

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des Sciences et de la Technologie et Sciences de la Matière

Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention de Diplôme

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Ingénierie du Gaz Naturel

Présenté par :

KHEBBECHE Hicham & HAFIAN Sadok

Thème

Modélisation et simulation d'une unité
d'absorption des gaz acides (CO₂) par solvants
chimiques alkanolamine

Soutenu publiquement

le : 22/06/2013

Devant le jury :

M ^{elle}	ZIGHMI Souad	MA	Présidente	UKM Ouargla
Mr	SAIDAT Mustapha	MA	Examineur	UKM Ouargla
Mr	KORICHI Mourad	MC.A	Encadreur/Rapporteur	UKM Ouargla

Année Universitaire : 2012 /2013



Remerciement

En premier lieu, nous tenons à remercier notre Dieu, Pour l'aide le courage et la patience qu'il nous donne pour accomplir ce travail.

Nous tenons à présenter nos sincères remerciements qui vont du cœur à Son excellence notre professeur Dr : KORICHI Morad. pour son aide précieuse durant notre formation, ses conseils constructifs lors de l'élaboration de ce projet de fin d'études. Avec nos grands respects bien affectueusement.

A l'ensemble de nos engainants de département de génie des procédés.

Enfin nos remerciements s'adressent aux membres de jury qui nous feront l'honneur de juger notre travail.

HAFIAN Sadok & KHEBBECHE Hicham.

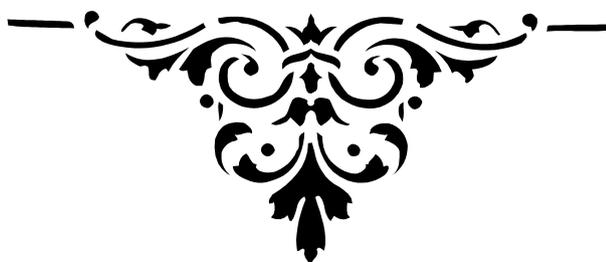


Table des matières

NOMONCLATURES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : LES DIFFERENTS PROCEDES DE DECARBONATATION DU GAZ NATUREL	
INTRODUCTION	2
I.1. SEPARATION PAR ADSORPTION	2
I.1.1. Principe d'adsorption.....	2
I.2. SEPARATION PAR ABSORPTION PHYSIQUE.....	5
I.2.1. Principe de l'absorption physique.....	5
I.3. SEPARATION PAR ABSORPTION CHIMIQUE.....	6
I.3.1. Principes d'absorption chimique.....	6
I.3.2. Généralités sur l'absorption chimique.....	9
II. MODELISATION DU PROCEDE DE LA DECARBONATATION	12
BIBLIOGRAPHIE DU PROCEDE A SIMULE	12
II.1. PRESENTATION DU LOGICIEL DE SIMULATION ASPEN HYSYS.....	12
II.2. DESCRIPTION DU PROCEDE D'ABSORPTION	15
II.2.2. Mécanismes d'absorption avec réactions :	17
II.3. MODELE THERMODYNAMIQUE :	17
II.3.1. CHOIX DE MODELE THERMODYNAMIQUE :	18
II.3.2. LE MODELE THERMODYNAMIQUE CHOISIE (AMINE PKGE) :	18
II.3.3. Modèle d'équilibre :	20
II.3.4. Modèles de colonne dans le logiciel de simulation	21
II.3.5. ASPECT MATHEMATIQUE GENERAL.....	22
II.4. L'unité de décarbonatation à simuler :	23
II.4.1. UNITE D'ELIMINATION DE GAZ ACIDE (AGRU) :.....	24
II.4.2. BASE DE DESIGN :	24
II.4.3. DESCRIPTION DU SYSTEME.....	27
CHAPITRE III : RESULTAT ET DESCUSSION	
III.1. Introduction.	29
III.2. Section des essayes.	29
III.2.1. COLONNE D'ABSORPTION DE CO ₂ DE L'UNITE KRCEBA (SIMULATION DES DONNEES ACTUELLES).....	29
29	
III.3. Simulation de la colonne l'unité krceba par différents solvants chimiques.....	30
III.3.1. Avec solvant Monoéthanolamine (MEA).	30
III.3.2. Avec solvant Diglycolamine (DGA).	31

III.3.3. Avec solvant Méthyldiéthanolamine (MDEA).....	32
III.3.4. Avec solvant Di-isopropanolamine (DIPA).....	34
III.4. Simulation de la colonne l'unité krcheba par différents solvants physiques (cas de méthanol).	35
III.5. Etudes des équilibres aux conditions limites (min ;max).....	36
III.5.1. Avec solvant monoéthanolamine (MEA).....	36
III.5.2. Avec solvant Diglycolamine (DGA).	38
III.5.3. Avec le Méthanol.....	40
III.5.4. avec solvant méthyldiéthanolamine MDEA	42
III.5.5. Avec solvant diéthanolamine (DEA).....	44
III.6. Section des essayes des solvants a concentration fixe (Essaye des solvants à un seul absorbant).	46
CONCLUSION GENERALE.....	48
REFERENCES BIBLIOGRAPHIES	48
ANNEXE.....	51
PROCEDURES DE SIMULATION PAR HYSYS	

Tableau (I.1): Principales zéolithes industrielles, d'après (DE SCAMPS, 2004).....	2
Tableau.I) 2): Solvant d'absorption physique, d'après Kohl et Nielsen (1997), Bucklin et Schendel (1984). [DE SCAMPS, (2004)].....	5
Tableau (II.1) : Les classes des systèmes qui utilisent le modèle d'amine (Amine pkge).	17
Tableau (II.2) : Les limitations de solubilité d'équilibre qui devraient être observées en utilisant Amine pkge.....	18
Tableau (II.3) : Tableau résume les différents cas qui ont été utilisés pour définir l'enveloppe de fonctionnement pour l'unité d'élimination de gaz acide (AGRU).	23

Liste des figures

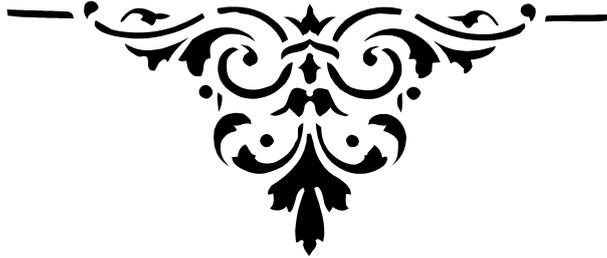
Figure (I.1): Zeolithe de type a. [DE SCAMPS, (2004)]	3
Figure (I.2) : Procédé psa pression swing adsorption [DE SCAMPS, (2004)]	4
Figure (I.3) : Schéma de la section d'absorption des gaz acides GL2/Z.....	7
Figure (II.1) : Installation et principe de procédé de la decarbonatation	12
Figure (II.2) : Schéma descriptive du procédé d'absorption.	13
Figure (II.3): schéma simplifiée sur la fraction liquide dans chaque plateau.....	20
Figure (II.4): Schéma fonctionnel (AGRU).....	22
Figure (II.5): Schéma descriptif du procédé de decarbonatation de krecheba (IN SALAH). .	25
Figure (II.6): Schéma simplifiée du procédé	26
Figure (III.1): Développement de fraction molaire de CO_2 en phase liquide et phase vapeur par nombre de plateau.	29
Figure (III.2): Teneur en CO_2 dans le gaz traité par fraction massique de solvant MEA.	31
Figure (III.3): Teneur en CO_2 dans le gaz traité par fraction massique de solvant DGA.....	32
Figure (III.4): Teneur de CO_2 en gaz traité par concentration de solvant MDEA.	33
Figure (III.5): Teneur en CO_2 dans le gaz traité par concentration de solvant DIPA.	34
Figure (III.6): Concentration de CO_2 par rapport le débit de solvant (METHANOL).....	35
Figure (III.7): Concentration de CO_2 pour une concentration massique minimale du solvant MEAmine.	36
Figure (III. 8): Concentration de CO_2 pour une concentration massique maximale de solvant meamine.	37
Figure (III.9): Concentration de CO_2 pour une concentration massique minimale de solvant DGamine.	38
Figure (III.10): Concentration maximale de CO_2 pour une concentration massique maximale de solvant dgamine.	39
Figure (III.11): Concentration minimal de CO_2 pour débit minimale le solvant de METHANOL.	40
Figure (III.12): Fraction molaire de CO_2 pour débit maximale de solvant METHANOL.....	41
Figure (III.13): Fraction molaire de CO_2 pour concentration massique minimale de solvant MDEAMINE.....	42
Figure (III.14): concentration maximal de CO_2 par le solvant de MDEA.	43
Figure (III.15): concentration minimal de CO_2 pour une concentration minimale de solvant DEAmine.....	44
Figure (III.16): concentration de CO_2 pour une concentration maximale de solvant DEAMINE.	45
Figure (III.17): Concentration de CO_2 pour une concentration maximale de solvant DEAmine.....	46

NOMONCLATURES.

Nom	Définition	Unité
AGRU	Acid Gas Removal Unit	/
A_i	Activité	/
CO_2	dioxyde de carbone	/
DEAmine ;DEA	diethanolamine	/
DGAmine ;DGA	Diglycolamine	/
DIPAmine ;DIPA	di-isopropanolamine	/
EOS	équation d'état	/
G_i	débit de gaz	kmole/h
GL/Z ₂	liquéfaction de gaz naturel Arzew ALGERIE	/
GNL	gaz naturel liquéfiée	/
GNL	gaz naturel liquéfiée	/
H ₂ S	Sulfure d'hydrogène	/
H_i	La constante d'Henry	/
L_i	DEBIT LIQUIDE	kmole/h
MDEAmine ;MDEA	Methyldiethanolamine	/
MEAmine ;MEA	Monoethanolamine	/
N	Nombre de moles	Mole
P	Pression	Bar
P_i	pression partielle	Bar
P_T	pression total	Bar
P_v	Pression de vapeur	Bar
Q_m	debit massique	kg/h
Q_v	debit volumique	m ³ /h
R	constante de gaz parfaits ($R = 8.31451 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	J/K·mole
T	Température	°C
TEAmine ;TEA	Triethanolamine	/
w_i	fraction massique	/
x_i	fraction molaire en phase liquide	/
X_i	Rapport molaire en phase liquide	/
y_i	fraction molaire en phase vapeur	/
Y_i	Rapport molaire en phase gazeuse	/
y_i^L	fugacité liquide	Bar
Φ_i^V	fugacité gaz	Bar



INTRODUCTION
GÉNÉRALE



INTRODUCTION GÉNÉRALE

Actuellement, la principale source alternative en énergie avec moins d'impact environnemental est celle à partir du gaz naturel. Il est considéré comme la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde après le pétrole et le charbon. [DE SCAMPS, juin 2004]

Le gaz naturel à ses conditions géologiques des gisements contient un certain constituant contaminant, à savoir, le CO₂, le H₂S, le CO et les mercaptans (gaz acide), qui constituent un grand risque environnemental majeur pour l'atmosphère et les équipements des procédés gaziers.

Le gaz naturel est acheminé aux consommateurs par voie classique (transport par canalisation - gazoduc). Cependant, l'augmentation de la distance de transportation par canalisation rend cette alternative non économique. Le transport liquide (gaz naturel liquéfié (GNL)) est la voie la plus avantageuse. Le gaz subit plusieurs modes de transformation à des températures très basses, rendre le givrage de CO₂ possible dans les équipements énergétiques et les installations industrielles, ce qui baisse l'efficacité des installations. De plus sa présence conduit à la corrosion des équipements. Par conséquent, il est important d'éliminer les traces de CO₂ avant de procéder à la liquéfaction du gaz naturel.

Ce présent travail a pour objectif d'étudier l'élimination de CO₂ par absorption en utilisant plusieurs solvants dans le but de baisser la quantité de CO₂ à environ 50 à 100 ppm volume (2 - 3% de CO₂ dans le flux de produit). Le simulateur Aspen HYSYS est utilisé pour étudier la colonne d'absorption.

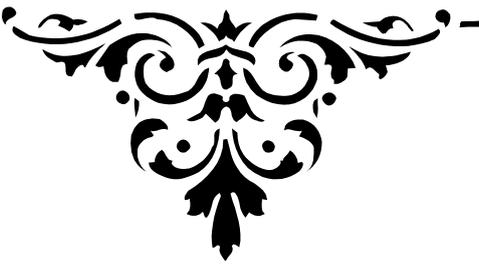
Le premier chapitre de ce mémoire présente les différents procédés de décarbonatation du gaz naturel. Dans un premier temps les procédés de séparation sont détaillés, notamment, l'absorption chimique et physiques. Les solvants mise en jeu sont présentés en fin de chapitre.

Dans le second chapitre sont décrites les aspects relatifs à la modélisation et la simulation des colonnes d'absorption en se basant principalement sur les modèles thermodynamiques liées à cette étude.

Les résultats et discussions sont présentés dans le troisième chapitre.



CHAPITRE I



I. Chapitre I : les différents procédés de décarbonatation du gaz naturel

Introduction

L'élimination des gaz acides (CO_2 , H_2S et d'autres composants soufrés) à partir de gaz naturel est souvent désignée comme procédé d'adoucissement de gaz naturel. Le dioxyde de carbone présent dans le gaz naturel doivent être éliminés pour :

Augmenter la pouvoir calorifique du gaz.

De minimiser la corrosion du gazoduc.

Protéger des équipements de traitement du gaz contre les dépôts de CO_2 cristallisée au cours du procédé cryogénique (procédé de liquéfaction).

Alors que plusieurs procédés ont été développés dans le domaine de traitement du gaz naturel pour répondre aux spécifications du gaz a liquéfiée. Les principaux procédés disponibles peuvent être regroupés comme suit :

- les procédés d'absorption (absorption chimique et physique)
- Procédés d'adsorption (Solide Surface)
- Séparation physique (membrane, la séparation cryogénique)
- Solution hybride (mixte solvants physiques et chimiques)

I.1. SEPARATION PAR ADSORPTION

I.1.1. Principe d'adsorption

I.1.1.1. Rappel théorique

Les procédés d'adsorption consistent à exploiter la capacité de certains solides à concentrer sur leurs surfaces des substances, pour les extraire d'un mélange liquide ou gazeux. Un constituant du mélange, l'adsorbat, s'adsorbe sur un solide, l'adsorbant. Les procédés d'adsorption sont de deux types. Le premier consiste en la chimisorption de l'adsorbat, ce qui consiste en la création de liaisons chimiques fortes avec la surface du solide. Ce procédé n'est pas toujours réversible. Le second, la physisorption, met en jeu des forces de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques. Quand ces forces d'interactions sont plus importantes que celles existant entre les molécules du gaz, celui-ci peut se condenser à la surface du solide. Le phénomène est alors parfaitement réversible par augmentation de la température ou par abaissement de la pression. C'est dans ce deuxième type d'adsorption que sont développés les principaux procédés industriels.

Les adsorbants sont des solides fortement poreux, fournis sous formes granulaires. Ils sont caractérisés par leur importante surface spécifique, (qui s'exprime en $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$), la taille des pores et leur distribution. Les adsorbants les plus utilisés industriellement sont de deux sortes, les composés contenant des atomes d'oxygène, et ceux contenant majoritairement du carbone.[DE SCAMPS, (2004)]

Tableau (I.1): Principales zéolithes industrielles, d'après (DE SCAMPS, 2004).

Type	Forme cationique	Diamètre de pore (nm)	Application
A	Na ⁺	0,38	Séparation du CO ₂ du gaz naturel Séparation de l'air Séchage
	Ca ²⁺	0,44	
	K ⁺	0,29	
X	Na ⁺	0,84	Purification de l'hydrogène Séparation des mercaptans du gaz naturel Séparation du Xylène
	Ca ²⁺	0,8	
	B ²⁺ Sr ²⁺	0,8	
Y	Na ⁺	0,8	Séparation du Xylène
	K ⁺	0,8	
Silicate	H	0,6	Séparation de composés organiques contenus dans l'eau
ZSM-5	Na ⁺	0,6	Séparation du Xylène

D'une part on distingue les oxydes d'aluminium Al₂O₃, le gel de silice SiO₂, et les tamis moléculaires zéolithes. Celles-ci sont des aluminosilicates, arrangées en structures cristallines et poreuses, résultat des enchaînements de tétraèdres de SiO₄ et AlO₄, (voir Tableau (I.1) et Figure (I.1)). Elles se distinguent par le type de cation qu'elles contiennent, et par la dimension de leurs pores. D'autre part on distingue les adsorbants contenant majoritairement du Carbone, ce sont le charbon, le charbon actif, et les tamis moléculaires à base de Carbone. Les tamis moléculaires sont caractérisés par la distribution fine des tailles de leurs micropores, ce qui permet de séparer les molécules dans les mélanges de gaz par différence de leurs dimensions. L'imprégnation des adsorbants exemple(le charbon actif) permet la combinaison à la fois de phénomènes de chimisorption et de physisorption, l'ajout d'une réaction chimique permet d'augmenter la capacité d'adsorption. Les adsorbants finissent par se dégrader avec le temps par changements irréversibles de leur structure, par effet de la température, par bouchage des pores par des impuretés, ou par des produits de réactions secondaires. De faibles quantités d'acides peuvent endommager les oxydes d'aluminium, par contre les adsorbants à base de carbone sont très résistants aux acides, ainsi que les zéolithes pour un entre PH 5 et 12. Il convient de s'assurer qu'aucun gaz ne se condense pendant les opérations, qu'aucun composé ne se décompose ni ne polymérise au contact du solide. Enfin les tamis moléculaires ont une capacité d'adsorption de l'eau importante dont il faut tenir compte. [DE SCAMPS,(2004)]



Figure (I.1):zéolithe de type A. [DE SCAMPS, (2004)]

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat - adsorbant sont souvent caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. L'adsorption est un phénomène exothermique. [DE SCAMPS, (2004)]

I.1.1.2.Mise en œuvre industrielle

Les procédés d'adsorption consistent à faire entrer en contact le gaz à traiter avec le solide. La régénération du solide peut être effectuée par augmentation de la température soit par baisse de la pression. Dans le premier cas on parle de procédé TSA (Température Swing Adsorption), dans le second cas de procédé PSA (Pressure Swing Adsorption). Dans le procédé PTSA (Pressure and Température Swing Adsorption) l'adsorption s'effectue sous pression, et la désorption par baisse de pression et augmentation de la température. Le procédé PSA permet de réduire les consommations énergétiques dues aux montées et descentes de température dans le réacteur, et il est également plus rapide. C'est ce procédé qui fait l'objet de la description qui suit :

Le procédé PSA est un procédé adiabatique, il s'effectue généralement à la température ambiante. L'adsorbant solide est contenu dans un lit fixe à travers lequel circule le gaz à traiter, Figure (I.2). L'adsorption s'effectue à pression élevée. La régénération s'effectue par dépressurisation et purge du lit. Le lit est alors balayé avec du gaz traité pour achever la régénération. Deux réacteurs au moins sont utilisés en parallèle pour assurer le fonctionnement continu du procédé. Le premier réacteur est en phase d'adsorption tandis que le deuxième est en phase de dépressurisation, purge et remise en pression. Les cycles sont très rapides, et ce procédé ne nécessite pas d'apport de chaleur. Les pertes en gaz à traiter apparaissent pendant les phases de dépressurisation et de purge. Les techniques d'adsorption dans l'industrie sont largement répandues, notamment pour la production d'hydrogène, où des puretés élevées sont recherchées, dans le domaine du séchage de l'air ou de la séparation de l'air:

- Purification de l'hydrogène obtenu par reformage à la vapeur. Le procédé PSA est

CHAPITRE I: Description des procédés de décarbonatation

utilisé avec des charbons activés pour éliminer l'eau et le CO_2 , et des zéolithes 5 A pour le CO et le CH_4 .

• Séparation du CO_2 de l'air des unités de production de gaz cryogénique. L'air est comprimé à 0,8 MPa, et refroidi à 281 K avant d'entrer dans la colonne d'adsorption. La régénération est réalisée par balayage à l'azote à 373 K et dépressurisation à la pression atmosphérique. [DE SCAMPS, (2004)]

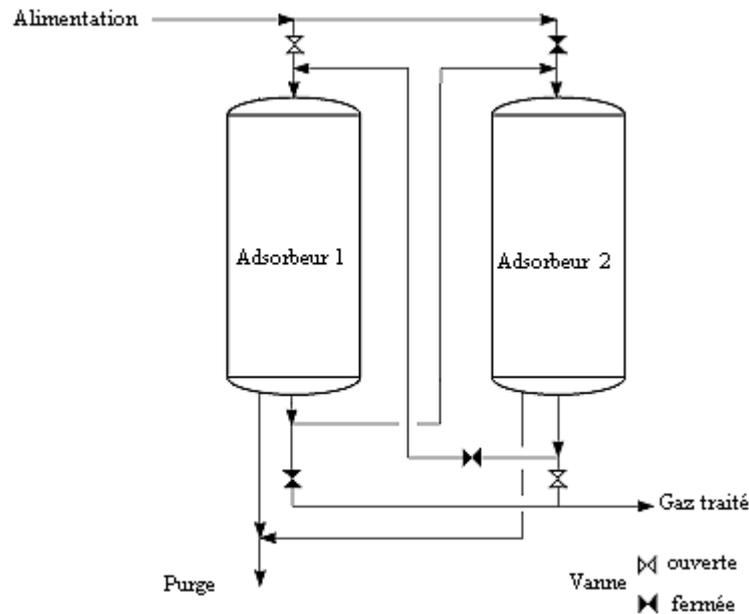


Figure (I.2): Procédé PSA Pressure Swing Adsorption [DE SCAMPS, (2004)]

I.2. SEPARATION PAR ABSORPTION PHYSIQUE

I.2.1. Principe de l'absorption physique

I.2.1.1. Rappel théorique

Le gaz acide est absorbé dans un solvant physique du fait de la différence de solubilité par rapport aux autres constituants de la phase gazeuse. L'équilibre liquide vapeur dépend de la pression partielle du composé dans la phase gazeuse. La désorption est réalisée dans le sens inverse, c'est à dire la séparation du composé volatil absorbé du solvant. Elle s'effectue simplement par abaissement de la pression, ou par un lavage avec un gaz inerte, sans qu'il soit absolument nécessaire d'apporter de la chaleur. La concentration du composant absorbé en phase liquide, à proximité de la surface, est élevée, donc elle limite la vitesse d'absorption, où l'importance du choix des internes (garnissage ou plateaux) de la colonne d'absorption a un effet sur la surface de transfert. [DE SCAMPS, (2004)]

I.2.1.2. Les solvants physiques

Le premier solvant physique historique est l'eau, mais les gaz acides ont une trop faible solubilité dans l'eau pour que ce solvant puisse être efficace. Le méthanol et le Carbonate de propylène sont les plus anciens solvants commercialisés. Les solvants physiques les plus connus et les plus commercialisés. [DE SCAMPS, (2004)]

Tableau (I.2): Solvant d'absorption physique, d'après Kohl et Nielsen (1997), Bucklin et Schendel (1984). [DE SCAMPS, (2004)]

Désignation commerciale du procédé	Selexol®	Purisol	Fluor solvant	Morphysorb®	Rectisol®
Solvant	DiMéthyl Ether de Polyéthylène Glycol DMEPG	N-Méthyl-Pyrrolidone NMP	Carbonate de propylène PC	N-Formyl-Morpholine NFM	méthanol
Formule chimique	$(CH_3O(CH_2CH_2O)_xCH_3)_x$ entre 3 et 9	C_5H_9NO	$C_4H_6O_3$	$C_4H_9NO_2$	CH_3OH
Licence	Dow Chemical	Lurgi	Fluor Daniel	Krupp	Linde et Lurgi
T maximale (K)	448		338		
Pv à 298,15 K (kPa) v̄à 298,15 K (Pa s) Té̄b (K) Tf (K) M (g mol ⁻¹)	0,097 5,8 513 250 - 244 280	32 1,65 475 249 99	3 3 513 225 102	9 9,5 515 294 115,3	1,3 (à 293 K) 338 175 32

I.3. SEPARATION PAR ABSORPTION CHIMIQUE

I.3.1. Principes d'absorption chimique

I.3.1.1. Rappel théorique sur l'absorption

L'absorption consiste à mettre en contact un mélange de gaz et un liquide afin de solubiliser Préférentiellement un composé. Dans le liquide, ou solvant, le composé dissous s'appelle le soluté. Cette opération nécessite un transfert de matière de la phase gazeuse à la phase liquide. La désorption de ce composé s'effectue quand le transfert se fait de la phase liquide à la phase gazeuse. La solubilité du gaz dans le liquide, à température et pression donnée, est la concentration du gaz dissous dans le liquide à l'équilibre. A une température fixée, la solubilité du composé s'accroît avec la pression. Dans le cas d'une solution idéale on écrit, à l'équilibre, que la pression partielle d'un composé A, P_A^* , est égal au produit de sa pression de vapeur P_v à la même température, par la fraction molaire en phase liquide x_A , il s'agit de la loi de Raoult. [DE SCAMPS, (2004)]

$$P_A^* = P_v x_A \quad [I.2]$$

Dans le cas d'une solution non idéale, si la dilution est importante, ou la pression basse, la loi de Henry est généralement applicable. La pression partielle à l'équilibre P_A^* , du gaz dissous est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide,

$$P_A^* = H x_A \quad [I. 3]$$

où H est le coefficient de la loi de Henry, lequel dépend de la température. Dans le cas où le gaz dissous réagit avec le solvant cette loi peut s'appliquer à la fraction dissoute n'ayant

pas réagi. Dans le procédé d'absorption chimique se produit une réaction chimique entre le composé gazeux à séparer et un constituant de la phase liquide. Cette réaction est le plus souvent réversible. Le soluté absorbé réagit rapidement ce qui permet de réduire la pression partielle d'équilibre du soluté. La concentration du composé volatil dans le solvant dépend de l'avancement de la réaction, et de la concentration en soluté dans la solution (amines dans l'eau par exemple) et de la pression et de la température.

Dans le procédé d'absorption il se produit un transfert de la phase gazeuse vers la phase liquide. C'est la différence de potentiel définie comme écart à l'équilibre, exprimée en concentration (en mol m⁻³), qui crée le flux de transfert de matière à l'interface. On suppose que le gaz et le liquide sont à l'équilibre à l'interface liquide vapeur, et que la concentration C_A* correspond à l'équilibre avec la pression partielle

P_{Ai}. k_L est le coefficient de transfert au sein du liquide, (en m s⁻¹), k_G est le coefficient de transfert au sein du gaz (en mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹) et φ_A est le flux spécifique d'absorption par unité d'aire inter faciale :

$$\Phi_A = k_G(P_A - P_{Ai}^*) = k_L(C_A^* - C_A) \quad [I-4]$$

P_{Ai}* pression partielle de A à l'interface à l'équilibre

C_A* concentration en gaz dissous A à l'interface à l'équilibre avec P_{Ai}*

P_A pression partielle de A dans le gaz

C_A concentration en gaz dissous A dans le liquide [DE SCAMPS, (2004)]

I.3.1.2. Mise en œuvre industrielle

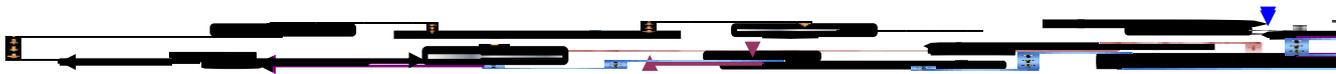
L'absorption chimique nécessite une colonne de séparation dans laquelle le transfert de matière est favorisé par une importante surface de contact entre le liquide et le gaz. Les colonnes d'absorption sont généralement des colonnes à plateaux ou à garnissage. Les plateaux permettent de diviser le gaz en petites bulles dans un flux ascendant vertical. Celles-ci sont introduites dans la phase liquide laquelle circule horizontalement, le gaz et le liquide circulent donc à courant croisés. Les colonnes à garnissage permettent de diviser le flux de liquide en films fins à travers le gaz circulant à contre-courant.

Le gaz à purifier est introduit en pied de colonne d'absorption, tandis que la solution est introduite en tête de colonne, Figure (I.3). La solution riche en soluté s'écoulant en pied de colonne est réchauffée, dans un échangeur croisé avec la solution pauvre, c'est à dire avec la solution régénérée. Cette solution riche est alors introduite dans la colonne de régénération. Dans les unités traitant les gaz acides à pression élevée un ballon de détente maintenu à pression intermédiaire est parfois utilisé avant la colonne de régénération. Le solvant pauvre provenant de la colonne de régénération, après un premier refroidissement dans l'échangeur avec le solvant riche, puis refroidissement plus poussé avec de l'air ou de l'eau, est réintroduit

CHAPITRE I: Description des procédés de décarbonatation

dans la colonne d'absorption. Le gaz séparé sortant de la tête de la colonne de régénération contient de la vapeur d'eau, laquelle est condensée puis recyclée dans la colonne de régénération. Le gaz acide restant est envoyé vers un stockage. [DE SCAMPS, (2004)]

La chaleur nécessaire pour la régénération est apportée par de la vapeur par l'intermédiaire d'un rebouilleur. Elle permet d'élever la température de la solution riche jusqu'à la température de bulle du solvant pauvre (sous forme de chaleur sensible), d'apporter la chaleur de dissociation des composés ayant réagi, de déplacer l'équilibre de réaction afin de libérer le gaz acide, et de vaporiser la solution aqueuse faisant office de reflux dans la colonne (sous forme de chaleur latente de vaporisation). [DE SCAMPS, (2004)]



Figure(I.3): schéma de la section d'absorption des gaz acides GL2/Z.

I.3.2. Généralités sur l'absorption chimique

I.3.2.1. solvants chimiques

A. Les alcanolamines

Parmi les solvants chimiques, les solutions d'alcanolamines sont les plus couramment utilisées dans les procédés d'absorption des gaz acides. Le gaz réagit chimiquement avec l'absorbant liquide pour former des complexes plus ou moins faiblement liés. La structure moléculaire des alcanolamines contient au moins un groupement hydroxyle (-OH) et un groupement amine (-N) ; le groupement hydroxyle augmente la solubilité dans l'eau et diminue la pression de vapeur de la solution aqueuse et le groupement amine fournit l'alcalinité nécessaire en solution aqueuse pour assurer l'absorption des gaz acides H₂S et de CO₂.

MonoEthanolAmine MEA et la DiGlycolAmine DGA, amines primaires, la DiEthanolAmine DEA, amine secondaire, et la MéthylDiEthanolAmine MDEA, amine tertiaire sont les amines les plus utilisées. La MEA est l'amine la plus réactive avec un groupe éthanol lié à l'atome d'azote, elle réagit rapidement avec les gaz acides, et permet des séparations de grande qualité en terme de puretés de produits séparés. Cependant sa capacité d'absorption du dioxyde de carbone est relativement faible. Elle réagit irréversiblement avec le sulfure de carbone et le disulfure de carbone, CS et CS₂, en produits de dégradation. La DGA a des performances similaires mais avec une pression de vapeur plus basse, entraînant moins de pertes par évaporation, elle avait d'ailleurs été développée comme solvant substitut

De la MEA pour cette raison. Elle réagit de façon réversible avec le CS et le CS₂, ce qui la rend intéressante dans les applications pétrolières. Les amines secondaires étant de moins fortes bases sont moins réactives et sont utilisées pour des applications moins exigeantes en termes de séparation.

Les amines tertiaires sont des bases plus faibles. Elles réagissent plus rapidement avec l'H₂S qu'avec le CO₂, et sont utilisées pour leur sélectivité. Leur capacité d'absorption est nettement plus élevée que celle des amines primaires et secondaires. La présence d'une importante pression partielle de CO₂ associée à un objectif modéré en ce qui concerne les performances de séparation rendent la MDEA intéressante.

Les amines à encombrement stérique, telles que la 2-Amino-2-Méthyl-1-Propanol,

l'AMP, sont des amines primaires dans lesquelles le groupe amine est lié à un carbone tertiaire ou des amines secondaires dans lesquelles le groupe amine est lié à un carbone secondaire ou tertiaire. Enfin de grands groupes industriels commercialisent des formulations spécifiques de mélange d'amines ou d'amines additives d'activateurs et d'inhibiteurs de corrosion. [DE SCAMPS, (2004)]

I.3.2.2. Mécanismes réactionnels

Dans ce qui suit nous noterons les amines primaires et secondaires sous la forme R_1R_2NH , où $R_1=H$ et $R_2=C_2H_5OH$ pour la MEA, et $R_1=R_2=C_2H_4OH$ pour la DEA, et les amines tertiaires sous la forme $R_1R_2R_3N$, avec $R_1=R_2=C_2H_4OH$ et $R_3=CH_3$. Le mécanisme réactionnel d'absorption du CO_2 dans les amines primaires et secondaires en présence de H_2O comprend la formation d'un zwitterion par la réaction Rxn(I-1), $R_1R_2NH^+COO^-$, suivi d'une déprotonation par une base ou une molécule d'eau pour produire un ion carbamate stable $R_1R_2NCOO^-$ et une base protonée. La réaction I est rapide mais de vitesse finie, la réaction d'échange de proton II est considérée comme étant instantanée. Les réactions dans les amines primaires et secondaires entraînent donc une dégradation par formation de sels stables, les carbamates. [DE SCAMPS, (2004)]



La réaction globale est



La réaction Rxn(I-3) permet l'hydrolyse du carbamate et libère du bicarbonate. Cette réaction est lente.



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

La basicité des amines tertiaires en solution aqueuse permet l'hydrolyse du CO_2 et la formation de bicarbonate HCO_3^- et d'amines protonées $R_1R_2R_3NH^+$, ce qui revient à un simple échange de proton.

Par analogie avec le mécanisme de formation du carbamate, certains auteurs s'interrogent sur la possibilité de formation d'un alkylcarbonate $R_1R_2R_3N^+COO^-$ par réaction de l'amine et du CO_2 et qui produirait une amine tertiaire protonée et un bicarbonate HCO_3^- , Mathonat et al. (1997). Ou encore supposent que l'action d'un doublet électronique libre de l'atome d'azote de l'amine tertiaire sur une molécule d'eau forme un complexe activé $R_1R_2R_3NH_2O$, lequel va ensuite réagir sur le CO_2 pour conduire à l'amine protonée et un ion hydrogénocarbonate $R_1R_2R_3N^+$. Les réactions d'absorption dans les amines tertiaires sont plus lentes que celles des amines primaires ou secondaires, bases plus fortes. Ainsi la vitesse d'absorption du CO_2 dans la MEA est 30 fois plus rapide que dans la TEA et la vitesse d'absorption dans la DEA est 15 fois plus rapide que dans la TEA, Lemoine B. (1995).

La solubilité du CO_2 est plus importante dans les solutions aqueuses d'amines tertiaires que dans les solutions aqueuses d'amines primaires ou secondaires. Il faut une mole d'amine tertiaire au lieu de deux moles d'amine primaire ou secondaire pour absorber une mole de dioxyde de carbone. La capacité d'absorption dans l'AMP, est plus importante que dans la MEA à 313,15 K, Kohl et Nielsen (1997), et Hook R. j. (1997). Sa capacité d'absorption est comparable à celle de la MDEA Xiao et al. (2000), et sa vitesse de réaction est plus élevée. Par contre à plus haute température sa capacité d'absorption est 2. (DE SCAMPS, juin 2004)

I.3.2.3. Comparaison entre les alkanolamines

Parmi les solvants chimiques, on peut distinguer les absorbantes amines suivantes :

- La solution aqueuse de monoéthanolamine (MEA) $OH-CH_2-CH_2-NH_2$.
- La solution aqueuse de diéthanolamine (DEA) $NH-(CH_2-CH_2-OH)_2$.
- La solution aqueuse de triéthanolamine (TEA) $N-(CH_2-CH_2-OH)_3$.

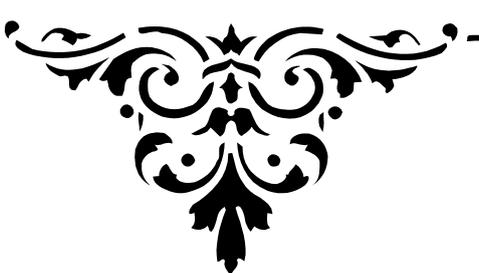
Le comportement des trois alkanolamines et leurs aptitudes à fixer le CO_2 diffère. Parmi ces absorbants, la TEA à été la première des alkanolamines à être utilisée pour l'élimination du composé des gaz acides dans le gaz naturel, et elle a été remplacé principalement à cause de sa faible réactivité et de sa stabilité assez faible.

En effet, si le gaz naturel ne contient pas de sulfure de carbone (COS) et de sulfure (CS_2), en utilise souvent de la MEA qui est très active, mais si le gaz naturel contient du COS il est préférable d'utiliser le DEA, car le MEA réagit avec le COS pour donner des composés stables non régénérables. Industriellement, on rencontre toute une plage de concentration des alkanolamines utilisables dans une solution aqueuse afin d'éviter leurs effets sur les installations.

La plage normale pour la MEA est de 15 à 25% massique mais des concentrations faibles sont préférables, des solutions respectivement de 25 à 35% et de 30 à 40% massique pour la DEA et la TEA. [DE SCAMPS, (2004)]



CHAPITRE II



II. Modélisation Du Procédé De la Décarbonatation

Bibliographie du procédé a simulé

La possibilité d'éliminer le CO₂ dans le gaz naturel a augmenté les contraintes environnementales. La méthode la plus usuelle pour éliminer le CO₂ c'est l'absorption chimique, physique ou hybride. L'absorption chimique utilise des solvants à base amine. La figure (II.1) montre Le principe du procédé. Les solvants les plus utilisées pour l'élimination de CO₂ sont les alcanolamines (MEA (monoéthanolamine), DEA (diéthanolamine) ...etc.).

Tant que L'essai à grande échelle est compliqué, il est normal d'employer la simulation pour évaluer de tels procédés. Plusieurs travaux de recherche sont effectués sur la simulation de procédé d'élimination de CO₂ du gaz naturel à sa pression réel. Il y a quelques articles dans ce domaine, notamment, Desider et al. (1999), Performance modelling of a carbon dioxide removal system for power plants : Energy Conversion & Management, qui ont présenté un travail de simulation sur une unité de combustion du gaz naturel en se basant sur la simulation par HYSYS ; Freguia et al. (2003), Modelling of CO₂ Capture by Aqueous Monoethanolamine, qui ont travaillé sur la capture de CO₂ par MEA en modifiant les parametres operatoires de la colonne en utilisant le logiciel HYSYS comme outil de simulation et Kint Eistenberg comme modèle thermodynamique ; Alie et al. (2005), Simulation of CO₂ capture using MEA scrubbing a flowsheet decomposition methode, ont choisi le modèle thermodynamique Li – Mather pour l'étude de la décarbonatation.

Tobiesen et al. (2005), Desorber energy consumption amine based absorption plant, ont étudié la décabonataion et la consommation energetique en développant un programme Fortran pour simuler le procédé. La plupart des études cités précédemment, ont fixé le modèle de propriété Amine package. Les paramètres clés d'une simulation de l'absorption et de la désorption de CO₂, sont le rendement, la thermodynamique du système et la consommation d'énergie.

Le but de ce présent travail est modéliser et simuler par ASPEN HYSYS l'élimination de CO₂ par absorption d'amine, d'autre solvants potentiels et d'optimiser les paramètres de marche du procédé afin de trouve les conditions de marche optimales.

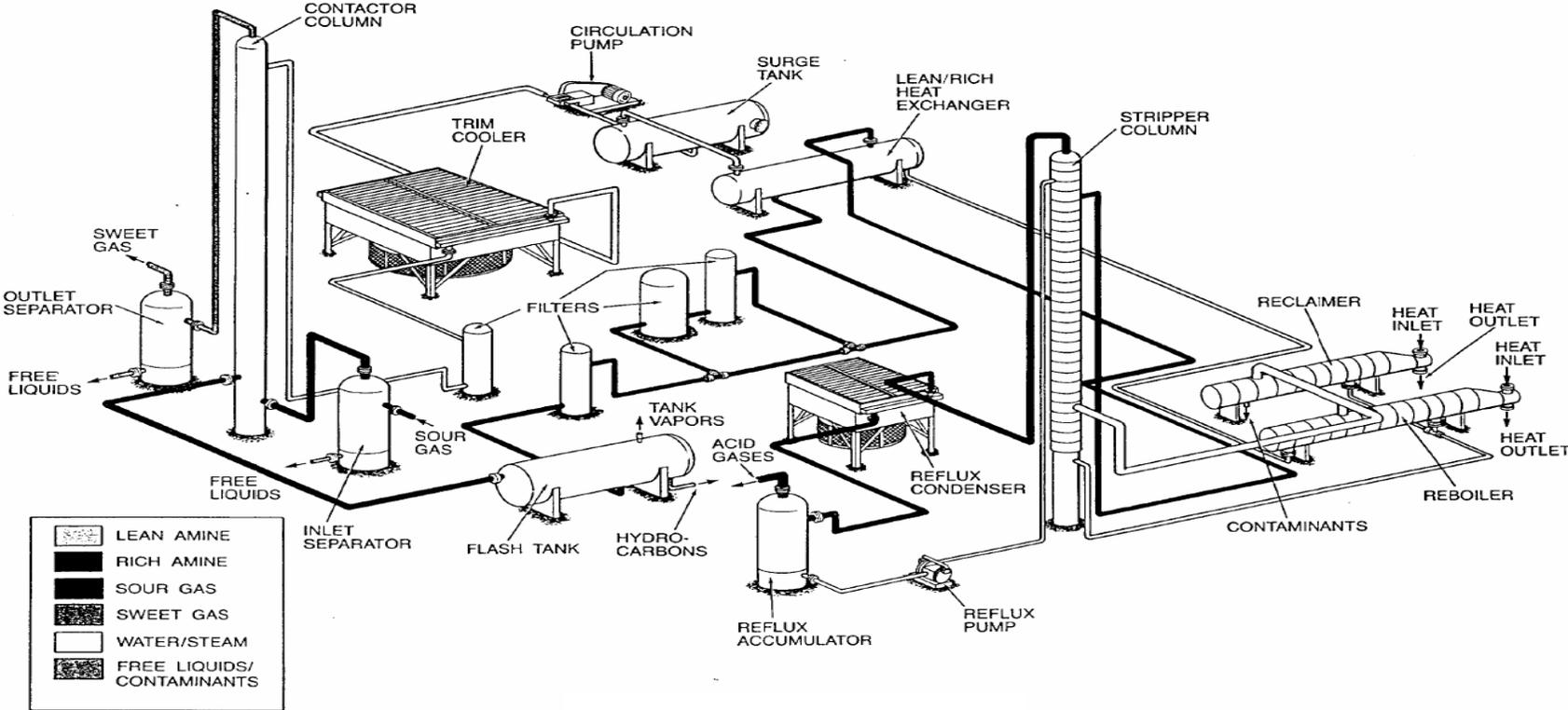
II.1. Présentation du logiciel de simulation Aspen HYSYS

Aspen HYSYS™ est un environnement de procédé de simulation conçu pour servir les techniciens et les ingénieurs de pétrole, du gaz et du raffinage. A l'aide de l'environnement de Aspen HYSYS, on peut créer l'état d'équilibre rigoureux et les modèle

CHAPITRE II : MODELISATION DU PROCEDE DE DECARBONATATION

dynamiques pour la conception des installations, la gestion et planification économique, analyse, amélioration et planification des projets. Par l'interface interactive d'Aspen HYSYS, on peut facilement manœuvrer des variables et la topologie de procédé d'opération unitaire [Aspen tech basiss wizard, 2009].

CHAPITRE II : MODELISATION DU PROCEDE DE DECARBONATATION



II.2. Description du procédé d'absorption

II.2.1.1. théorie de l'absorption

Lorsque l'on met en œuvre l'absorption d'une espèce gazeuse dans une solution liquide, outre les phénomènes de transport au sein des deux phases par diffusion moléculaire, convection., se produisent des phénomènes de transfert de la phase gazeuse vers la phase liquide au niveau de l'interface. Les conditions dans la région très proche de cette interface sont très difficiles à observer expérimentalement; on est, de ce fait, souvent amené à utiliser des modèles simples issus de la mécanique des fluides et décrivant des couches limites au voisinage de l'interface.

Le facteur le plus important, en ce qui concerne le transfert de matière vers (ou à partir d') un écoulement turbulent, est l'existence d'une résistance au transfert de matière localisée dans une région de faible épaisseur, adjacente à l'interface. A l'entrée de la colonne, le gaz et le liquide (solvant) sont déterminés par la procédé, avec le débit liquide étant la seule variable pour ajuster les compositions en de sortie à l'état d'équilibre, le bilan de matière global pour chaque composant.

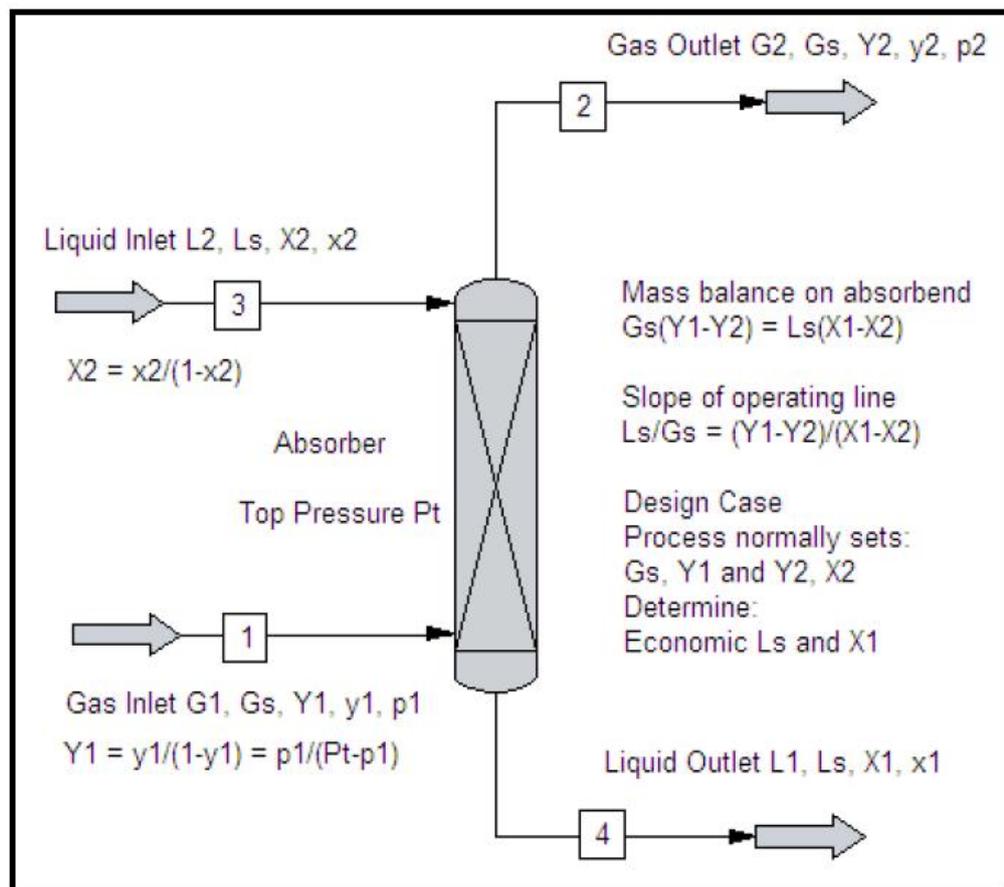


Figure (II.2) : schéma descriptive du procédé d'absorption. [Desideri et al, (1999)]

L'entrée du gaz, (**G1**) fraction molaire (**y1**), pression partielle (**p1**) ou rapport molaire (**Y1**) donc le gaz relativement insoluble anti-diffusant **Gs** est reliés comme suit.

$$Y = \frac{y}{1 - y} = \frac{P}{P_t - P} \quad (\text{II-01})$$

$$G_s = G(1 - y) = \frac{G}{1 + Y} \quad (\text{II-02})$$

L'entrée liquide (**L1**) à un point dans la colonne comprend le type de dissoute, la fraction molaire (**x1**) ou le rapport molaire (**X1**) et non-volatile (**Ls**), et sont reliés comme suit :

$$X = \frac{x}{1 - x} \quad (\text{II-03})$$

$$L_s = L(1 - x) = \frac{L}{1 + X} \quad (\text{II-04})$$

Et que on a les relations de liquide et du gaz, la relation globale qui rassemble un bilan globale de matière seras comme suit

$$G_s(Y_1 - Y_2) = L_s(X_1 - X_2) \quad (\text{II-05})$$

C'est donc l'équation de fonctionnement avec la pente L_s/G_s qui traverse les ordonnées (X_1, Y_1) au fond (entrée de gaz / sortie de liquide) et (X_2, Y_2) au dessus (sortie de gaz / entrée de liquide).

Par Exemple : on Considéré une colonne avec entrée de gaz $y_1 = 0.0401$, entrée liquide $x_2 = 0.01492$, sortie de gaz $y_2 = 0.00383$ et sortie liquide $x_1 = 0.04263$ le calcul pour L/G donne :

$$\frac{L}{G} = \frac{0.0401 - 0.00383}{0.04263 - 0.01492} = 1.31$$

Et donc c'est possible de calculer ce qui suit :

1. La composition des deux entrée de produit est allumée dépendante L/G
2. Pour une séparation constante, le réglage de la composition de l'un ou l'autre produit a comme conséquence la commande de la composition de l'autre produit dû au rapport entre x et y étant fixe.

II.2.1.2. Théorie de transfert de matière simplifiée

Pour de basses concentrations d'un corps dissous dans la phase liquide et si le corps dissous forme une solution simple, La loi d'HENRY s'applique :

$$p_i = Hx \quad (\text{II-06})$$

La pression partielle du corps dissous dans la phase gazeuse est une fonction de composition de gaz, la loi de DALTON s'applique :

$$p_i = y_i P \quad (\text{II-07})$$

La combinaison donne le rapport d'équilibre pour la concentration de phase vapeur avec la phase liquide :

$$y_i = \frac{H x_i}{P} \quad (\text{II-08})$$

la pente m relie le corps dissous en gaz y_i à l'équilibre au corps dissous dans le liquide x_i

$$m = \frac{H}{P} \quad (\text{II-09})$$

II.2.2. Mécanismes d'absorption avec réactions :

Les détails des mécanismes de l'absorption de CO_2 par une solution d'amine. dans plusieurs littératures au sujet, des modèles comportant des mécanismes dont le transfert de matière.[Lars, E,(2007)].

le CO_2 se transfère du gaz au liquide, et alors il est absorbé dans la solution liquide. la phase liquide a de surface adjacente de gaz (dans m^2/m^3) et le barrage liquide (dans m^3/m^3) sont des paramètres principaux en décrivant de tels mécanismes.

Dans le liquide, le CO_2 réagit avec d'autres composants. On assume que normalement les réactions suivantes ont lieu quand le CO_2 réagit dans une amine primaire comme le MEA. Dans le cas de MEA ($\text{NH}_2\text{C}_2\text{HOH}$), R est C_2HOH .



Selon les réactions Rxn (II-01) et Rxn (II-02), deux moles de MEA sont nécessaires pour absorber une mole de CO_2 , la réaction est simplement.



Le taux d'élimination de CO_2 est limité par la nature d'absorption, de réaction chimique et par les conditions opératoires. des réactions intermédiaires entre les réactions Rxn (II-01) et Rxn (II-02) devraient être inclus. Ceci est fait dans un modèle de propriété d'amines dans Aspen HYSYS. L'Aspen HYSYS de simulation est principalement basé sur les calculs d'équilibre. Donc la réaction Rxn (II-03) est suffisante pour prévoir le procédé d'absorption.

II.3. Modèle thermodynamique :

II.3.1. choix de modèle thermodynamique :

Les modèles thermodynamiques sont nécessaires pour le calcul des propriétés physiques des fluides dont les hydrocarbures sur un éventail de conditions de fonctionnement.

II.3.2. Le modèle thermodynamique choisie (Amine pkge) :

Le modèle d'amine (Amine pkge) contient les modèles thermodynamiques développés par Robinson et al (1978) pour les propriétés du système. Leur modèle de propriété d'amine est disponible sur une option avec Aspen HYSYS nous donnant accès à un modèle prouvé de propriété pour la simulation fiable pour l'utilisation d'amine, tout en maintenant la capacité d'employer les possibilités d'écoulement puissantes dans l'Aspen HYSYS.

Pour déterminer les propriétés d'amines, Le modèle thermodynamique Peng-Robinson est utilisé pour la phase vapeur:

$$p = \frac{RT}{v - b} = \frac{a(t)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (\text{II-10})$$

avec

$$a = \alpha(45724)R^2T_C^2/P_C \quad (\text{II-11})$$

et

$$b = (0,07780)RT_C/P_C \quad (\text{II-12})$$

Pour la phase liquide, on emploie le modèle électrolyte Li-Mather :

$$y_i \Phi_i^V P = H_i x_i y_i^L \quad (\text{II-13})$$

CHAPITRE II : MODELISATION DU PROCEDE DE DECARBONATATION

La base de données de propriété chimique et physique est limitée aux amines et aux composants suivants :

Tableau (II.1) : les classes des systèmes qui utilisent le modèle d'amine (Amine pkge).

Classe Composante	Éléments Spécifiques
Gaz Acides	CO ₂ , H ₂ S, COS, CS ₂
Hydrocarbures	CH ₄ C ₇ H ₁₆
Oléfines	C ₂ =, C ₃ =
Mercaptans	M-Mercaptan, E-Mercaptan
Non Hydrocarbures	H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO, H ₂ O

La solubilité des gaz acides à l'état d'équilibre et les paramètres cinétiques pour les solutions aqueuses d'alcanolamines en contact avec le CO₂ sont incorporés à leur modèle de propriété. Le modèle de propriété d'amines est adapté aux données expérimentales étendues recueillies d'une combinaison des données internes de D.B. Robinson.

Le tableau suivant donne les limitations de solubilité d'équilibre qui devraient être observées en utilisant ce modèle de propriété :

Tableau (II.2) : les limitations de solubilité d'équilibre qui devraient être observées en utilisant Amine pkge.

Alcanolamine	Concentration D'Alcanolamine (wt%)	Pression Partielle De Gaz Acide (psia)	Temperature (°F)
Monoethanolamine, MEA	0 - 30	0.00001 - 300	77 - 260
Diethanolamine, DEA	0 - 50	0.00001 - 300	77 - 260
Triethanolamine, TEA	0 - 50	0.00001 - 300	77 - 260
Methyldiethanolamine, MDEA*	0 - 50	0.00001 - 300	77 - 260
Diglycolamine, DGA	50 - 70	0.00001 - 300	77 - 260
DIsoPropanolAmine, DIsoA	0 - 40	0.00001 - 300	

L'absorption de CO₂ par les solutions aqueuses d'alcanolamines implique des réactions exothermiques. Les effets de la chaleur sont des facteurs important dans les procédées d'absorption par solution d'amine et sont correctement pris en considération dans le modèle de propriété d'amines. Les corrélations pour les solutions sont installées en fonction de composition et d'amine.

Le modèle d'amines employer un modèle spécialisé d'efficacité d'étage pour permettre la simulation des colonnes. Ce modèle calcule les efficacités composantes à chaque étage notamment le calcul de CO₂ est basées sur le dimensionnement du plateau donné et les conditions internes. Les différentes efficacités composantes de chaque étage sont des fonctions de pression, température, compositions en phase, débits, des propriétés physiques, conception mécanique de plateau et des dimensions aussi bien que des paramètres cinétique et de transfert de masse.

L'amine Pkg emploie les méthodes de calcul suivantes :

- Liquide: Mod li Mather
- Vapeur: Peng Robinson
- Enthalpie/Entropie= courbe progressé

II.3.3. Modèle d'équilibre :

La concentration de CO₂ dans le gaz peut être exprimée par la pression partielle p_{CO2} (par exemple en bar) et la concentration dans le liquide peut être exprimée par C_{CO2} (par exemple en mole/m³). L'équilibre entre les concentrations du CO₂ dans un gaz et un liquide peut être représenté comme fonction.

$$p_{CO2} = f(CO2) \quad (II-13)$$

Cette expression pourrait être une fonction de la température, de pression et des concentrations des composants dans la solution. Il y a beaucoup de modèles disponibles pour décrire cette fonction. Dans Aspen ASPEN HYSYS, l'équilibre de gaz/liquide pour un constituaient (i) est normalement prévu en utilisant des k-valeurs définies par l'équation.

$$K_i = y_i/x_i \quad (II-14)$$

Au de là où le y_i et x_i sont les fractions de constituaient (i) dans la phase gaz et liquide respectivement, l'équation d'état des modèles comme SRK (Soave Redlich Kwong) et le P.R. (Peng Robinson) sont souvent utilisés. Aspen HYSYS recommande Peng Robinson.

Peng Robinson est considéré pour convenir, manipuler des systèmes contenant les hydrocarbures, l'eau, l'air et les gaz de combustion, les composants typiques pour le gaz

naturel. L'équation d'état traditionnelle des modèles ne sont pas considérées pour convenir aux systèmes liquides non-idéaux.

Une solution d'amine est un système électrolytique et comporte également des réactions chimiques. On ne s'attend pas à ce que ceci soit bien décrit avec des équations d'état traditionnelles. Dans le modèle de propriété d'amines Amine pkge dans Aspen ASPEN HYSYS, un des deux modèles, Kent Eisenberg ou Li-Mather, peuvent être choisis. Les modèles sont bien complexes, mais en principe ils sont des modèles pour décrire l'équilibre des concentrations en CO_2 dans le gaz et le liquide. Aspen plus a un modèle électrolytique pour prévoir les systèmes liquides contenant des ions. Différents modèles d'équilibre d'électrolyte peuvent être employés. En utilisant un modèle de garniture intérieure de propriété de (DGA, MEA, MDEA...etc.), des modèles d'équilibre peuvent être combinés avec les modèles cinétiques de réaction, y compris des expressions de régime des réactions chimiques comme l'équation (II-13) et (II-14) [Lars,E,(2007)].

II.3.4. Modèles de colonne dans le logiciel de simulation

Une colonne d'absorption de CO_2 est une unité où le gaz coule vers le haut et le liquide (par exemple une solution d'amine) coule vers le bas. Le CO_2 est transférée à partir de la phase gazeuse à la phase liquide où elle réagit avec la solution d'amine. Les phases de gaz et de liquide sont effectuées pour obtenir en contact à l'aide des plateaux de la colonne ou de garnissage structuré. La colonne de désorption de CO_2 également a des plateaux ou garnissage, et cette colonne à un rebouiller au fond pour fournir la chaleur au solvant riche, et un condensateur au dessus. La manière traditionnelle de modeler de telles colonnes est en employant des étages d'équilibre. Un plateau peut être équilibre arrogant prévu entre la concentration de CO_2 dans le gaz et le liquide laissant la plaque. Dans une colonne emballée, une certaine taille de garnissage peut être modelée en tant qu'un modèle d'étage d'équilibre D'étape présentant de rendement.

Là où y est la fraction de CO_2 dans le gaz portant de l'étage, y_{n-1} est la fraction partant de l'étage ci-dessous, et y^* est la fraction de CO_2 dans l'équilibre avec l'abandon de liquide à l'étage. Ceci est illustré sur la Figure (II.3).

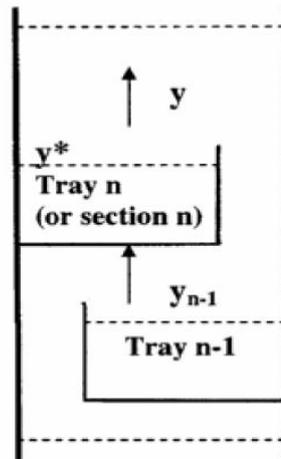


Figure (II. 3): schéma simplifiée sur la fraction liquide dans chaque plateau.

La plupart des logiciels de simulation ont des modèles pour mettre en application l'efficacité de composant dans un modèle de colonne. Le modèle de propriété d'amines dans Aspen HYSYS a une méthode spéciale d'évaluation pour prévoir cette efficacité de Composant. Ceci est basé sur le travail de Tomkej. et al (1986), Improved Design of Amine Treating Units by Simulation using Personal Computers. Ce modèle est basé sur des expériences sur l'émigration de CO₂ du gaz naturel à haute pression. Dans Aspen plus lui est également possible pour indiquer ces efficacités explicitement i n un modèle d'absorption ou de colonne de distillation. Aspen plus a un modèle de colonne (RateFrac) qui peut inclure des pressions ex de taux cinétique dans des réactions chimiques à chaque GE de sta. (Lars, 2007).

II.3.5. ASPECT MATHEMATIQUE GENERAL

Pour converger un modèle de colonne dans un logiciel de simulation, toutes les équations décrivant l'équilibre, le gaz et les écoulements liquides doivent être résolues pour chaque étage. y compris le taux, les expressions pour des réactions chimiques et d'autre calculs. Ceci mène souvent aux problèmes de convergence. Le modèle de colonne dans Aspen HYSYS a un défaut réglé des caractéristiques de convergence, et un ensemble de défaut de paramètres de calcul. Les différents modèles de calcul sont également disponibles.

À l'intérieur de l'algorithme est le défaut, et un Hysim modifié À l'intérieur d'algorithme est également disponible. un paramètre d'atténuation pour l'itération de colonne est réglable, et l'atténuation peut être indiquée pour être adaptative.

Tous les logiciel de simulation sont basés sur des modules pour différentes opérations de calcul d'unités comme les échangeurs de chaleur, les pompes, les colonnes etc. de distillation. des programmes de simulation sont traditionnellement divisés en programmes modulaires ou par équation basés séquentiels. dans un programme modulaire

séquentiel, les entrées de chaque module de calcul doivent être connus avant le calcul, et les résultats du calcul de module sont aux sorties. Les programmes Aspen plus et provision sont modulaires séquentiel. Les programmes de simulation basés par équation peuvent pouvoir prévoir des entrées. [Lars,E (2007)]

II.4. L'unité de décarbonatation à simuler :

Deux trains de décarbonatation du gaz naturel basée sur Un procédé d'absorption chimique et de désorption pour éliminer le CO₂ avec une solution aqueuse de MDEA a été simulé. Un gaz naturel est employé comme alimentation à ce modèle. La colonne d'absorption est indiquée avec 24 étages chacune avec un rendement de Composant de 0.25. (Un HETP estimé (hauteur équivalente à un étage théorique) de à 0,5 mètres, est environ équivalent à 0.25 rendement pour chaque mètre De garnissage.)

Concentrations, températures et pressions de l'unité sont employées dans la simulation. La thermodynamique pour ce mélange est décrite par un modèle de propriété d'amines disponible dans Aspen ASPEN HYSYS. Le modèle de li Mather est choisi dans le modèle de propriété d'amines. Des caractéristiques pour le calcul sont indiquées dans le Tableau (II.3) . La dépose d'Aspen ASPEN HYSYS CO₂ modèle est présentée dans la Figure (II.3).

Le gaz déshydraté provenant des installations de Teg et Reg se combine en se mélangeant avec le gaz déshydraté et conditionné des installations de traitement propres au champ de Krechba.

- Le mélange de gaz résultant est ensuite dirigé vers les cyclones de séparation pour assurer une ultime décantation avant de passer à travers l'unité d'élimination de gaz acide (AGRU) où le CO₂ est éliminé du gaz d'exportation .IL est ensuite acheminé à l'unité de déshydratation.
- Le CO₂ éliminé est fortement compressé dans l'unité de compression pour assurer sa réinjection.
- Le CO₂ est aussi déshydraté entre le 3eme et 4eme étage de compression.
- En cas de capacité de réinjection insuffisante ou indisponibilité des installations de compression CO₂, le gaz acide est éventé à travers la torche de gaz acide.

Schéma fonctionnel

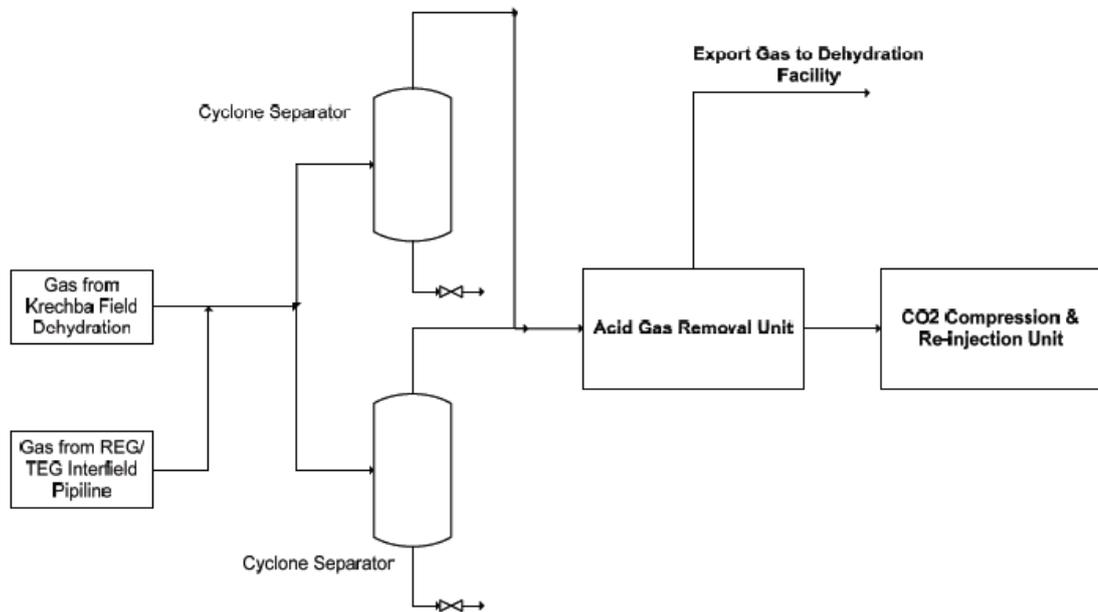


Figure (II.4): schéma fonctionnel (AGRU).

II.4.1. Unité D'élimination de Gaz Acide (AGRU) :

Deux trains d'extraction de CO₂ en service à 50% chacun, sont fournis à Krechba CPF pour traiter le flux combiné de gaz d'exportation des champs de REG, TEG et Krechba.

II.4.2. Base de design :

Un procédé d'absorption à phase unique de Méthylethanolamine activée (MDEA) est utilisé pour le traitement du gaz d'exportation afin de satisfaire les spécifications relatives au gaz produit et qui doivent être inférieures ou égales aux valeurs de 0.3 mole % en CO₂ et 2.0 mg/cm³ en H₂S.

CHAPITRE II : MODELISATION DU PROCÉDE DE DECARBONATATION

Tableau (II.3): tableau résume les différents cas qui ont été utilisés pour définir l'enveloppe de fonctionnement pour l'unité d'élimination de gaz acide (AGRU).

Année de Production	Cas de design (Année 6)	Cas riche (2) (1<«rGaz, Krechba C seulement)	Cas pauvre (2) (TEG seulement)	Cas d'indice (Année 1)
Pression, bar	71.5	60	71.5	71.5
Temperature, °C	55	53	15 (hiver)	35
Composition	Mole % (sec)	Mole % (sec)	Mole % (sec)	Mole % (sec)
	-3	-3	-3	-3
Hydrogen	0.08	0.07	0.15	0.09
Hélium	0.07	0.02	0.06	0.07
Azote	0.44	0.22	0.26	0.41
Dioxyde de carbone	6.60	0.98	8.63	5.41
Methane	91.04	91.60	89.9	91.43
Ethane	1.37	4.47	0.95	1.85
Propane	0.27	1.83	0.04	0.49
Iso-butane	0.03	0.18	0.01	0.05
N -butane	0.05	0.38	0.0	0.10
c ₅ +	0.05	0.25	0.0	0.10
H ₂ S	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015
CH ₃ SH	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Debit(Cm/hr) Note (1)	1338416	320000	640000	1338416

Notes:

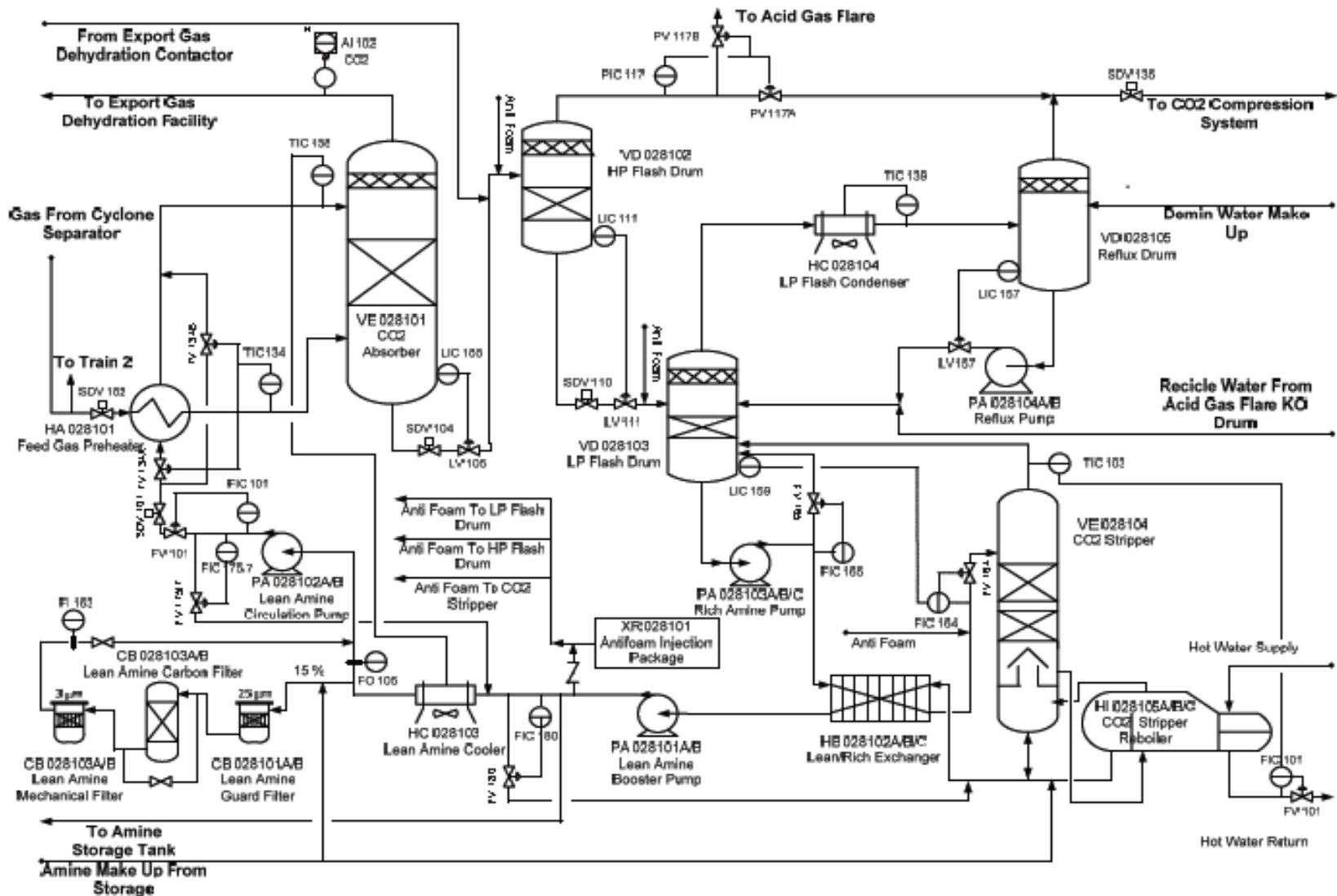
(1) Les conditions contractuelles volumétriques, Cm³, sont définies comme 15°C et 1.0 bar.

(2) Des cas uniquement pour la sensibilité.

(3) La teneur maximale en eau du gaz d'alimentation sera équivalente à un point de rosée en eau de 0°C à 70 bar.

- L'AGRU est conçue pour un débit global de gaz d'alimentation de 1, 338,416 Cm³/h et à des concentrations théoriques de gaz sec pour le CO₂ et H₂S de 6.6 mole % et 15 ppm volume, respectivement.
- La concentration du CO₂ de 6.6 mole % (base sèche) y compris la marge de design d'environ 0.1 mole %, est le seuil maximal prévu dans le gaz à un débit de conception.

CHAPITRE II : MODELISATION DU PROCEDE DE DECARBONATATION



II.4.3. Description du Système

Le gaz d'alimentation arrive aux deux trains d'élimination CO_2 à partir du collecteur d'entrée CPF de Krechba à travers le cyclone de séparation à une pression d'environ 72,3 bara et à une température variable de 25°C à 35°C.

- Le préchauffeur de gaz d'alimentation est prévu pour assurer la température de gaz d'alimentation à environ 55°C par échange thermique avec la solution d'amine pauvre préalablement refroidie par un système de ventilateurs à air et ce avant que le gaz n'entre dans l'absorbeur CO_2 .
- Le gaz d'alimentation préchauffé est acheminé vers le bas de la colonne d'absorption où il est mis en contact avec un flux à contre courant d'une solution d'a MDEA pauvre.
- La colonne est munie d'un seul lit à garnissage structuré haut de 8 m.
- La solution d'a MDEA pauvre absorbe le CO_2 et le H_2S se trouvant dans le gaz. Le gaz traité quitte le haut de la colonne d'absorption à une pression de 71,4 bara et a une température d'environ 55°C et passe aux installations de déshydratation de gaz d'exportation.
- La solution d'MDEA riche provenant du fond de l'absorbeur à une température avoisinante 83°C est acheminée au ballon flash HP à sa pression de fonctionnement de 6 bara sous contrôle de niveau.
- Comme la solution d'amine est flashée de la haute pression à une pression moyenne dans le ballon de flash HP, entraînera la séparation instantanée du CO_2 de la solution.
- Un gaz flashé riche en CO_2 (environ 50 % moles) provenant du ballon HP est acheminé sous contrôle de pression soit vers le stripper ballon de reflux pour rejoindre le système de réinjection ou éventuellement vers la torche gaz acide.
- Le ballon flash HP est muni d'une installation de distribution de liquide et d'un lit à garnissage aléatoire d'anneaux d'une hauteur de 3 mètres pour assister la libération du méthane/ CO_2 dissous de la solution d'MDEA riche.
- La pression de la solution d'amine riche résultante est abaissée davantage, acheminée vers le ballon flash BP, qui fonctionne à une pression de 1,7 bara.
- Le ballon flash BP est muni d'une installation de distribution de liquide et d'un lit à garnissage aléatoire (anneaux Pall métallique de type Flexible 2") d'une hauteur de 6.0 mètres.
- Le distillat CO_2 de tête du stripper à une température de 103°C et une pression de 1,8 bara, alimentera par le bas le ballon flash BP le ballon flash BP où il joue le rôle d'agent d'épuisement et améliore l'efficacité de séparation du CO_2 .

CHAPITRE II : MODELISATION DU PROCEDE DE DECARBONATATION

- Le courant de gaz acide de tête sortant du ballon flash BP sous une température avoisinante de 78°C, passe au condenseur flash BP, où il est refroidi jusqu'à une température de 55°C.
- Le courant de gaz acide refroidi passe ensuite vers le ballon de reflux, où l'eau condensée est éliminée puis repompée vers le ballon flash BP sous contrôle de niveau.
- Le courant de gaz acide humide, à une pression de 1,5 bara et à une température de 55°C, passe ensuite vers les installations de compression /réinjection CO₂.
- La solution d'a MDEA riche venant du ballon flash BP est préchauffée à 115°C par échange thermique avec la solution d'a MDEA pauvre dans l'échangeur pauvre/riche.
- La solution d'a MDEA riche préchauffée, alimente par la suite le haut du stripper CO₂ où le CO₂ est dégagé de la solution.
- Le stripper est muni d'une installation de distribution de liquide et d'un lit à garnissage aléatoire (anneaux Pall métallique de type Flexible 2"), chacun ayant une hauteur de lit de 5 mètres.
- Le stripper fonctionne à une pression de 1,8 bara au sommet de la colonne et un transfert de chaleur dû à l'échange thermique fournie par 3 x 33-1/3 % des rebouilleurs stripper en service.
- Ces derniers emploient de l'eau chaude en circulation comme source de chauffage pour satisfaire les besoins calorifiques.
- Le courant du flux de vapeur de CO₂, provenant de la tête du stripper passe vers le ballon flash BP.
- Une solution d'a MDEA régénéré chaude, ayant une température de 121°C quitte la base du stripper et est refroidie à 89 °C grâce à l'échange de transfert de chaleur dû à la riche solution d'a MDEA dans l'échangeur pauvre /riche
- La solution d'amine pauvre est par la suite refroidie à environ 62°C dans le refroidisseur à air d'amine régénérée.
- La solution d'amine pauvre sera par la suite refroidie à l'air jusqu'à 55°C contre du gaz d'alimentation dans le préchauffeur d'alimentation et puis est envoyée vers l'absorber CO₂.
- Sur chaque train, un écoulement continu de la solution d'amine pauvre, équivalent à 15% de la solution dans l'inventaire, passe de la décharge du refroidisseur de la solution d'amine régénérée à un système de filtration de la solution d'amine pauvre. Ce système se compose d'un filtre de garde en amont, d'un filtre à charbon actif et d'un filtre mécanique placé en aval du filtre à charbon.



CHAPITRE III



III. CHAPITRE III : RESULTAT ET DESCUSSION.

III.1. Introduction.

Cette partie du travail consiste à exposé les résultats déterminés par la modélisation de la section de traitement des gaz acides contenant dans le gaz naturel à différents concentration des solvants chimique et physique.

III.2. Section des essayes.

III.2.1. Colonne d'absorption de CO₂ de l'unité Krcheba (simulation des données actuelles).

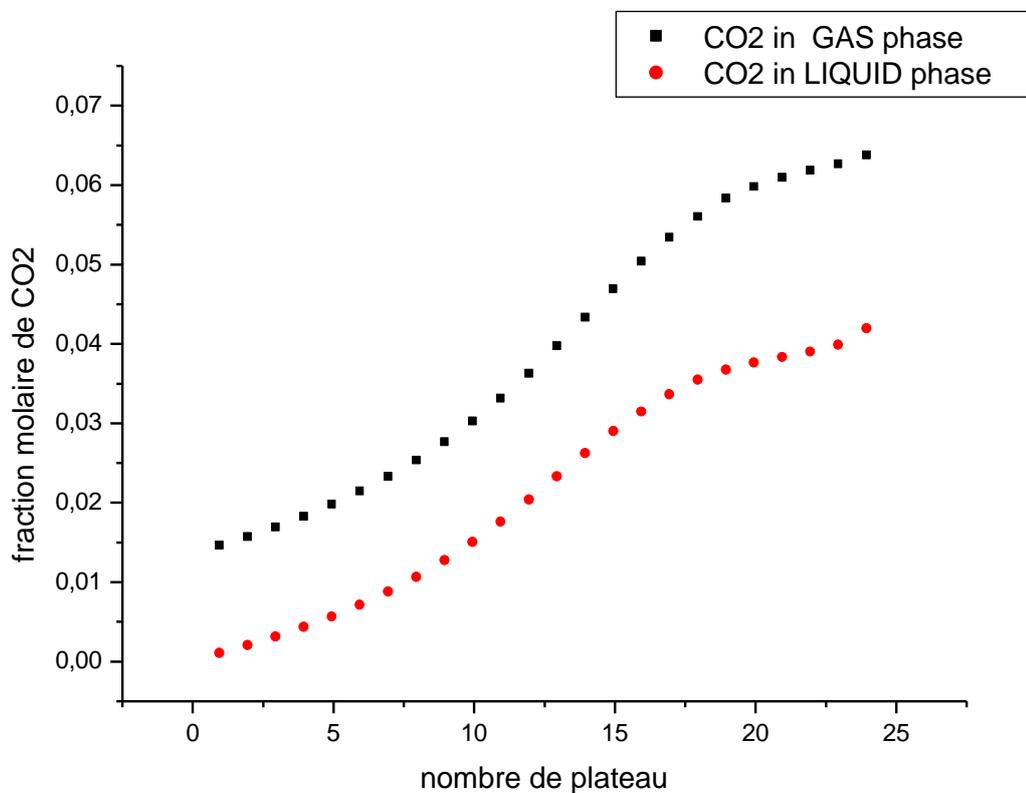


Figure (III.1): développement de fraction molaire de CO₂ en phase liquide et phase vapeur par nombre de plateau.

La figure (III.1) présente la distribution de quantité de CO₂ (fraction molaire) le long de la colonne d'absorption (plateaux). En phase liquide, on observe que la fraction de CO₂ est faible aux plateaux supérieurs (tête de la colonne) et elle commence d'augmenter lorsque le liquide s'écoule vers le fond de la colonne pour y arrivée a des concentrations très élevée.

En phase gazeuse; la fraction de CO_2 commence par des concentrations élevées au fond de la colonne (plateaux inférieurs), pour arriver à des concentrations très faible en tête de colonne.

Le transfert de CO_2 de la phase gazeuse vers la phase liquide lors du passage du liquide (solvant) de tête au fond et le gaz inversement. On ne constate que l'épuisement de la phase gazeuse CO_2 et l'enrichissement de la phase liquide en CO_2 .

III.3. Simulation de la colonne l'unité krcheba par différents solvants chimiques.

III.3.1. Avec solvant Monoéthanolamine (MEA).

Le MEA est couramment employé dans les installations de transformation du gaz naturel pour éliminer les gaz acides H_2S et CO_2 même à des concentrations basses, particulièrement quand l'élimination maximal des deux impuretés est exigée. Les avantages de solution de MEA sont les suivants :

- Une alcalinité élevée, ce qu'il augmente l'efficacité de solution pour l'absorption des gaz acides
- Une capacité d'absorption élevée de la solution aux concentrations élevées
- Les solutions polluées par les gaz acides peuvent être récupérer facilement par des procédés de récupération.

Egalement, plusieurs inconvénients sont constatés dans les procédés d'absorption avec MEA, notamment :

- La formation des produits irréversibles de réaction avec COS et CS_2 , qui mène aux pertes excessive de la solution quand le gaz brut contient des concentrations élevées des impuretés.
- Des taux plus élevés de corrosion comparés à d'autres amines, particulièrement si la concentration de MEA excède 20% et le chargement de gaz acide de solution est haut
- La chaleur élevée de la réaction de CO_2 et H_2S , résulte d'une demande d'énergie en réaction de régénération
- Une pression relativement élevée de vapeur, ayant pour résultat des pertes élevées de vaporisation dans les opérations à basse pression.

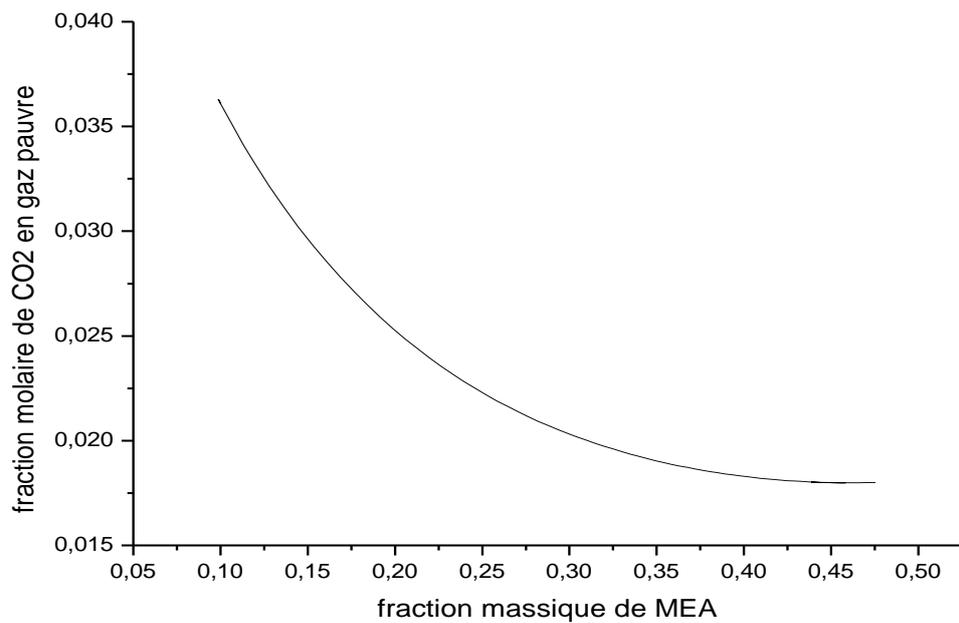


Figure III.2) : teneur en CO₂ dans le gaz traité par fraction massique de solvant MEA.

La Figure (III.2) présente la variation de la fraction molaire de CO₂ contenant dans le gaz pauvre (gaz traité) en fonction de différentes concentration (fraction massique) de MEA du solvant (mélange eau et amine).

La fraction molaire de CO₂ dans le gaz naturel décroît rapidement lorsque l'intervalle de la fraction massique de MEA est compris entre 10 à 35 %, suivi par une stabilité à environ 43% massique de MEA.

III.3.2. Avec solvant Diglycolamine (DGA).

Le Diglycolamine (DGA) a été employé pour le traitement du gaz naturel dus à son capacité d'élimination non seulement du H₂S et CO₂, mais aussi le COS et les mercaptans. Le procédé de DGA est semblable à celui du procédé de MEA, sauf que la basse pression de vapeur de DGA permet son utilisation dans les concentrations massiques relativement élevées (40-60 %), qui a comme conséquence des taux de circulation et de consommation inférieurs de la vapeur.

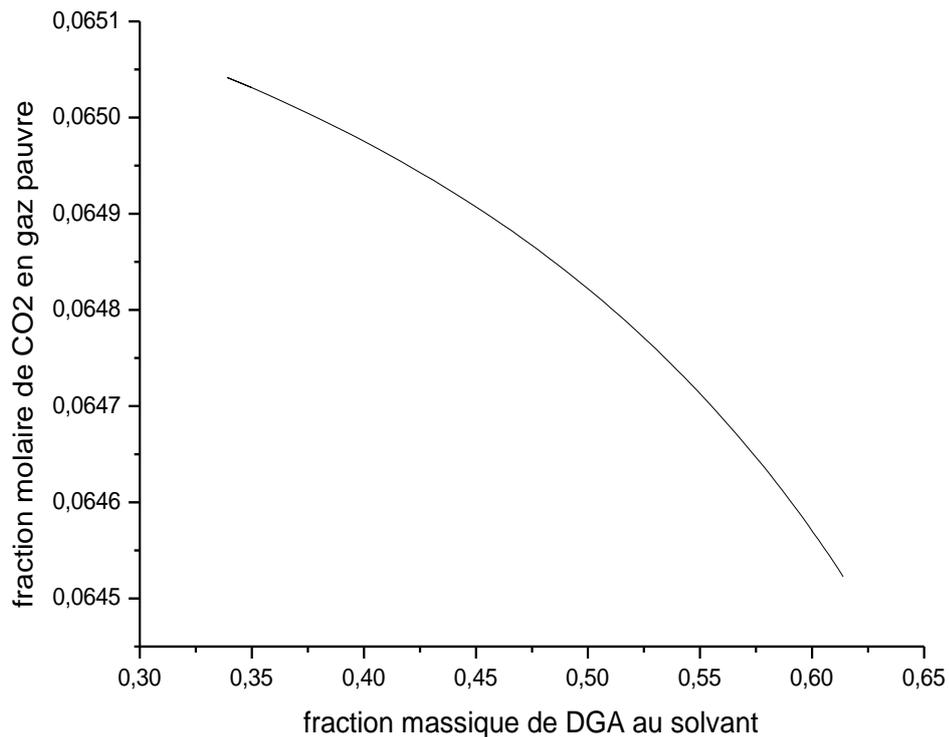


Figure (III.3): teneur en CO₂ dans le gaz traité par fraction massique de solvant DGA.

La Figure (III.3) représente la variation de la fraction molaire de CO₂ contenant dans le gaz pauvre (gaz traité) en fonction de différents valeurs de concentration (fraction massique) de DGAmine au mélange de solvant (eau et amine).

Cette courbe est d'une forme hyperbolique, donc la valeur de fraction molaire de CO₂ dans le gaz pauvre décroissent avec l'augmentation de fraction massique de DGA dans le mélange de solvant (eau-amine).

III.3.3. Avec solvant Methyldiethanolamine (MDEA).

Le MDEA élimine sélectivement le H₂S tandis que permettre une grande élimination du CO₂. L'utilisation de MDEA comme solvant pour l'élimination sélectif de H₂S dans diverses applications, à savoir, le traitement du gaz du procédés Claus et le traitement du gaz de synthèse. Le procédé avec MDEA comme solvant offre un certain nombre d'avantages :

- Plus économique d'énergie dans le procédé
- Faible impact de corrosion.
- Sa basse pression de vapeur rendre son utilisation en concentrations élevées possible (jusqu'à 60 % en massique).
- Excellente stabilité thermique et chimique.

En raison de ces nombreux facteurs favorables, le MDEA est le solvant non sélectif pour l'élimination des concentrations élevées de CO_2 est d'intérêt considérable.

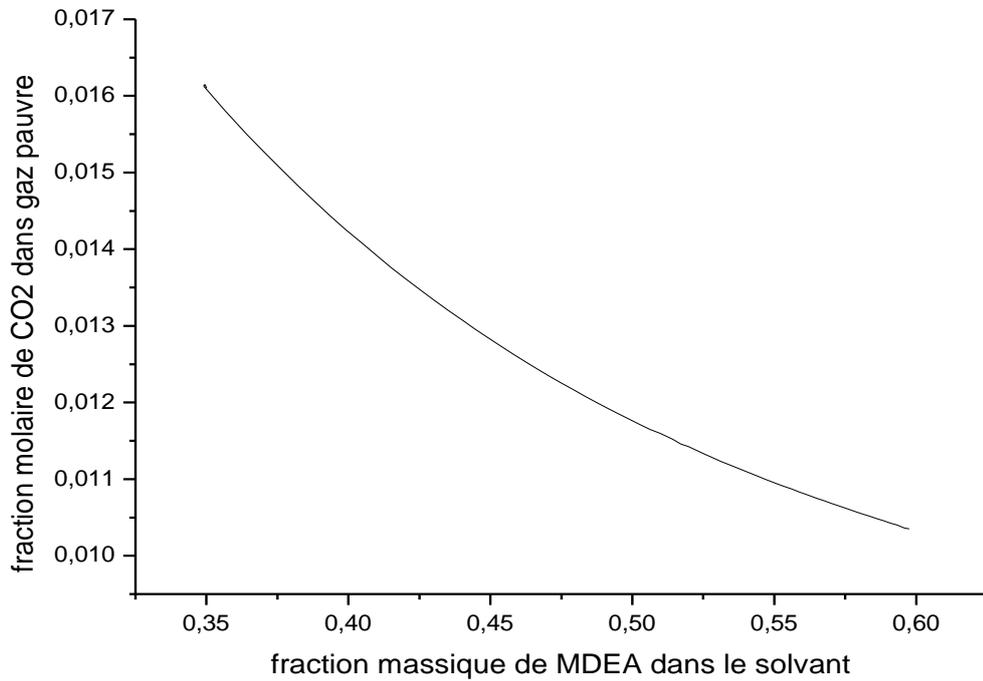


Figure (III.4): teneur de CO_2 en gaz traité par concentration de solvant MDEA.

La Figure (III.4) représente la variation de la fraction molaire de dioxyde de carbone contenant dans le gaz pauvre (gaz traité) en fonction de différents valeurs de concentration (fraction massique) de MDEA (mélange eau et amine).

Cette courbe est d'une forme hyperbolique, donc la valeur de fraction molaire de CO_2 dans le gaz pauvre décroissent avec l'augmentation de fraction massique de MDEAmine dans le mélange de solvant (eau-amine).

III.3.4. Avec solvant Di-isopropanolamine (DIPA).

Le DIPA a été employé principalement en Europe comme solvant pour le traitement des gaz et des liquides de raffinerie qui contiennent de COS en présence de H₂S et de CO₂ (.....). On rapporte que les solutions de DIPA ont une basse élimination des gaz acides dans la phase vapeur, de plus non-corrosif et capable d'enlever des quantités considérables de COS sans causer la dégradation de solution.

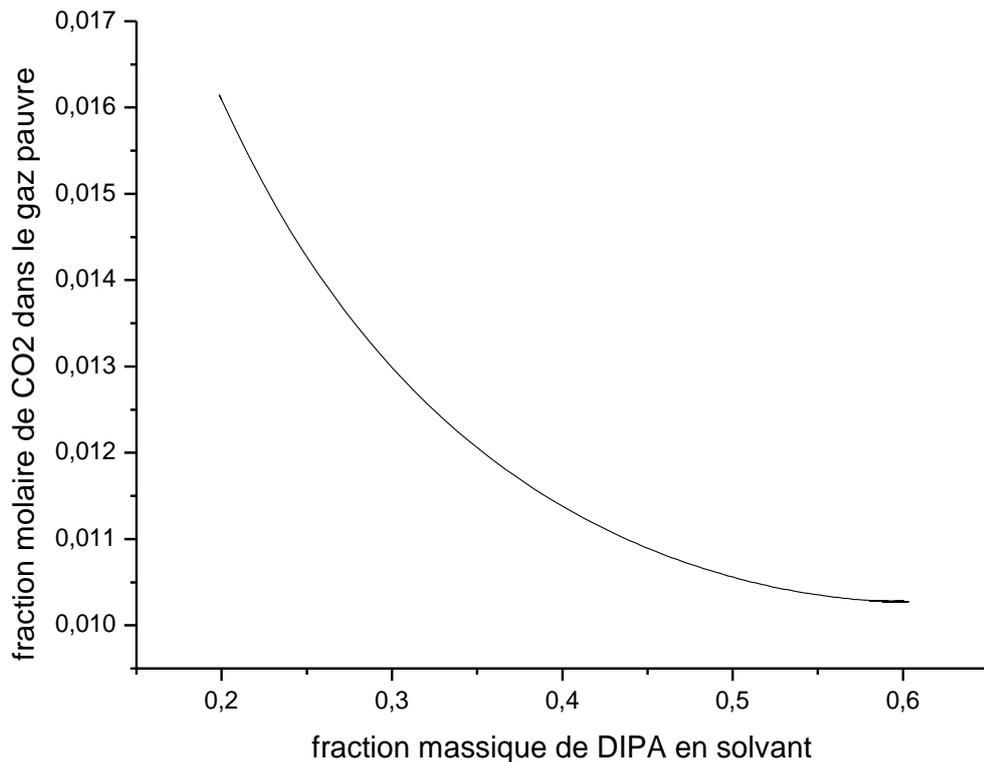


Figure (III.5): teneur en CO₂ dans le gaz traité par concentration de solvant DIPA.

La Figure (III.5) représente la variation de la fraction molaire de CO₂ contenant dans le gaz pauvre (gaz traité) en fonction de différents valeurs de concentration (fraction massique) de DIPAmine au mélange de solvant (eau et amine).

Cette courbe a une allure elliptique, donc la valeur de fraction molaire de CO₂ dans le gaz pauvre décroissent avec l'augmentation de fraction massique de DIPAmine dans le mélange de solvant (eau-amine).

III.4. Simulation de la colonne l'unité krcheba par différents solvants physiques (cas de méthanol).

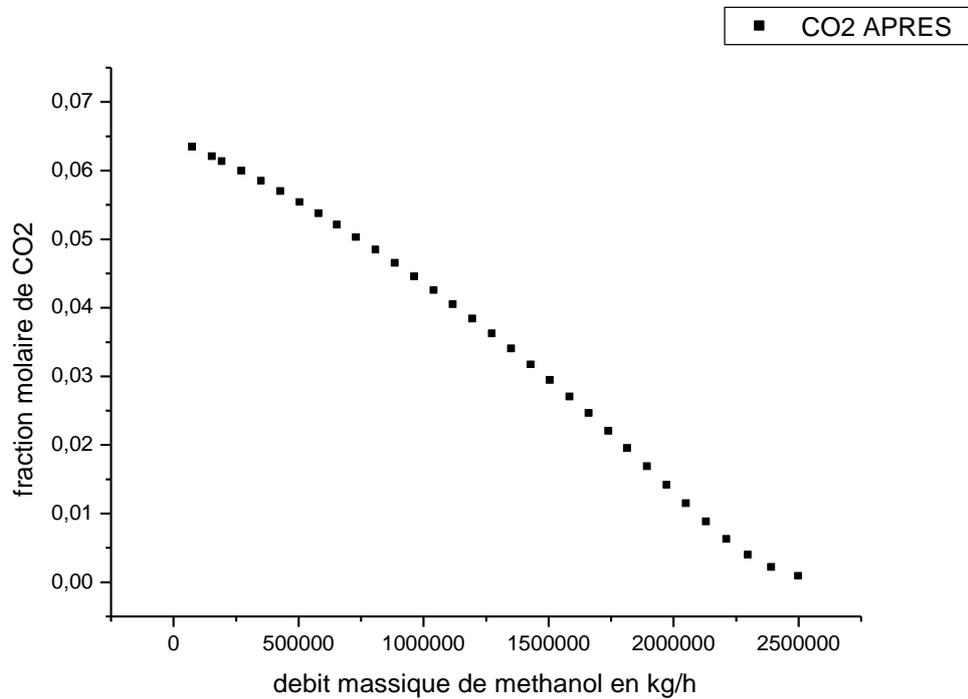


Figure (III.6): concentration de CO₂ par rapport le débit de solvant (méthanol).

La Figure (III.6) présente la variation de la fraction molaire de dioxyde de carbone contenant dans le gaz pauvre (gaz traité) en fonction de différentes valeurs de débit méthanol pur.

Cette courbe décroissante lorsque le débit de méthanol augmente et la fraction molaire du dioxyde de carbone atteint des valeurs inférieures dans le gaz pauvre.

III.5. Etudes des équilibres aux conditions limites (min ;max).

III.5.1. Avec solvant monoéthanolamine (MEA).

❖ Concentration minimal de $w_t = 0,1$

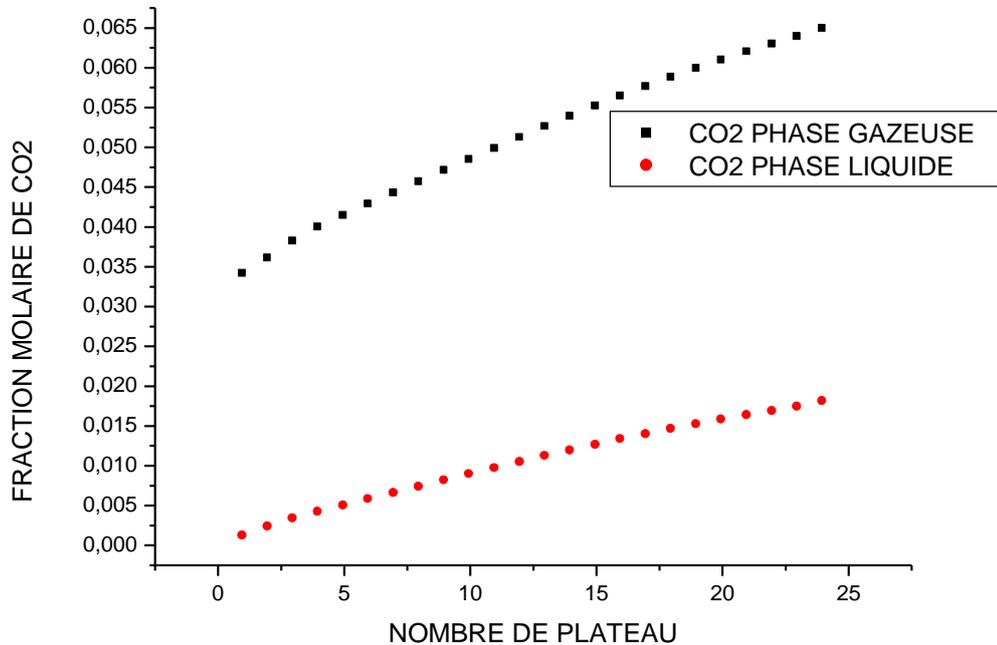


Figure (III.7): concentration de CO₂ pour une concentration massique minimale du solvant MEAmine.

La Figure (III.7) présente les valeurs de la fraction molaire de CO₂ à la phase gazeuse et la phase liquide pour une concentration massique minimale de solvant MEAmine par rapport aux nombres de plateaux (hauteur de la colonne).

La courbe montre la valeur minimale de CO₂ à la phase gazeuse et liquide, en peut voir la différence entre les deux phases, lorsque le CO₂ de la phase liquide est descendu jusqu' a la valeur de l'extinction aux derniers plateaux, par contre le CO₂ de la phase gazeuse reste sur une valeur de concentration est 0,0310

❖ Concentration maximal de $w_t=0,47$.

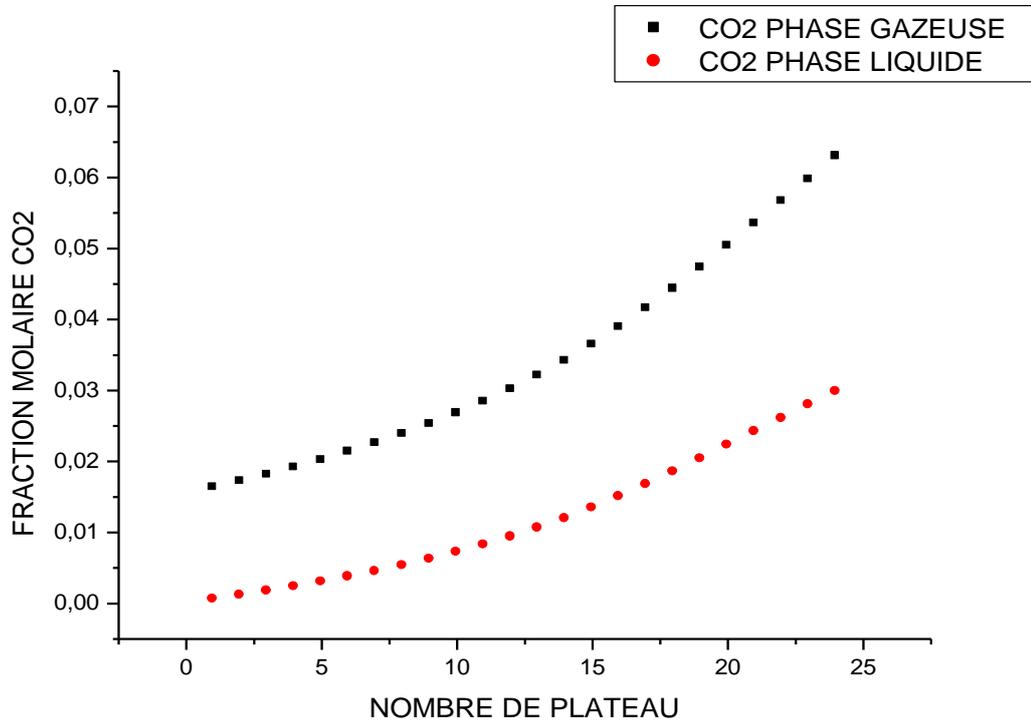


Figure (III.8): concentration de CO₂ pour une concentration massique maximale de solvant MEAmine.

La Figure (III.8) présente les valeurs de la fraction molaire de CO₂ à la phase gazeuse et la phase liquide pour une concentration massique maximale de solvant MEAmine par rapport aux nombres de plateaux (hauteur de la colonne).

La courbe montre les valeurs de concentration de CO₂ à la phase gazeuse et liquide, en peut voir la différence entre les deux phases, lorsque le CO₂ de la phase liquide est descende jusqu' a la valeur de l'extinction aux derniers plateaux, par contre le CO₂ de la phase gazeuse reste sur une valeur de concentration est 0,0140

III.5.2. Avec solvant Diglycolamine (DGA).

❖ Fraction massique minimale $w_t=0,34$

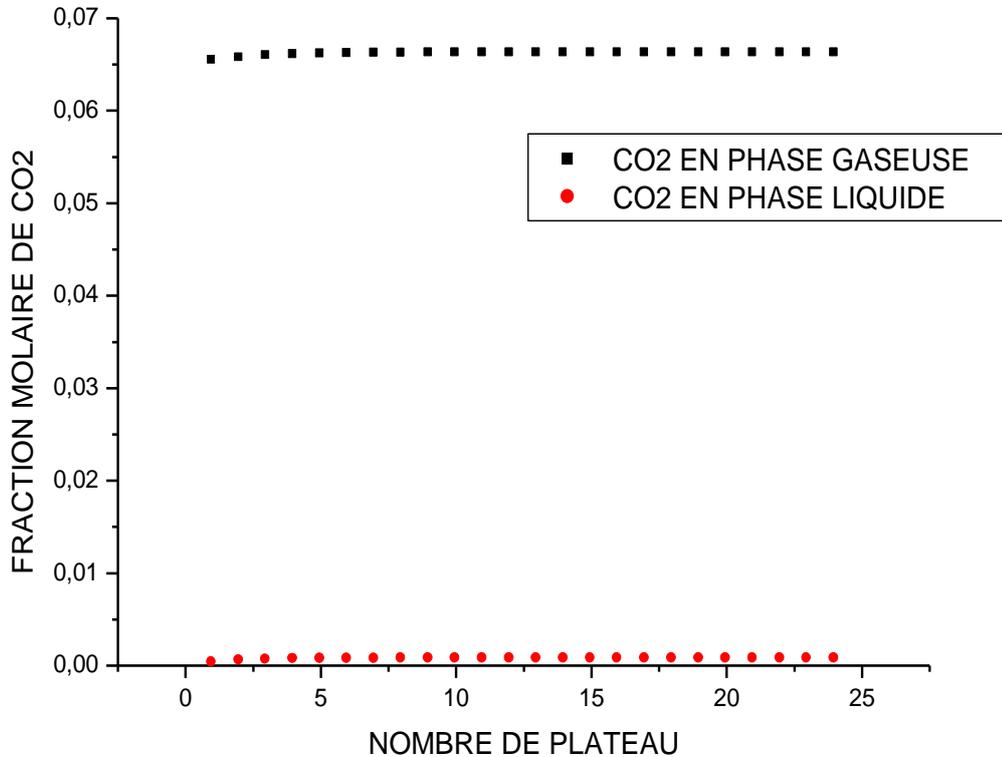


Figure III.9): concentration de CO₂ pour une concentration massique minimale de solvant DGAmine.

La Figure (III.9) présente les valeurs de la fraction molaire de CO₂ à la phase gazeuse et la phase liquide pour une concentration massique minimale de solvant DGAmine par rapport aux nombres de plateaux (hauteur de la colonne).

La courbe montre que le développement de la fraction molaire de CO₂ en phase liquide et gazeuse et aucun changement touchable. La courbe de phase liquide et phase vapeur sont quasiment constantes, les courbes portent la forme droite parallèle aux axes d'abscisse. Une émigration de CO₂ faible depuis la phase gazeuse à la phase liquide.

❖ Fraction massique maximale $w_t=0,61$

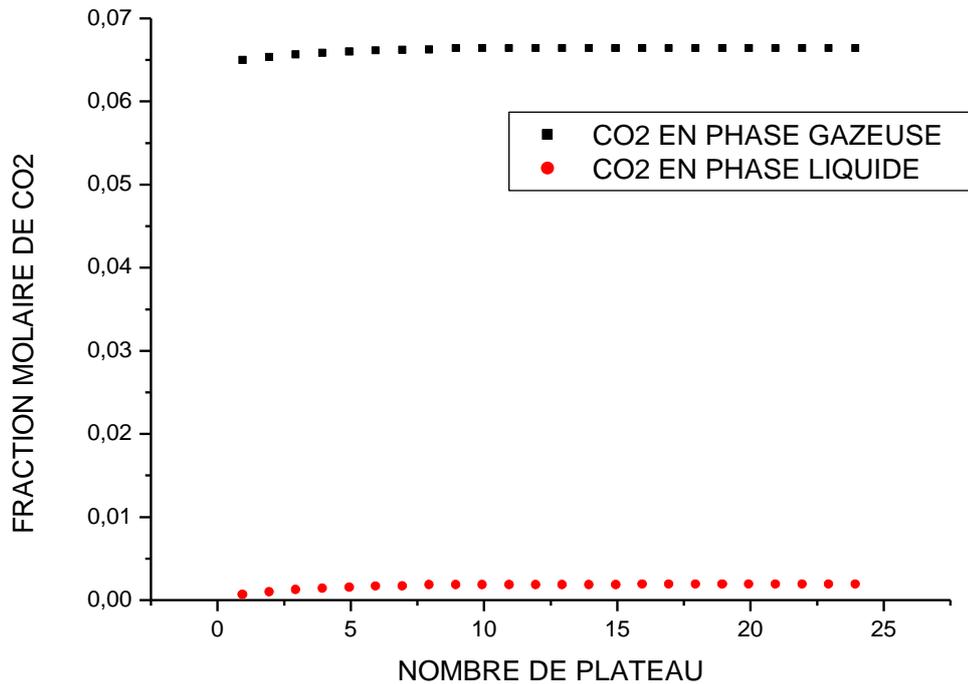


Figure III.10): concentration maximale de CO₂ pour une concentration massique maximale de solvant DGamine.

La Figure (III.10) présente la valeur maximale de CO₂ à la phase gazeuse et la phase liquide par rapport aux nombres de plateaux (hauteur de la colonne) pour le solvant DGamine

A l'état d'équilibre la concentration minimal et la concentration maximal en DGamine n'aucune influence sur la fraction molaire de CO₂ en phase liquide et en phase gazeuse. La fraction molaire de CO₂ en phase liquide est quasiment constante.

III.5.3. Avec le Méthanol.

❖ débit maximal $Q_m = 2504645,71\text{kg/h}$

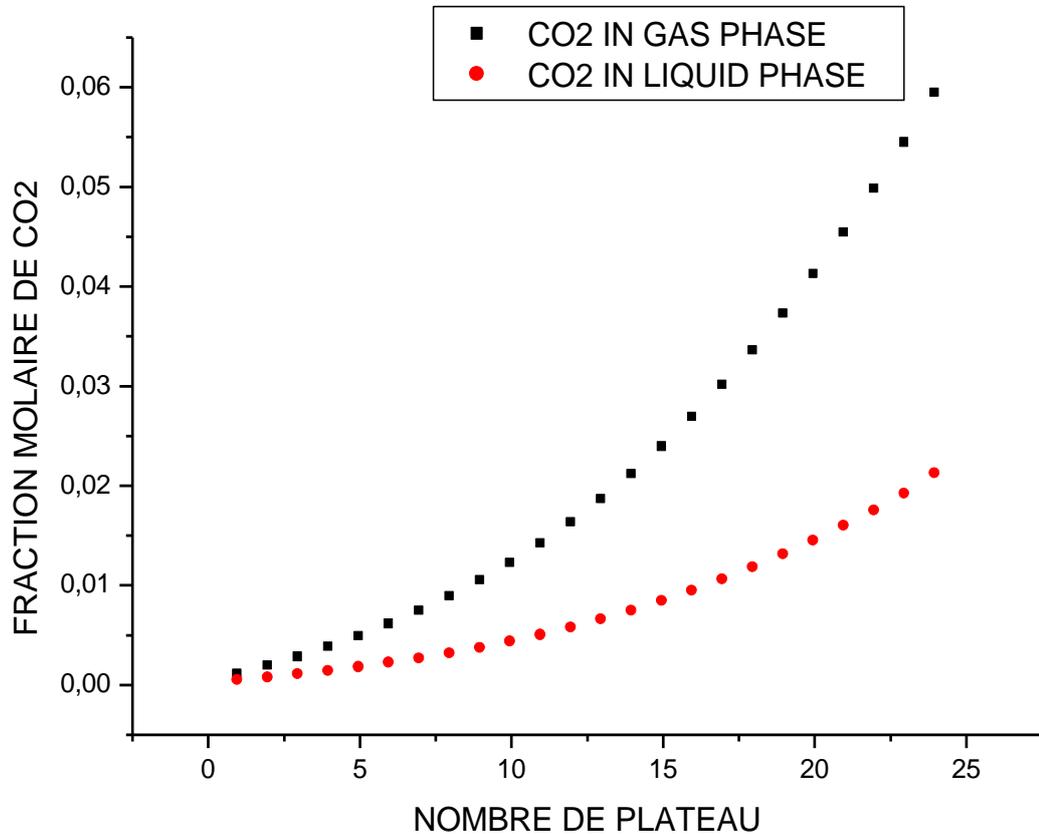


Figure (III.11): concentration minimal de CO₂ pour débit minimale le solvant de Méthanol.

La Figure (III.11) présente la valeur maximal de CO₂ à la phase gazeuse et la phase liquide par rapport aux nombres de plateaux (hauteur de la colonne) pour le solvant méthanol.

Les courbes semblent un développement des valeurs de fraction molaire de CO₂ à la phase gazeuse et la phase liquide. La diminution de fraction molaire en CO₂ pour la phase gazeuse est visible. Aussi l'augmentation de fraction molaire de CO₂ en phase liquide depuis le plateau n°24 au plateau n°1.

❖ débit minimal $Q_m=83472,6285$ kg/h

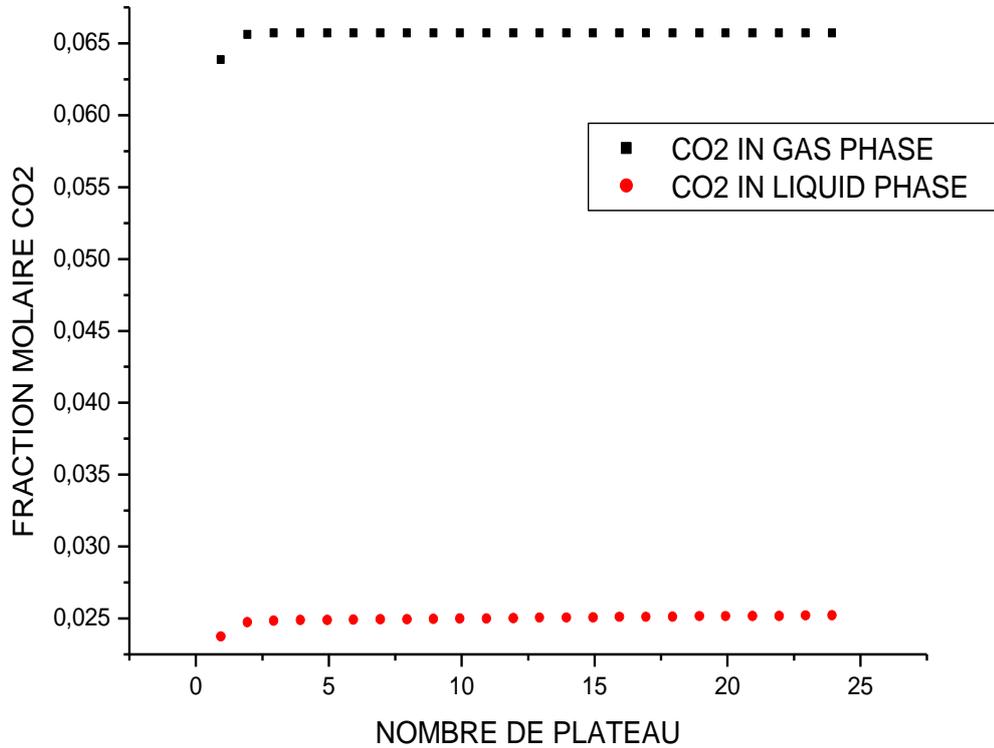


Figure (III.12): fraction molaire de CO₂ pour débit maximale de solvant Méthanol.

La Figure (III.12) présente la valeur minimal de CO₂ à la phase gazeuse et la phase liquide par rapport aux nombres de plateaux (hauteur de la colonne) pour le solvant méthanol. Les valeurs de fraction molaire de CO₂ en phase gazeuse et en phase liquide sont quasiment constantes.

III.5.4. avec solvant méthyldiéthanolamine MDEA

❖ Fraction massique maximale $w_t=0,34$

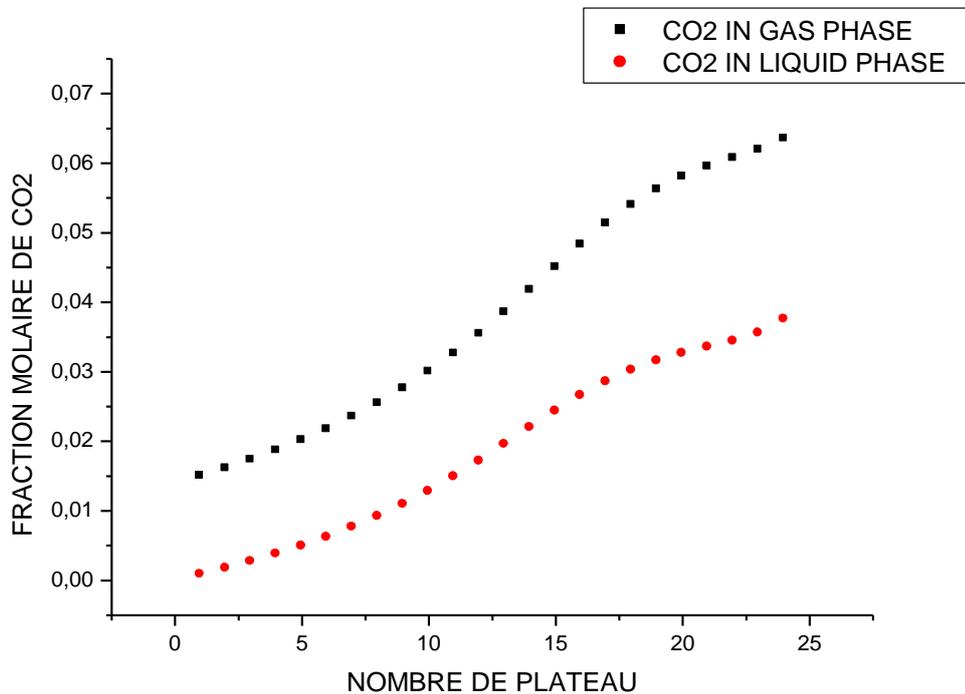


Figure (III.13): fraction molaire de CO₂ pour concentration massique minimale de solvant MDEAmine.

La Figure (III.13) présente la valeur minimal de CO₂ à la phase gazeuse et la phase liquide par rapport aux nombres de plateaux (hauteur de la colonne) pour le solvant méthanol.

Les courbes de deux phases ont une forme inclus; pour la courbe de la phase gazeuse en observe une diminution de la fraction molaire de CO₂ depuis le plateau n°24 à plateau n°1.

Ainsi que la courbe de la phase liquide, la fraction molaire de CO₂ depuis le plateau n°24.

Alors que la fraction molaire de CO₂ diminué à la phase gazeuse et augment à la phase liquide. La fraction molaire de CO₂ réduit de 0,662 à 0,015. A la sortie de la colonne.

❖ Fraction molaire $w_t=0,6$

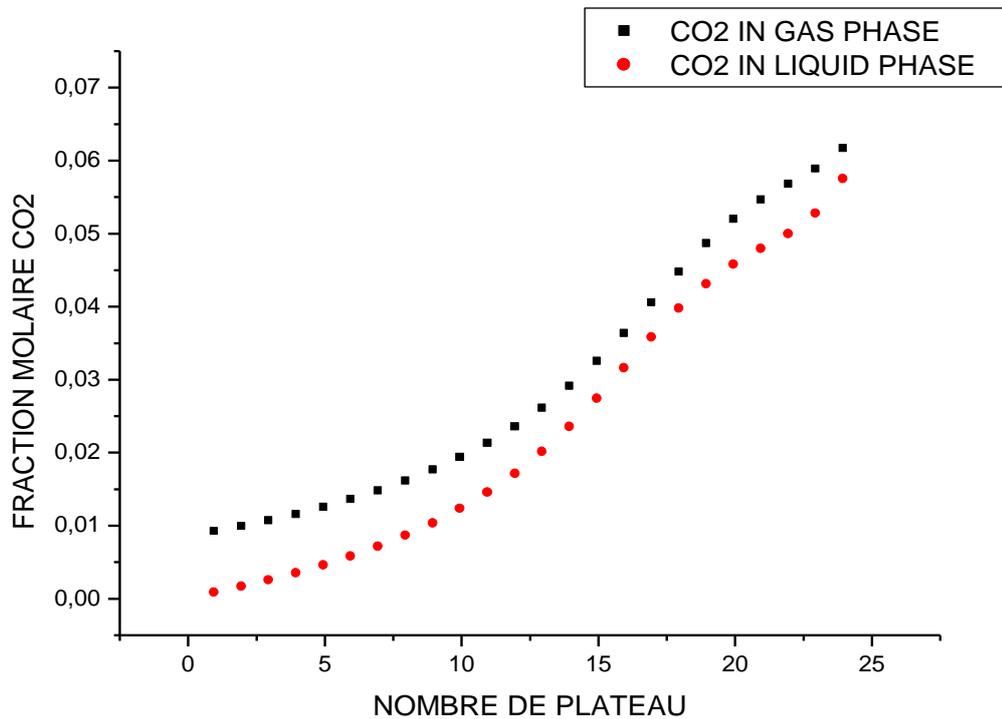


Figure (III.14): concentration maximal de CO₂ par le solvant de MDEA.

La Figure (III.14) présente la valeur maximal de CO₂ à la phase gazeuse et la phase liquide par rapport aux nombres de plateaux (hauteur de la colonne) pour le solvant méthanol.

Alors la fraction molaire de CO₂ diminué à la phase gazeuse et augment à la phase liquide d'une façon significatif. Entre le plateau n°24 et le plateau n°15, les fractions molaires de CO₂ ont des valeurs proches. Pour le reste des plateaux les fractions de CO₂ sont différents et l'écart entre elles est grand.

En remarque que le CO₂ qui diminué en phase gazeuse s'émerge à la phase liquide.

III.5.5. Avec solvant diéthanolamine (DEA).

❖ fraction massique maximal $w_t=0,1$.

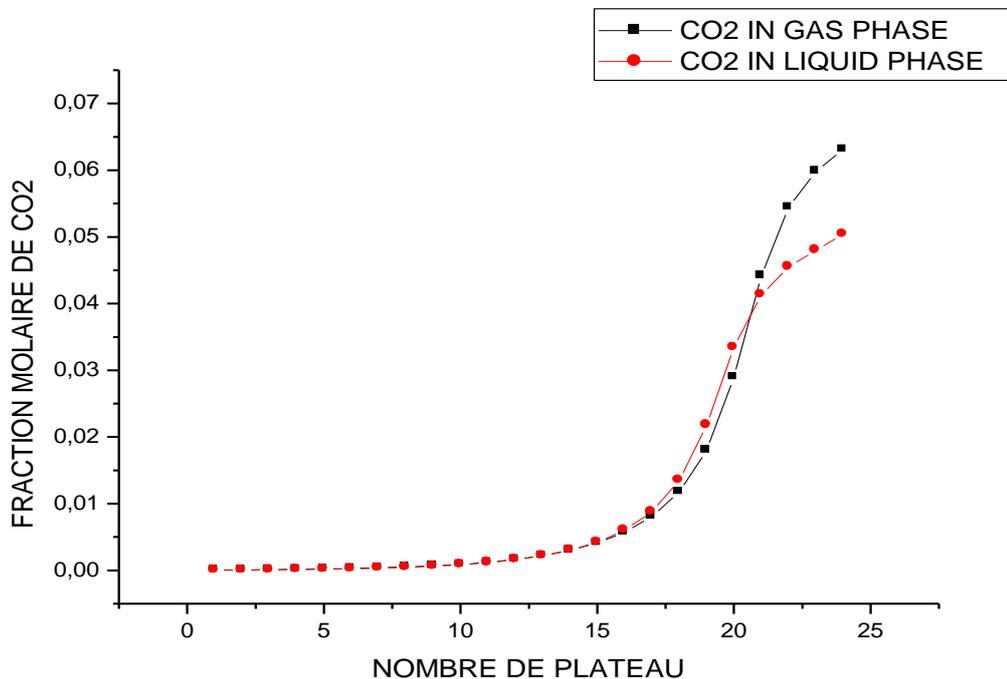


Figure (III.15): concentration minimal de CO₂ pour une concentration minimale de solvant DEAmine.

La Figure (III.15) présente la concentration minimal de CO₂ en phase gazeuse et liquide par rapport aux nombres de plateaux (hauteur de la colonne) pour une concentration minimal du solvant DEAmine.

Les courbes des deux phases sont presque en accord. On observe une diminution de la fraction molaire de la phase gazeuse du façon rapide à partir de 24eme plateau n°24 au plateau n°15 pour y arrivée aux valeurs négligeable à partir de plateau n°10.

Alors que le CO₂ diminue à partir du plateau n°15 à n°10, le dioxyde de carbone commence a augmenté du plateau n°10 au plateau n°21 pout atteindre le maximum au plateau n°24.

❖ Fraction molaire $w_t=0,30$

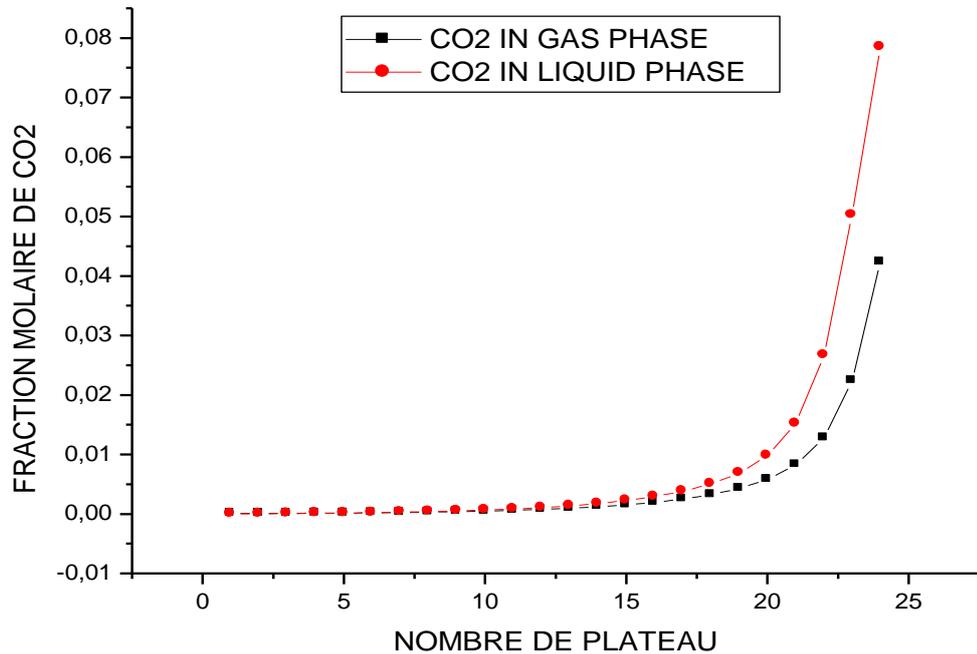


Figure (III.16): concentration de CO₂ pour une concentration maximale de solvant DEAmine.

La Figure (III.16) présente la concentration maximal de CO₂ en phase gazeuse et liquide par rapport aux nombres de plateaux (hauteur de la colonne) pour une concentration maximal du solvant DEAmine.

Les courbes des deux phases sont presque accorde, on observe une diminution de la fraction molaire de CO₂ on phase gazeuse d'une façon plus rapide entre le plateau n°24 et le plateau n°20 et une extinction de CO₂ au plateau n°13

En remarque que le CO₂ qui diminué en phase gazeuse s'émerge à la phase liquide d'une façon très rapide et plus grand.

Alors que le CO₂ diminue à partir de plateau n°13 en phase gazeuse et il augmente d'une façon plus cours à partir du plateau n°10 pour atteindre des valeurs maximal au plateau n°24.

III.6. Section des essais des solvants a concentration fixe (Essai des solvants à un seul absorbant).

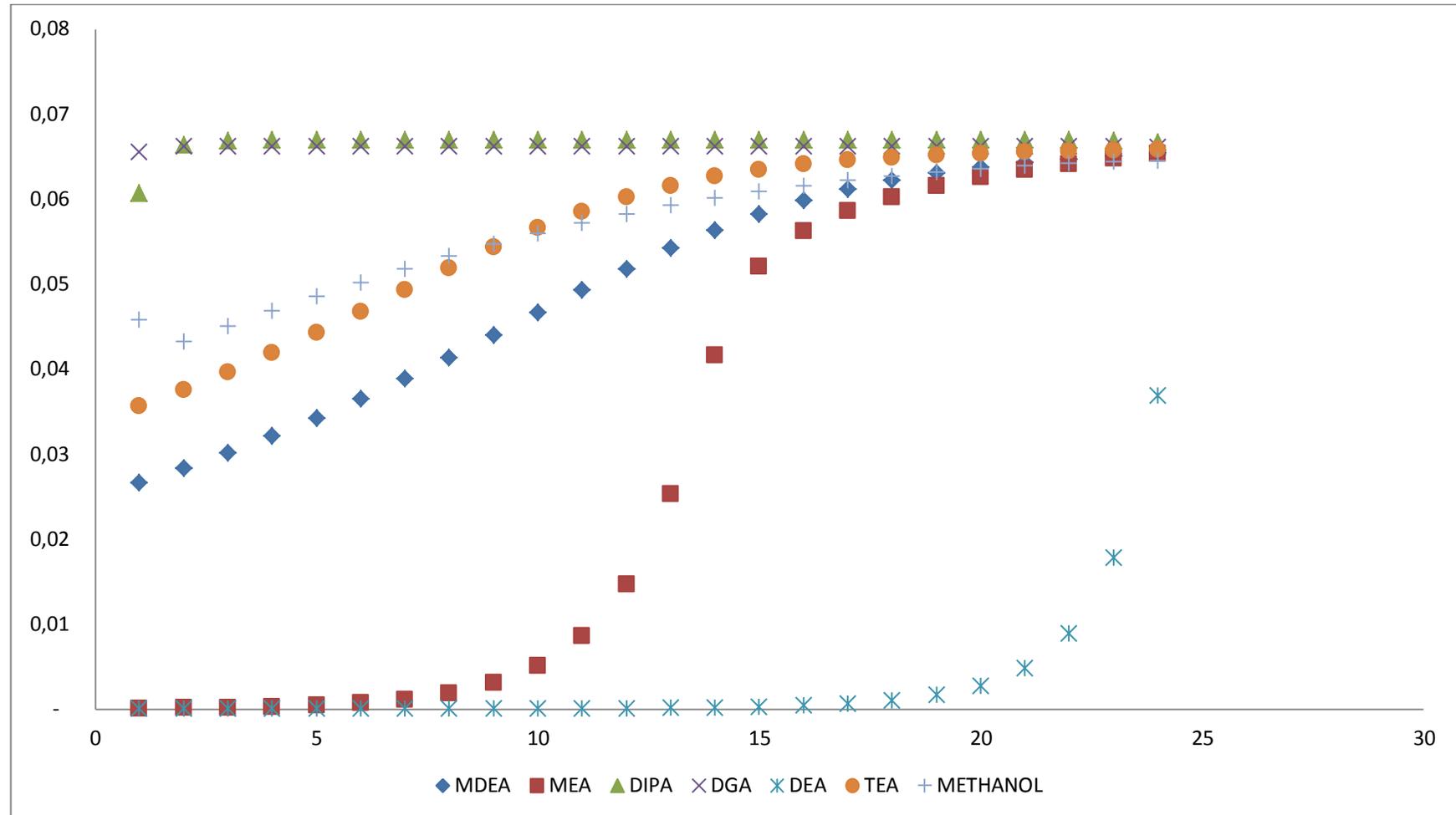


Figure (III.17) : essais des solvants à concentration fixe de solvant.

La Figure (III.17) présente le profil de la concentration molaire de CO₂ en phase gazeuse en fonction du nombre des plateaux (hauteur de la colonne) pour des différents solvants. On peut voir la différence entre les absorbant et on constate que DEAmine est le meilleur solvant qui a un impact direct et rapide sur l'élimination de dioxyde de carbone dans la phase gazeuse et une baisse de concentration à partir de 21^{ème} plateau.

Le MEAmine a un impact sur la concentration d'amine par rapport au DEAmine mais d'une manière plus lente. L'effet d'absorption est visible a partir de l'étage n°10.

Pour les solvants MDEAmine, TEAmine et Méthanol, on constate les mêmes effets, les trois courbes semblent une diminution de concentration de dioxyde de carbone lente avec un pouvoir absorbant classé en deuxième position après le DEAmine et le MEAmine.

Les courbes des autres solvants, DIPAmine et DGAmine ont une forme droite horizontal, le développement des valeurs de concentration de dioxyde de carbone signifiée une absorption très faible quasiment invisible.



CONCLUSION
GÉNÉRALE



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans cette partie consacrée à la conclusion générale de ce présent mémoire, on abordera chapitre par chapitre la conclusion de chacun pour donner un peu plus de lumière sur leur contenu.

Dans le premier chapitre, on a vu les différents procédés d'élimination des gaz acides (CO_2 , H_2S) à partir de gaz naturel. En absence de H_2S dans le gaz naturel algérien, le dioxyde de carbone doit être éliminé pour les raisons suivantes :

- Augmenter la pouvoir calorifique du gaz ;
- De minimiser la corrosion du gazoduc ;
- Protéger des équipements de traitement du gaz contre les dépôts de CO_2 cristallisés au dans les procédés cryogéniques (procédés de liquéfaction).

Les différents solvants nécessaires à l'absorption sont présentés en fin de chapitre pour faire une comparaison sur le plan efficacité et impact sur le procédé.

le deuxième chapitre, traduit une petite recherche bibliographique dans le domaine d'absorption avec les solvants classiques. Un aspect général théorique a été présenté et quelques mécanismes des réactions de CO_2 avec les alkanolamines ont été accompagnés. La thermodynamique des équilibres nécessaire à la modélisation et la simulation de la colonne d'absorption a été exposée et la description du système réel a simulé a été abordée en fin de chapitre. Ce chapitre a met l'accent sur les éléments nécessaires à la simulation de la colonne d'absorption.

le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions de la simulation de la colonne d'absorption avec différents solvants en se basant sur l'efficacité d'élimination de CO_2 . On a constaté que les solvants DEAmine et le MEAmine sont les meilleurs solvants à un impact direct et rapide sur l'élimination de dioxyde de carbone dans la phase gazeuse. Bien que le MEAmine a un impact sur la concentration d'amine par rapport au DEAmine mais d'une manière plus lente. Pour les solvants MDEAmine, TEAmine et Méthanol, on a remarqué les mêmes effets, avec un pouvoir absorbant classé en deuxième position après le DEAmine et le MEAmine. Les courbes des autres solvants (DIPAmine et DGAmine) ont un faible pouvoir absorbant.



REFERENCES

BEBLIOGRAPHIQUE



Références Bibliographies

A

- Alie, C. B. (2005). Simulation of CO₂ capture using MEA scrubbing:a flowsheet decomposition method. (475-487),p 46.
- Aspen Plus,wizard A. C. (2009). Manuel d'utilisation de logiciel
- Aspen tech basiss wizard. (2009). aspen tech wizard. aspen tech basiss 7.1 . aspen plus. Manuel d'utilisation de logiciel
- AspenTech,wizard C. (2007). Manuel d'utilisation de logiciel

D

- DE SCAMPS, C. (juin 2004). thes de doctorat sur l'etude de la capture du co2 par absorption physique dans les systemes de production d' électricite bases sur la gazeification du charbon integree a un cycle combine. Paris: l'Ecole des Mines de Paris.p20 à 110
- Desideri, U. A. (1999). Performance modelling elling of a carbon dioxide removal system for power plants, Energy Conversion & Management. (1899-1915), p40.

E

- Ebenezer, S. A. (december 2005). Optimization of Amine Base CO₂ Removal Process. Trondheim, Norway: Institute of Petroleum Technology.p 12 à 23

F

- Freguia, S. R. (2003). Modelling of CO₂ Capture by Aqueous Monoethanolamine. (1676-1686), 49.

L

- Lars, E. Ø. (2007). Aspen HYSYS Simulation of CO₂ Removal by Amine Absorption from a Gas Based Power Plant. 73-76.

T

- Tobiesen, F. S. (2005). Desorber energy consumption amine based absorption plant. (201-215), 2.
- Tomkej, R. O. (sep 21-25 1986). Improved Design of Amine Treating Units by Simulation using Personal Computers.



ANNEXE



ANNEXE

Procédures de simulation par Hysys

Une situation de base a été établie en utilisant les étapes suivantes ; la première étape est de choisir paquet liquide approprié ; ici le paquet d'amine et le modèle liquides de Kent-Eisenberg est choisi en tant que dans figure1 ci-dessous ;

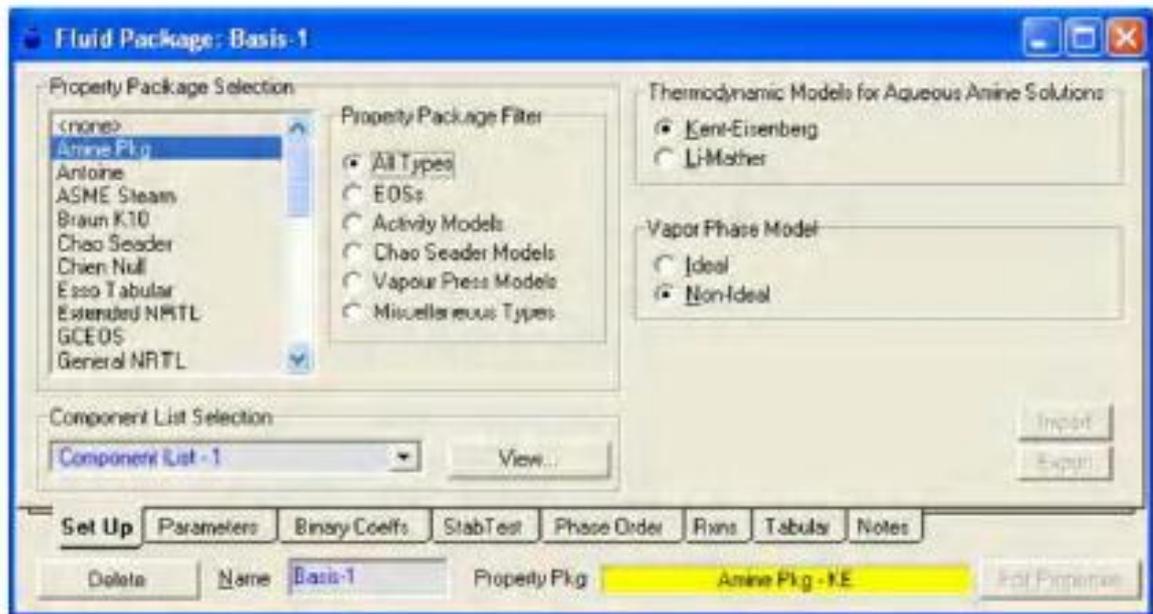


Figure 1 choix du modèle thermodynamique (Amine pkge)

La fenêtre composante de choix est ouverte en choisissant la vue dans l'exposition **de composant-liste** dans la figure 1. Figure 2 fenêtre de dialogue de montux est utilisation pour le choix de composants.

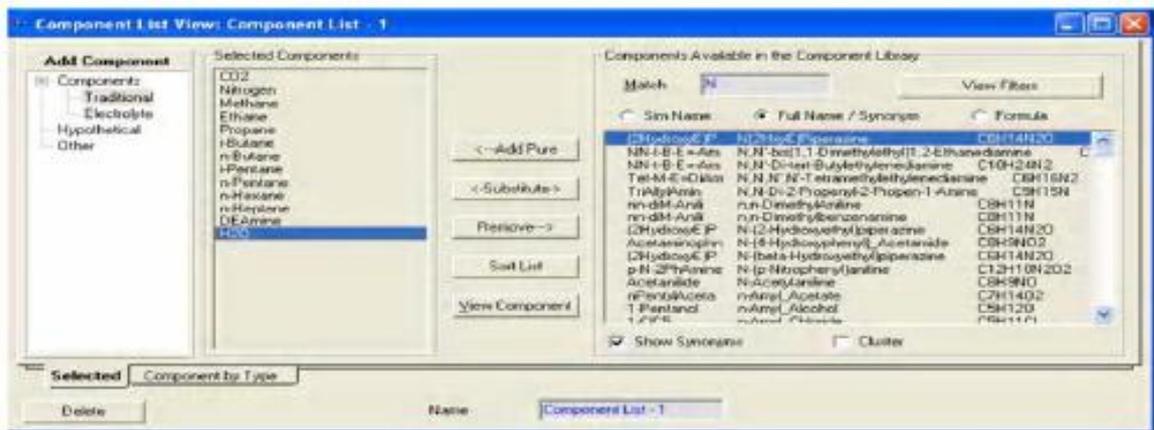


Figure 2 choix des composés pour simulation

Après choix du composant du fluide, on peut maintenant écrire l'environnement de simulation là où l'organigramme de procédé (PFD) est établi. L'environnement de simulation de l'amine PFD est représenté sur Figure 3 ci-dessous ;

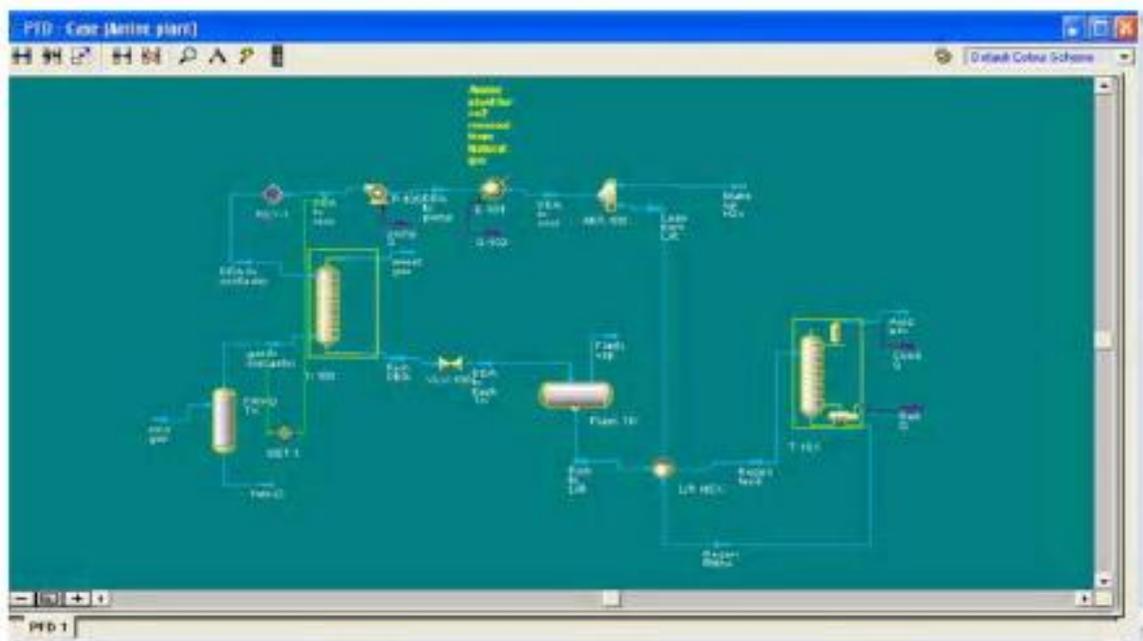


Figure 3 : organisme de simulation de procede absorption par Amine

La simulation du procédé commence par la simulation du jet aigre de gaz d'alimentation près indication de la température de gaz, la pression et le débit (**couleur bleu**) et le HYSYS calculer les paramètres restants (**couleur noir**) comme représenté sur Figure 4 ci-dessous.

Figure 4 fenêtres aigres de spécifications de gaz

Worksheet		Stream Name	sour gas
Conditions	Vapour / Phase Fraction		0.9331
	Temperature [C]		35.00
Properties	Pressure [kPa]		6300
	Molar Flow [kgmole/h]		1.250
Composition	Mass Flow [kg/h]		2.250e+004
	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]		68.00
K Value	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]		1.297e+004
User Variables	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]		190.0
Notes	Heat Flow [kJ/h]		1.621e+007
	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]		<empty>
Cost Parameters	Fluid Package		Basis-1

Figure 4 :fenêtre d'information d'entree Gaz

D'autres caractéristiques de jets faites sont ; l'alimentation régénérée hors de la chaleur d'amine-amine la température d'échangeur pour commander le facteur de pi d'échangeur, DEA à la température de joncteur la pression et le débit, composent la température de l'eau et le DEA pour réutiliser la température. Avec ces caractéristiques faites, HYSYS se servent de sa flexibilité du calcul en avant et pour simuler vers l'arrière complètement le procédé. Une des tâches rigoureuses est convergence de l'amortisseur et du régénérateur, pour converger l'amortisseur l'amortisseur la température et de la pression dessus et bas ont été indiquées et course, Figure 5. Tandis que le régénérateur est convergé en indiquant la pression de condensateur et de re-chaudière, le rapport de reflux et le passage évaluent, la colonne est alors couru, Figure 6.

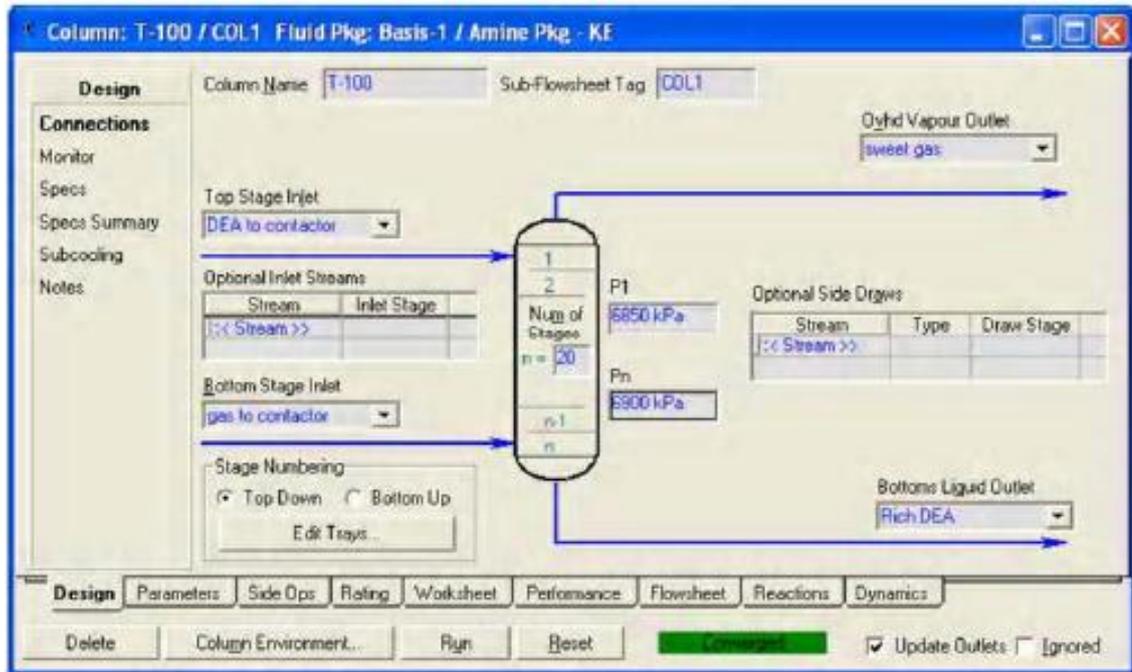


Figure 4 : fenetre convergée de l'absorber de CO₂

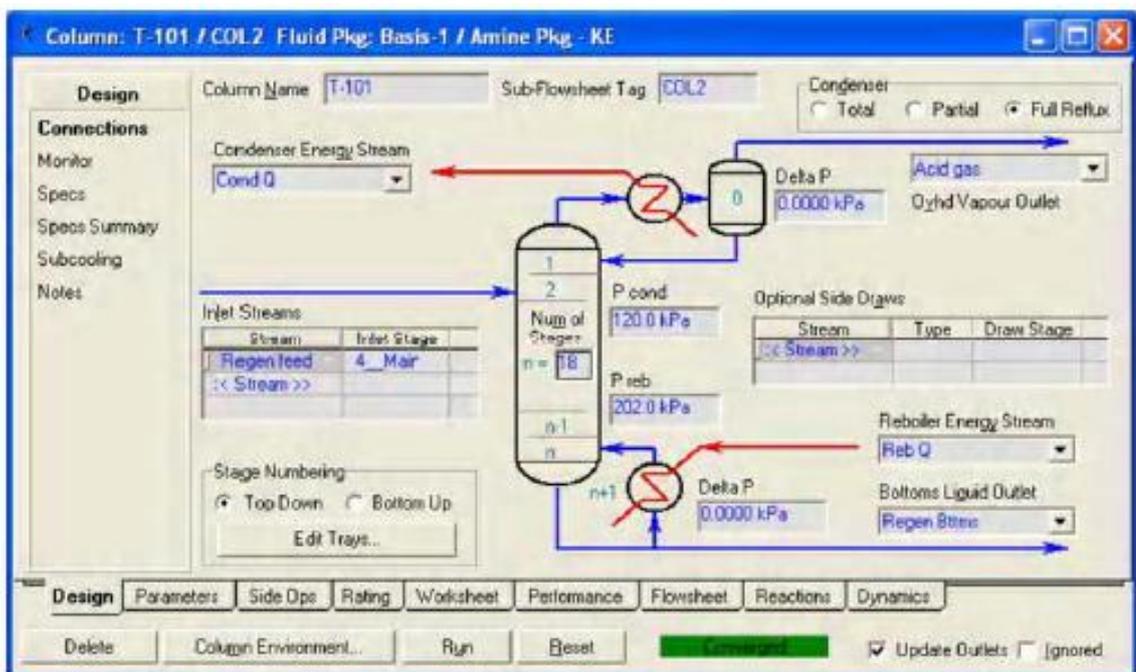


Figure 5 : fenetre convergée de l'unité de régénération d'Amine

Avec la convergence de l'amortisseur et les unités de régénérateur une amine complète la simulation pour la situation de base a été établie comme représenté sur la figure 7.

Optimisation du le procédé a été suivi par la modification de quelques paramètres pour rencontrer les objectifs de projet.

Des paramètres de détail pour la situation de base et les paramètres modifiés sont donnés sous forme de tableaux des données.

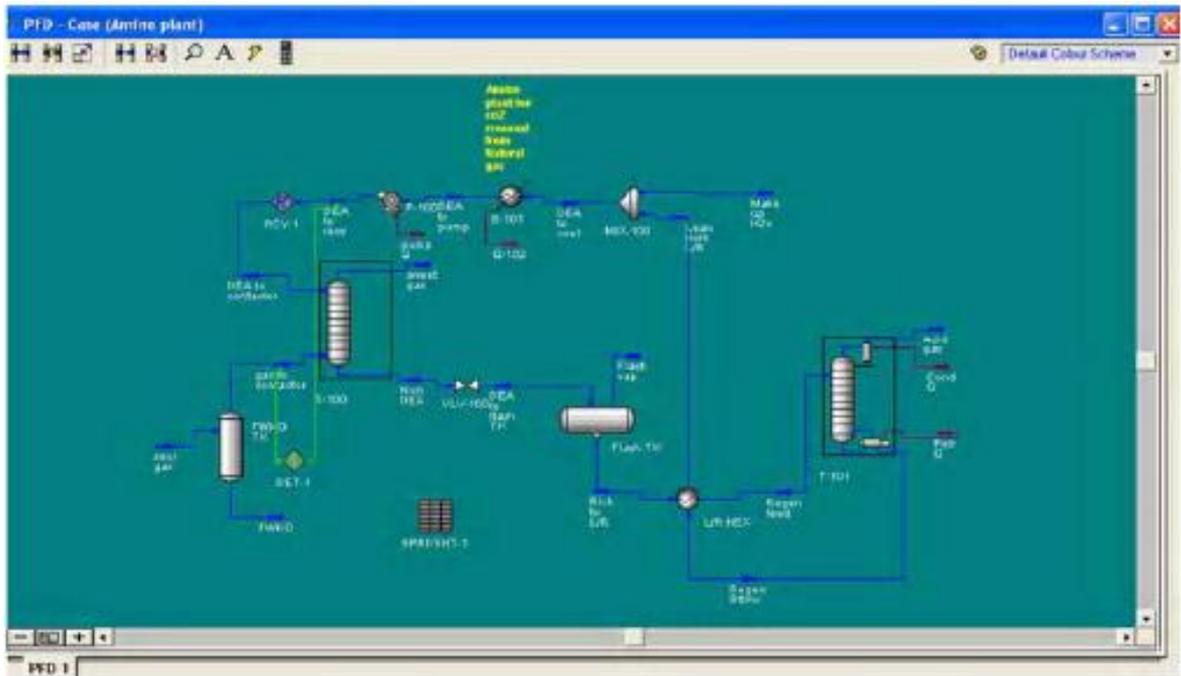


Figure 6 : l'unité d'Absorption complète simulée