

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

REPUBLIQUE ALGERINNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE BLIDA 1



FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEURE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Mémoire de fin d'étude

**En vue de l'obtention de diplôme de Master
Spécialité : Génie chimique**

Thème

**Dimensionnement d'une installation de capture de CO₂ des gaz de
combustion d'une chaudière à vapeur d'eau**

Réalisé par :

- FRADJ RAMZI

Encadré par : Pr Touil Djamel

Année universitaire : 2021/2022

Remerciements

Nous tenons à remercier le bon Dieu qui nous a donné le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

*On remercie vivement notre encadreur **Mr. Djamal touil** pour son aide, sa disponibilité et ses conseils judicieux durant toute la période de réalisation de ce mémoire.*

On tient à notifier nos Sincères remerciements les plus particuliers aux enseignants du département du Génie des procédés, qui ont Contribué à notre formation durant nos études.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les personnes de l'usine AQUASIM et à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation et la réussite de ce travail.

Dédicaces

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail à:

Mon père et ma mère pour leurs soutiens durant toutes mes années d'études.

Toute ma famille.

Et Enfin à Tous mes amis.

Résumé

Notre étude a été effectuée au niveau de l'usine de AQUASIM MOUZAIA notamment au niveau de la chambre des chaudières avec un objectif d'élimination de gaz de dioxyde de carbone sortie de fumées par un procédé d'absorption par solvant chimique mono-éthanolamine (MEA) Nos efforts ont été concentrés sur le problème de récupération de gaz de dioxyde de carbone rejeter vers l'atmosphère de ce fait , une estimation de la quantité de CO₂ rejeter à l'atmosphère a été fait au début de travail un schéma de récupération de ce gaz a été proposé.

المخلص

تم إجراء دراستنا في مصنع AQUASIM MOUZAIA تحديدا في الغرفة التي تتواجد بها الغلاية و هذا بهدف التخلص من غاز ثنائي اكسيد الكربون المنبعث من مخرج غاز المداخن و يتم ذلك عن طريق عملية الامتصاص بواسطة المذيب الكيميائي احادي الايثانول أمين MEA ، و كانت مشكلتنا هي كيفية استعادة غاز ثنائي اكسيد الكربون المنطلق في الغلاف الجوي لذلك تم تقدير كمية الغاز المنبعثة في الجو في بداية العمل و قمنا باقتراح رسم تخطيطي لاسترداد هذا الغاز.

Abstract

Our study was carried out at the AQUASIM MOUZAIA plant, particularly at the boiler room, with the objective of eliminating carbon dioxide gas from the flue gas outlet by an absorption process by chemical solvent mono-ethanol- amine (MEA) Our efforts have been concentrated on the problem of recovering carbon dioxide gas released into the atmosphere, therefore, an estimate of the amount of CO₂ released into the atmosphere was made at the beginning of the work a diagram recovery of this gas has been proposed.

Mots clés: CO₂, chaudière, dimensionnement, capture, décarbonatation

Liste des tableaux :

Tableau I.1 : Caractéristiques techniques de la chaudière.	08
Tableau I.2 : Données opératoires de la chaudière.	09
Tableau I.3 : Analyse gaz combustion chaudière à vapeur	10
Tableau II.1 : Propriétés physiques et thermodynamique de CO ₂	12
Tableau II.2 : Composition du gaz naturel (% en volume)	14
Tableau II.3 : Volumes des gaz de combustion (Gaz naturel)	15
Tableau III.1 : propriété physique de la solution de MEA	21
Tableau III.2 valeurs des paramètres M_0 , M_1 et M_2	23
Tableau IV.1 : Composition du gaz naturel et des fumées produites (% en volume)	29
Tableau IV.2 : Conditions opératoires du gaz naturel et des fumées de combustion	29
Tableau IV.3 : Composition des fumées après captage de CO ₂	32
Tableau IV.4 : Résultats de décarbonatation	32
Tableau IV.5. Paramètres opératoires du MEA entrée-sortie régénérateur	34

Liste des figures :

Figure I.1 : Unité Aquasim Mouzaia-Blida	02
Figure I.2 : chaudière l'éolipile par Héron d'Alexandrie	03
Figure I.3 : chaudière industrielle	04
Figure I.4 : chaudière a tubes de fumées	05
Figure I.5 : chaudière à tubes d'eau	06
Figure I.6 : chaudières de récupération	07
Figure I.7 : La chaudière de l'étude	08
Figure I.8 : Analyse des gaz de combustion de la chaudière.	09
Figure II.1 : Importance relative des combustibles fossiles comme sources d'énergie	13
Figure II.2 : Captage postcombustion.	16
Figure II.3 : Installation de capture de CO ₂ par absorption	16
Figure II.4 : LES ETAPES DU PROCEDE D'ADSORPTION	17
Figure II.5 : Captage de CO ₂ par cycle calcium	17
Figure II.6 : Capture de CO ₂ par voie cryogénique	18
Figure II.7 : Séparation par membrane.	18
Figure III.1 : Procédé d'absorption du CO ₂	19
Figure III.2 : schéma du procède de combustion	24
Figure III.3 : schéma de la configuration du procédé de décarbonatation (HYSYS).	24
Figure III.4 : le réacteur de combustion	25
Figure III.5 : La colonne d'absorption du CO ₂ avec MEA.	27
Figure III.6 : les paramètres de l'absorbeur	28
Figure III.7 : les paramètres du régénérateur	29
Figure IV.1 Données opératoires et compositions du gaz naturel et des fumées simulées pour la combustion du gaz naturel	30
Figure IV.2. Paramètres opératoires introduites de MEA	31
Figure IV.3. Paramètres introduites de l'absorbeur	31
Figure IV.4 Conditions opératoires absorbeur et composition fumées	32
Figure IV.5 Paramètres opérationnels du régénérateur	33

Figure IV.6. Paramètres opérationnels de la pompe	35
Figure IV. 7. Paramètres opératoires de l'échangeur de chaleur	35

Liste des abréviations

CH₄: Méthane

C₂H₆: Éthane

C₃H₈: Propane

C₄H₁₀: Butane

C₅H₁₂: Pentane

C₆H₁₄: Hexane

CO₂: Dioxyde de carbone

DEA: Diéthanolamine

H₂O: L'eau

MEA: Monoéthanolamine

N₂: Azote

TEA: Triéthanolamine

Table de matières

Remerciements	
Dédicaces	
Résumé.....	
ملخص	
Abstract	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	01
Chapitre I : Collecte des données opératoires d'une chaudière industrielle	
À vapeur d'eau	
I.1 Présentation de l'unité AQUASIM	02
I.1.1 Situation géographique de l'unité	02
I.2 Généralités sur les chaudières.....	02
I.2.1 Historique	02
I.2.2 Chaudière à vapeur industrielle.....	03
I.2.3 Rôle d'une chaudière à vapeur.....	04
I.2.4 Types de chaudières	04
I.2.4.1 Chaudières à tubes de fumées	04
I.2.4.2 Chaudières à tubes d'eau	05
I.2.4.3 Chaudières à combustion sous pression	05

I.2.4.4 Chaudières à fluide caloporteur	06
I.2.4.5 Chaudières de récupération	06
I.3 Présentation des chaudières de l'unité SPA AQUASIM	07
I.3.1 Description et fonctionnement	07
I.3.2 Caractéristiques techniques de la chaudière	08
I.4 Collecte des données opératoires	09
1.4.1 Données opératoires	09
I.4.2 Analyse des gaz de combustion de la chaudière	09

Chapitre II : Etude Bibliographique sur les Techniques De Capture du CO₂ en Postcombustion

II.1 Pourquoi capter, transporter et stocker le CO ₂ ?	11
II.2 Caractéristiques physico-chimiques du dioxyde de carbone CO ₂	11
II.3 Combustion des combustibles et émission de CO ₂	13
II.3.1 Combustion du gaz naturel	13
II.3.1.1 Composition du gaz naturel	14
II.3.2 Volumes d'air consommé et de fumées dégagé	14
II.4 Techniques de Capture de CO ₂ en Post combustion	15
II.4.1 Capture par absorption	16
II.4.2 Le captage par Adsorption.....	17
II.4.3 Le captage par cycle calcium.....	17
II.4.4 Le captage par voie cryogénique (ou Anti sublimation).....	18
II.4.5 Le captage par séparation membranaire	18
II.5 Stockage du CO ₂	18

Chapitre III : Modélisation du Procède d'absorption De Captage de CO₂

III.1 Généralités sur le procédé d'absorption.....	19
--	----

III.2 Le cout du procédé d'absorption	19
III.3 Les étapes du procédé d'absorption.....	20
III.3.1 Élimination de CO ₂	20
III.3.2 Régénération de la solution MEA	20
III.4. Caractéristiques sommaires des éthanolamines	20
III.4.1 Choix de l'absorbant	20
III.4.2 Propriété physico-chimiques de la MEA	21
III.5. Modélisation de l'absorption du CO ₂	22
III.5.1 Introduction au logiciel HYSYS	22
III.5.2 Modèles thermodynamiques utilisés.....	22
III.5.3 Modèles de représentation des Procédés.....	22
III.5.3.1 La configuration du procédé de décarbonatation	22
III.5.3.2 Les équipements utilisés	24
Chapitre IV : Résultats et Interprétations	
IV.1 Combustion du gaz naturel	29
IV.2 Procédé de décarbonatation	30
IV.2.1 Colonne d'absorption	30
IV.2.2 Colonne de désorption (Régénérateur).....	33
IV.2.3 Pompe.....	34
IV.2.4 Échangeur de chaleur	35
Conclusion générale	36
Références	37

Introduction générale

Le dioxyde de carbone joue un rôle prépondérant dans l'effet de serre. Les émissions de CO₂ proviennent schématiquement de deux niveaux : sources de pollution diffuse (transports, chauffage domestique ...) et sources de pollution concentrée (industries).

Les chaudières industrielles sont parmi les appareils qui produisent de la vapeur d'eau et émettent le CO₂ lors de la production de chaleur par la combustion des combustibles.

La présence du dioxyde de carbone dans les gaz de fumées provoque plusieurs problèmes d'exploitation et environnemental selon les conditions opératoires des installations telle que la température et la pression. Pour remédier à ce problème, il est indispensable de réduire sa teneur dans le gaz naturel durant l'exploitation par un mode de traitement approprié ou le capter par un procédé de captage.

Le monoéthanolamine (MEA) s'est imposée comme étant le solvant le plus largement répandu, le plus efficace et le plus sélectif lorsqu'il s'agissait d'absorber le CO₂ présent dans un mélange gazeux

Avec l'avènement des logiciels de simulation de procédés industriels, de nombreuses études sont menées actuellement activant dans le domaine de la purification du gaz naturel ou l'élimination du CO₂ par différents procédés de captage, ou d'un degré moindre pour tester de nouveaux solvants pouvant remplacer les anciennes formulations de solutions d'amines.

L'objectif de ce travail est d'approcher la modélisation du captage de CO₂ dégagé par la combustion du gaz naturel dans une chaudière industrielle de production de vapeur d'eau.

Le mémoire est structuré en quatre chapitres :

- Le premier chapitre parle de la collecte des données opératoires d'une chaudière Industrielle à vapeur d'eau
- Le deuxième chapitre présente une étude bibliographique sur les techniques de capture du CO₂ en Postcombustion
- Le troisième chapitre est consacré à la modélisation du procédé de décarbonatation par le logiciel Hysys
- Dans le dernier chapitre, les résultats produits par la simulation sont interprétés et discutés.
- Enfin on termine cette étude par une conclusion générale.

Chapitre I

Collecte de Données Opératoires d'une Chaudière Industrielle à vapeur d'eau

Introduction

Une des chaudières à vapeur d'eau utilisée par l'unité Aquasim de production de boissons gazeuses et d'eau minérale, est choisie comme source de données opératoires des gaz de combustion contenant le dioxyde de carbone CO₂. Nous décrivons ci-après le fonctionnement de cette chaudière ainsi que la collecte de ses données opératoires nécessaires à notre étude.

I.1 Présentation de l'unité AQUASIM :

1.1 Situation géographique de l'unité :

L'unité Aquasim est située dans la zone industrielle de MOUZAIA- BLIDA (figure I.1) D'une superficie totale de 10736 m² elle est constituée de locaux industriels de 6800 m² de locaux de stockage de 2200 m² et des locaux administratifs de 1340 m². [1]



Figure I.1 : Unité Aquasim Mouzaia-Blida

I.2 Généralités sur les chaudières :

2.1 Historique :

L'idée d'utiliser **la vapeur comme force motrice** remonte au 1er siècle Apr JC avec l'invention de l'éolipile par Héron d'Alexandrie (figure I.2). Mais ce n'est véritablement qu'à partir de la fin du 17ème siècle que les ingénieurs ont développé les machines à

vapeur modernes. En 1800, l'ingénieur américain Evans mis au point la première chaudière à tubes de fumée qui servit dans les premières locomotives. La nécessité d'avoir des débits et pressions de vapeur importants aboutit en 1867 à la mise au point de la chaudière à tubes d'eau par les ingénieurs américains Babcock et Wilcox. Depuis, celles-ci se sont sans cesse perfectionner permettant d'avoir notamment des rendements de 90,0 %.



Figure I.2 : chaudière l'éolipile par Héron d'Alexandrie

Années 1955-1970 : apparition des foyers au fuel avec les premières chaudières à éléments en fonte, et l'apparition de nouvelles chaudières plus performantes après crise du pétrole de 1973.

Après 1973 : chaudières chauffage central avec rendements plus élevés et réductions des pertes par les gaz brûlés par rayonnement ainsi qu'à l'arrêt du brûleur.

Années 1980 : Amélioration des rendements avec les lois d'eau soit des chaudières dont la température d'eau varie progressivement en fonction de la température extérieure. Apparition des chaudières basse température (chaudière dont la température d'eau chaude ne dépasse pas 75°C et qui peut descendre à 40°C)

Années 1990 : montée en puissance de la chaudière à condensation qui récupère la chaleur latente des fumées. Les rendements dépassent les 100% sur PCI.

Années 2000 : mixage des énergies avec pompes à chaleur et solaire. Apparition de l'éco générateur, de la chaudière hybride (avec pompe à chaleur) [2].

2.2 Chaudière à vapeur industrielle

La chaudière est un générateur de chaleur produisant généralement de l'eau chaude pour le chauffage. Ce n'est pas la seule utilisation d'une chaudière qui peut produire de la vapeur,

le plus souvent pour des applications industrielles. Une chaudière comporte un corps de chauffe avec un circuit d'eau intégré qui récupère la chaleur produite par un brûleur utilisant un combustible gaz, fioul (figure I.3). Elle présente de par son combustible, un rendement de combustion. Selon son dimensionnement et les différents appels de puissance, elle génèrera un rendement de production.



Figure I.3 : chaudière industrielle

2.3 Rôle d'une chaudière à vapeur :

L'objectif principal d'une chaudière est de produire de la vapeur d'eau en absorbant de la chaleur avec le meilleur rendement possible. Parmi les autres objectifs visés dans l'utilisation d'une chaudière, la pureté de la vapeur, sa fiabilité et la sécurité de marche [3].

2.4 Types de chaudières :

On distingue plusieurs types de chaudières qui diffèrent l'une de l'autre selon leur classification qu'on a définie auparavant. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons aux chaudières industrielles. Elles couvrent une plage très étendue de capacités et de technologies. Elles ont une très large panoplie de solutions spécifiques pour des industries telles que la sidérurgie, la chimie, la papeterie, les cimenteries [4].

2.4.1 Chaudières à tubes de fumées :

Les chaudières à tubes de fumées dérivent actuellement des premières chaudières à bouilleur et des chaudières semi-tubulaires dans lesquelles, en fonction des progrès de la technologie de construction, on a cherché à augmenter la surface d'échange initialement limitée aux parois des corps cylindriques léchés extérieurement par les fumées.

Les fumées circulent à l'intérieur des tubes et l'eau baigne ces tubes à l'extérieur. L'évolution s'est faite tout d'abord par l'adjonction d'un gros tube de « retour de flamme » immergé dans le corps principal, remplacé ensuite par une multitude de tubes de fumées de

petit diamètre offrant dans le même volume une surface de contact supérieure, d'où le nom de chaudière semi-tubulaire. Ce type de chaudière fournit un débit de vapeur saturée de 5 à 20 tonnes/heure en basse et moyenne pression. Le combustible utilisé est soit du gaz soit du fioul. Pour ce type de chaudière en peut trouver un ou plusieurs passages de fumée.

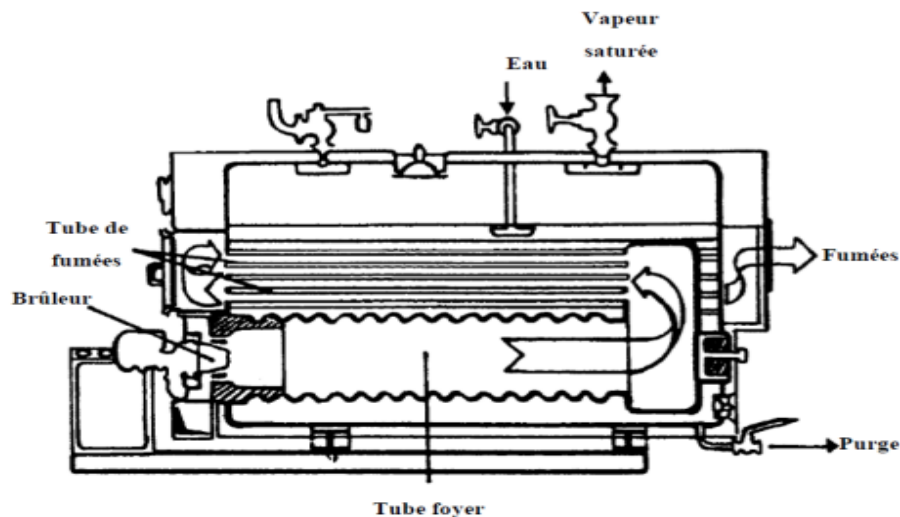


Figure I.4 : Chaudière à tubes de fumées

2.4.2 Chaudières à tubes d'eau :

Elles ne subissent pas les contraintes des chaudières à tubes de fumées (dimensions du corps cylindrique, tubes soumis à la pression extérieure, etc.) et permettent de couvrir toute la gamme de vaporisation des chaudières industrielles de 0,1 à 400 t/h. Ce type de chaudière possède deux réservoirs appelés ballon distributeur en partie inférieure et ballon de vaporisation, en partie supérieure, reliés par un faisceau de tubes vaporisateurs. Dans cet ensemble circule l'eau qui se transforme en vapeur (figure I.5).

Les gaz chauds produits par le brûleur sont directement en contact avec les tubes vaporisateurs, à l'intérieur de ceux-ci se produit la vaporisation. La vapeur ainsi générée est collectée dans le ballon supérieur, l'eau excédentaire est ramenée vers le ballon inférieur par des tubes de chute non soumis à la chaleur. Dans le domaine des hautes pressions, une pompe peut être installée pour faciliter cette circulation du haut vers le bas.

2.4.3 Chaudières à combustion sous pression :

Dans les chaudières à combustion sous pression, la température très élevée des fumées quittant la chambre impose, plus que dans celles à combustion à la pression atmosphérique, d'intercaler, avant la surchauffeur, un faisceau vaporisateur qui ramène la température des fumées à une valeur plus modérée. Les chaudières à combustion sous pression de plusieurs

bars sont destinées à faire partie d'un ensemble à cycle combiné. La combustion sous pression génère une forte quantité d'oxydes d'azote, ce qui va à l'encontre des limitations actuelles concernant les rejets gazeux à l'atmosphère.

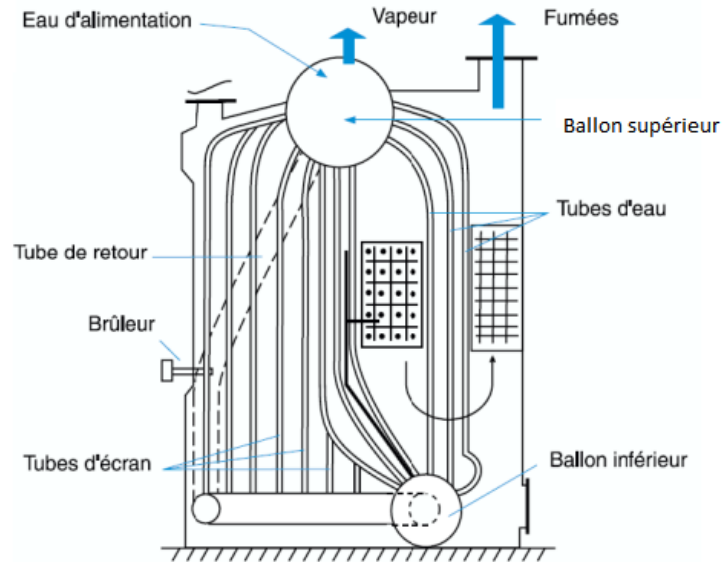


Figure I.5. Chaudière à tubes d'eau

2.4.4 Chaudières à fluide caloporteur :

L'apparition des chaudières à fluide caloporteur, encore appelées chaudières à fluide thermique, est liée au développement des industries chimiques et pétrochimiques après la première guerre mondiale. Ces industries exigeaient en effet, pour leur fabrication, des niveaux de température de plus en plus élevés, difficiles à atteindre avec des générateurs thermiques classiques, sauf au prix de pressions de travail très élevées. La propriété marquante des fluides caloporteurs est, en effet, de permettre un réchauffage dans la plage de température 300 à 400°C à des pressions inférieures à 10 bars.

2.4.5 Chaudières de récupération :

Les chaudières de récupération ont, elles aussi, des caractéristiques très variées, dictées par les processus industriels auxquelles elles sont associées. Elles produisent soit de la vapeur de chauffe, utilisée en d'autres points de l'installation qui nécessitent un apport de chaleur, soit de la vapeur énergétique, dont la détente dans des turbines permet d'entraîner certaines machines, telles que des compresseurs, des pompes ou alors des alternateurs connectés à un transformateur pour la production d'électricité, ou la production de l'eau chaude pour le chauffage[4].

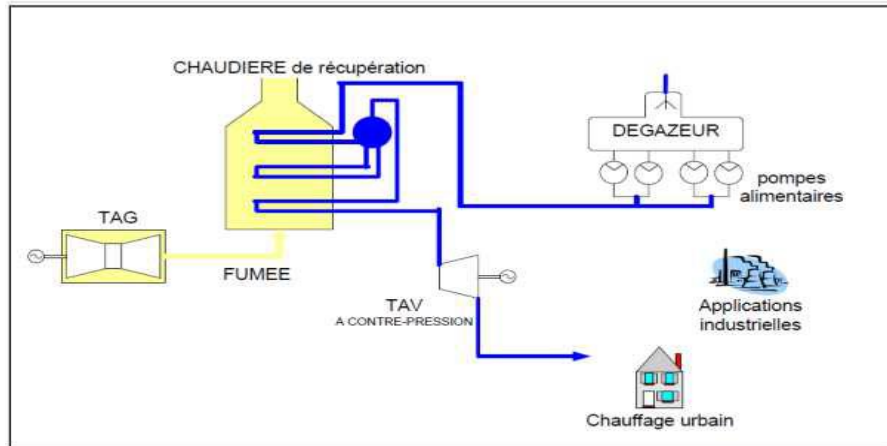


Figure I.6 : Chaudières de récupération

I.3 Présentation des chaudières de l'unité SPA AQUASIM :

La chaudière de notre étude est une chaudière 6000 à tubes de fumées, à 3 parcours afin d'avoir un rendement maximal. Son rôle est de fournir un débit de vapeur saturée de 6000kg/h à une pression de service de 12 bars. Le brûleur est de type modèle RGSM 11, pouvant fonctionner au gaz naturel ou au fuel.

I.3.1 Description et fonctionnement :

C'est une chaudière à vapeur cylindrique et horizontale, constituée d'un tube de foyer lisse intérieur en tôle (par où circulent la flamme et les gaz de fumées) placé en bas de la chaudière car les fumées se meuvent naturellement du bas vers le haut et une boîte de retour des fumées extérieure à l'arrière de la chaudière qui emmagasine les fumées avant qu'elles ne soient transportées par les tubes de fumées immergés dans l'eau.

Les tubes de fumées sont divisés en deux groupes ; le premier transporte les fumées de la boîte de retour à l'avant de la chaudière et le second transporte les fumées de l'avant de la chaudière vers la cheminée. De ce fait, on dit qu'il y a transfert de chaleur des gaz de fumées vers l'eau. Par la suite cette dernière subit une vaporisation ainsi on a production de la vapeur qui se dégage de la « vanne de départ vapeur ». Elle est fermée des deux côtés par des plaques tubulaires, sur lesquelles sont soudés les tubes. Des portes montées sur les deux extrémités de la chaudière permettant l'accès au foyer, aux plaques tubulaires et à la boîte de retour des fumées. L'enveloppe cylindrique (virole) comporte aussi des ouvertures appelées, trous de visite (trou de poing sur les flancs et trou d'homme sur la génératrice

supérieure) pour accéder et visiter les faisceaux tubulaires et le corps intérieur. Elle est fabriquée conformément à la réglementation en 1993-94 (figure I.7).

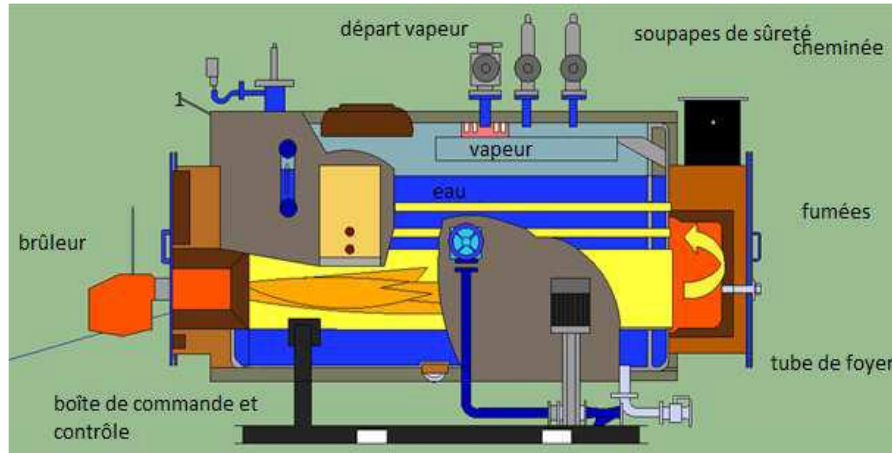


Figure I.7 :La chaudière de l'étude

I.3.2 Caractéristiques techniques de la chaudière

Le générateur de la chaudière est à triple parcours de fumées, constitué d'un grand volume d'eau, d'une boîte de retour refroidie par eau, d'un calorifugeage extérieur et d'un régulateur automatique de l'équipement de chauffe. La conception du générateur est de type monobloc muni d'un circuit de vapeur, d'une amenée d'eau et de combustible, d'une conduite de vidange, d'une conduite cheminée et d'un pupitre électrique.

Le tableau I.1 donne les caractéristiques techniques de la chaudière.

Tableau I.1 : Caractéristiques techniques de la chaudière.

Type	CF - 1B	
N° fabrication	F 1993-94	
Année de construction	1982	
Surface de chauffe	125 m ²	
Pression Max	10 bars	
Production vapeur	6000 kg/h	
Constructeur	MONARCH	
Brûleur Type	RGSM 11	
Conception	Pulvérisation mécanique	
Nature de combustible	Fuel léger / gaz naturel	
Débit combustible	381 kg/h	447 Nm ³ /h
Pouvoir calorifique inférieur	10000 Kcal/kg	8500 Kcal/Nm ³

I.4. Collecte des données opératoires

La collecte des données opératoires et l'analyse des gaz de combustion ont été effectuées durant notre séjour de stage in situ de l'unité AQUASIM du 15/04/2022 au 02/05/2022, pour les deux chaudières identiques à vapeur fonctionnant mensuellement en alternance (15 jours pour chacune).

1.4.1 Données opératoires

Les données opératoires actuelles collectées peuvent se résumer dans le tableau I.2 ci-après :

Tableau I.2 : Données opératoires de la chaudière.

Surface de chauffe	Débit d'eau	Production de vapeur	Pression de vapeur	Débit de gaz naturel
125	5m ³ /h	6tonne/h	6bars	/

I.4.2 Analyse des gaz de combustion de la chaudière

Le tableau I.3 donne les résultats d'analyse des gaz de combustion effectués par un analyseur portatif (figure I.8) quittant la chaudière par la cheminée d'évacuation.

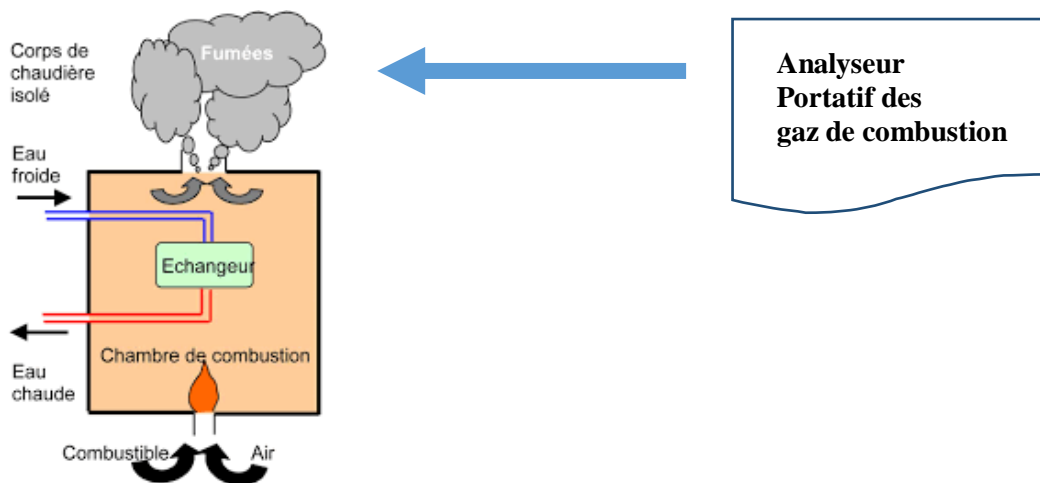


Figure I.8 : Analyse des gaz de combustion de la chaudière.

Tableau I.3 : Analyse gaz combustion chaudière à vapeur

T air	19.9 °C
T gaz naturel	187.1 °C
O ₂	0.00 %
CO ₂	11.80 %
Rendement	93.2 %
Pertes	6.8 %
Excès d'Air	1.00
P.rosée	59 °C

Chapitre II

Etude Bibliographique sur les Techniques De Capture du CO₂ en Postcombustion

Introduction

Ce chapitre est consacré à une bibliographie très succincte présentant la problématique des émissions de CO₂ et les techniques de sa capture en aval de la combustion lors de son évacuation à travers les conduites de cheminées des installations énergétiques.

II.1 Pourquoi capter, transporter et stocker le CO₂ ?

Le gaz carbonique est le principal gaz associé à l'action humaine, ayant des conséquences sur l'effet de serre. Afin de réduire ces émissions de CO₂, deux premières voies d'action se dégagent : la maîtrise de la consommation d'énergie et le développement de technologies ne produisant pas, ou très peu, de gaz à effet de serre, comme par exemple les énergies renouvelables ou le nucléaire. En complément, une option technologique pourrait être très prometteuse : le captage et le stockage géologique du CO₂.

L'ensemble des opérations, consiste à :

- Capturer le CO₂ produit par les installations industrielles dites stationnaires, parmi lesquelles essentiellement les centrales électriques brûlant les combustibles,
- Transporter le CO₂ ainsi capté vers un lieu de stockage,
- L'injecter dans des structures géologiques adéquates pour l'y stocker sur des périodes de temps longues, de quelques siècles, qui permettent au moins de dépasser l'ère d'utilisation massive des énergies fossiles. Par la suite, un relâchement progressif et contrôlé du CO₂ stocké pourrait se faire sans inconvénient

Le captage-stockage de CO₂ est réalisable, de nombreuses installations tests le prouvent, de nombreux projets sont en voie d'aboutir. Il restera, même si de nombreux progrès sont à entrevoir, une opération coûteuse sur les plans énergétique et financier et donc ne sera réalisé à grande échelle que si des taxes significatives sont imposées aux rejets de CO₂ à l'atmosphère[5].

II.2 Caractéristiques physico-chimiques du dioxyde de carbone CO₂

Le dioxyde de carbone, communément appelé gaz carbonique ou anhydride carbonique, est un composé chimique composé d'un atome de carbone et de deux atomes d'oxygène et dont la formule brute est CO₂. Dans les conditions normales de température et de pression, le dioxyde de carbone est un gaz incolore, inodore et à la saveur piquante. Il est présent dans l'atmosphère dans une proportion approximativement égale à 0.0375% en volume,

soit 375ppm (parties par million en volume) [5].

Le CO₂ se dissout dans l'eau et forme avec elle de l'acide carbonique (H₂CO₃). Après la vapeur d'eau. Le tableau suivant regroupe quelques propriétés de ce gaz.

TableauII.1 : Propriétés physiques et thermodynamique de CO₂ [8].

	Propriétés	Valeurs
Générales	Formule brute Nom IUPAC Numéro CAS Apparence	CO ₂ Dioxyde de carbone 124-38-9 Gaz incolore
Physiques	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Masse moléculaire ▪ Température de fusion ▪ Température de vaporisation ▪ Solubilité ▪ Densité ▪ Viscosité dynamique ▪ Température critique ▪ Pression critique ▪ Point triple ▪ Chaleur latente de vaporisation (0°C) ▪ Chaleur latente de vaporisation (-16.7°C) ▪ Chaleur latente de vaporisation (-28.9°C) ▪ Chaleur latente de fusion (à -56,6°C) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 44,01g/mol ▪ -78,5°C (195°K) ▪ -57°C (216°K) ▪ 1,45kg/m³ ▪ 1,87kg/m³(298°K, 1,013bar) Plus dense que l'air ▪ 0.07Cp à -78°C ▪ 31,1°C ▪ 7,4MPa ▪ -56,6°C à 519kPa ▪ 234,5 kJ/kg ▪ 276,8 kJ/kg ▪ 301.7 kJ/kg ▪ 199 kJ/kg
Thermochimique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\Delta_f H_{\text{gaz}}^0$ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ -393,5 kJ/mol

II.3 Combustion des combustibles et émission de CO₂ :

En faisant appel aux combustibles fossiles, l'homme en émet chaque année, environ 26 milliards de tonnes de CO₂. Seule la moitié de ces rejets est absorbée par la nature (océans, biomasse) le reste (environ 13 milliards de tonnes de CO₂) vient, avec un temps de résidence au moins égal au siècle, renforcer l'effet de serre de l'atmosphère [5].

Il faudrait donc, que les rejets issus des combustibles fossiles décroissent, or ces combustibles continueront probablement d'avoir une place prédominante pour répondre à nos besoins énergétiques, comme le montre la figure II.1.

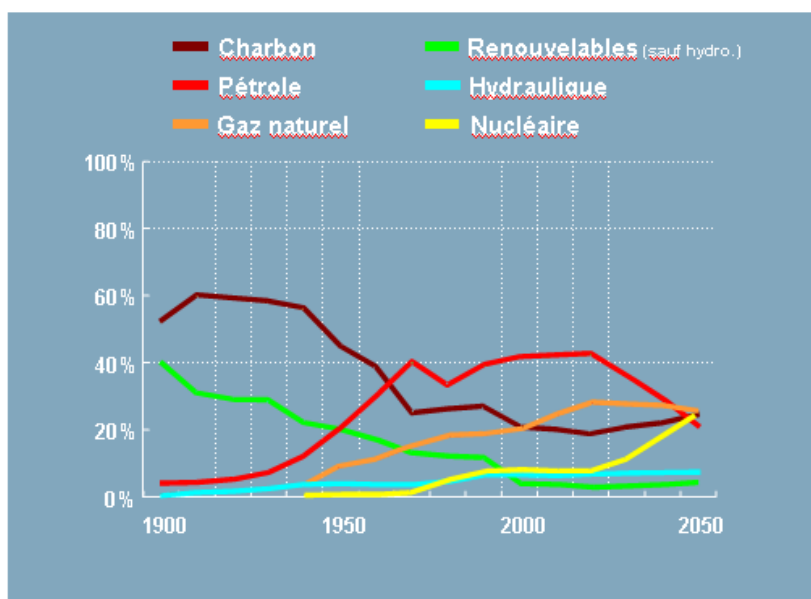


Figure II.1 : Importance relative des combustibles fossiles comme sources d'énergie[5].

II.3.1 Combustion du gaz naturel

Le gaz naturel est un combustible fossile. C'est un mélange d'hydrocarbures trouvé naturellement sous forme gazeuse qui a connu la plus forte progression depuis les années 70. Il représente le cinquième de la consommation énergétique mondiale.

Le gaz naturel est considéré comme un combustible plus propre et plus respectueux de l'environnement que la plupart des autres combustibles fossiles. Son avantage comparatif en matière d'environnement par rapport au charbon ou au pétrole réside dans le fait que les émissions de dioxyde de soufre sont négligeables et que les niveaux d'oxyde d'azote et de dioxyde de carbone sont plus faibles. Un plus grand recours à cette source d'énergie permettrait notamment de limiter les impacts négatifs sur l'environnement tels que : les pluies acides, la détérioration de la couche d'ozone ou les gaz à effet de serre [6].

La mise en œuvre de cette énergie repose sur la maîtrise technique de l'ensemble de la chaîne gazière, qui va de production, de traitement et de transport.

3.1.1 Composition du gaz naturel

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures légers comprenant du méthane, de l'éthane, du propane, des butanes et des pentanes. D'autres composés tels que le CO₂, l'hélium, le sulfure d'hydrogène et l'azote peuvent également s'y trouver. Le constituant principal du gaz naturel est le méthane CH₄, sa quantité est extrêmement variable d'un gisement à un autre[7].

Le tableau II.2 donne un exemple de la composition chimique moyenne d'un gaz naturel de masse volumique 0,841kg/Nm³ (0°C, 1bar).

Tableau II.2 : Composition du gaz naturel (% en volume)

CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀ n	C ₄ H ₁₀ iso	C ₅ H ₁₂ n	C ₅ H ₁₂ iso	C ₆ H ₁₄	CO ₂	N ₂	O ₂
83,50	6,90	2,10	0,33	0,53	0,12	0,14	0,11	0,21	5,85	0,19

II.3.2 Volumes d'air consommé et de fumées dégagés

Le calcul des quantités d'air consommé d'humidité relative de 84% et de fumées dégagées lors des réactions d'oxydation des hydrocarbures du gaz naturel ci-après donne le tableau II.3.

- **Réactions chimiques**

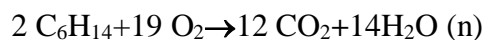
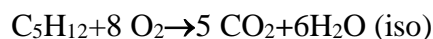
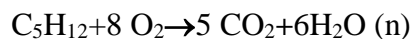
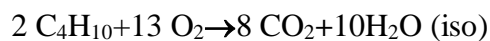
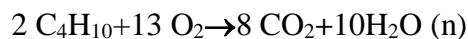
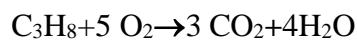
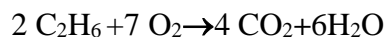
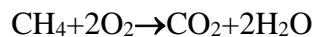


Tableau II.3 : Volumes des gaz de combustion (Gaz naturel)

Composé	Volume (Nm ³)	Volume des gaz de combustion (Nm ³)			
		O ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
CH ₄	0,8350	1,6700	0,8350	1,6700	
C ₂ H ₆	0,0690	0,2415	0,1380	0,2070	
C ₃ H ₈	0,021	0,1050	0,0630	0,0840	
C ₄ H ₁₀	0,0088	0,0572	0,0352	0,0440	
C ₅ H ₁₂	0,0023	0,0184	0,0115	0,0138	
C ₆ H ₁₄	0,0014	0,0133	0,0084	0,0098	
CO ₂	0,0021	-	0,0021	-	
N ₂	0,0585	-	-	-	0,0585
H ₂ O	0,0019	-	-	0,019	
Somme	1,000	2,1054	1,0932	2,0305	0,0585
Air	10,18	2,1054	-	0,1527	7,920

- **Calcul du volume d'air et des gaz de combustion**

D'après le tableau II.3, 1 Nm³ de gaz naturel consomme 2,1054 Nm³ d'O₂, ce qui est équivalent à une quantité d'air de 10,18 Nm³ d'air. Soit un débit d'air spécifique dans des conditions stœchiométriques égal à **10,18 Nm³ d'air / Nm³ de gaz naturel**

Le volume des gaz de combustion (fumées) est égal à au volume de vapeur d'H₂O (de l'air et des réactions) + CO₂ + N₂ (de l'air et du gaz naturel). Soit pour 1 Nm³ de gaz naturel brûlé **11,25 Nm³ de fumées humides sont dégagées.** [7]

II.4 Techniques de Capture de CO₂ en Post combustion

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. Ce procédé consiste à intervenir en aval de l'étape de combustion et à traiter les gaz de combustion pour en extraire le CO₂(figure II.2).

Les gaz de combustion contiennent majoritairement du N₂, provenant de l'air entrant, mais également du CO₂, de l'O₂, de l'eau, des NO_x, des SO_x (oxydes d'azote et de soufre) et d'autres produits (combustion incomplète, espèces minoritaires de l'air entrant) [8].

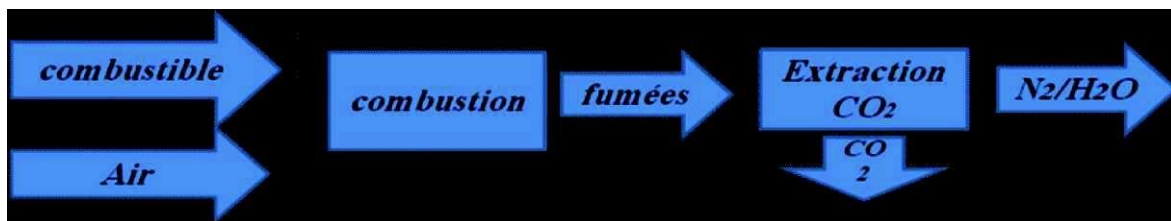


Figure II.2 : Captage postcombustion.

II.4.1 Capture par absorption

Le procédé le plus commun est la capture par un solvant présentant une affinité pour les molécules de CO_2 , c'est-à-dire capable de se lier avec des molécules de CO_2 dans certaines conditions, notamment de pression et de température [8].

La capture (figure II.3) se fait en deux temps :

- Charge du solvant : les gaz de combustion sont mis en contact avec le solvant, qui se lie aux molécules de CO_2 .
- Régénération : le solvant est « régénéré » dans un autre compartiment pour libérer les molécules de CO_2 qui s'y étaient fixées.

Le reste du gaz de combustion, appauvri en CO_2 , est libéré dans l'atmosphère.

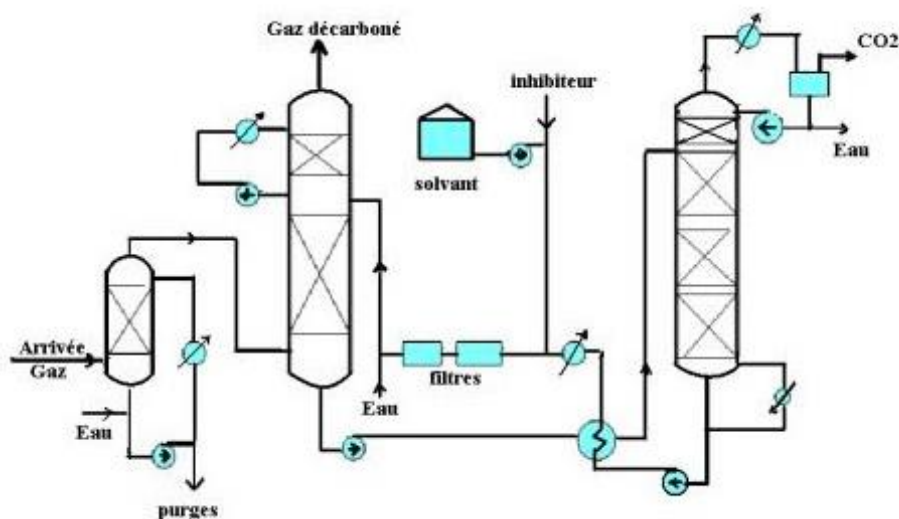


Figure II.3 : Installation de capture de CO_2 par absorption

La réussite de la capture repose sur le choix du solvant et des procédés choisis pour la mise en contact. Les solvants aux amines, notamment la MEA (Mono-Éthanol Amine), sont les plus utilisés. D'autres solvants sont à l'étude visant à limiter notamment les coûts,

l'énergie de régénération (énergie nécessaire pour effectuer le cycle charge-régénération). Le procédé de captage le plus couramment utilisé est le captage du CO₂ par un solvant chimique tel que les amines, les liquides ioniques. Cette technique faisant l'objet de notre étude sera présentée en détails dans le chapitre III.

II.4.2 Le captage par Adsorption

Le CO₂ des fumées est adsorbé sur de la roche poreuse de type charbon actif qui est régénérée par apport énergétique ou par baisse de pression (figure II.4).

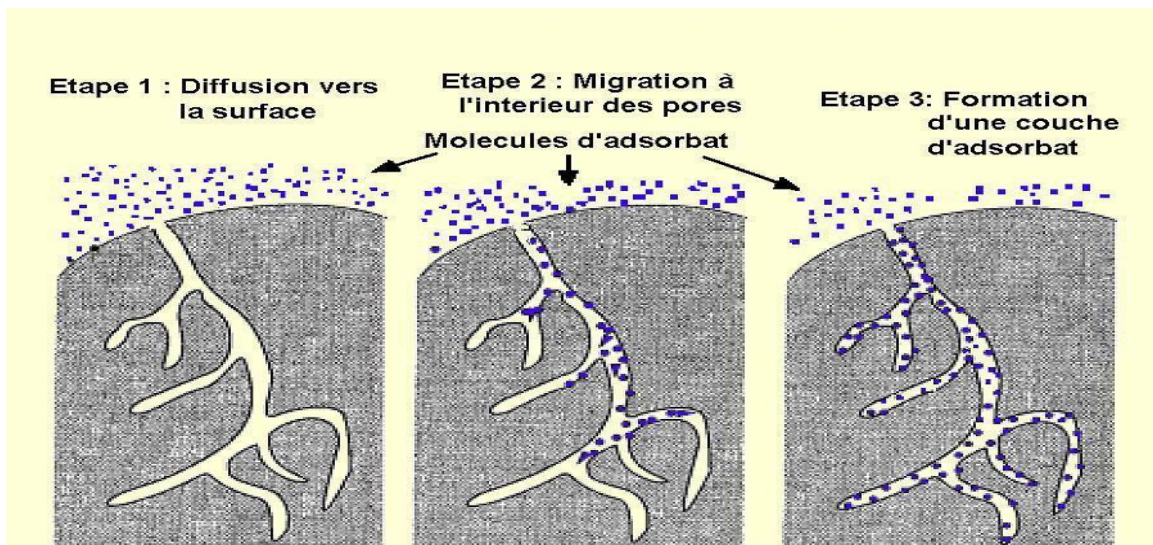


Figure II.4 : Etapes du procédé d'adsorption du CO₂

II.4.3 Le captage par cycle calcium :

Il consiste à capter le CO₂ par de la Chaux vive pour donner du calcaire. Le calcaire est ensuite chauffé, ce qui libère le CO₂ tout en redonnant de la chaux vive.

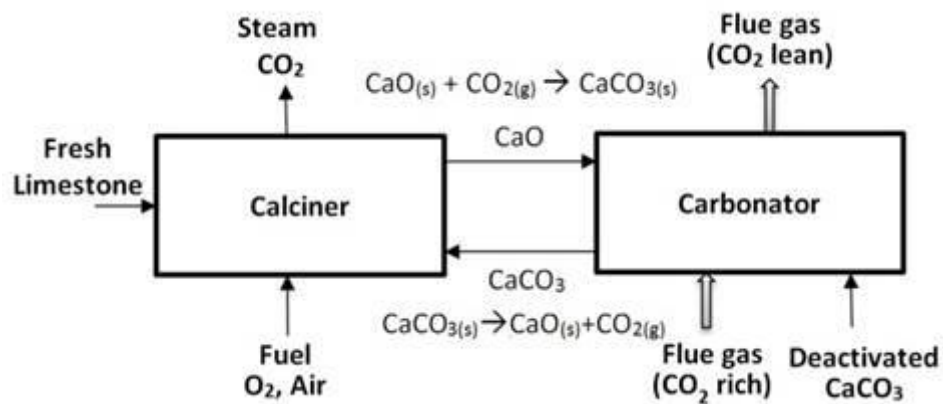


Figure II.5 : Captage de CO₂ par cycle calcium

II.4.4 Le captage par voie cryogénique (ou Anti sublimation) :

Ce procédé repose sur la solidification du CO₂ par givrage et dégivrage (en refroidissant les gaz de combustion jusqu'à -120°C/-80°C pour congeler le CO₂).

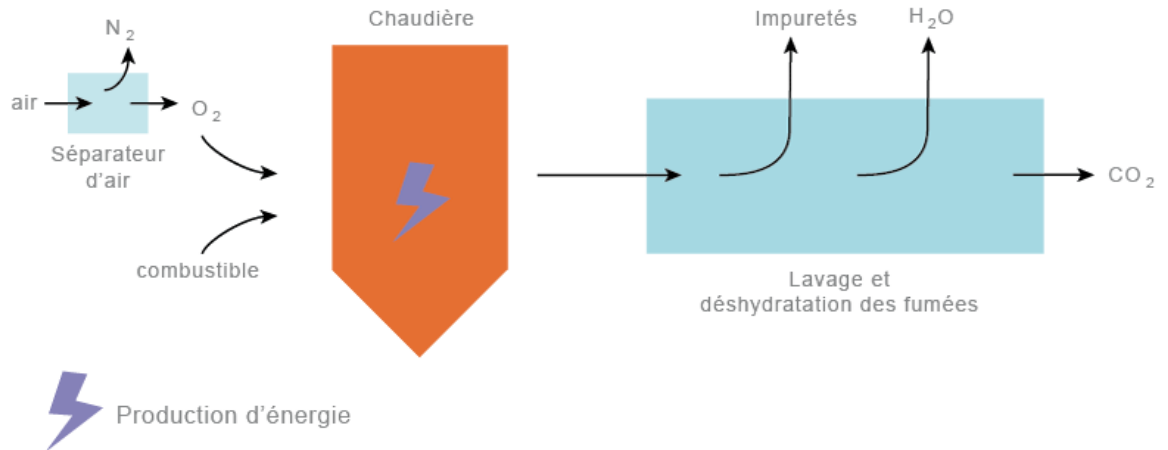


Figure II.6 : Capture de CO₂ par voie cryogénique

II.4.5 Le captage par séparation membranaire :

Il s'agit de séparer physiquement le CO₂ des autres composants des fumées grâce à une membrane poreuse sélective.

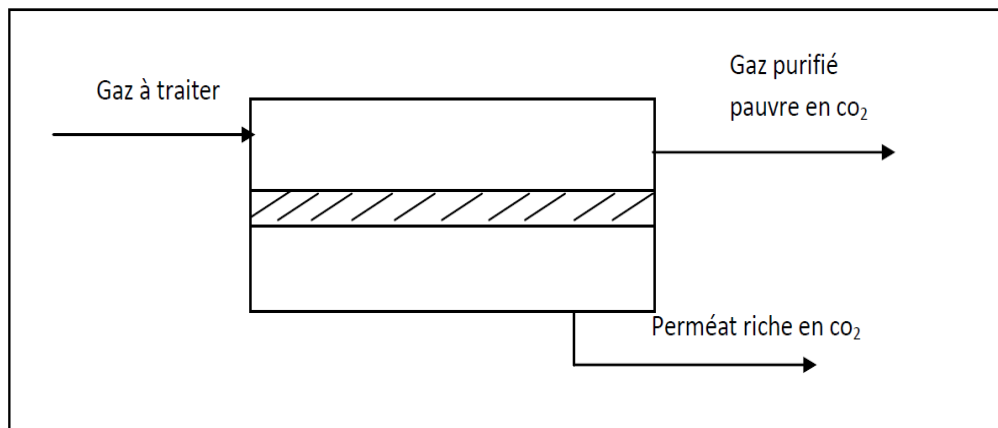


Figure II.7 : Séparation par membrane.

II.5 Stockage du CO₂ :

Le CO₂ peut être emmagasiné principalement dans des gisements d'hydrocarbures, des veines de charbon non minières et dans les aquifères salins. Il faut noter que le stockage non géologique au fond des océans avait été envisagé, mais il n'est plus retenu aujourd'hui, étant donné les risques pour les écosystèmes sous-marins. Ces réservoirs sont

abondamment disponibles à travers le monde et les champs de pétrole et gaz sont bien connus. Ces réservoirs pourraient emmagasiner le dioxyde de carbone pour des milliers d'années [8].

Chapitre III

Modélisation du Procède d'absorption de Captage de CO₂

Introduction

Ce chapitre est consacré à la description du procédé de captage de CO₂ par absorption ainsi qu'à sa modélisation par le logiciel HYSYS

III.1 Généralités sur le procédé d'absorption :

Le procédé capte le CO₂ dilué dans les fumées de combustion. Il peut s'intégrer aux installations existantes, sans trop de modifications. Il est capable de séquestrer le CO₂ via l'extraction des gaz d'échappement de la chaudière. Cette extraction peut utiliser une amine, qui va fixer préférentiellement le CO₂, avant que celui-ci soit extrait, par chauffage. Les fumées à traiter sont dirigées vers un absorbeur dans lequel elles sont mélangées à un solvant. Ayant plus d'affinité avec les molécules de CO₂ qu'avec les autres composants des fumées (azote notamment), le solvant capte le CO₂ (on parle de solvant enrichi) et les autres molécules sont rejetées de l'absorbeur (fumées traitées). Près de 90 % du CO₂ des fumées est ainsi capté par le solvant. Le solvant enrichi est ensuite dirigé vers un régénérateur. L'appareil est chauffé à 120° afin de casser les liaisons entre le CO₂ et le solvant. Le CO₂ est alors isolé, puis transporté vers son lieu de stockage. Le solvant, revenu à sa forme initiale (solvant dit appauvri), est réinjecté dans l'absorbeur en vue d'un nouveau cycle de traitement.

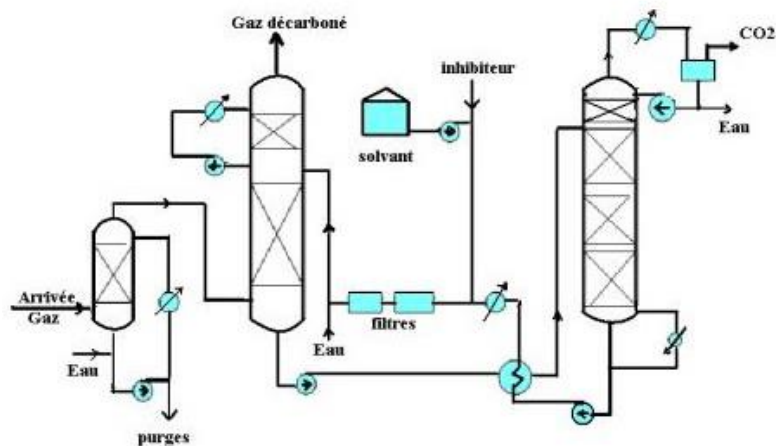


Figure III.1 : Procédé d'absorption du CO₂

III.2 Le coût du procédé d'absorption :

Les procédés conventionnels de captage du CO₂, notamment au Japon, sur les fumées d'installations industrielles de grande taille ont un coût estimé entre 50 et 60 euros par tonne de CO₂. Le pilote industriel d'Elsam, d'une puissance de 420 MW, soit environ la

moitié de celle d'un réacteur nucléaire français, doit permettre de réduire par 2 le coût de la tonne de CO₂ évitée, le ramenant entre 20 et 30 euros, indique l'institut français du pétrole (IFP). [9]

III.3 Les étapes du procédé d'absorption :

III.3.1 Élimination de CO₂ :

La pratique actuelle consiste après un premier lavage (refroidissement et élimination des poussières) à injecter le mélange gazeux dans une colonne (absorber) où il interagit avec la solution d'amine, qui va fixer le CO₂. L'azote et l'oxygène sortent vers le haut de la colonne tandis que la solution d'amine contenant les produits de la réaction exothermique entre l'amine et le CO₂, en sort vers le bas. L'absorption du gaz carbonique se fait à contre-courant par une solution aqueuse de mono éthanol amine (MEA) diluée à 15%.

Cette élimination s'effectue selon la réaction réversible suivante :



III.3.2 Régénération de la solution MEA :

La solution enrichie en CO₂ doit être réchauffée pour libérer le CO₂ qui doit être, à son tour, purifié, par condensation, de l'eau et de l'amine résiduelle. Pour ce, avant l'entrée dans la colonne de désorption, cette solution enrichie en CO₂ sera mélangée, avec un courant réchauffé d'amine de recyclage (pris au pied de cette colonne de désorption). Le tout sera réinjecté en haut de cette même colonne. L'amine la plus utilisée est le mono éthanol amine (MEA, de formule NH₂-CH₂-CHOH) qui par réaction avec le CO₂ donne un acide aminé. La re-séparation du CO₂ de l'amine, consomme de l'énergie [10].

III.4. Caractéristiques sommaires des éthanamines :

III.4.1 Choix de l'absorbant :

Pour séparer le CO₂, faiblement concentré dans les fumées des autres gaz (oxygène, vapeur d'eau et azote) à la pression atmosphérique, plusieurs solvants appartenant à la famille des amines, sont testés et optimisés. Ils ont le double caractéristique d'être efficaces à pression atmosphérique et de résister à la corrosion. Le choix de l'absorbant est surtout dicté par les considérations thermiques et économiques.

D'une manière générale, les solvants utilisés dans l'absorption doivent être dans la mesure des possibles, thermiquement stables, peu chers, peu volatils, non corrosifs, non toxiques et non inflammables. Ils doivent être sélectifs et facilement séparables des constituants

entraînés, non visqueux, ne produisant pas de mousse afin d'avoir une grande capacité d'absorption et une facilité de régénération [11].

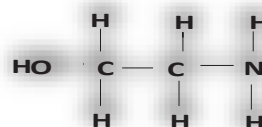
Les éthanolamines sont des absorbants utilisés pour éliminer le dioxyde de carbone du gaz naturel. A la température ambiante, les éthanolamines sont des liquides visqueux et incolores ou des solides cristallins. Elles ont une odeur légèrement aminée. Elles sont hygroscopiques et miscibles à l'eau en toute proportion [12].

La MEA et la DEA sont les deux solvants les plus couramment utilisés, la TEA n'étant plus guère utilisée qu'en mélange avec les deux amines précédentes.

Parmi le développement important des procédés à la MEA, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion très efficaces qui permet de fonctionner avec des concentrations de solution de la MEA supérieures à 30% en masse.

III.4.2 Propriété physico-chimiques de la MEA :

La Monoéthanolamine est obtenue par fixation d'une molécule d'Oxyde d'Ethylène sur l'ammoniac. La formule structurale de la MEA est :



La MEA est un composé mixte qui possède à la fois les propriétés des alcools primaires et des amines primaires, mais réagit plutôt comme ces derniers. Elle possède de forte propriétés basique (pH=12,05) à une température ambiante, présentant une faible odeur ammoniacale. Elle est soluble en toute proportion à l'eau, les alcools et les cétones aliphatiques à chaîne courte, sa solubilité est nulle dans les esters, des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ainsi que dans l'éther. La MEA s'oxyde rapidement sous l'action de l'air en se colorant en jaune ou en brun cela est dû aux influences des traces des métaux (Cu-Fe) présents dans les cuves d'appoint.[11]

Tableau III.1 : propriété physique de la solution de MEA [13]

	MEA pure	Solution 15%
Point d'ébullition	170 °C	106°C point de bulle, 202 °C Point de rosée
Point de cristallisation	10 °C	-42 °C
Point éclair	95 °C	200 °C

Densité	1,016	
pH	12,5 à 20 °C	12,2
Température de stockage	18 à 35 °C	

III.5. Modélisation du procédé de captage de CO2 :

5.1 Introduction au logiciel HYSYS :

Le logiciel HYSYS permet la simulation des procédés industriels de l'industrie gazière, du raffinage et de la pétrochimie en mode stationnaire et dynamique.

L'utilisateur doit spécifier les constituants du gaz, du liquide ou du mélange. Il choisit un modèle thermodynamique. Il doit aussi spécifier les paramètres nécessaires pour le calcul de chaque opération unitaire. HYSYS résout le schéma de procédé et peut aussi dimensionner quelques équipements [14].

Le logiciel HYSYS est utilisé dans :

- ✓ Engineering.
- ✓ Établissement des bilans matière et d'énergie d'un procédé industriel.
- ✓ Dimensionnement des équipements.
- ✓ Détermination des performances des équipements.
- ✓ Optimisation des unités de traitements. [14]

5.2 Modèles thermodynamiques

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

Le modèle thermodynamique est "Acid Gaz-Chemical solvant package" utilisé pour les procédés d'élimination des gaz acides. Il existe aussi le modèle E-NRTL contenant les modèles thermodynamiques développés pour les propriétés du système.

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

5.3 Modèles de représentation des Procédés :

5.3.1 La configuration du procédé de décarbonatation :

La simulation du procédé commence par la simulation du flux de gaz de combustion d'alimentation après indication de la température de gaz, la pression et le débit, les autres paramètres restants sont calculés par HYSYS.

Les différents équipements qui constituent le procédé de décarbonatation sont configurés par le logiciel HYSYS en **2 parties** :

Partie 1 : La combustion dans une chaudière ou un réacteur :

Le modèle thermodynamique PengRobinson est utilisé pour représenter les 8 réactions de combustion du gaz naturel cités au chapitre II (figure III.2)

L'équation de Peng-Robinson :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (\text{III.1})$$

$$\begin{cases} a(T) = a^* \times \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \\ b = b^* \times \frac{RT_c}{P_c} \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

$$a^* \approx 0.45724 \text{ et } b^* \approx 0.07780 \quad (\text{III.3})$$

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (\text{III.4})$$

$$m = M_0 + M_1 \omega + M_2 \omega^2 \quad (\text{III.5})$$

Les paramètres M_0 , M_1 et M_2 sont données au tableau III.2

Tableau III.2 valeurs des paramètres M_0 , M_1 et M_2

Paramètre	R
c_1	$-1 - \sqrt{2}$
c_2	$-1 + \sqrt{2}$
a^*	0.45724
b^*	0.07780
M_0	0.37464
M_1	1.54226
M_2	-0.26992

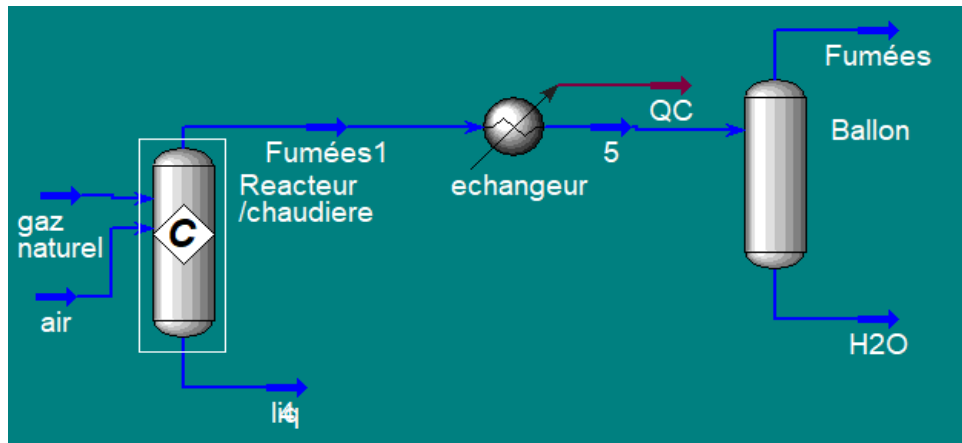


Figure III.2 : Schéma de représentation du procédé de combustion

Partie 2 : Le captage de CO₂

le captage de CO₂ est configuré par une colonne d'absorption et une colonne de régénération munies d'un ballon flash, un aéro réfrigérant et un échangeur de chaleur (figure III.3)

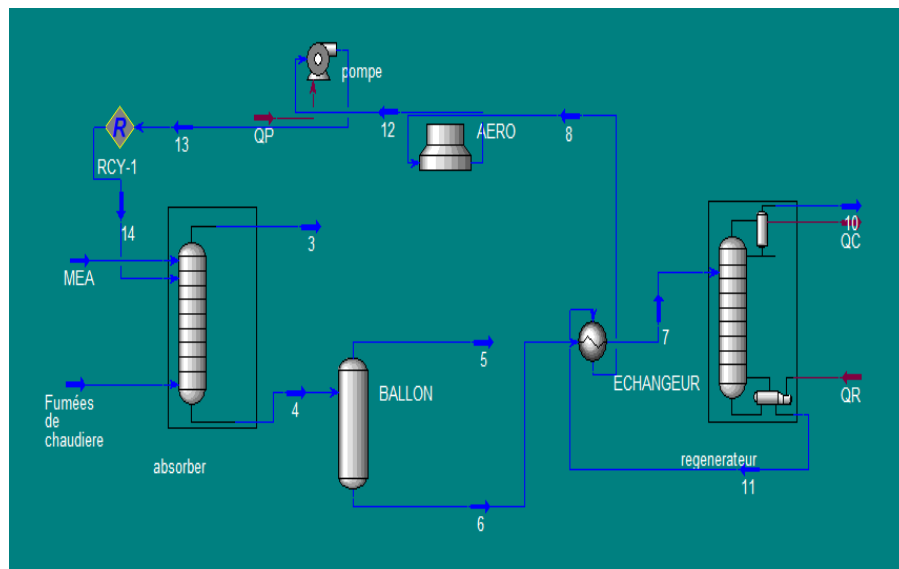


Figure III.3 : Schéma de configuration du procédé de décarbonatation

5.3.2 Représentation des Equipements

Réacteur de combustion :

Pour les réactions de combustion du gaz naturel le logiciel utilise en général, les réacteurs chimiques à effet exothermique, à température de sortie spécifiée, ou à quantité de chaleur fixée. Il calcule la composition chimique du flux de matière à l'équilibre chimique (figure III.4).

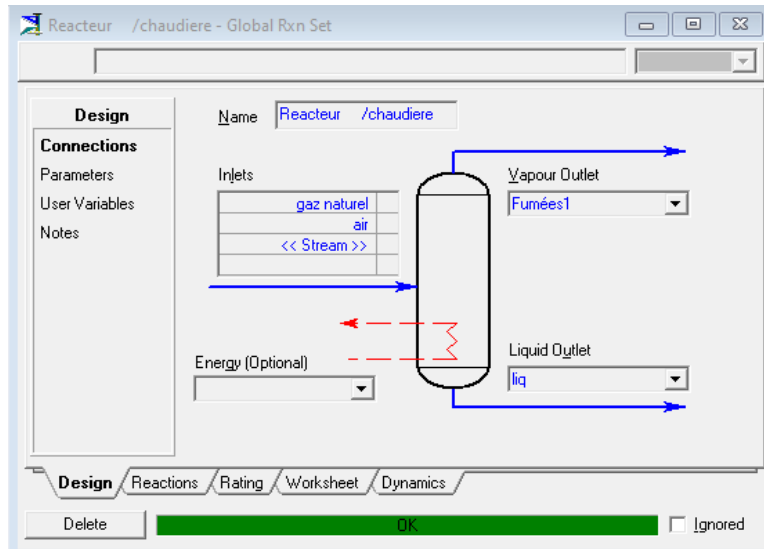


Figure III.4 Le réacteur de combustion

L'Echangeur de chaleur : [15]

Les blocs des unités de chauffage et de refroidissement se composent de bilans de matière et d'énergie ainsi que le calcul thermodynamique de phases. Le bilan matière est donné par l'équation (III.6), dans lequel i, j représentent l'indice du flux et ses composants.

$$\sum_{i,j} m_{i,entr\acute{e}e}^j = \sum_{i,j} m_{i,sortie}^j = m_{entr\acute{e}e} = m_{sortie} = m \quad (\text{III.6})$$

Le bilan enthalpique de l'échangeur de chaleur donne l'équation (III.15)

$$q = m(h_{sortie} - h_{entr\acute{e}e}) + q_{perte} \quad (\text{III.7})$$

Dans le cas d'un équilibre de phase, les enthalpies à l'entrée et à la sortie du système s'écrivent :

$$h_{entr\acute{e}e} = \int_{T_{sortie}}^{T_{entr\acute{e}e}} C_{p,entr\acute{e}e} dT + \Delta v h_{entr\acute{e}e} = h_{sortie} = \int_{T_{entr\acute{e}e}}^{T_{sortie}} C_{p,sortie} dT + \Delta v h_{sortie} \quad (\text{III.8})$$

m le débit massique total d'alimentation, q le débit de chaleur requis ou enlevé, q_{loss} pertes de chaleur, C_{pin} et C_{pout} la capacité thermique des flux d'entrée et de sortie, $\Delta v h_{in}$ et $\Delta v h_{out}$ variation d'enthalpie de changement de phase du flux d'entrée et de sortie.

Si le taux de transfert de chaleur doit être pris en compte, la chaleur transférée, q s'écrira en fonction du coefficient global de transfert thermique, U :

$$q = UA\Delta T_{lm} \quad (\text{III.9})$$

ΔT_{lm} est la Température moyenne logarithmique entre l'entrée (ΔT_1) et la sortie de l'échangeur (ΔT_2)

$$T_{lm} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} \quad (\text{III.10})$$

Pour les échangeurs de chaleur avec plusieurs passes côté tube et / ou côté calandre, l'équation (III.9) est modifiée en introduisant le facteur de correction F :

$$q = UAF\Delta T_{lm} \quad (\text{III.11})$$

Le facteur F peut être calculé par :

$$F = \frac{\sqrt{R^2+1} \ln \frac{(1-S)}{(1-RS)}}{(R-1) \ln \frac{2-S(R+1-\sqrt{R^2+1})}{2-S(R+1+\sqrt{R^2+1})}} \quad (\text{III.12})$$

Avec

$$R = \frac{T_{\text{entrée}}^h - T_{\text{sortie}}^h}{T_{\text{sortie}}^c - T_{\text{entrée}}^c}, \quad R = \frac{T_{\text{sortie}}^c - T_{\text{entrée}}^c}{T_{\text{entrée}}^h - T_{\text{entrée}}^c} \quad (\text{III.13})$$

La Pompe :

Une pompe augmente la pression du liquide de ΔP , entre son entrée P_1 et sa sortie P_2

$$P_2 = P_1 + \Delta P \quad (\text{III.14})$$

En négligeant l'effet visqueux, l'équation de Bernoulli donne pour ΔP , en régime stationnaire

$$\Delta P = P_2 - P_1 = H\rho g \quad (\text{III.15})$$

H est la tête, ρ est la densité du liquide et g est l'accélération gravitationnelle.

La puissance hydraulique du fluide, calculée en fonction du débit volumique (Q) du liquide :

$$P_w = H\rho g Q \quad (\text{III.16})$$

La puissance mécanique donnée à la pompe par le moteur de l'activateur peut être calculée par

$$P_f = \omega T = \frac{2\pi}{60} f T \quad (\text{III.17})$$

ω vitesse angulaire ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$), f fréquences de rotation (tr /min), T le couple dans l'axe en ($\text{N}\cdot\text{m}$).

L'efficacité de pompage, η est définie comme le rapport entre P_w , et P_f .

$$\eta = \frac{P_w}{P_f} \text{ (III.18)}$$

Aéro réfrigérant :

Cet appareil est basé sur le bilan d'énergie entre l'air et le flux de matière à refroidir :

$$\dot{m}_{\text{air}} (H_s - H_e)_{\text{air}} = \dot{m}_{\text{fluide}} (H_e - H_s)_{\text{fluide}} \text{ (III.19)}$$

Le flux thermique « Duty » de l'échangeur est déterminé, aussi, à partir de l'équation (III.20).

Calcul du flux thermique en (Watt)

$$Q = -U.A.DT_{LM} . F_t \text{ (III.20)}$$

Colonne d'absorption (Absorbeur) :

On peut estimer la quantité du CO₂ rejeté à l'atmosphère en établissant un bilan matière sur l'absorbeur

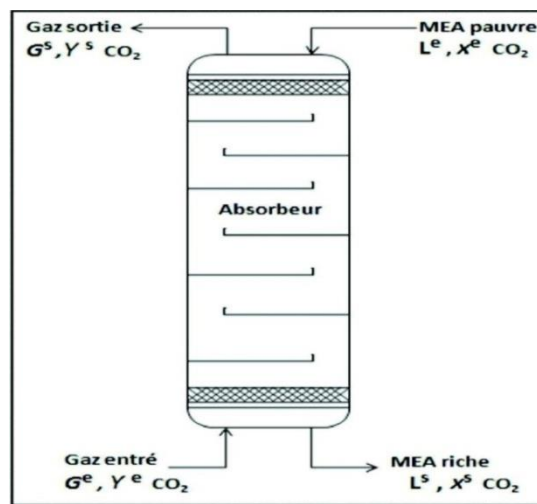


Figure III.5 : La colonne d'absorption du CO₂ avec MEA.

Le débit du CO₂ absorbé par la MEA est simulé d'après le bilan global suivant :

$$G^e + L^e = G^s + L^s$$

On fait le bilan partiel sur le CO₂ :

$$(G^e \cdot y_{CO_2^e}) + (L^e \cdot x_{CO_2^e}) = (G^s \cdot y_{CO_2^s}) + (L^s \cdot x_{CO_2^s}) \text{ (III.21)}$$

On considère que la MEA à l'entrée de l'absorbeur est pure, donc la fraction molaire

($x_{CO_2^e} = 0$) sera nulle donc le débit molaire du CO₂ absorbé sera:

$$G_{CO_2 \text{ Absorbé}} = (L^s \cdot x_{CO_2^s}) = (G^e \cdot y_{CO_2^e}) - (G^s \cdot y_{CO_2^s}) \text{ (III.22)}$$

L^e : Débit molaire du MEA à l'entrée de l'absorbeur.

L^s : Débit molaire du MEA à la sortie de l'absorbeur.

G^e : Débit molaire du GN à l'entrée de l'absorbeur.

G^s : débit molaire a la sortie de l'absorbeur.

$Y_{CO_2}^e$: Fraction molaire du CO2 à l'entrée de l'absorbeur.

$Y_{CO_2}^s$: Fraction molaire de CO2 à la sortie de l'absorbeur.

$G_{CO_2} \text{ Absorbé}$: débit molaire du CO2 absorbé.

Le modèle NRTL :

NRTL, pour Non-Random Two Liquids, est un modèle thermodynamique qui repose sur deux concepts importants : les concepts de composition locale et de dispersion non aléatoire. Ce dernier concept traduit l'aspect non aléatoire de la répartition des molécules dans la solution, causé par les différences d'énergies d'interaction entre les molécules.

Dans le cas de NRTL pour un mélange binaire ($x_1 + x_2 = 1$), l'expression de l'enthalpie libre d'excès est la suivante :

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (\text{III.23})$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (\text{III.24})$$

$$G_{12} = \exp(-a_{12} \tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-a_{12} \tau_{21}) \quad (\text{III.25})$$

le modèle NRTL utilisé pour approcher la modélisation de l'absorption et le captage de CO2. Notons que ce modèle figurant dans une ancienne version V2.2 a été utilisé en absence d'une version plus récente du logiciel HYSYS contenant le modèle "Acid Gaz-Chemical solvant package" utilisé pour les procédés d'élimination des gaz acides

Colonne de désorption (Régénérateur) :

Le régénérateur d'amine à 11 plateaux à clapets qui a comme objectif de séparer le CO2 de l'amine (désorption). Le CO2 est séparé de l'amine (désorption) par augmentation de température en utilisant des rebouilleurs.

Le bilan global :

$$G_{\text{alim}} = G_{\text{MEA}}^{\text{entre}} + G_{\text{Re}} + G_{\text{APPOINT}}^{\text{eau}} \quad (\text{III.26})$$

On considère que la concentration de MEA dans le régénérateur n'augmente pas, donc on peut négliger la quantité d'eau d'appoint pour faciliter les calculs.

$$G_{\text{alim}} = G_{\text{VAPEUR}}^{\text{tête}} + G_{\text{MEA}}^{\text{pauvre}} \quad (\text{III.27})$$

$$G_{\text{VAPEUR}}^{\text{tête}} = G_{\text{alim}} - G_{\text{MEA}}^{\text{pauvre}} \quad (\text{III.28})$$

Chapitre IV

Résultats et Interprétations

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats de simulation du logiciel HYSYS du captage de CO₂ contenue dans les fumées de combustion de la chaudière de production de vapeur de l'unité Aquasim Mouzaia.

IV.1 Combustion du gaz naturel

Les résultats de simulation de la combustion du gaz naturel, utilisant le modèle thermodynamique de Peng Robinson pour une cinétique réactionnelle à l'équilibre pour les différents composés du gaz naturel, effectuées dans un réacteur de conversion à effet exothermique sont données par les tableaux IV.1 et IV.2. La figure IV.1 donne les feuilles du logiciel HYSYS d'introduction des données opératoires et de composition du gaz naturel, ainsi que celles de la composition des fumées et leurs conditions à la sortie de la chaudière.

Tableau IV.1 : Composition du gaz naturel et des fumées produites(% en volume)

Composition %	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀ n	C ₄ H ₁₀ iso	C ₅ H ₁₂ n	C ₅ H ₁₂ iso	C ₆ H ₁₄	CO ₂	N ₂	O ₂	H ₂ O
Gaz naturel	83,50	6,90	2,10	0,33	0,53	0,12	0,14	0,11	0,21	5,85	0,19	0
Fumées	29.16	2.41	0.73	0.11	0.18	0.041	0.048	0.038	6.51	48.78	0	11.96

Tableau IV.2 : Conditions opératoires du gaz naturel et des fumées de combustion

Paramètres opératoires	Gaz naturel	Fumées combustion
Température (°C)	70	1119.6
Pression (bars)	6	6
Débit (kg/h)	320	1020

Selon les tableaux précédents, on constate une composition des fumées riche en N₂, CO₂ et H₂O et nulle en O₂. Aussi, le résultat dénote une fraction importante du méthane et de l'éthane ainsi que des traces des autres paraffines HC. En dépit, de l'utilisation d'un excès d'air important, déduit de la conservation des débits massiques des fumées et du gaz naturel, la simulation conduit à des résultats d'une combustion incomplète caractérisée par

la présence des imbrulés d'hydrocarbures. Ceci peut être dû au modèle du réacteur de conversion d'effet exothermique sélectionné utilisant une cinétique réactionnelle en équilibre thermodynamique. Quant à la valeur de la température des fumées de 1119.6°C à la sortie de la chambre de combustion, elle est complètement en accord avec l'excès d'air considéré dans le calcul.

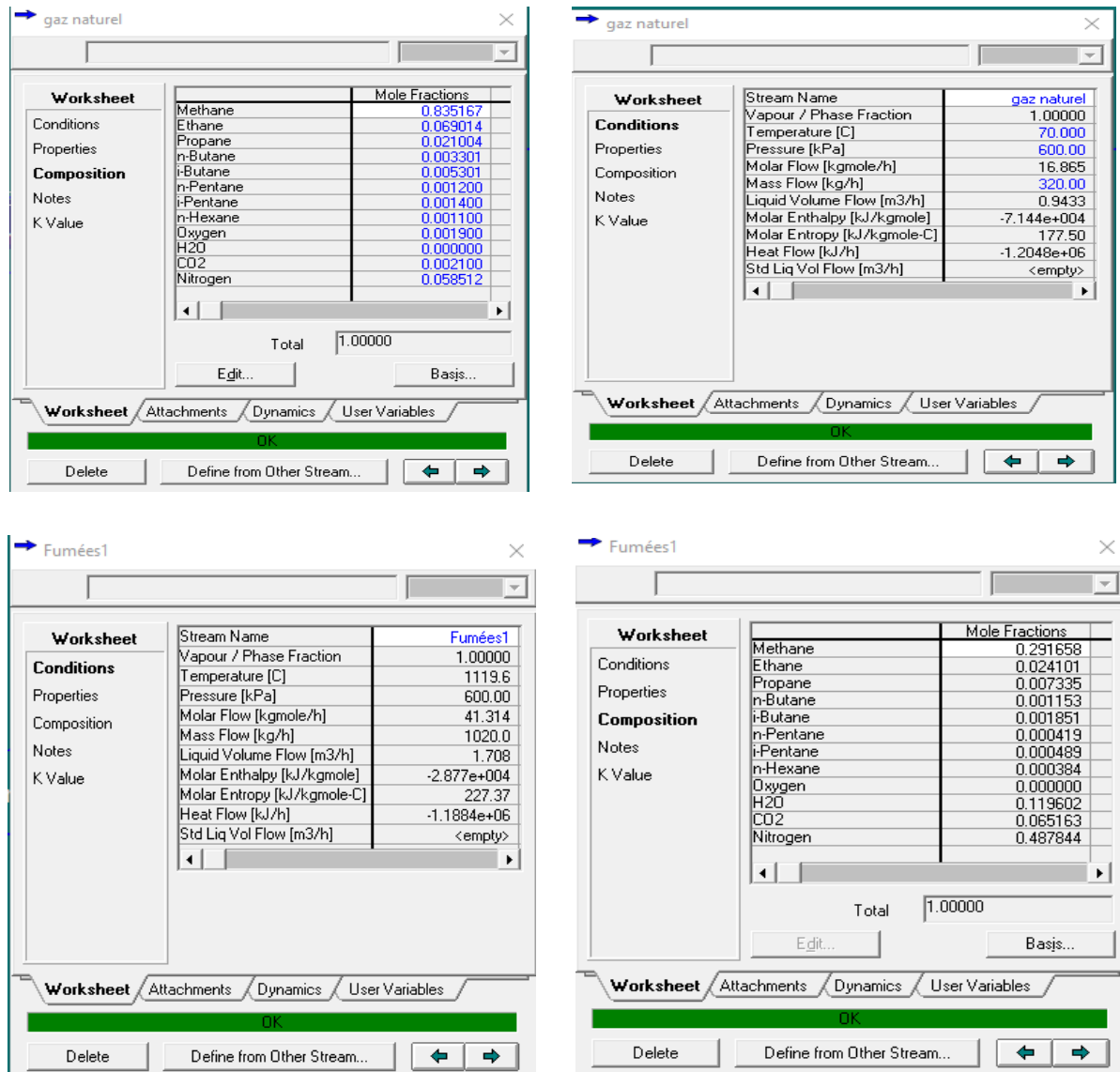


Figure IV.1 Données opératoires et compositions du gaz naturel et des fumées simulées pour la combustion du gaz naturel

IV.2 Procédé de décarbonatation

IV.2.1 Colonne d'absorption

Les fumées chargées de CO₂ sont véhiculées en bas de la colonne d'absorption où ils entrent en contact à contrecourant à travers 14 plateaux à clapets (figure IV.3) avec une

solution d'amine concentrée à 15% qui entre en haut de la colonne (figure IV.2) et les gaz décarbonatés sortent du haut de l'absorbeur. La simulation de l'opération de décarbonatation donne les résultats des tableaux IV.3 et IV.4. La figure IV.4 donne aussi, les feuilles du logiciel donnant les conditions opérationnelles de l'absorbeur et la composition des fumées quittant le système après captage du CO₂.

Property	Value
Stream Name	MEA
Vapour / Phase Fraction	0.00000
Temperature [C]	40.000
Pressure [kPa]	500.00
Molar Flow [kgmole/h]	22.532
Mass Flow [kg/h]	600.00
Liquid Volume Flow [m3/h]	0.5961
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2.798e+005
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	14.394
Heat Flow [kJ/h]	-6.3054e+06
Std Liq Vol Flow [m3/h]	0.6131

Figure IV.2. Paramètres opératoires introduites de MEA

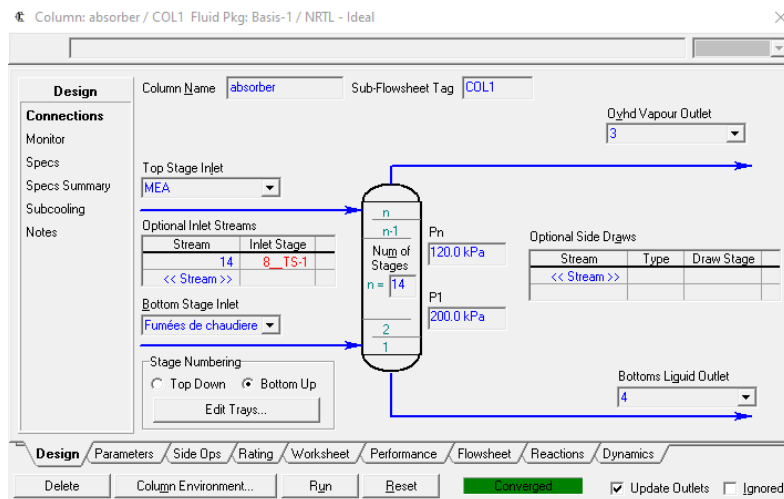


Figure IV.3. Paramètres introduites de l'absorbeur

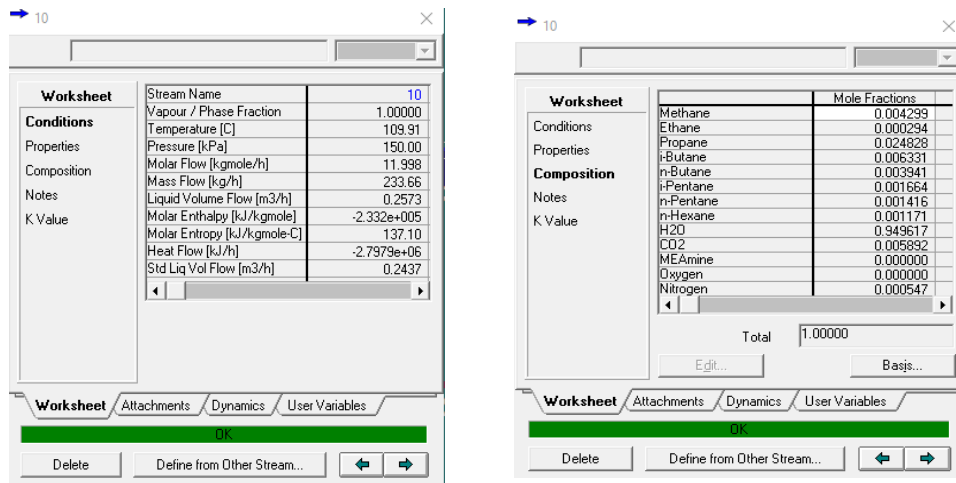


Figure IV.4 Conditions opératoires absorbeur et composition fumées

Tableau IV.3 : Composition des fumées après captage de CO₂

Composition	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	CO ₂	N ₂	H ₂ O
				n	iso	n	iso				
Fumées sortie absorption	0.42	0.029	2.48	0.39	0.63	0.14	0.16	0.11	0.58	0.05	94,96

Tableau IV.4 : Résultats de décarbonatation

Condition	Fumées	MEA entrée	MEA sortie
Température (°C)	109.91	40	136.06
Pression bars	15	5	18
Débit (kg/h)	233.66	600	14629

Les résultats de la composition des gaz de fumée après passage dans l'absorbeur, montre que la teneur de CO₂ n'est que 0.58%. Ce qui signifie un taux de captation et récupération faible. On remarque aussi une valeur de débit MEA sortie très élevée par rapport à celui d'entrée et une pression MEA sortie largement supérieure à celle de MEA entrée. L'ensemble de ces constatations nous conduit à déprécier le modèle NRTL utilisé pour approcher la modélisation de l'absorption et le captage de CO₂. Notons que ce modèle figurant dans une ancienne version a été utilisé en absence d'une version plus récente du logiciel HYSYS contenant le modèle "Acid Gaz-Chemical solvant package" utilisé pour les procédés d'élimination des gaz acides, déjà évoqué dans le chapitre III.

IV.2.2 Colonne de désorption (Régénérateur)

Le régénérateur d'amine à 11 plateaux à clapets a comme objectif la séparation du CO₂ de l'amine. Le CO₂ est séparé de l'amine (désorption) par augmentation de température en utilisant des rebouilleurs. Les conditions opérationnelles du régénérateur sont données en figure IV.5.

L'amine riche qui sort de l'échangeur passe dans la colonne de désorption afin de régénérer l'amine avec une température d'entrée de 70°C. Le dioxyde de carbone (CO₂) qui sort de la tête de la colonne de régénération passe dans un ballon de reflux d'où une partie retourne à la tête de la colonne de régénération afin de garder la tête de colonne de régénération froide.

L'amine pauvre qui sort du bas de la colonne de régénération passe dans le rebouilleur, une partie retourne au bas de la colonne afin de garder la température du bas de la colonne à 136°C, l'autre partie passe dans l'échangeur de chaleur où elle est refroidie jusqu'à une température de 65°C puis dans les aéro-réfrigérantes afin de refroidir la solution amine pauvre à une température de 25°C. À l'aide de la pompe on augmente la pression de la solution amine pauvre jusqu'à une température de 40°C et une pression de 18 bars. Le tableau IV.5 rassemble les résultats obtenus pour la simulation de la colonne de régénération

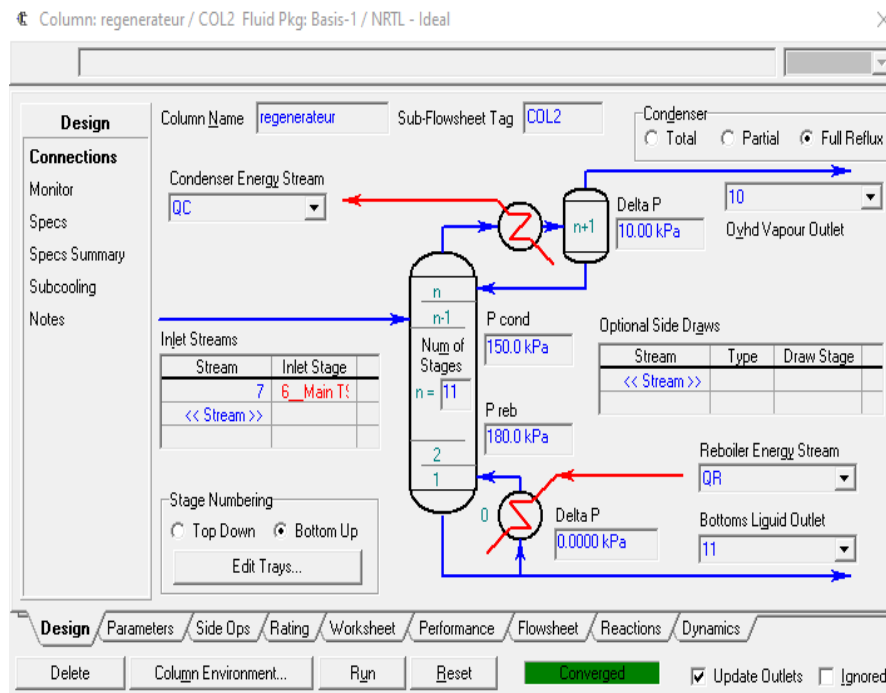


Figure IV.5 Paramètres opérationnels du régénérateur

Tableau IV.5. Paramètres opératoires du MEA entrée-sortie régénérateur

MEA	Entrée régénérateur	Sortie régénérateur
Pression (bar)	19	18
Température (°C)	70	136
Débit massique (kgmole/h)	14862	14629
Constituants	Fraction molaire	Fraction molaire
CO2	0.0166	0.00
H2O	0.603	0.599
MEA	0.389	0.401

Le tableau IV.5 montre que le débit et la pression de l'amine sont presque constants, par contre la température a augmenté significativement. De plus, la quantité du CO₂ à la sortie de l'absorbeur presque à l'entrée du générateur est presque nulle, ce qui signifie d'avantage le non fiabilité du modèle utilisé.

IV.2.3 Pompe

La solution chaude d'amine pauvre recueillie au fond du régénérateur est pompée à 10 bars par les pompes boosters d'amine vers les calandres des échangeurs de chaleur amine riche/pauvre.. Chaque branche à l'aspiration des pompes possède une vanne d'isolation manuelle et une crépine avec indicateur local du différentiel de pression. Les corps des pompes sont connectés au système de drainage d'amine et de drains ouverts. La figure IV.6 donne les conditions opérationnelles de la pompe.

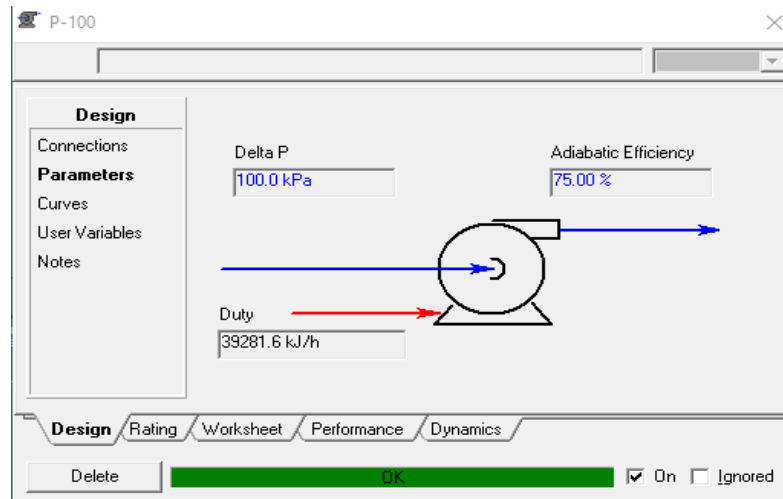


Figure IV.6. Paramètres opérationnels de la pompe

IV.2.4 Échangeur de chaleur :

Échangeur de chaleur co-courant ou contre-courant avec ou sans changement de phases : calcule la quantité de chaleur transférée et les caractéristiques des courants sortants pour une spécification donnée sur les températures des courants sortants. Calcul de l'aire d'échange.

L'amine riche, à 80°C et provenant du ballon de flash passe à travers les tubes des Échangeurs de chaleur amine pauvre/riche pour le préchauffer jusqu'à 103 °C par un échange thermique avec l'amine pauvre chaude provenant du Régénérateur. L'amine riche préchauffée est ensuite dirigée vers le régénérateur d'amine.

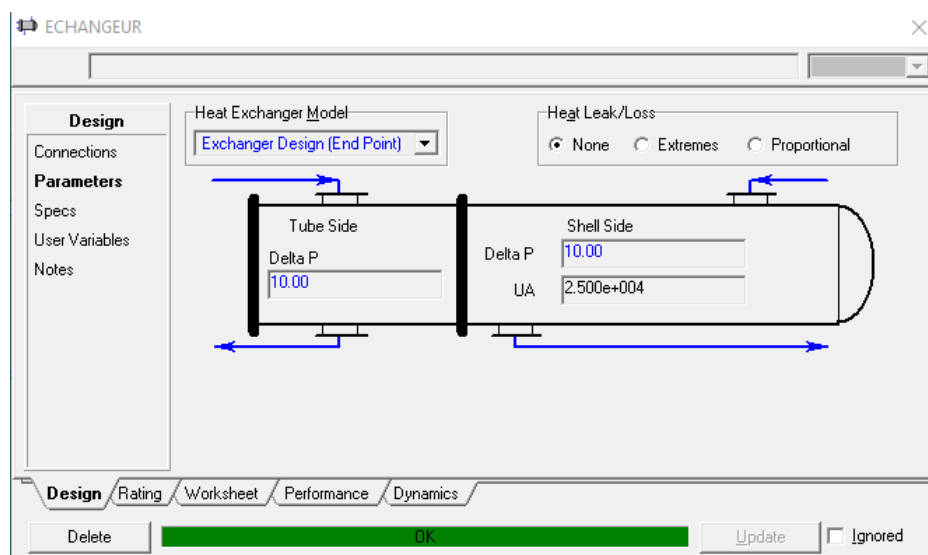


Figure IV. 7. Paramètres opératoires de l'échangeur de chaleur

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé après avoir effectué un stage pratique au sein de l'unité Aquasim de production des boissons gazeuses Mouzaia -Blida et d'acquérir des compétences professionnelles. Ceci nous a permis de mieux comprendre le processus industriel de la production de vapeur d'eau à travers des chaudières consommant le combustible gaz naturel ou fuel et le dégagement des fumées qui contiennent le dioxyde de carbone CO₂.

Les données opératoires de fonctionnement de la chaudière ont été relevées in-situ de l'unité et la composition chimique des fumées de combustion ont été fournies par un sous-traitant qui réalise l'analyse périodique des gaz de combustion par un analyseur portatif. Ces données ont servi comme support de base pour la suite de notre travail.

L'étude bibliographique sur les techniques de captation du CO₂ nous a permis d'analyser les avantages et les inconvénients de chaque technique et sélectionner celle qui est mieux adapté aux fumées de combustion d'une chaudière.

La technique d'absorption de CO₂ en postcombustion par le solvant Monoéthanoamine MEA sous les conditions opératoires actuelles de la chaudière a été modélisée par le logiciel HYSYS d'une ancienne version disponible.

La simulation des principaux procédés de la technique d'absorption à savoir, la combustion du gaz naturel, l'absorption du CO₂ et la régénération du MEA a conduit à des résultats non fiables et non représentatifs. Des écarts importants ont été observés dans la composition des fumées de combustion, les conditions opératoires du MEA à la sortie de l'absorbeur et ceux à la sortie du régénérateur. Cette divergence peut être due au modèle thermodynamique NRTL utilisé pour la représentation du processus d'absorption ou celui de Peng Robinson pour la combustion du gaz naturel.

Pour remédier à cette insuffisance nous préconisons, comme suite de ce travail l'utilisation d'une version récente du logiciel HYSYS pour laquelle le modèle d'absorption "Acid Gas-Chemical solvent package" est très développé pour les procédés d'élimination des gaz acides, figure dans la base de données des propriétés thermodynamiques du logiciel.

Références bibliographiques :

[1] : Document d'unité AQUASIM

[2] : Chaudière un article de WIKIPEDIA.

[3] : Etude d'une chaudière industrielle à haute pression et du circuit de vapeur d'eau.
Houai Yousef PFE (Ingéniorat) chimie industrielle Université USTO 1992.

[4] : BOSCH thermo technologie SAS

[5] : Conférence de Paul Broutin (Chef de Projet IFP, Coordinateur du Projet Capture du CO₂ au sein du Projet Européen « CASTOR ») le 11/10/2007 à l'IFP Solaize

[6] : WHUITIERP. Raffinage et génie chimique. Edition de l'institut français du pétrole.

[7] : www.academia.edu/31466629/I. Généralités sur le gaz naturel.

[8] : «Estimation et récupération du gaz carbonique (CO₂) rejeté dans l'atmosphère au niveau de section de décarbonatation dans le complexe GL2/Z» Encadré par :

A.REGUIG Réalisé par: BOUSSELHAM.A et BOUALEM.H (2015/2016) génie de l'environnement Université de Mustapha stambouli

[9]: Global CCS Institute. The Global status of CCS. 2012.

[10] :Morsli N.Rayah .H Augmentation cyclique de la teneur en CO₂ dans la section de décarbonatation

[11] : BOUSSELHAM. A, BOUALEM. H, «Estimation et récupération du gaz carbonique (CO₂) rejeté dans l'atmosphère au niveau de section de décarbonatation dans le complexe GL2/Z»

[12] : Fiche de données de sécurité (selon91/155/CEE),
INTERCHIMIE, version (13/07/2001).

[13] : Fiche toxicologique (FT 146) de MEA, établie par les services techniques et médicaux de l'INRS, édition 2005.

[14] : Hysys Process Documentation, Hyprotech, Ing, AEA Groupe, Calgary, 2000 (CD.ROM).

[15]: Haydary, J. (2019). Chemical Process Design and Simulation: Aspen Plus and Aspen Hysys Applications (1^{re} éd.). USA : Wiley-AIChE.