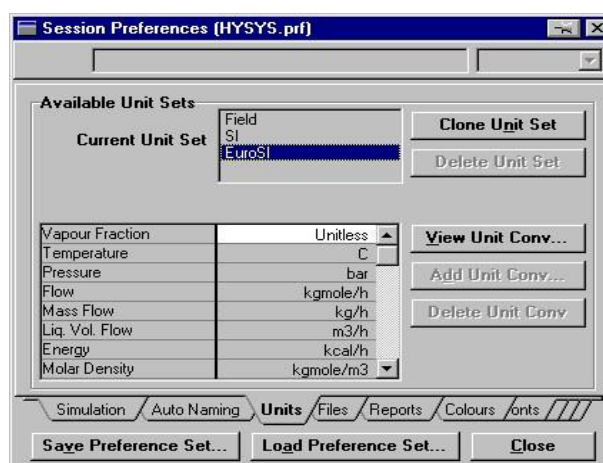
II.1- Introduction au logiciel de simulation HYSYS

Plusieurs logiciels de simulation commerciaux sont disponibles sur le marché : ASPEN Plus, HYSYS, PRO II, Prosim, Belsim, etc. Ils ont de nombreux points communs, et quelques particularités. Comme le logiciel HYSYS est également disponible sur notre système informatique, une introduction à ses possibilités vous est présentée ci-après, l'interface de définition de problème est graphique; par contre les calculs d'appareils se déroulent de manière interactive : dès qu'un appareil est spécifié et calculable, il est calculé. De plus, il est possible de réaliser des simulations du comportement dynamique des procédés.

Les notes ci-jointes se proposent de vous initier au logiciel de simulation HYSYS.

II.2-Système d'unités

La première chose à faire quand on entre dans HYSYS est de choisir son ensemble d'unités. Pour cela, il vous faut sélectionner Preferences dans le menu Tools. et ensuite choisir le set d'unités désiré. HYSYS ne vous permettra pas de changer aucun des trois ensembles d'unités présents par défaut. Cependant, il est possible de créer un ensemble d'unités en modifiant un des systèmes existants

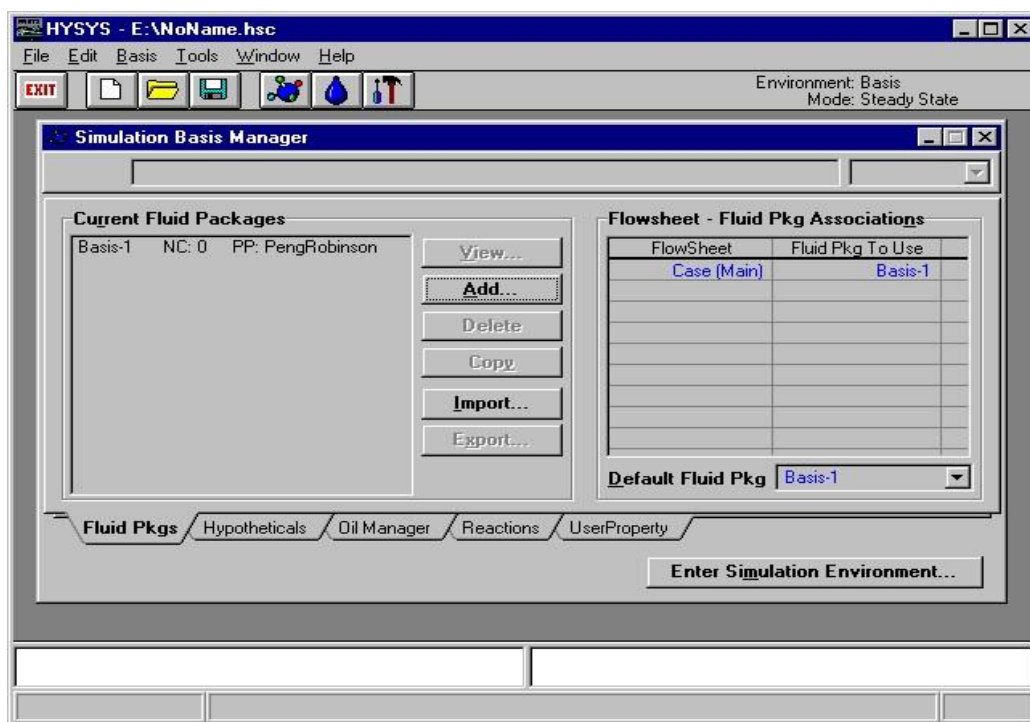


Dans notre cas, nous allons choisir: EuroSI. Si vous voulez le modifier (par exemple, vous préférez travailler en kPa plutôt qu'en bar) et par conséquent créer un nouveau système d'unités, il suffit d'appuyer sur le bouton Clone Unit Set après avoir positionner le curseur sur EuroSI. Un nouvel ensemble d'unités va apparaître automatiquement avec comme nom par défaut NewUser que l'on peut changer.

II.2.1 - Cree nouveau cas

Pour créer un nouveau cas, il suffit de sélectionner New Case dans le menu File.

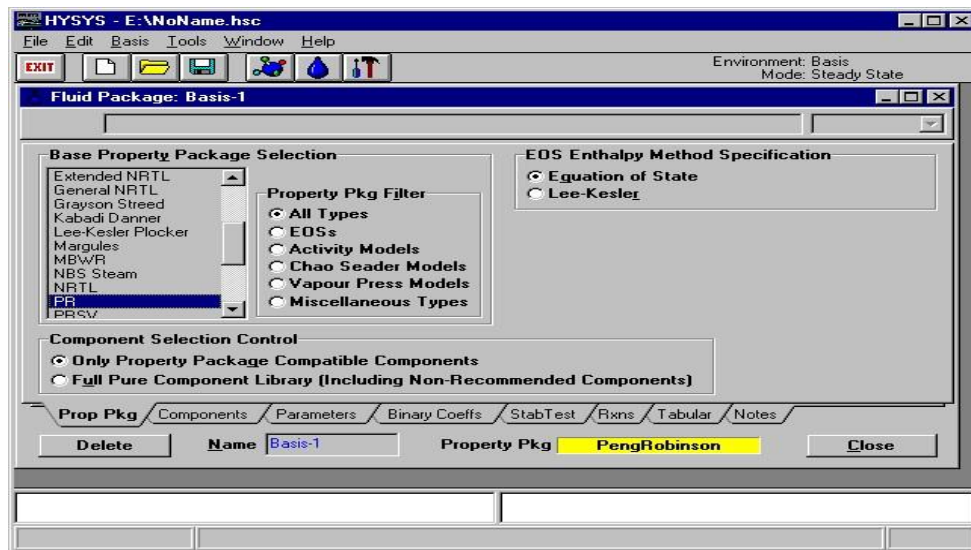
L'étape suivante est de créer un Fluid Package qui doit contenir au minimum les composants et les méthodes pour le calcul des propriétés des fluides (équation d'état).



II.2. 2- Créer un Fluid Package.

Presser la touche Add pour créer un Fluid Package : choisir l'équation d'état voulue.

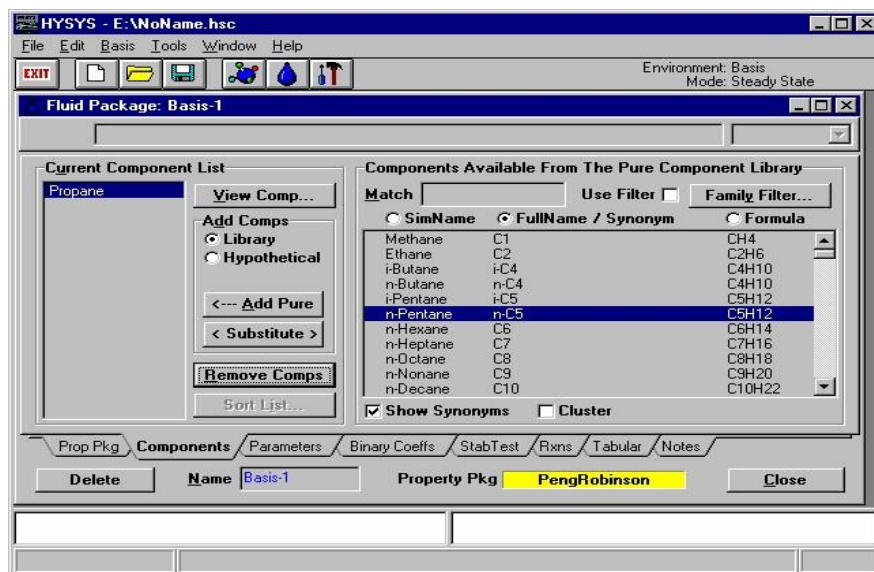
Dans notre cas, ce sera Peng - Robinson.



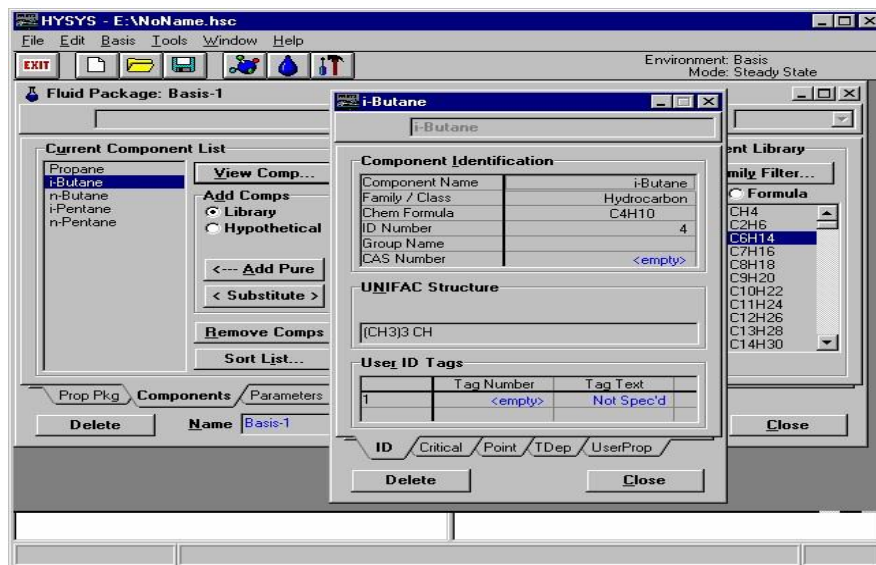
II. 2. 3 - Sélectionner les composants du mélange.

L'étape suivante est l'introduction des composants. Sélectionner la page Components soit en cliquant sur son signet, soit en pressant <Ctrl><Shift><N>. Pour sélectionner les composants désirés pour la simulation, une des possibilités est de cliquer deux fois sur un composant dans la liste, il est ainsi transféré directement dans la « Current Component List ».

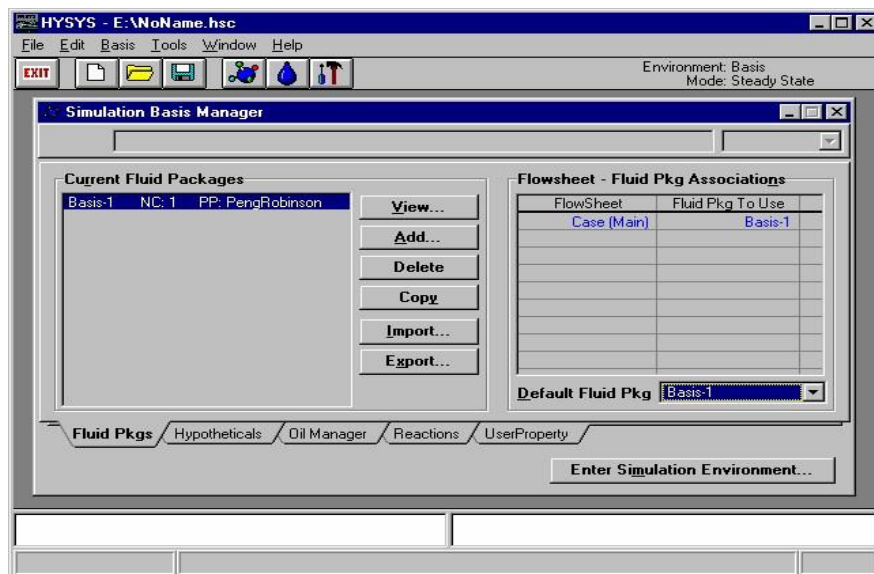
CO2 et H2O et N2 et O2



Il est possible de visualiser les propriétés des composants par la touche View Component.



Fermer la fenêtre. Noter que la liste des Current Fluid Packages renferme le nouveau Fluid package que l'on vient de créer, Basis-1 (nom par défaut) avec le nombre de composants (NC) et l'équation d'état utilisée



Maintenant que la base est définie, il est possible d'installer les flux et les opérations dans l'environnement de simulation. Pour entrer dans cet environnement, on presse le bouton Simulation Environnement.

II. 3.1 - Espace simulation.

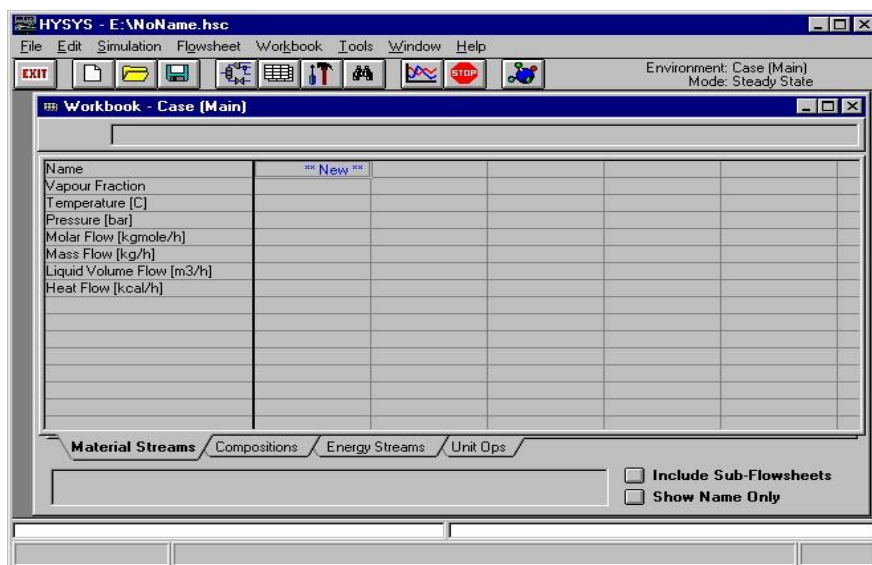
Dans l'environnement de simulation, il y a trois vues initiales:

- PFD (Process Flow Diagrams)
- Workbook
- Summary

Le PFD est une représentation graphique du flowsheet montrant les connections entre les différentes unités de ce dernier.

Le Workbook possède, quant à lui, quatre pages contenant des informations sur:

- Material streams
- Compositions
- Energy streams
- Units Ops



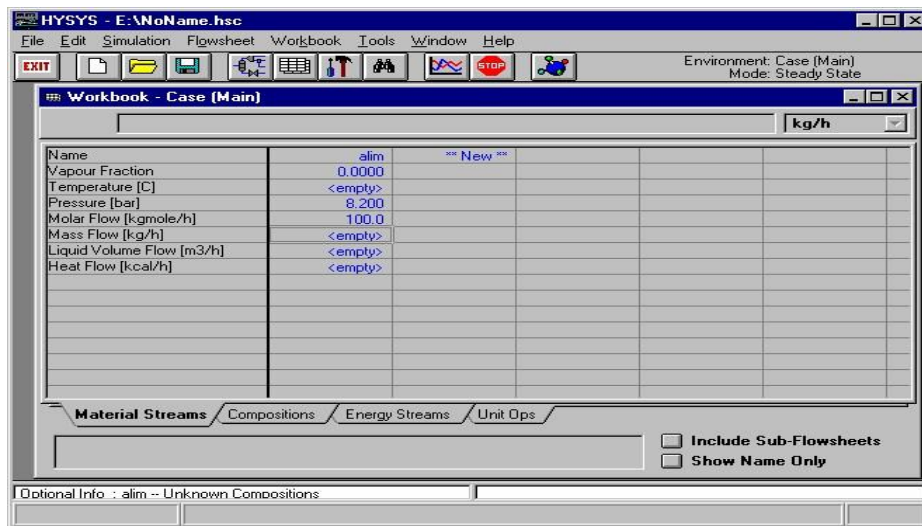
Pensez à sauver de temps en temps.

Créer un flux par l'intermédiaire du Workbook.

Flux d'alimentation "alim" taper alim, le nom du nouveau flux, dans la case New de la page Matériel

Streams du Workbook. Presser <Enter> et HYSYS va créer automatiquement le nouveau flux. Il vous reste ensuite à remplir les cases avec les propriétés que vous connaissez.

- Température 40°C
- Pressure (bar): 40
- Molar flow (kmol/h): 6758



Pour entrer les compositions double click sur la cellule mass flow.

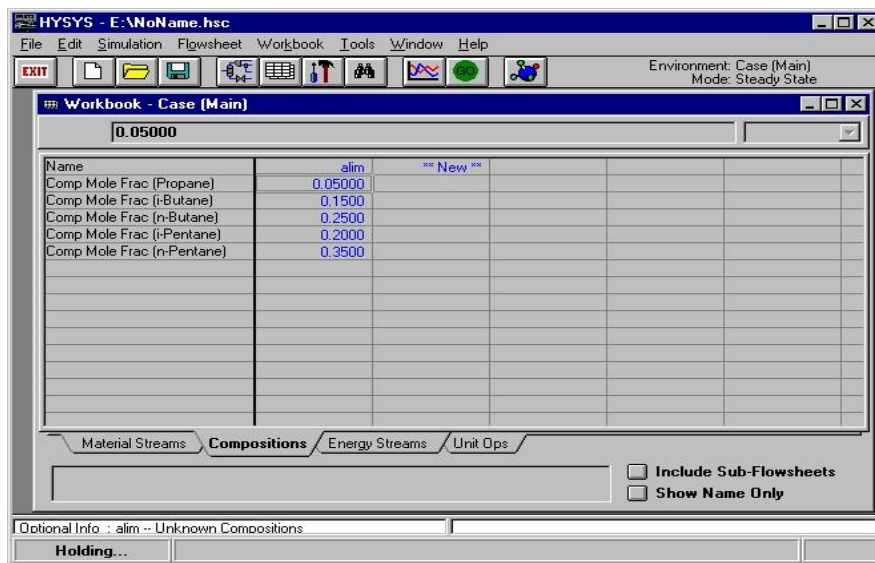
ou <Ctrl><Shift><N>

ou sélectionner le signet de la page

II. 3.2 - Compositions

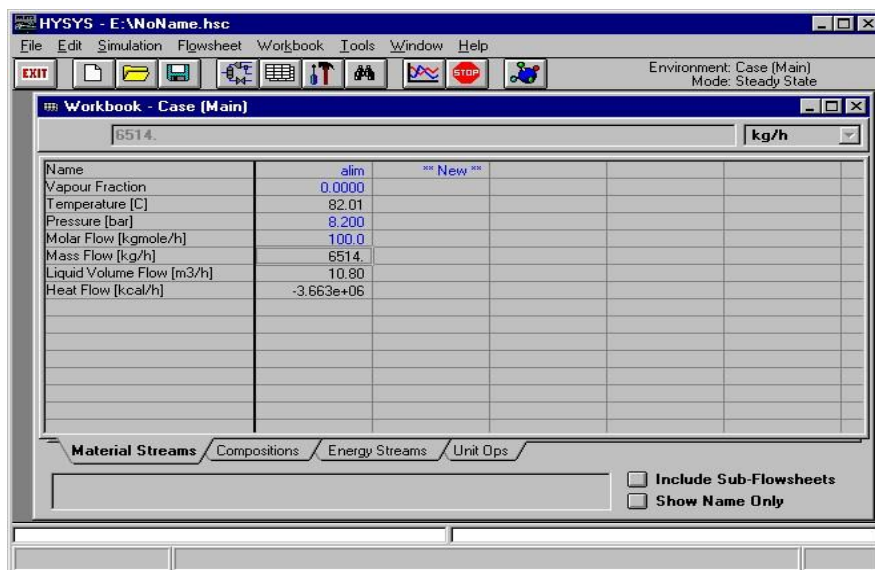
Les compositions sont données en fractions molaires!!!

Composition	CO ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂
°/° molaire	29,2285	0,3054	69,4236	1,0424



Une fois que les compositions sont bien entrées, presser le bouton OK. Le flux est maintenant complètement défini ce qui permet à HYSYS de calculer les propriétés restantes, cliquez sur le bouton vert GO. Pour retourner sur la page Material Streams, presser <Ctrl><Shift><P> ou cliquer sur son signet.

Une fois que les compositions sont bien entrées, presser le bouton OK. Le flux est maintenant complètement défini ce qui permet à HYSYS de calculer les propriétés restantes, cliquez sur le bouton vert GO. Pour retourner sur la page Material Streams, presser <Ctrl><Shift><P> ou cliquer sur son signet.

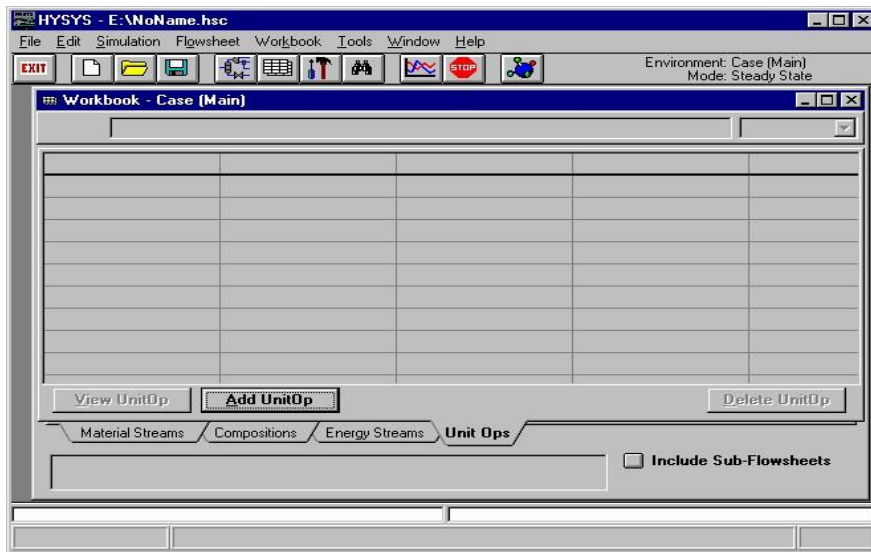


NB : un double click sur la cellule alim permet de retrouver directement les compositions.

II.3.3 - Installer les unités opératoires

Pour cela, il faut dans le Workbook, entrer dans la page Unit Ops et cliquer sur Add UnitOp. Il faut ensuite se positionner sur l'unité désirée, dans notre cas cette unité est :

Distillation Column. Pour additionner l'unité, il suffit de presser <Enter>.



La première page de l'Input Expert apparaît. Lorsque vous installer une colonne,

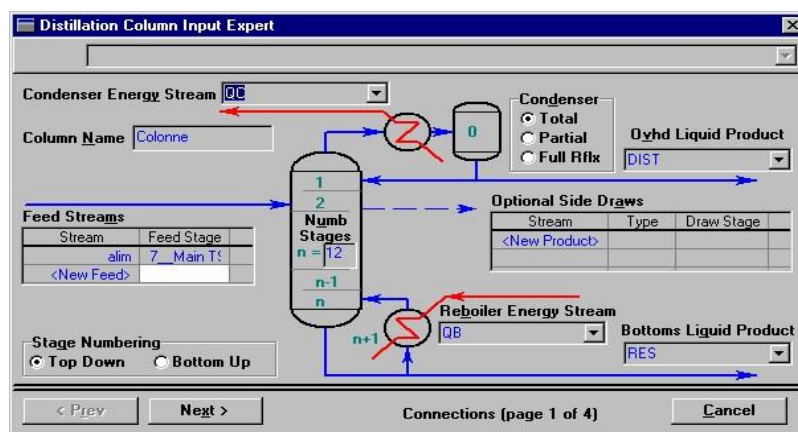
HYSYS fournit certaines valeurs par défaut qu'il est possible de modifier. C'est le cas pour le nombre d'étages (valeur par défaut = 10), donc il vous faut changer cette valeur et la rendre égale à 12.

Dans la cellule Feed Streams, indiquer le flux d'alimentation que vous avez défini préalablement (alim) : HYSYS va par défaut placer l'alimentation au milieu de la colonne c'est-à-dire à l'étage 6 (indiqué par 6_Main TS).

On sait que le condenseur est Total, d'où il vous faut le sélectionner dans le groupe

Condenser : Le flux de distillat apparaît. Il vous reste à nommer les flux:

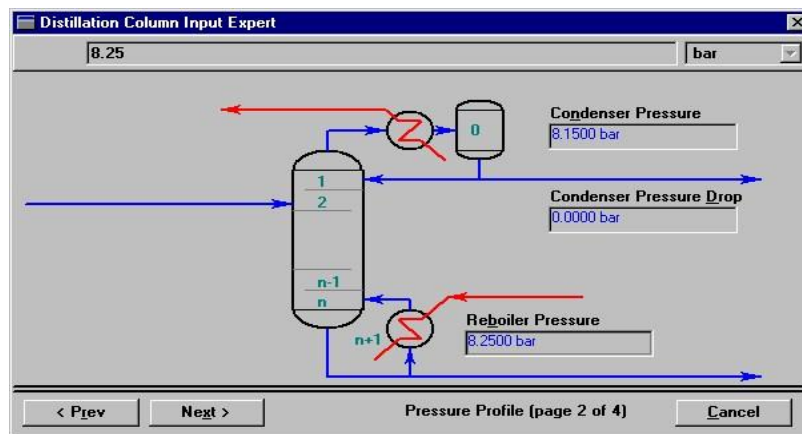
- Condenser Energy Stream: QC
- Ovhd Liquid Product: DIST
- Reboiler Energy Stream: QB
- Bottom Liquid Product: RES



Presser le bouton Next pour avancer à la page suivante qui permet de définir le profil de pression. Dans notre cas, le profil de pression est supposé linéaire. Entrer les valeurs

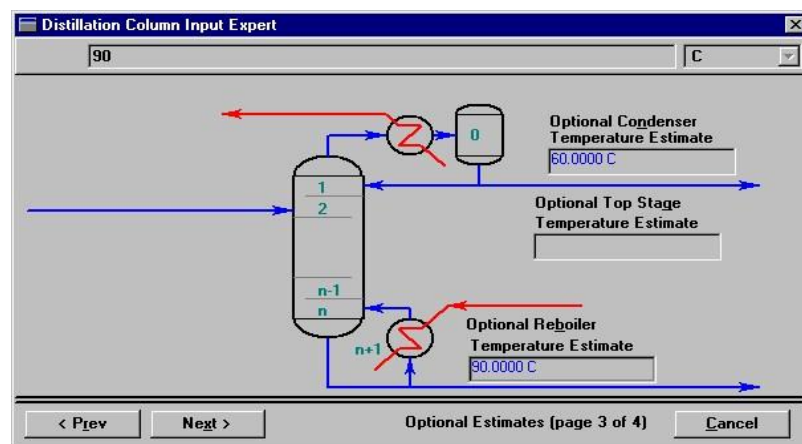
suivantes:

- Condenser Pressure : 41 bar
- Reboiler Pressure : 42 bar



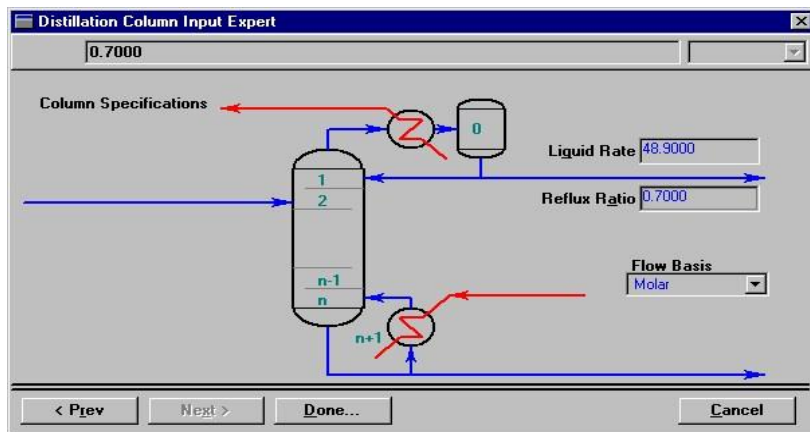
Presser le bouton Next pour avancer à la page Optional Estimate. Bien que HYSYS ne requiert pas d'estimation pour faire converger la colonne, une bonne estimation permettra d'atteindre la solution plus rapidement.

- Estimation des températures au condenseur : 60°C
- au bouilleur : 90°C



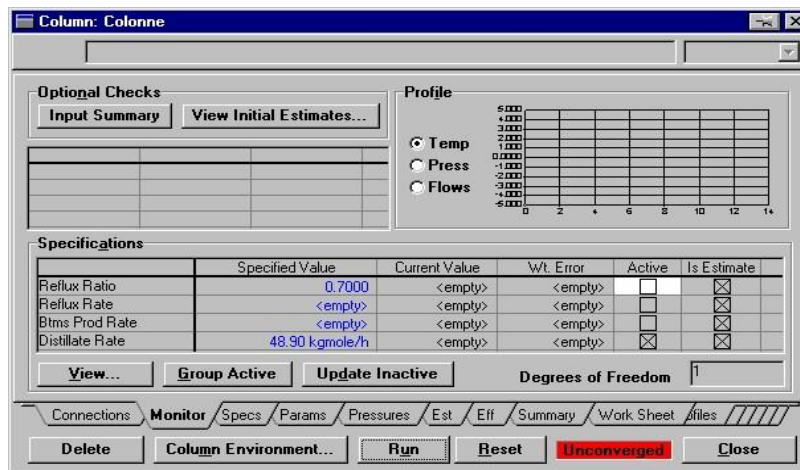
Presser le bouton Next pour avancer à la dernière page

- Liquid rate (Distillat) → Spécification: 48.9 kmol/h
- Reflux → Approximation: $125/50 = 2.5$

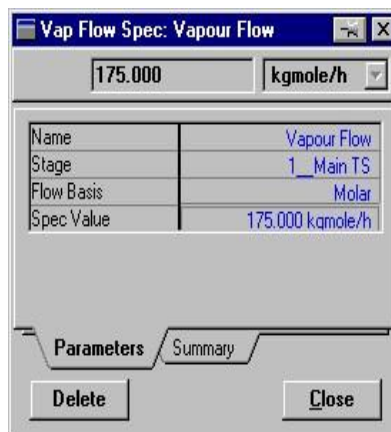
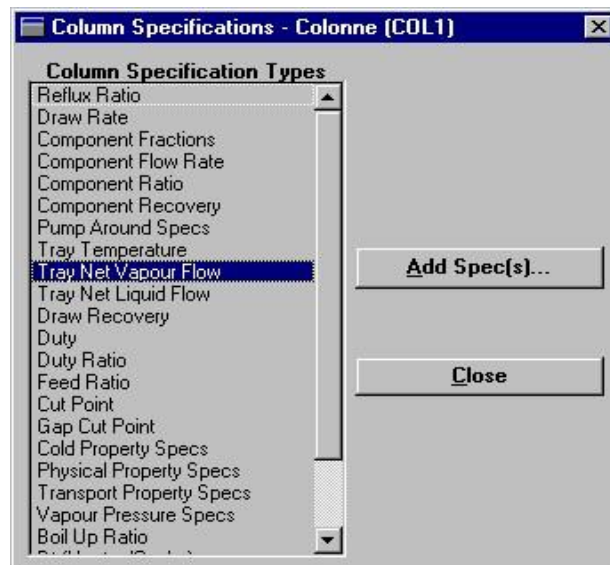
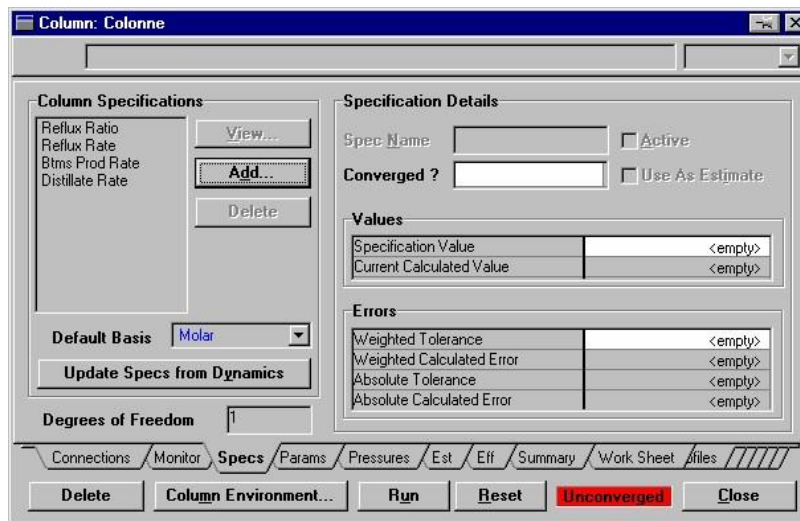


Presser le bouton Done.

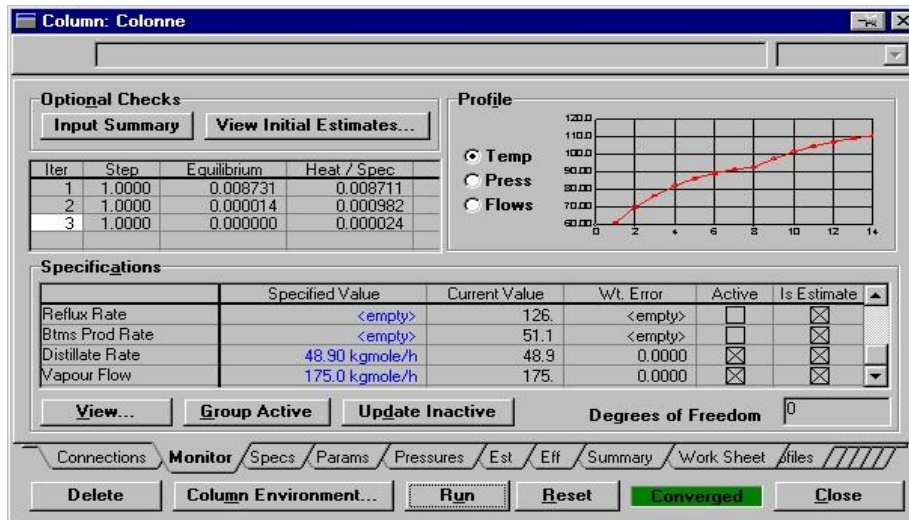
Cliquer sur l'Active Check Box du taux de reflux pour que ce soit uniquement une approximation et pas une spécification. Le nombre de DDL augmente de 1.



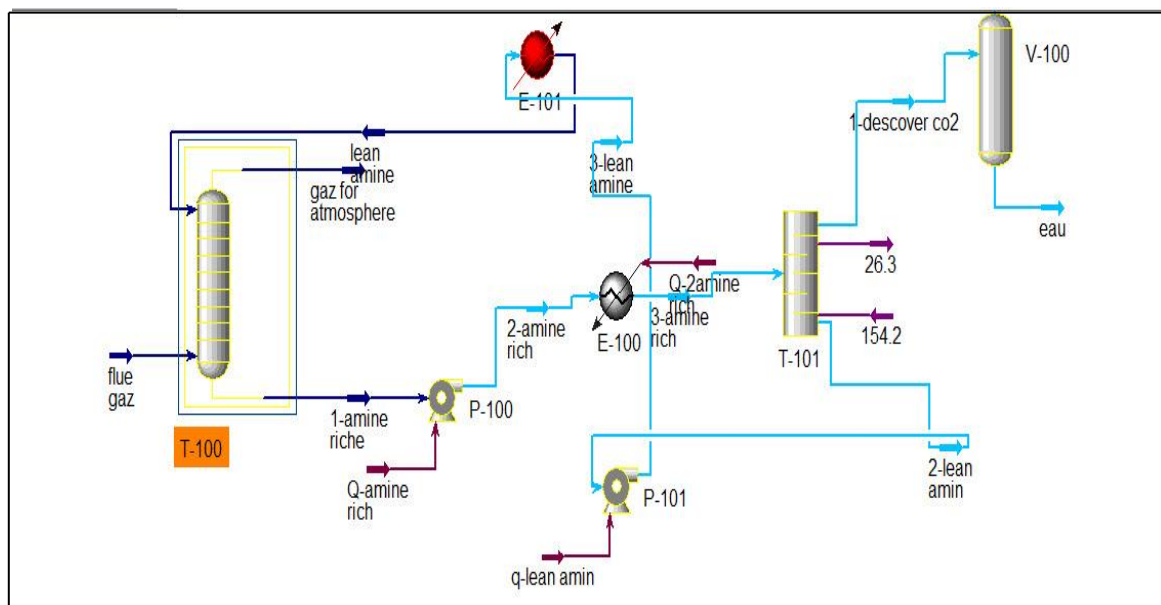
Il faut ensuite ajouter une spécification, pour cela il faut ouvrir la page Specs. Se positionner sur Tray net Vapour Flow et presser le bouton Add Specs. On veut que le débit de vapeur au condenseur (1_Main TS) soit de 175 kmol/h. La nouvelle spécification apparaît dans la liste. Il faut ensuite retourner à la page Monitor.



Pour simuler la colonne, il suffit de presser le bouton Run. La colonne converge rapidement en quelques itérations. Le profil de température est fourni dans le coin droit de la page.



Vous pouvez avoir accès à des informations plus détaillées en se déplaçant vers la page Summary. Presser le bouton PFD et vous pouvez ainsi visualiser la colonne. Il faut noter qu'il est aussi possible d'ajouter des unités ou des flux par l'intermédiaire du PFD. Les résultats, quant à eux, peuvent être obtenus en ouvrant le Workbook.



CHAPTER(III) :

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Description du procédé de captage :

Avant l'introduction des fumées dans l'absorbeur, des traitements doivent être effectués. Tout d'abord les fumées provenant de deux fours sont collectées en un seul courant, ensuite elle subissent une compression pour atteindre la pression de fonctionnement de la colonne d'absorption qui est de 40 bars, un refroidissement est aussi prévu à 40°C (température de fonctionnement de l'absorbeur), ensuite nous introduisons notre courant dans un ballon de flash pour éliminer l'eau.

Les fumées à traiter entrent dans la colonne d'absorption et subissent un lavage à contre courant par une solution aqueuse d'amine, pendant l'absorption le taux de charge en CO₂ dans l'amine passe de sa valeur minimale α_{pauv} en tête de colonne vers sa valeur la plus élevée α_{rich} au pied de la colonne. à la sortie de la colonne d'absorption les fumées riches subissent une détente dans une vanne pour diminuer la pression jusqu'à 1,5 bars ensuite dans un ballon flash pour éliminer l'eau, le flux gazeux est ensuite préchauffé avant son introduction dans la colonne de régénération par le solvant pauvre sortant de la colonne de régénération dans un échangeur à tube et à calandre, une température de pincement de 10°C est choisie d'autre part la régénération de solvant est assurée par la vapeur basse pression, l'amine pauvre sortant de la colonne de régénération est pompée et refroidie pour être recyclé dans la colonne d'absorption.

Le CO₂ après sa sortie de la colonne de régénération est déshydraté puis comprimé pour être transporté et stocké la figure 05 résume le procédé de captage.

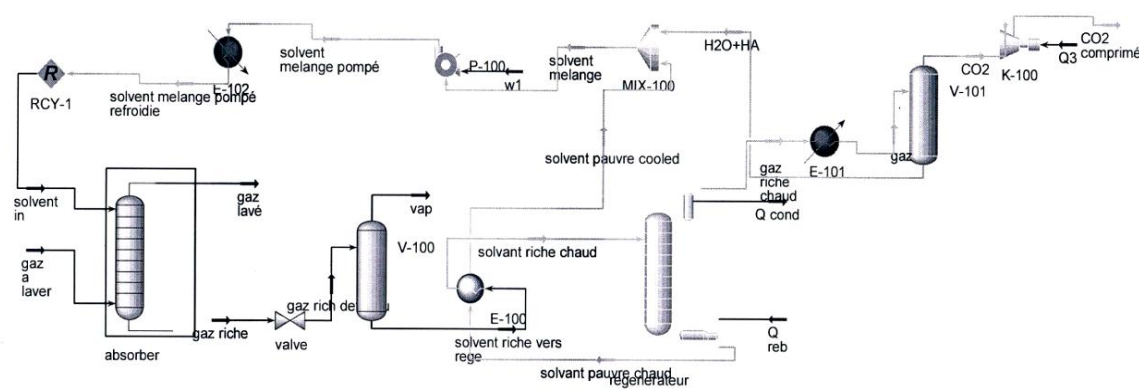


Figure 05 : flowsheet du procédé de captage du CO₂

III.2- Caractéristiques des fumées

Avant l'introduction des fumées dans l'absorbeur des traitements doivent être effectuées. Un compresseur est prévu pour élever la pression des gaz à 40 bars. Ces gaz sont refroidis ensuite jusqu'à 40°C, température de fonctionnement de l'absorbeur. Une fraction liquide apparaît suite au refroidissement, elle est à éliminer par un ballon de flash. Le débit des gaz est de 6758 kmol.h⁻¹ (221 t.h⁻¹) et leur composition est donnée dans le tableau 01 suivant :

Tableau 01 : composition du flux de gaz avant l'introduction dans l'absorbeur

Composition	CO ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂
°/° molaire	29,2285	0,3054	69,4236	1,0424

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

III.3 Résultats des simulations

Pour faire la simulation nous avons considéré les hypothèses suivantes :

- Le taux de charge pauvre α_{pauv} en MEA est de 0,2 mol CO₂/mol MEA, une diminution du taux de charge entraîne une grande quantité d'énergie de régénération, d'autre part la concentration en MEA est de 30%W pour éviter d'éventuel problème de corrosion dans les installations
- Pour la solution aqueuse MDEA nous avons pris un taux de charge pauvre α_{pauv} de 0,08 mol CO₂/mol MDEA avec une concentration de 40% W
- pour la solution aqueuse MDEA+HA nous avons pris un taux de charge pauvre α_{pauv} de 0,08 mol CO₂/mol MDEA+HA avec une concentration total de 40% W , le mélange testé est 37% W de MDEA + 3% W de HA .

Le débit nécessaire de la solution aqueuse pour chaque solvant étudié est donné dans le tableau 02 :

Tableau 02 : débit de la solution aqueuse nécessaire pour chaque solvant

Type de solvant	MDEA	MEA	MDEA+HA
Débit du solvant (t/h)	7357,84	2010,81	7260,98

III.4 Optimisation du procédé de captage

III.4.1 Colonne d'absorption

III.4.1.1 Compression des fumées

Les fumées issue du four sont a la pression atmosphérique ils subissent une compression pour atteindre la pression de la colonne d'absorption qui est de 40 bars

III.4.1.2 Nombre d'étage théorique de la colonne d'absorption

Une étude de sensibilité a été effectuée sur le nombre d'étage théorique de la colonne d'absorption, la figure 3 représente la variation de la chaleur de régénération en fonction du nombre d'étage théorique de la colonne d'absorption. Nous remarquons que l'énergie de régénération reste constante quelque soit le nombre d'étage théorique de la colonne d'absorption donc nous avons considéré le minimum d'étage qui est de quatre pour la solution MDEA 40% mass avec $\alpha_{\text{pauv}}=0,08$ mol/mol ainsi pour le solvant MEA 30% mass avec $\alpha_{\text{pauv}}=0,2$ mol/mol nous avons retenu quatre plateaux théoriques.

De même Pour le solvant (MDEA 37% mass + HA 3% mass) avec $\alpha_{\text{pauv}}=0,08$ mol/mol nous avons pris quatre plateaux théorique pour la colonne d'absorption.

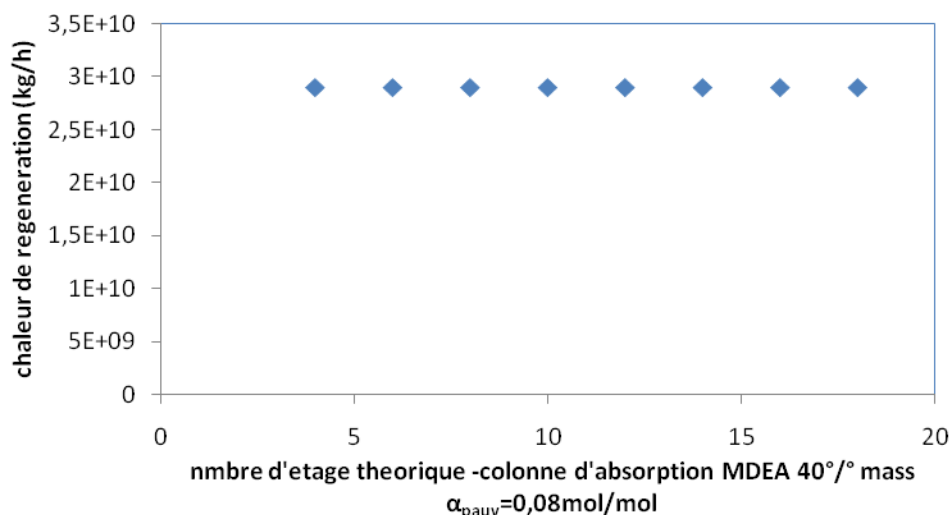


Figure 3 : évolution de la chaleur de régénération en fonction du nombre d'étage théorique de la colonne d'absorption pour le solvant MDEA 40% w , $\alpha_{\text{pauv}}=0,08\text{mol/mol}$

III.4.2- Colonne de régénération

III.4.2.1- Pression de la colonne de régénération

La pression de régénération a un effet sur le cout énergétique nécessaire a la régénération du solvant, pour le MEA l'augmentation de la pression de 1 bars a 2 bars permet de diminuer l'énergie de régénération par contre pour les solvants MDEA et MDEA+HA l'étude a montré que l'augmentation de pression au dessus de 1,2 bars a un effet négative sur l'énergie de régénération

III.4.2.2- Nombre d'étage théorique de la colonne de régénération

Une étude de sensibilité sur le nombre d'étage théorique de la colonne de régénération a été effectuée pour voir son influence sur l'énergie de régénération. Pour le solvant MEA 30% mass avec $\alpha_{\text{pauv}}=0,2\text{ mol/mol}$, la variation de la chaleur de régénération en fonction du nombre d'étage théorique de la colonne de régénération est presque insignifiante de l'ordre de 1% pour cela nous avons pris un nombre de quatre plateaux théorique

Pour le solvant MDEA 40% mass avec $\alpha_{\text{pauv}}=0,08\text{ mol/mol}$ nous avons constaté que a partir du nombre de plateaux six il y'aura pas de variation de l'énergie de régénération

En ce qui concerne le solvant (MDEA 37% +HA 3%) mass avec $\alpha_{\text{pauv}}=0,08$ mol/mol nous avons pris un nombre de 14 plateaux théoriques

III.4.3 Influence de la concentration en amine et du taux de charge pauvre

III.4.3.1 - MEA

Les effets de la concentration ainsi que le taux de charge pauvre sur le débit du solvant et la chaleur de régénération ont été évaluées, les études de sensibilités ont montré que le débit du solvant est beaucoup plus faible que la concentration en amine est grande, le débit massique d'amine est inversement proportionnelle a la fraction massique en amine, d'autre part lorsque le taux de charge pauvre augmente la chaleur de régénération diminue. Un débit de solvant faible ne signifie pas une chaleur de régénération faible, le tableau 03 résume la variation de l'énergie de régénération en fonction du taux de charge pauvre et de la concentration en amine

Tableau 03 : chaleur de régénération pour les différents solvants a base de MEA

C_{MEA} (% w)	Taux de charge pauvre	Chaleur de régénération* 10^9 (KJ/h)
30	$\alpha_{\text{pauv}}=0,1$	2
	$\alpha_{\text{pauv}}=0,2$	8
20	$\alpha_{\text{pauv}}=0,1$	4
	$\alpha_{\text{pauv}}=0,2$	1,1

Nous remarquons d'après le tableau 03 que la plus faible consommation énergétique est observée pour une concentration en MEA de 20% w avec un taux de charge de 0,2

III.4.3.2- MDEA

Pour le cas de la solution MDEA nous pouvons conclure d'après les résultats du tableau 4 que la plus faible énergie de régénération est enregistrée pour une concentration en amine plus grande (50% w) et taux de charge pauvre de l'ordre de 0,08 néanmoins le taux de charge pauvre n'a pas d'influence significative sur la chaleur de régénération

Tableau 04 : chaleur de régénération pour les différents solvants a base de MDEA

C _{MDEA} (°/° w)	Taux de charge pauvre	Chaleur de régénération* 10 ⁹ (KJ/h)
40	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,01$	17
	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,08$	2,2
50	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,01$	2,23
	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,08$	2,1

III.5.3.4 - MDEA 37%w +HA 3 % w

L'étude de sensibilité pour le solvant MDEA 37% w +HA 3%w montre que lorsque le taux de charge pauvre est trop faible l'énergie de régénération est grande cela signifie peut être que la cinétique de la réaction est très rapide, d'autre part pour le taux de charge $\alpha_{\text{pauv}} = 0,08$ on constate le plus faible demande énergétique pour la régénération du solvant

Tableau 05 : chaleur de régénération pour les différents solvants a base de MDEA+HA

C _{MDEA+HA} (°/° w)	Taux de charge pauvre	Chaleur de régénération* 10 ⁹ (KJ/h)
(MDEA 37 +HA 3)°/° W	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,01$	17
	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,08$	2,2

III.4.4-Compression des fumées et du flux de CO₂

Il ya deux lieux de compression dans le procédé

- Pompage de solution jusqu'à une pression de 40 bars avant son introduction dans la colonne d'absorption
- Compression des fumées de CO₂ a la sortie de la colonne de régénération

Le travail nécessaire pour faire la compression de CO₂ est estimé a $1,52 \cdot 10^4$ KJ

CONCLUSION GENERALE

Cette étude nous a permis de faire une simulation de captage de CO₂ par une solution de MEA et MDEA ainsi que MDEA+HA pour sélectionner le meilleur solvant en terme de coût énergétique.

Le principe du gain en énergie selon cette technologie est de diminuer l'énergie de régénération de la solution absorbante en ne régénérant que la phase riche en CO₂, la phase pauvre étant renvoyée telle quelle dans l'absorbeur. Un des intérêts de cette technique est que les procédés déjà existants seraient faciles à adapter puisqu'il suffirait d'ajouter un décanteur séparant ces deux phases, entre l'absorbeur et le régénérateur.

La lutte contre les gaz à effet de serre passera par le captage du CO₂ dans les grandes unités Émettrices de CO₂. Les centrales électriques thermiques, qui représentent 40% des émissions Anthropogéniques dans le monde, sont des lieux privilégiés pour capter le CO₂. Il faut donc Proposer des procédés permettant de récupérer le CO₂ à moindre coût.

Dans cette optique, des mesures préliminaires d'absorption du CO₂ avec différentes amines Ont amené à proposer un solvant aqueux à base du mélange MDEA+HA. Ce solvant permet D'augmenter la vitesse d'absorption du CO₂ en comparaison avec un solvant à base de MDEA.

Ce gain au niveau de la réactivité permet, en plus, de limiter le débit de solvant et de réduire la consommation énergétique au moment de la régénération du solvant.

D'après les résultats nous avons remarqué que MDEA est plus économique mais le solvant MDEA+HA permet une cinétique rapide et un coût raisonnable.

Références Bibliographies

- Conference, Göteborg, October 30-31st 2007 , Aspen HYSYS Simulation of CO2 Removal by Amine
 - Lars Erik , Comparison of Aspen HYSYS and Aspen Plus simulation of CO2 absorption into MEA from atmospheric gas
 - Lionel DUBOIS, Diane THOMAS , Capture Du CO2 par absorption dans des Solvants Amines purs et en mélanges
 - Ahmadi A., Meyer M., Rouzineau D., Prevost M., Alix P. et Laloue N., 2010, Modelling multicomponent reactive separation, Oil & Gas Science and Technology
 - ABOUDHEIR, P. TONTIWACHWUTHIKUL, A. CHAKMA ET R. IDEM: Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO2-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions.
 - Memoire de fin d' etude Modélisation et simulation d'une unité d'absorption des gaz acides (CO2) par solvants chimiques alkanolamine
 - Les Données de rapport Sontrach Champ Krechba In Salah
-
-