



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
La République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم
ABD el Hamid Ben Badis – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2/IP/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **Industries pétrochimiques**

Spécialité : **Génie pétrochimique**

ETUDE DE LA SUBSTITUTION DU SOLVANT MEA PAR MDEA ACTIVEE AU NIVEAU DU COMPLEXE GL2Z.

Présenté par :

1. M^{elle} BETTAHAR ROMAISSAA SAIDA
2. M^{elle} BENAICHA NASSIMA

Soutenu le 25/06/2020 devant le jury composé de :

Présidente : M^{me}. Z.MEKIBESS MAA Université de Mostaganem
Examinatrice : M^{elle}. H.DELALI MAA Université de Mostaganem
Rapporteur : Dr.M^{me} .N. HADDOU MCB Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2019 / 2020

SOMMAIRE

Remerciements

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

Chapitre I: Description générale du complexe GL2Z

Introduction	3
I.1. Caractéristiques générales du complexe GL2/Z	3
I.2. Fonction de l'usine GL2/Z.....	4
I.2.1. Zone d'utilités	4
I.2.1.1. Sources d'énergie.....	5
I.2.1.2. Source de refroidissement.....	5
I.2.1.3. Production d'électricité	5
I.2.1.4. Unité de dessalement	5
I.2.1.5. Production d'air instrument	5
I.2.2. Zone de procédé.....	5
I.2.2.1. Section traitement de gaz	6
I.2.2.2. Section de démercurisation	6
I.2.2.3. Section de décarbonatation	6
I.2.2.4. Section de Déshydratation	9
I.2.2.5. Section de séparation	11
I.2.2.6. Section de liquéfaction.....	11
I.2.2.7. Section de compression.....	13
I.2.2.7.1. Le système de propane réfrigérant	13
I.2.2.7.2. Le système de réfrigérant mixte (MCR)	13
I.2.2.8. Section de fractionnement.....	16
I.2.2.8.1. Le dé-éthaniseur	16
I.2.2.8.2. Le dé-propaniseur.....	16
I.2.2.8.3. Le dé-butaniseur	16
I.2.3. Zone de stockage et de chargement.....	18
I.2.3.1. Chargement.....	18

Chapitre II: Description de la section de décarbonatation.

Introduction	19
--------------------	----

SOMMAIRE

II.1. Description générale de la section	19
II.1.1. Système de décarbonatation	20
II.1.2. Régénérateur de MEA	21
II.1.3. Rebouilleur du régénérateur	22
II.1.4. Bac de stockage de MEA " X35-F "	22
II.1.5. Système de lavage à l'eau	23
II.1.6. Système d'injection anti-mousse	23
II.2. Choix de la solution MEA	24
II.2.1. Propriétés physico-chimiques de la MEA	24
II.2.2.Mécanisme d'interaction entre la MEA et le CO2	25
II.2.3. Filtration de la solution Mea pauvre	25
II.2.4. Filtration de la solution MEA riche	25
II.2.5. Vaporiseur de la solution MEA" X36-C "	26
II.3. Notions générales sur l'absorption:.....	27
II.3.1. Principe de l'absorption	27
II.3.2.Désorption	28
II.3.3.Principe du transfert de matière gaz / liquide	29
II.3.4. Conditions d'absorption	29
II.3.4.1.Détermination des éléments d'absorption simples	29
II.3.4.2.Choix des conditions opératoires.....	30
II.3.4.3.Choix du solvant:.....	30

Chapitre III : Problématique & Résultats de simulation de la section de décarbonatation

Introduction	32
III.1. Problème de dégradation de la MEA :	32
III .1.1. Dégradation thermique:.....	32
III.1.2.Dégradation par formation des produits non régénérables:.....	33
III .2. Problèmes liés à la corrosion:.....	34
III .2.1 Corrosion par les gaz acides:.....	34
III .2.2 Corrosion par les amines:	34
III .3. Problème de contamination :.....	35
III .4. Problème de perte de la solution de MEA :.....	35
III .4.1.Les pertes par entraînement :	35
III .4.2 Pertes par dégradation :.....	35
III .4.3.Pertes par évaporation :.....	35
III .5. Problème de moussage :	35

SOMMAIRE

III.6.Engorgement de la colonne :	36
III .7.Méthodologie de travail.....	36
III.7.1.Etablissement du schéma du procédé.....	37
III.7.2.Choix et validation du modèle thermodynamique	39
III.7.3.Données considérées pour la comparaison avec cas design:.....	39
III.7.3.1.Comparaison entre les valeurs générées par simulation sur hysys ey l'étude de conception initiale	40
III.7.3.2.Comparaison avec un cas réel	42
III.7.4.Simulation de la substitution de la MEA par l'aMDEA	44
III.7.4.1.Effet de la variation du débit et la composition du solvant	45
III.7.4.2.Energie des équipements d'échange de chaleur	47
Conclusion générale	47
Références bibliographiques	
Annexes	

Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier DIEU notre créateur, pour nous avoir donné la force d'accomplir ce travail.

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué de manière directe ou indirecte à l'aboutissement de ce travail.

Tout d'abord, nous adresse mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail.

*Nous remercions également profondément **M^{me} .Z.MEKIBESS** maitre-assistant A à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté de présider ce jury.*

*Nous exprimons mes profonds remerciements à **M^{elle} .H.DELALI** Maître Assistante A à l'université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

*Nous s'adressons également à **D^r. M^{me} N. HADDOU**, notre encadrant, nos remerciements pour son soutien et encouragements.*

résumé

Cette étude porte sur la possibilité de substituer la solution d'amine primaire la monoéthanolamine (MEA) utilisée actuellement dans la section décarbonation au niveau du complexe GL2/Z par un mélange d'amine primaire et tertiaire au moyen d'une simulation par le logiciel ASPEN HYSYS. Les résultats ont montré que l'utilisation de la MDEA donnait une concentration de CO₂ dans le gaz traité de l'ordre de 1500 PPM. Cette valeur dépasse largement la valeur de spécification fixée à 70 PPM. L'étude a aussi montré qu'une activation de la MDEA par une faible portion de MEA donnait des bons résultats. Nous avons ainsi pu trouver une composition optimale à base de 45% MDEA et 5% MEA en poids en utilisant le débit minimal. Aussi, une vérification de la faisabilité de cette substitution de point de vue consommation énergétique des équipements thermiques et paramètres hydrodynamiques des deux colonnes a été également effectuée.

Mots clé : *décarbonation, simulation, MEA, MDEA, taux de chargement*

abstract

This study investigates the possibility of substituting the primary amine solution monoethanolamine (MEA) currently used in the decarbonation section at the GL2 / Z complex by a mixture of primary and tertiary amine using software simulation. ASPEN HYSYS. The results showed that the use of MDEA gave a concentration of CO₂ in the treated gas of the order of 1500 PPM. This value greatly exceeds the specification value set at 70 PPM. The study also showed that activation of the MDEA by a small portion of MEA gave good results. We were able to find an optimal composition based on 45% MDEA and 5% MEA by weight using the minimum flow rate. Also, a verification of the feasibility of this substitution from the point of view of energy consumption of the thermal equipment and hydrodynamic parameters of the two columns was also carried out.

Key words: *CO₂ removal, simulation, MEA, MDEA, rate of loading*

المخلص

تبحث هذه الدراسة في إمكانية الاستعاضة عن مونو إيثانول امين بمحلول الأمين الأساسي المستخدم حالياً في قسم إزالة الكربون في مجمع GL2 / Z بمزيج من أمين أولي وثلاثي باستخدام المحاكاة البرمجية ASPEN HYSYS. وأظهرت النتائج أن استخدام MDEA أعطى تركيز CO₂ في الغاز المعالج في حدود 1500 جزء في المليون. تتجاوز هذه القيمة إلى حد كبير قيمة المواصفات المحددة عند 70 جزء في المليون. وأظهرت الدراسة أيضاً أن تفعيل MDEA من قبل جزء صغير من MEA أعطى نتائج جيدة. تمكنا من العثور على التركيبة المثلى بناءً على 45 % MDEA و 5 % MEA بالوزن باستخدام الحد الأدنى من معدل التدفق. أيضاً، تم إجراء التحقق من جدوى هذا الاستبدال من حيث استهلاك الطاقة من المعدات الحرارية والمعلومات الهيدروديناميكية للعمودين.

INTRODUCTION GENERALE

La montée des préoccupations environnementales et écologiques est probablement l'argument le plus puissant, parfois le plus urgent, des choix énergétiques en faveur du gaz naturel. Le gaz est un combustible " propre " ; il n'émet pas d'oxyde de soufre, très peu d'imbrûlés, pas de particules solides ni de suies, et se place de façon satisfaisante sur le plan des émissions de monoxyde de carbone et des oxydes d'azote.

En Algérie, le Gaz Naturel (GN) provenant de Hassi R'mel doit être traité et purifié de toute substance néfaste aux installations de liquéfaction, parmi elles le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Ces traitements comprennent, entre autres, la déshydratation et la décarbonatation pour protéger les équipements de la ligne cryogénique contre tout givrage, bouchage et du phénomène de la corrosion.

La liquéfaction du gaz naturel est un impératif lié au transport du gaz naturel. Cette liquéfaction consiste à diminuer son volume d'environ 600 fois et ne peut s'effectuer qu'à la suite d'un certain nombre de traitements préliminaires destinés à purifier le gaz naturel de composants qui peuvent être source de graves problèmes dans le train de liquéfaction (CO_2 , H_2O , HG et les hydrocarbures lourds).

L'industrie de production de GNL est composée de trois (03) complexes dénommés par codification : GL1/Z, GL2/Z, GL3/Z (récemment installé). Leurs implantations qui font partie du pôle industriel pétrochimique et gazier de la région d'Arzew, est l'une des plus importantes concentrations industrielles du pays.

Parmi ces industries le complexe GL2/Z qui présente une importante installation de liquéfaction de gaz naturel qui produit le GNL, du propane, du butane et de Gazoline elle présente un essor économique important pour l'Algérie. Le Gaz naturel qui alimente une unité de liquéfaction doit subir au préalable, un traitement afin d'éliminer les gaz contaminants susceptibles de se solidifier lors de la liquéfaction comme le CO_2 qui s'élimine par un traitement à la monoéthanolamine « MEA ». Il est utilisé à une concentration de l'ordre de 15 à 20 % (pourcentage massique).

Introduction générale

Dans ce contexte et depuis de nombreuses années, la monoéthanolamine (MEA) s'était 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. Au fil du temps et de l'expérience accumulée dans les unités de production, l'utilisation de la solution de MEA dans les procédés de décarbonatation s'est souvent traduite par l'apparition de sérieux problèmes sur les installations concernées. En effet, il a été constaté que l'apparition récurrente de ses problèmes définis essentiellement par une augmentation de la corrosion, de perte et de dégradation du solvant avait des répercussions nuisibles sur le fonctionnement normal de l'unité de liquéfaction conduisant souvent à une réduction du taux de production et, parfois même, à l'immobilisation du train de liquéfaction.

Ainsi, il est devenu impératif de trouver une alternative à l'utilisation de la MEA comme solvant d'extraction du dioxyde de carbone. En effet, le procédé de traitement du gaz, à travers le monde, a évolué considérablement grâce à la mise au point de nouvelles formulations de solutions d'amines non corrosives et ayant une faible aptitude au moussage et à la dégradation. La tendance actuellement va vers l'utilisation d'une amine tertiaire, la méthyl-diéthanolamine activée (MDEA), dans le but est de réduire les problèmes opératoires mentionnés précédemment et les besoins énergétiques nécessaires au fonctionnement du procédé.

Pour réaliser ce travail, le mémoire est structuré en trois chapitres:

- ✓ Le premier chapitre fournit un aperçu général sur le complexe de liquéfaction de gaz naturel GL2/Z.
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré la description détaillée du procédé de décarbonatation et les notions générales sur l'absorption.
- ✓ Le troisième chapitre les résultats générés par la simulation sont interprétés et discutés.

Enfin on termine cette étude par une conclusion générale et des perspectives

Introduction

Dans le cadre de l'objectif stratégique de valorisation des ressources en GN, principalement du gisement de HASSI R'MEL, des usines de Gaz Naturel Liquéfié (GNL) ont été construites en Algérie, dont le but principal est l'exportation du GNL vers l'Europe et les pays du nord par méthaniers.

L'Algérie est située comme étant un pays très important dans l'exportation des hydrocarbures, dont le gaz naturel liquéfié représente la plus grande partie, elle joue un rôle actif dans le développement du commerce international du gaz.

Elle occupe la 9ème place au classement de la production du gaz dans le monde et la 1ère en Afrique. Le gisement le plus important en Algérie est celui de HASSI R'MEL situé au sud du pays, d'autre côté, les plus grandes unités de liquéfaction sont au niveau du Nord de l'Algérie tel que Arzew et Skikda.

Le gaz naturel est considéré comme la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde après le pétrole, et aujourd'hui que le gaz naturel est une principale source alternative en énergie avec moins d'impact environnemental.

Le complexe GL2/Z a été réalisé par la société américaine « Pullman Kellogg Plant service Alegria Inc. », il assure la liquéfaction de 41.25 millions de m³/jour de gaz naturel en provenance de champs gaziers de Hassi-R'mel avec ou extraction de propane et de gazoline.

I.1. Caractéristiques générales du complexe GL2/Z

Le complexe GL2Z est un site industriel de production de gaz naturel liquéfié (GNL) situé dans la zone industrielle d'Arzew dans le Nord-Ouest de l'Algérie. Il a été réalisé par la société américaine M.W. KELLOGG en 1978 et a commencé à produire du GNL dès 1981. Il s'étend sur une superficie de 72 Hectares et sa capacité de traitement est de 10,5 Milliards de m³ de Gaz naturel par an.

Les données suivantes indiquent les capacités de production et de stockage au niveau du complexe :

- Capacité de production annuelle :

- GNL : 17,8 Millions m³ / an
- Propane : 410 000 Tonnes / an
- Butane : 327 000 Tonnes / an- Gazoline : 196 000 Tonnes / an

Capacité totale de stockage :

- 3 bacs aériens de stockage GNL : 100 000 m³ chacun
- 2 bacs de gazoline : 14 000 m³ chacun

I.2.Fonction de l'usine GL2/Z

L'usine de liquéfaction du gaz naturel d'Arzew GL/2Z comprend six trains de liquéfaction identiques indépendants, fonctionnant en parallèle. Le gaz naturel d'alimentation est également distribué à chacun des trains par un réseau de canalisation. Le débit de gaz naturel distribué est d'environ 1.500.000 m³/h pour les six trains, soit en moyenne 250.000 m³/h/train [1,2].

Le complexe GL2/Z est composé de trois zones bien distinctes :

- Une zone d'utilités.
- Une zone de procédé.
- Une zone pour le stockage et le chargement.

I.2.1.Zone Utilités

Les utilités constituent une zone importante au sein du complexe GL2/Z. Elles permettent d'assurer la fourniture de tous les besoins pendant le démarrage et la marche normale des trains de liquéfaction. Le fonctionnement de l'usine pour la production du GNL, nécessite la disposition d'un nombre de fluides et d'énergie, tels que la vapeur d'eau, l'eau de refroidissement, l'air comprimé, ...etc. [3]

I.2.1.1 Sources d'énergie

La vapeur d'eau est produite par trois chaudières à haute pression (62 bars) et une chaudière à basse pression (17 bars). Cette vapeur sert à entraîner les équipements, tels que les turbogénérateurs et la turbopompe d'alimentation en eau de chaudière.

I.2.1.2. Source de refroidissement

Le complexe dispose de six pompes d'eau de mer qui assurent la distribution en eau de mer au niveau des trains de liquéfaction et des utilités pour le refroidissement dans les échangeurs.

I.2.1.3. Production d'électricité

L'électricité est produite par trois turbogénérateurs ayant une capacité de 20 MW pour chacun, ainsi qu'une source SONELGAZ avec une tension de 60 KV. Toutefois, pour une mise en marche normale, seuls deux turbogénérateurs peuvent suffire pour produire la totalité de l'énergie demandée qui est environ de 36 MW.

I.2.1.4. Unité de dessalement

Cinq unités de dessalement sont implantées au sein du complexe d'une capacité de 45 m³/h chacune, permettant ainsi suffisamment d'eau distillée, destinée à assurer d'une manière continue l'alimentation des chaudières.

I.2.1.5. Production d'air comprimé

Pour des raisons sécuritaires, le procédé repose en grande partie sur une régulation pneumatique assurée par un ensemble de quatre compresseurs. De plus, on dispose d'un compresseur de secours en cas de besoins.

I.2.2. Zone de procédé

Cette zone est constituée de six trains de liquéfaction identiques fonctionnant en indépendance. Chaque train comprend un nombre d'équipements montés principalement en série, assurant ainsi la transformation du GN de l'état gazeux à l'état liquide. Un train est divisé en sept sections qui assurent les opérations de :

- Démercurisation
- décarbonatation
- déshydratation
- Séparation
- Liquéfaction
- Compression
- Fractionnement

I.2.2.1. Section traitement de gaz

L'alimentation en GN se fait à 42 bars et à la température ambiante. Il doit être conditionné avant son liquéfaction aux températures cryogéniques. Ce conditionnement comprend l'élimination des contaminants tels que le mercure, le gaz carbonique et la vapeur d'eau. Leurs présences dans le gaz, causeront des problèmes d'exploitation aux températures cryogéniques, créant ainsi des bouchages au niveau des vannes et des échangeurs et de la corrosion par le mercure des boites froides en aluminium.

I.2.2.2 Section de démercurisation

La démercurisation du gaz est réalisé par adsorption moléculaire lors du passage du flux gazeux à travers un lit de tamis moléculaire recouvert de sulfate de cuivre (CuSO_4).

La direction du gaz dans la colonne de démercurisation est de haut en bas. Le lit de tamis moléculaire de 5mm de diamètre est protégé par une couche de billes d'alumine de 20 mm de diamètre.

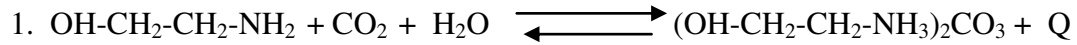
La capacité d'adsorption du lit de tamis moléculaire et la faible quantité de mercure contenue dans le GN (moins de $1\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) permettent un temps de fonctionnement relativement long et évite une régénération.

I.2.2.3. Section de décarbonatation

La fonction de cette section consiste en l'élimination du CO_2 contenu dans le gaz naturel. En effet, le CO_2 porté à une basse température de l'ordre de -70°C se solidifie et forme des bouchons de glace causant une obstruction des canalisations de service. Par ailleurs, le CO_2 a un comportement assez particulier en matière de corrosion où sa pression

partielle a un impact sur la vitesse de corrosion. Pour réaliser l'opération de décarbonatation du gaz naturel, il est fait usage d'une amine primaire dénommée monoéthanolamine (MEA) qui a la particularité de capter et de réagir avec les molécules de CO₂. Le procédé utilisé pour la décarbonatation comporte deux étapes importantes à savoir l'absorption et la régénération.

. Cette élimination s'effectue selon la réaction réversible suivante :



La solution aqueuse de monoéthanolamine est mise en contact avec le flux de gaz naturel ascendant au niveau de la colonne X31E. Cette solution chargée en CO₂ à la sortie de la colonne est réchauffée avant de pénétrer dans la colonne de régénération X32E où une grande partie du gaz carbonique est évacué vers l'atmosphère.

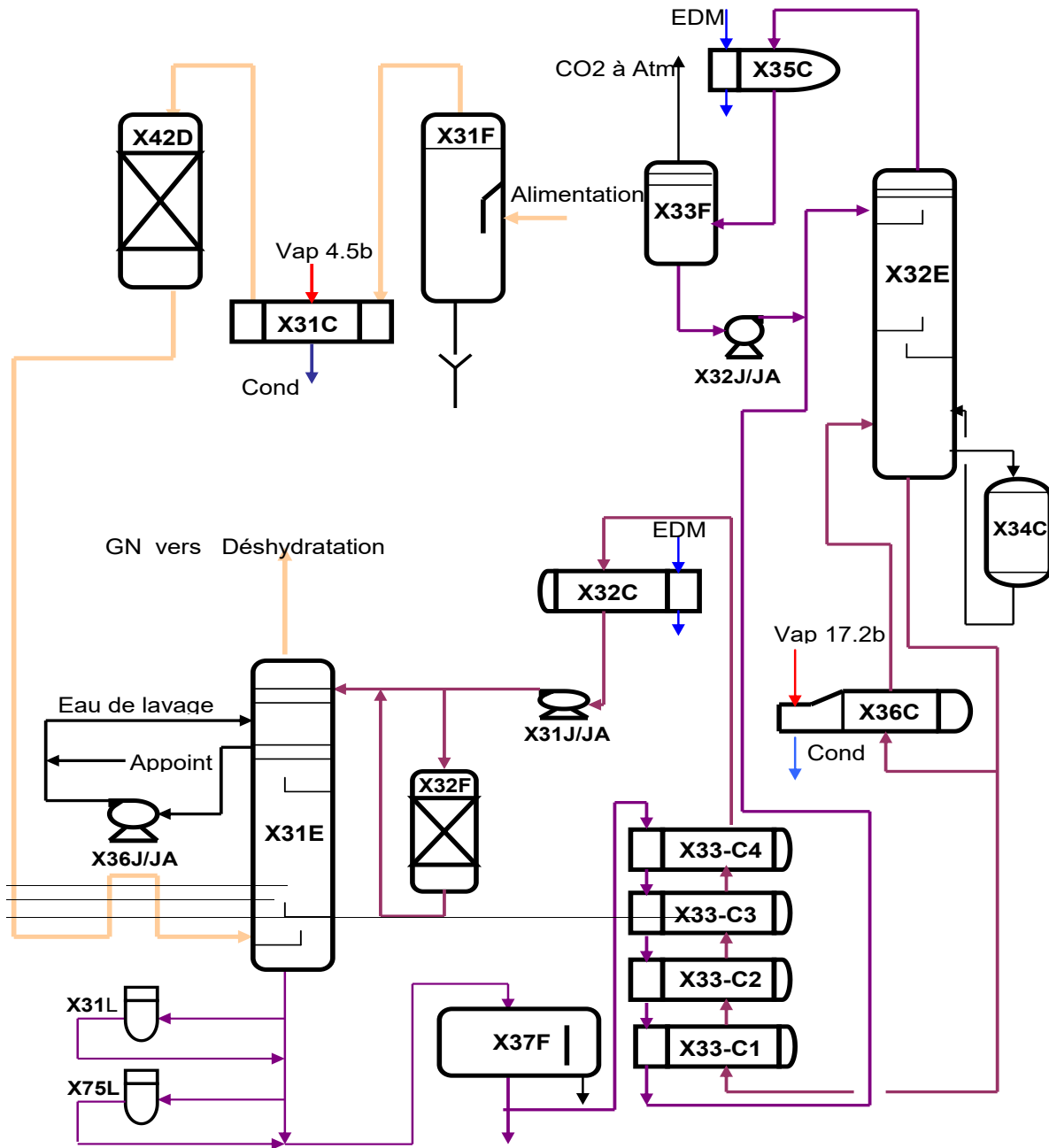


Figure I.1: Section d'absorption CO₂ et régénération MEA

La section de décarbonatation, sujet d'intérêt dans la présente étude, sera détaillée dans le chapitre suivant.

I.2.2.4. Section de Déshydratation

Le gaz naturel décarbonaté est saturé en eau, d'où la nécessité d'éliminer complètement les traces d'eau pour obtenir à la sortie, une teneur inférieure à 1 ppm.

Pour réaliser cela, le gaz entre dans un échangeur à propane X41C où sa température est abaissée de 39°C jusqu'à 21°C, comme il est indiqué dans la figure (I.2). Cette température de refroidissement est choisie pour condenser le maximum d'eau avant de pénétrer dans les sécheurs et permet également d'éviter la formation des hydrates dont la présence perturberait le fonctionnement de cette section. Le gaz entre ensuite dans un ballon séparateur X41F où l'eau condensée est séparée puis évacuée par le fond du ballon.

Le procédé de déshydratation comprend trois sécheurs (X41DA/DB/DC). A chaque instant, deux sécheurs fonctionnent en mode d'adsorption tandis que le troisième est maintenu en mode de régénération. Le GN entre dans les sécheurs par le haut X41DA/DB/DC et traverse des lits d'alumine et de tamis moléculaires superposés qui ont la capacité d'adsorber les molécules d'eau. A la sortie, le GN passe dans un des filtres (X41LA/LB/LC) pour déposer les poussières entraînées et évolue ensuite vers la section en aval.

A tour de rôle et après un temps de service de 16 heures, chaque sécheur subit une régénération d'une durée de 8 heures pour éliminer l'eau adsorbée. [4]

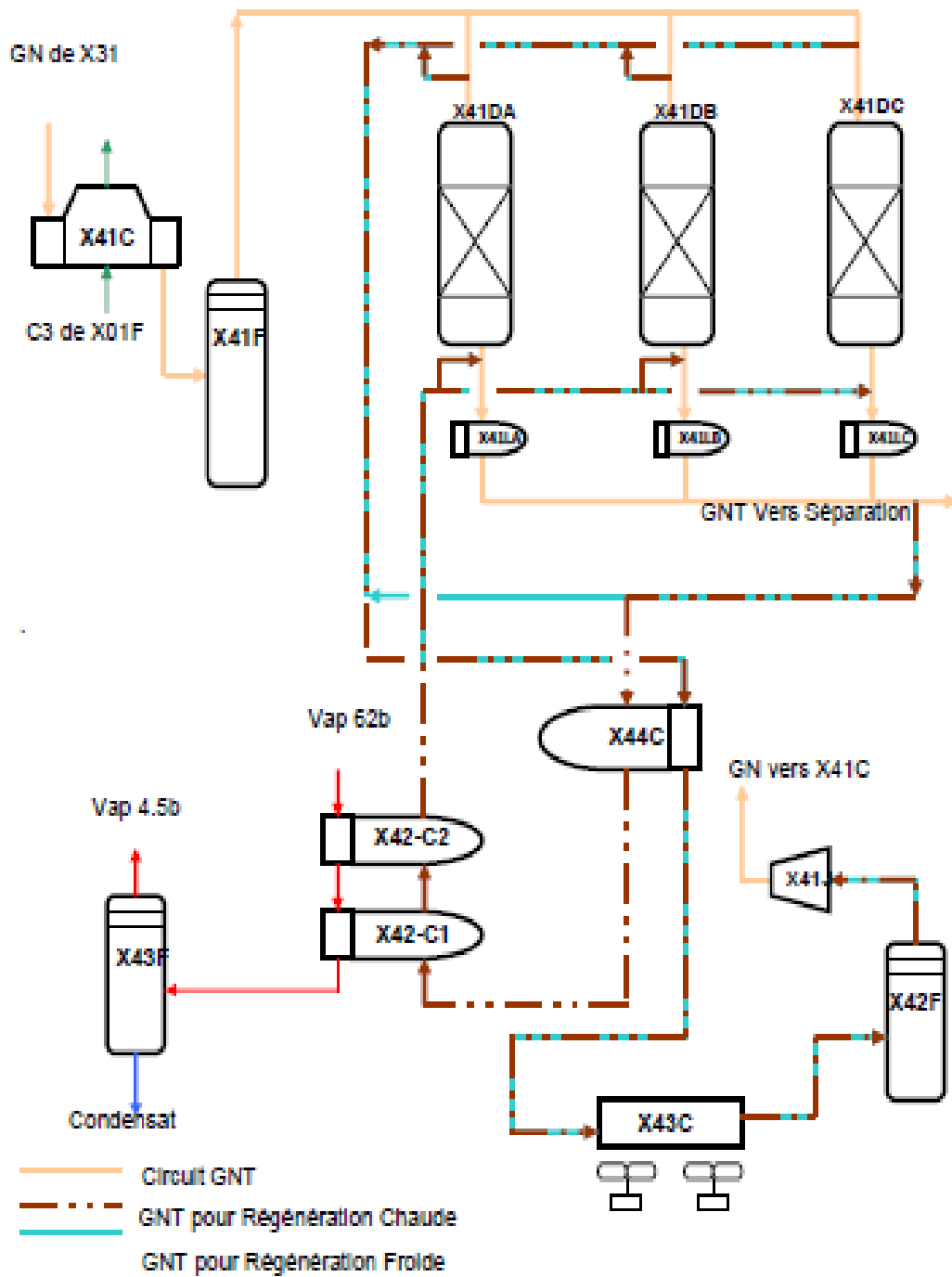


FIGURE I.2: SECTION DE DESHYDRATATION

I.2.2.5. Section de séparation

Le refroidissement du gaz naturel traité s'effectue par l'intermédiaire de quatre schillers se refroidis par du propane atteignant ainsi une température de -33 C° .

Le passage du gaz dans l'inter-changeur permet un deuxième refroidissement jusqu'à une température de -47 C° .

Le gaz est ensuite injecté dans la tour de lavage au niveau du 10ème plateau, où les produits lourds sont séparés par distillation du gaz naturel (éthane, propane, butane...)

I.2.2.6. Section de liquéfaction

La fonction de la section de liquéfaction est de liquéfier le gaz provenant de la section de séparation.

Pour liquéfier le gaz naturel, l'énergie nécessaire est fournie par un réfrigérant à composant mixtes le MCR préalablement refroidi. La liquéfaction d'un gaz n'est possible que si le gaz est refroidi à une température inférieure à son point de rosée qui est lui-même fonction de la pression. Pour un gaz naturel, la condensation se fait dans un intervalle de température comprise entre le point de rosée et le point de bulle.

Le gaz riche en constituants légers à la sortie du ballon de reflux (X08 F) pénètre dans le faisceau central par le bas à -33 C° et 37 bars absolus, où il est refroidi par le faisceau de MCR liquide. Le courant gazeux monte à travers le faisceau et entre dans la boîte froide de l'échangeur principal à une température de -110 C° . Ce gaz sera ensuite liquéfié complètement par le MCR vapeur qui circule dans la boîte froide de l'échangeur principal.

Le GNL sortant en tête de l'échangeur principal sous forme de liquide à 24,3 bars absolus et -148 C° passe dans l'échangeur de rejet et se combine à sa sortie avec la réinjection du propane et de l'éthane venant du fractionnement.

Ce mélange à -150 C° sera détendu à 4,8 bars par flash dans le ballon de gaz combustible haute pression. Ce flash a pour effet de libérer l'azote et l'hélium dissous dans la phase liquide du GNL. Ce liquide sera refroidi à -156 C° avant de pénétrer en tête de la colonne du déazoteur par échange avec le liquide de fond.

La phase GNL est récupérée au fond du déazoteur et sera acheminée par des pompes vers les bacs de stockage à -162 C° . Les vapeurs de tête passent dans l'échangeur de rejet où elles

se réchauffent au contact du MCR et du GNL, des réinjections d'éthane et de propane et du gaz combustible venant de tête du ballon flash se déchargent dans le circuit fuel gaz (figure I.3).

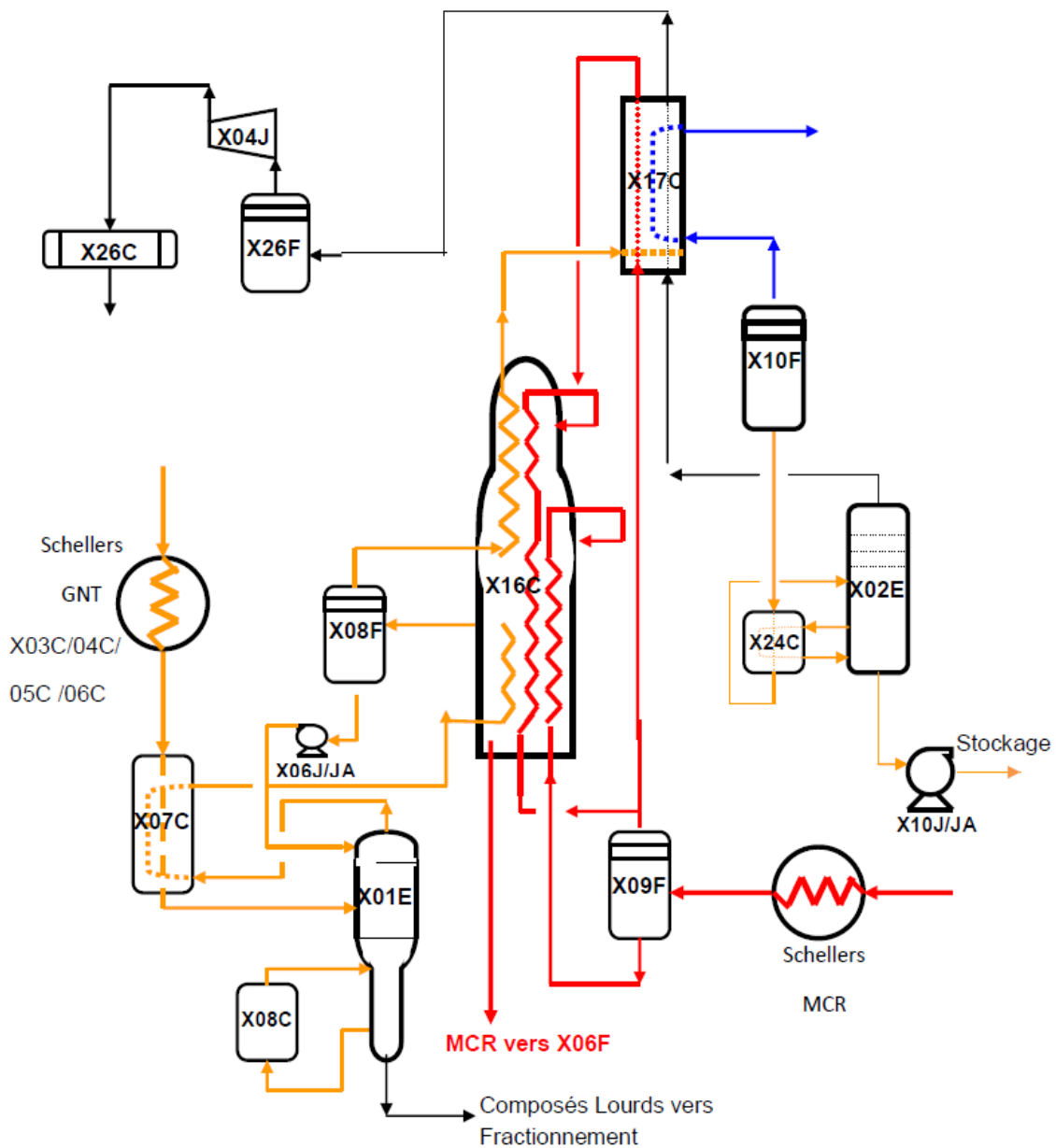


FIGURE I.3: SEPARATION ET LIQUEFACTION

I.2.2.7. Section compression

I.2.2.7.1. Boucle de propane

La boucle de propane est une boucle à quatre étages qui permet de refroidir le gaz naturel et le MCR par paliers successifs, le propane, après compression et condensation, subit quatre niveaux de détente refroidissantes, lui permettant d'échanger ses frigories avec le MCR comme il est montré dans la figure **I.4**, le circuit de propane qui assure la réfrigération des divers fluides du procédé, est une boucle fermée à quatre niveaux de pression et de température.

2.2.7.2. Boucle MCR

La boucle MCR constitue la deuxième boucle frigorigène de l'unité de liquéfaction. Le fluide frigorigène est un mélange d'azote, de méthane, d'éthane et de propane. Ce dernier circule dans une boucle fermée à deux compresseurs MRC (I) et MCR (II) entraînés chacun par une turbine. Le MCR sert à liquéfier le gaz naturel dans l'échangeur principal. (figure **I.5**).

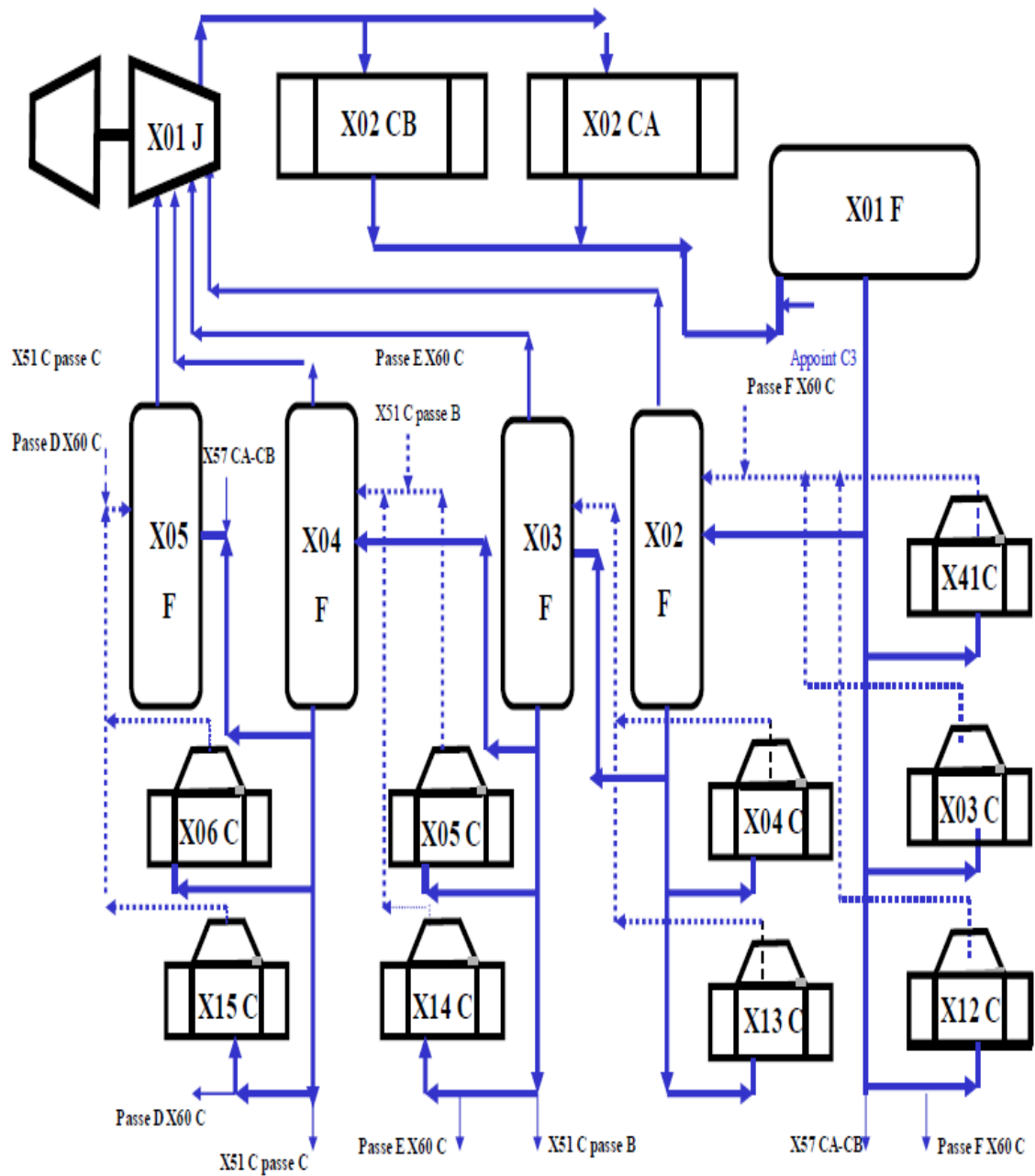


FIGURE I.4: BOUCLE PROPANE

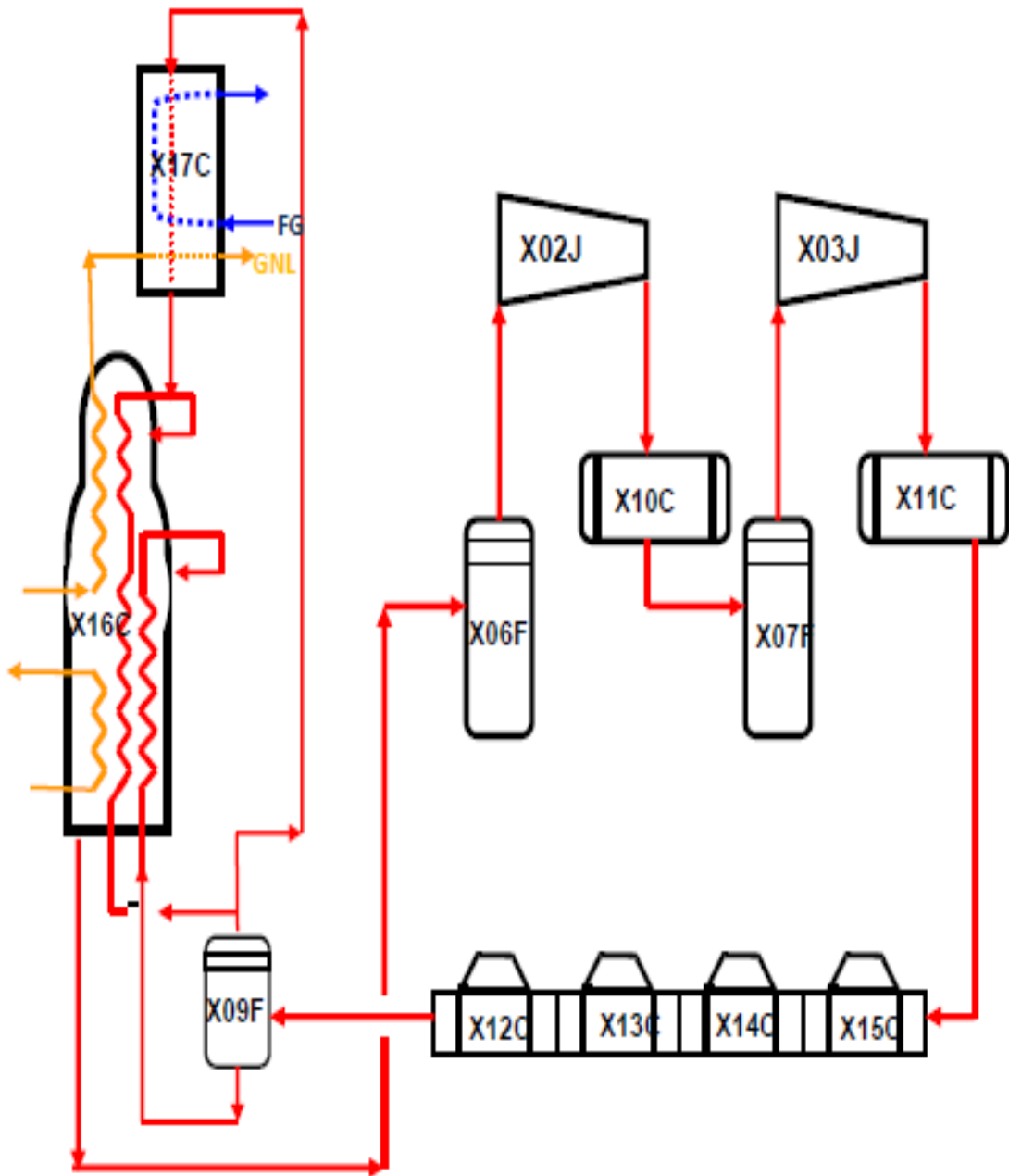


FIGURE I.5 : BOUCLE MCR

I.2.2.8. Section de fractionnement

L'unité fractionnement est alimentée par les produits de fond de la tour de lavage située en amont de l'échangeur principal comme il est montré dans la (figure **I.6**)

La charge lourde issue de la tour de lavage sera traitée dans trois colonnes de distillation pour en extraire successivement l'éthane, le propane, le butane et la gazoline.

I.2.2.8.1.Le dé-éthaniseur

Il permet d'extraire l'éthane en haut de la colonne pour être réinjecté dans le GNL, l'excès est utilisé comme combustible dans le système fuel gaz. Les produits de fond du dé-éthaniseur sont acheminés vers la colonne de dé-propaniseur.

I.2.2.8.2.Le dé-propaniseur

Il constitue la 2ème tour de fractionnement. Son rôle est de produire le propane en tête de colonne et de l'acheminer en grande partie vers GP1/Z pour y être commercialisé ou réinjecté dans le GNL, l'autre partie sert d'appoint dans la boucle MCR et propane réfrigérant.

Les produits de fond sont acheminés vers la colonne de débutanisation.

I.2.2.8.3.Le dé-butaniseur

Il constitue la 3ème tour de fractionnement. Le produit de tête de colonne est du butane à (98.8%), « commercial » est envoyé vers GP/Z pour être commercialisé ou réinjecté dans le GNL. Le produit de fond de la tour constitue la gazoline qui est envoyé vers stockage pour y être commercialisé.

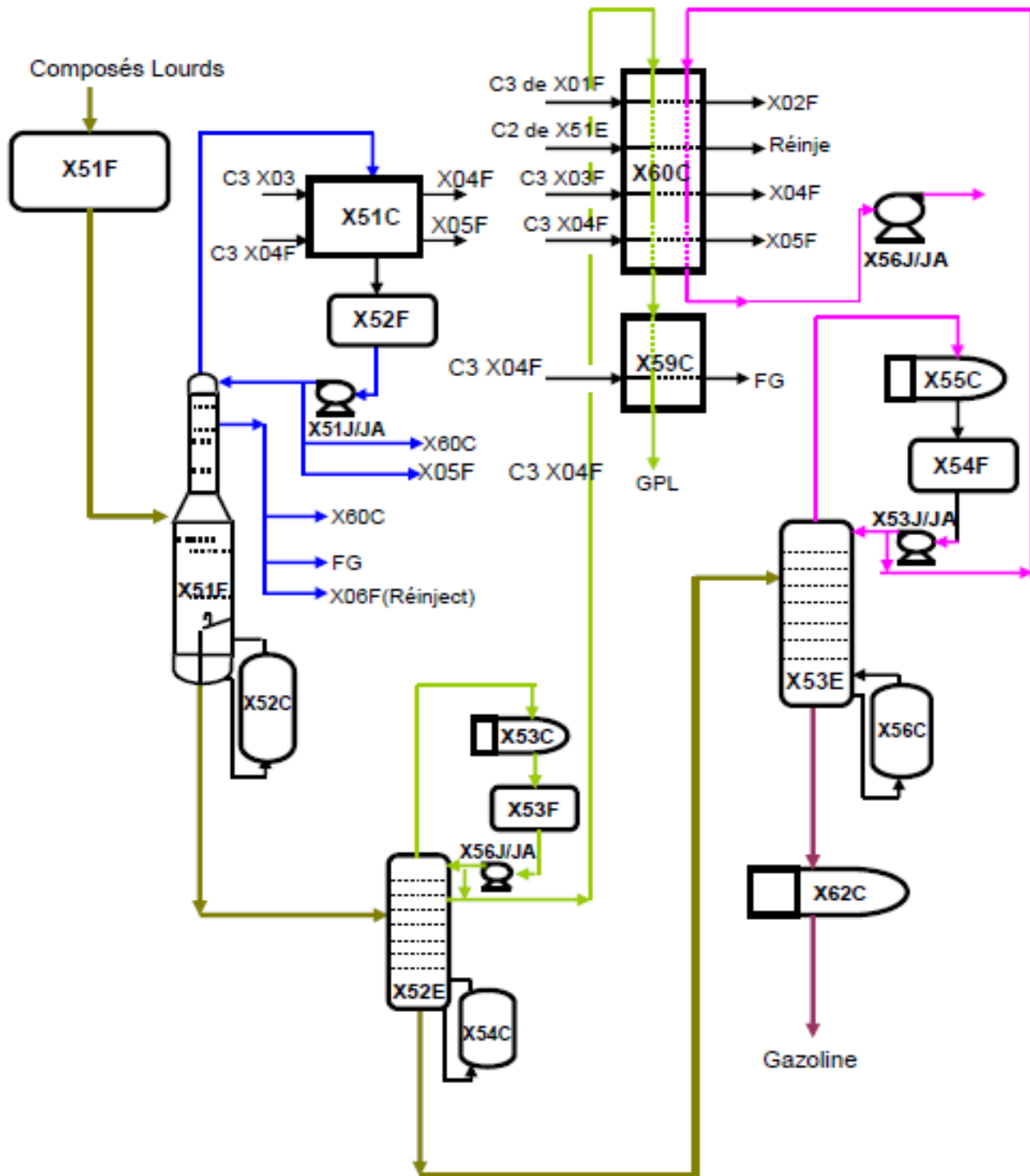


Figure I.6: Fractionnement

I.2.3. Zone de stockage et de chargement :

La zone de stockage et d'expédition du GNL comprend trois bacs aériens de GNL d'une capacité de 100.000 m³ où le GNL est stocké sous une pression de 1,03 bar et à une température de -160°C.

Chargement

Les installations de chargement permettent le transfert du GN contenu dans les bacs de stockage vers les cuves des méthaniers. Cinq motopompes assurent le pompage de GNL à travers un collecteur commun jusqu'aux bras de chargement installés sur les quais.[5]

Introduction

Le système de décarbonatation par MEA est situé dans la partie centre-est d'un train de procédé.

L'unité de décarbonatation utilisant la monoéthanolamine (MEA), est la première unité qui reçoit le gaz d'alimentation à son entrée dans le procédé.

Une solution aqueuse de MEA agit comme agent d'absorption dans le système de décarbonatation.

La section de décarbonatation sert à enlever la plus grande partie du gaz carbonique contenu dans le gaz d'alimentation, avant l'admission de celui-ci dans la section de liquéfaction du procédé.

La concentration du gaz carbonique (CO₂) doit être réduite à 70 ppm (en volume) pour éviter la formation de glace carbonique dans la section de liquéfaction, due à la solidification du CO₂ à basses températures.

Une concentration trop élevée de gaz carbonique entrant dans la section de liquéfaction causerait une solidification dans les refroidisseurs et dans l'échangeur principal.

Cette situation entraînerait un arrêt du train de procédé. En cas de mauvais fonctionnement du système de décarbonatation, il faudra arrêter tous les équipements du train affecté.

II.1. Description détaillé de la section

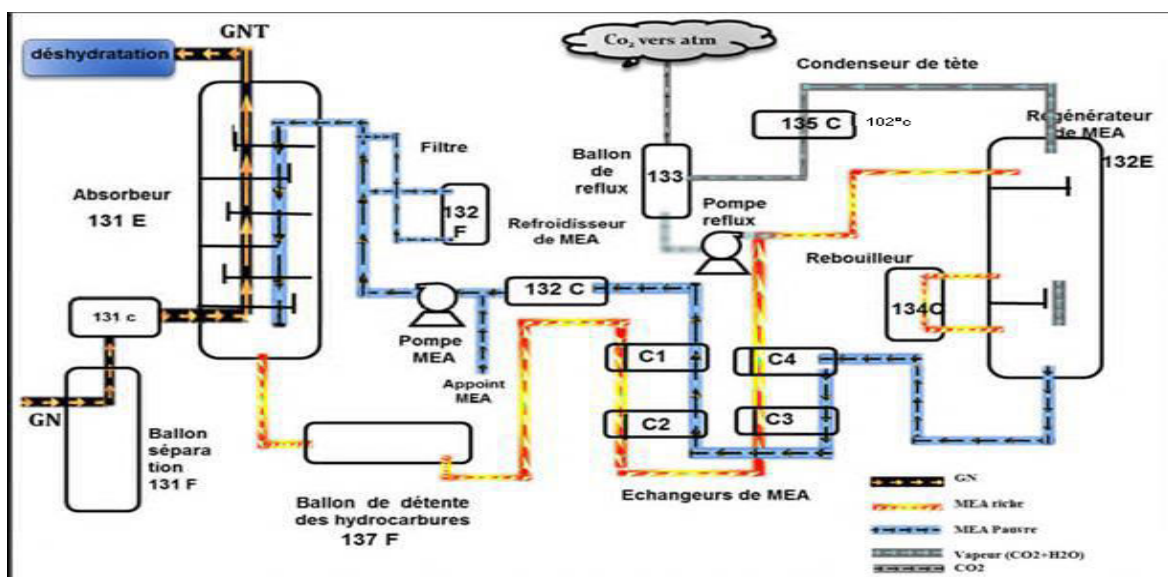


Figure.II.1 Schéma de section de décarbonatation (train 100).

II.1.1. Système de décarbonatation

Le gaz naturel d'alimentation après son admission dans l'unité est réparti vers chaque train de procédé par l'intermédiaire d'un collecteur principal. Le gaz naturel brut pénètre d'abord dans le ballon séparateur (131-F), afin de séparer tous les hydrocarbures lourds susceptibles d'être présents dans le gaz d'alimentation.

Tout liquide s'accumulant au fond de ce ballon est évacué vers le système de rejet des hydrocarbures liquides (installations auxiliaires). Le gaz naturel sortant en tête de (131-F) passe à travers un débuteur métallique placé au sommet du ballon, puis est préchauffé à 38°C dans les tubes du préchauffeur de gaz d'alimentation (131-C) par de la vapeur à 4,5 bars. Le gaz préchauffé est combiné au gaz recyclé provenant du système de régénération du sécheur de gaz et le courant ainsi obtenu est injecté au fond de l'absorbeur.

Le gaz s'élevant dans l'absorbeur est mis en contact à contre-courant avec une solution pauvre (solution de MEA régénérée ou pauvre en gaz carbonique) à 38°C pénétrant par le 5ème plateau de l'absorbeur. Le gaz carbonique est absorbé par la solution pauvre de MEA. Le gaz naturel à 38°C, dont la teneur en gaz carbonique a été réduite à 70 ppm, sort par le sommet de l'absorbeur et dirigé vers le séchage (figure II.1).

La solution «riche » de MEA (riche en gaz carbonique) quitte l'absorbeur par le fond pour entrer dans le ballon de séparation des hydrocarbures (137-F) à environ 43°C. Dans ce ballon, la plupart des hydrocarbures dissous sont libérés par vaporisation instantanée (flash). Un dispositif est prévu pour permettre aux hydrocarbures lourds liquides accumulés dans le ballon de déborder dans le compartiment de purge situé à l'intérieur du ballon. Ces hydrocarbures lourds sont dirigés vers le système de rejet d'hydrocarbures liquides (installations auxiliaires).

Les quatre plateaux supérieurs de l'absorbeur sont des plateaux de lavage à l'eau permettant de récupérer la MEA vaporisée et entraînée par le gaz. Ce lavage réduit au minimum les pertes de MEA. Une pompe (136-J) assure un débit d'eau de 17 m³ /h du quatrième plateau vers le premier. De l'eau d'appoint (eau d'alimentation chaudières) est ajoutée à l'eau de recyclage avant son entrée au niveau du premier plateau. Une quantité d'eau équivalente est soutirée au refoulement de la pompe et est injectée en aval du préchauffeur de gaz d'alimentation (131-C).[6]

L'injection d'eau a pour but de saturer le gaz d'alimentation de vapeur d'eau de façon à éviter l'encrassement des injecteurs de gaz à l'admission de l'absorbeur. Il est possible de renvoyer l'eau de purge vers le régénérateur comme eau d'appoint. L'absorbeur fonctionne normalement lorsque le niveau de MEA est au-dessus du point d'admission de gaz c'est à dire que le gaz naturel injecté dans l'absorbeur remonte sous pression dans la solution MEA sous forme de bulles. Le niveau de la solution MEA enrichie, du fond de l'absorbeur, est contrôlé par la pression différentielle (LIC-I06) développée par la charge du liquide dans l'absorbeur. Ce mode de fonctionnement permet d'extraire le maximum de gaz carbonique du gaz d'alimentation.

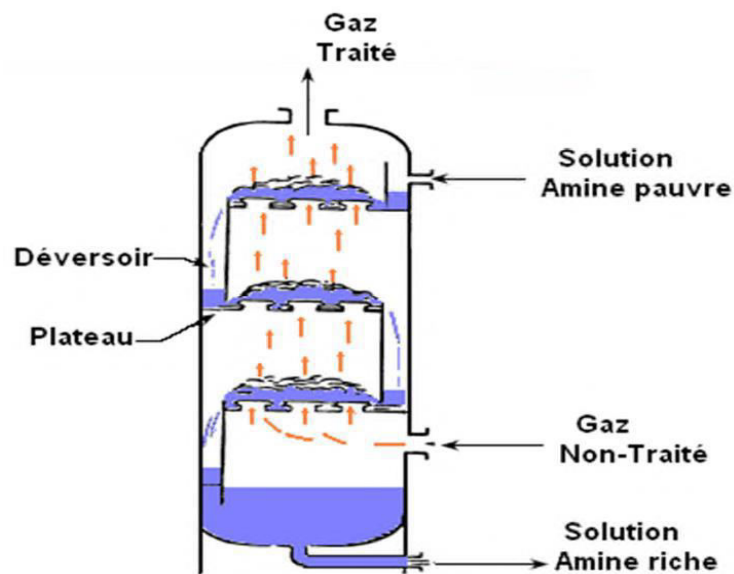


Figure II.2. Schéma explicative de l'absorbeur.

II.1.2. Régénérateur de MEA

La solution de MEA riche provenant du ballon de séparation des hydrocarbures "X37F" est chauffée à 102°C dans les échangeurs " X33C 1/2/3/4 " avec la solution chaude de MEA pauvre qui provient du fond de régénérateur X32E (Figure 4 et 5) et ensuite introduite en tête de la tour de régénération fonctionnant normalement à 107°C et un bars effectif.

En fond de colonne, la solution de MEA riche en CO₂ descend dans la colonne pour y être épurée par le gaz ascendant provenant de l'évaporation des produits de fond, permettant ainsi d'extraire un maximum de gaz carbonique. Les vapeurs de tête riche en CO₂ passent dans le condenseur de tête " X35C " afin de condenser la majeure partie de la vapeur d'eau.

Le condensât est séparé dans un ballon de reflux " X31F ", le gaz carbonique contenant une petite quantité de vapeur d'eau est évacué en tête de ballon de reflux vers l'atmosphère, l'autre partie est réinjectée en tête de régénérateur.

La solution de MEA pauvre régénérée est tout d'abord refroidie à 60°C par échange thermique avec la solution de MEA riche puis elle est refroidie ensuite dans le refroidisseur " X32C " jusqu'à une température de 38°C par l'eau de mer avant d'être dirigée vers le sommet de l'absorbeur de gaz carbonique.

II.1.3. Rebouilleur du régénérateur

La chaleur nécessaire au fonctionnement du régénérateur est fournie par le biais du rebouilleur X34-C.

La solution s'écoule par gravité à partir du 25^{ème} plateau du régénérateur à travers les tubes du rebouilleur. La vapeur d'eau à 4,5bars nécessaire au remouillage est désurchauffée par de l'eau d'alimentation des chaudières.

II.1.4. Bac de stockage de MEA " X35-F "

Chaque réservoir de stockage de MEA (3 au total) sert à alimenter deux trains de liquéfaction. Ces réservoirs sont situés au niveau des trains 1, 3 et 5 et chaque réservoir a une capacité de 128,5 m³. Au sommet de chaque réservoir de stockage de MEA, est installée une arrivée d'azote (N₂) comportant une vanne de régulation de pression.

Ces vannes doivent être réglées de manière à assurer une faible pression positive dans les réservoirs pour empêcher l'entrée d'air.

Des reniflards (évents) et des indicateurs locaux de niveau sont également prévus. Les indicateurs de pression et de température complètent les accessoires.

Ces réservoirs sont également utilisés comme bacs de stockage de la MEA provenant de l'un ou l'autre des deux trains respectifs, lorsqu'il faut purger le système de MEA en cas d'arrêt ou d'entretien. Le puisard de MEA X34-F et la pompe du puisard X35-J sont utilisés pour le bac de stockage de MEA.

Le puisard reçoit les fuites et les purges de MEA provenant du système, sert également à mélanger la solution aqueuse de MEA pour la charge initiale et fournit l'appoint normal à l'unité de traitement par MEA.

Une partie de ce réservoir est souterraine, Le collecteur de purge est raccordé au bas du puisard. La pompe du puisard de MEA X35-J aspire depuis le fond du réservoir et peut transférer la solution de MEA à l'aspiration de la pompe de circulation X31J, à l'entrée du vaporisateur de MEA ou au réservoir de stockage X35-F. Des canalisations permettent de faire circuler la solution de MEA dans le puisard.

Le réservoir possède un raccord de remplissage installé au sommet pour l'établissement de la réserve initiale de MEA. Lorsque la MEA est introduite, de l'eau traitée est ajoutée en quantité suffisante pour former une solution à 15%. Il est possible de faire circuler le contenu du réservoir pour assurer un mélange convenable jusqu'à ce que les 15% soient atteints. Après quoi la solution peut être transférée dans le réservoir de stockage X35-F pour la constitution de la réserve initiale. Le produit qui entre dans le puisard de MEA par le collecteur souterrain est une solution de MEA provenant de la purge des équipements.

III.1.5. Système de lavage à l'eau

Les quatre plateaux supérieurs de l'absorbeur sont des plateaux de lavage à l'eau et permettent de récupérer la MEA vaporisée et entraînée par le gaz.

III.1.6. Système d'injection anti-mousse

L'unité d'injection anti-mousse permet d'éliminer ou de réduire l'émulsion. L'unité anti-mousse comprend un réservoir muni d'un niveau visuel et un mélangeur installé par-dessus pour agiter le contenu.

L'agent anti-mousse est versé dans le réservoir par un petit tuyau de remplissage placé en tête, et la quantité désirée de condensat est ajoutée par la ligne de condensat, située au sommet du réservoir. Une pompe doseuse (X32-LJ) aspire du fond du réservoir, au travers d'un filtre, et refoule la solution anti-mousse au niveau de l'aspiration de la pompe de circulation de MEA (X31-J).

Le débit d'injection de la solution anti-mousse dans la solution de MEA en circulation est déterminé par les conditions d'opérations existantes. Au refoulement de la pompe, un PI indique la pression. En cas de surpression, une soupape refoule dans le bac.

II.2. Choix de la solution MEA

La MEA en solution aqueuse est le solvant préféré pour épurer les gaz à faible concentrations de H₂S et CO₂ pour les gaz ne contenant pas de COS et CS₂ ou bien pour les gaz contenant uniquement du CO₂.

II.2.1. Propriétés physico-chimiques de la MEA

Ses principales caractéristiques physiques sont que la MEA est un composé mixte possédant à la fois les propriétés des alcools et des amines mais réagit plutôt comme ces dernières.

Aux conditions normales de pression et de température, la MEA est un liquide incolore, légèrement visqueux et présente une faible odeur ammoniacale. Elle est soluble en toute proportion dans l'eau, les alcools. Elle est légèrement volatile

Inconvénients :

- Pertes de MEA par évaporation du fait de sa tension de vapeur élevée
- Corrosivité élevée particulièrement pour des solutions à plus de 20% en masse et fortement chargées en gaz acide.

Autres propriétés chimiques :

- ◆ Attaque le cuivre et ses alliages, le fer et l'aluminium
- ◆ Réactions exothermiques avec les acides
- ◆ S'oxyde au contact de l'air

Toxicologie :

- ◆ Légèrement irritante pour la peau. (Éviter le contact prolongé)
- ◆ Plus dangereuse pour les muqueuses et les yeux

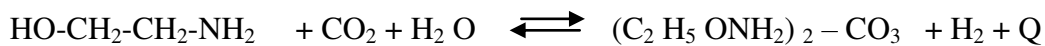
Propriétés physiques de MEA :

- État physique : Liquide
- Couleur : incolore
- Odeur : Ammoniacale.

- Masse molaire : 61,08 g/mole
- Point de fusion : 10,03°C
- Point d'ébullition : 170,5°C (à 1 atm)
- Densité (D) : 1,018
- Tension de vapeur : 0,5 KPa à 20°C 0,78 KPa à 60°C 2,6 KPa à 80°C
- Point de cristallisation (°C) : 10°C (MEA pure) -5°C (MEA 15%)
- Température d'auto-inflammation : 780°C PH 12,5 à T=20°C
- Température de stockage MEA pure (°C) : 18 à 38°C

II.2.2. Mécanisme d'interaction entre la MEA et le CO₂

Le gaz carbonique est extrait du gaz naturel par lavage de celui-ci à contre courant dans une colonne par une solution aqueuse à 15 à 20% de MEA. Cette élimination s'effectue selon la réaction réversible suivante :



Cette réaction est toujours exothermique, accompagnée d'un dégagement de chaleur. A basse température « 38°C » et sous haute pression « 43°C », la MEA et le CO₂ forment un complexe correspondant au second membre de la réaction tandis qu'à chaud, à une température de 120°C et sous basse pression le complexe se détruit libérant ainsi le CO₂ et régénérant ainsi la MEA.

II.2.3. Filtration de la solution Mea pauvre

Le filtre à charbon a une capacité d'environ 5 % du débit de la solution pauvre. Le courant de soutirage pénètre par le haut et découle à travers du lit de charbon actif, sort par le fond, se mélange à la solution pauvre et passe dans l'absorbeur.

II.2.4. Filtration de la solution MEA riche

La solution de MEA riche provenant du bas de l'absorbeur pénètre par le fond du filtre à cartouche " X31-L ", puis passe ensuite dans le deuxième filtre à cartouche pour améliorer la filtration de la solution.

Le débit prévu est égale à 10 % de celui de la solution riche quittant le fond de la l'absorbeur. La solution Mea filtrée ressorte en tête de colonne rejoint la solution riche pour passer dans le ballon de séparation des hydrocarbures.

Ces filtres à cartouche servent à retenir des matières solides comme le tartre, la boue et quelques produits corrosifs contenus dans la solution.

II.2.5. Vaporisateur de la solution MEA " X36-C "

Le vaporisateur de MEA X36-C, conçu pour un débit égal à 3% de circulation ($2 \text{ m}^3 / \text{h}$), permet d'éliminer la plupart des produits corrosifs contenus dans la MEA et de nettoyer la solution de MEA contaminée provenant du puisard de MEA.

Le débit à travers le vaporisateur dépend de la propreté du système. Toutes les impuretés présentes sont non volatiles et peuvent être séparées de la solution de MEA par la vaporisation d'une partie de la MEA.

Un soutirage latéral de la solution pauvre est effectué sur la conduite de sortie au fond du régénérateur. Puisqu'un régulateur de niveau (LC-123) maintient le niveau du liquide dans le vaporisateur, le débit de MEA admis est fonction de la vitesse de vaporisation. A mesure que la solution bouille, la concentration en MEA augmente jusqu'à ce que la vaporisation commence. Cette vapeur entre dans le régénérateur au-dessous du 25ème plateau.

Avant leurs entrées dans le régénérateur, les vapeurs traversent un séparateur qui recueille tout liquide entraîné, lequel est envoyé dans le vaporisateur avec le courant d'alimentation. Un équilibre est atteint lorsque la concentration en MEA de la phase vapeur est égale à celle de la solution entrant dans le vaporisateur.

Cependant, étant donné que des impuretés à haut point d'ébullition s'accumulent dans le vaporisateur, la température de sortie de la vapeur a tendance à augmenter. Lorsqu'elle atteint environ 143°C , les impuretés accumulées doivent être enlevées. Ces impuretés peuvent être des solides très fins en suspension, des sels minéraux ou des produits de dégradation de l'amine. Le vaporisateur ne doit pas être utilisé au-dessus de 148°C car ceci pourrait entraîner la vaporisation des impuretés et donc leurs retous dans la solution MEA en circulation.

La durée de chaque cycle de fonctionnement du vaporisateur dépend de l'état de la solution MEA et du débit de vapeur. Lorsque la solution pauvre est en bon état, l'accumulation des

impuretés est lente. Si le débit de vapeur est faible, le débit de MEA dans le vaporisateur est faible. Il est préférable de laisser le vaporisateur en régime continu, si possible. Des analyses chimiques de la solution pauvre en circulation et son comportement (c'est à dire son pouvoir absorbant, sa tendance à mousser) doivent déterminer les paramètres de fonctionnement du vaporisateur.

II.3. Notions générales sur l'absorption

II.3.1. Principe de l'absorption

L'absorption est une opération unitaire permettant la séparation de constituants d'un mélange gazeux, à l'aide d'un solvant sous forme liquide, par affinité chimique (solubilité).

L'absorption repose sur l'équilibre physique qui existe lorsqu'on met en contact la phase gazeuse contenant le constituant à séparer, appelé soluté, et la phase liquide, appelée solvant ou absorbant, dans laquelle ce constituant est soluble. Il s'agit soit de purifier un gaz de certains constituants, soit de récupérer un constituant gazeux du mélange. Le gaz à traiter est le gaz riche, le gaz dépourvu de soluté est dit gaz pauvre. Le solvant est dit pauvre lorsqu'il est pur, et riche lorsqu'il transporte le soluté extrait du mélange.

L'absorption est régie par l'équilibre liquide-vapeur qui s'établit entre la phase liquide et les gaz dissous. Le transfert du soluté repose sur sa solubilité dans les phases gazeuse et liquide en présence. Pour que l'absorption soit possible, il faut que la pression partielle du soluté dans le gaz soit supérieure à sa pression dans l'absorbant, en d'autres termes, le gaz et l'absorbant ne doivent pas être en équilibre. La solubilité du gaz dans le liquide, à température et pression donnée, est la concentration du gaz dissous dans le liquide à l'équilibre. C'est la différence de potentiel définie comme écart à l'équilibre, exprimée en concentration (mole/m^3), qui crée le flux de transfert de matière à l'interface.

L'absorption telle qu'appliquée à la purification de gaz, peut être classée en deux catégories principales à savoir :

- **Absorption physique:** dans ce type d'opération le constituant absorbé ne réagit pas avec le solvant. La concentration à l'équilibre du constituant absorbé dépend fortement de la pression partielle dans la phase gazeuse. L'absorption du CO_2 et H_2S par le diméthyl éther de polyéthylène glycol ou par la diisopropanolamine (DIPA) dans le procédé Sufinol, constituent des exemples de l'absorption physique.

- **Absorption avec réaction chimique** : afin d'augmenter le transfert du soluté, une réaction chimique peut également être mise en œuvre. En effet, la grande majorité des procédés de traitement de gaz par absorption font usage de réactifs chimiques destinés, d'une part, à faciliter l'opération, par déplacement des équilibres thermodynamiques gaz-liquide et d'autre part, à en augmenter la vitesse, en accélérant le processus de transfert de matière en phase liquide. Il existe deux différents modes d'absorption avec réaction chimique :
- **Absorption avec réaction chimique réversible** : dans ce mode d'absorption, le solvant chimique réagit avec le soluté d'une manière réversible, de manière à pouvoir régénérer et recycler le solvant grâce à une opération de désorption. Les solvants les plus courants sont l'éthanol amines (mono éthanol amine, diéthanolamine, MDEA), la soude, l'ammoniaque et le carbonate de soude.
- **Absorption avec réaction irréversible** : lors de l'absorption d'un gaz dans un liquide, par le biais d'une réaction chimique irréversible, le produit de réaction ne peut se décomposer et la régénération du solvant n'est pas possible ; cas de l'ammoniac dans l'acide sulfurique par exemple.

II.3.2. Désorption

Dans la pratique industrielle, l'absorption est généralement jumelée à l'opération de désorption ou stripping, laquelle est destinée à la récupération ou l'élimination du soluté dissous dans le solvant et à la régénération de celui-ci afin de l'introduire de nouveau dans le système. La désorption est exactement le phénomène inverse de l'absorption (transfert de constituant de la phase liquide vers la phase gazeuse).

Lors d'une opération d'absorption et de désorption, le contact est réalisé dans un absorbeur associé à un régénérateur ou stripper. Le solvant pauvre est introduit en tête de la colonne d'absorption et descend à contre-courant du gaz riche qui remonte la colonne. Le solvant riche en soluté est alors transféré vers la colonne de régénération en vue de subir une opération de désorption et extraire le soluté. Le solvant, redevenu pur, est ensuite réinjecté en tête de l'absorbeur.

La désorption est généralement réalisée par chauffage de la solution. Les courants de gaz et de liquide cheminent à contre-courant; en tête du stripper, arrive la solution riche et sort le soluté gazeux tandis qu'un chauffage est opéré, à la base, pour l'élimination du soluté de la solution.

Le solvant pauvre est transféré vers l'absorbeur, après refroidissement, d'abord par échange thermique avec la solution pauvre (celle-ci parvient ainsi préchauffée au régénérateur), suivi d'un refroidissement classique, souvent réalisé dans un échangeur à eau.

II.3.3.Principe du transfert de matière (gaz / liquide)

Le transfert d'un composé depuis la phase gazeuse vers la phase liquide dépend de l'équilibre thermodynamique entre les deux phases et du transfert simultané à l'intérieur de chaque phase.

En règle générale, la quantité de matière transférée au sein d'un appareillage biphasique, notée N , peut être évaluée par :

$N = \text{Surface d'échange} * (ddpe) * \text{coefficient de transfert de matière.}$

Où la $ddpe$ est la différence de potentiel d'échange.

II.3.4. Conditions d'absorption

II.3.4.1.Détermination des éléments d'absorption simples

La mise en œuvre du processus d'absorption exige généralement la détermination de la quantité de solvant (débit) et des caractéristiques de l'appareillage (type et dimensions) pour traiter une quantité de gaz chargé en soluté ou gaz riche (débit et composition connus), en vue d'obtenir un gaz appauvri en soluté (composition déterminée en soluté).

Il est aussi possible de vouloir déterminer la teneur en soluté du gaz effluent et les caractéristiques de l'appareillage pour traiter une certaine quantité de gaz, de composition connue en soluté par une certaine masse de solvant (débits imposés en gaz et en solvant).

En résumé, les tâches suivantes sont effectuées :

- choix du solvant,
- étude de l'équilibre du soluté dans les phases gazeuse et liquide,
- détermination des conditions opératoires,
- détermination des caractéristiques de l'appareillage.

La connaissance des caractéristiques d'un absorbeur est la partie essentielle de la mise en œuvre d'une opération d'absorption. Pour l'absorption continue à contre-courant dans des

colonnes à plateaux ou à garnissage, il est nécessaire d'évaluer, soit le nombre de plateaux, soit la hauteur du garnissage, puis le diamètre et les pertes de charge.

II.3.4.2.Choix des conditions opératoires

▪ Pression

La solubilité des gaz augmente quand leur pression partielle augmente. Il est donc toujours conseillé de faire fonctionner les colonnes d'absorption à la pression la plus élevée possible. Ce sera en général, la pression à laquelle le gaz à traiter est disponible. Economiquement, il est rare de comprimer les gaz avant de les introduire dans la colonne d'absorption, sauf s'ils sont très riches en composés absorbables ou si une compression est nécessaire pour alimenter les installations situées en aval.

La désorption est par contre favorisée par une pression faible, c'est ainsi que les effluents à la sortie de l'absorbeur subissent une détente avant d'être introduit dans la colonne de régénération.

▪ Température

La solubilité du gaz est d'autant plus grande que la température du solvant est plus faible. En conséquence, dans les installations de traitement de gaz comprenant une colonne d'absorption et une colonne de régénération, le solvant régénéré est toujours refroidi en réchauffant le solvant riche qui sort du fond de l'absorbeur. L'absorption est ainsi opérée à une température basse tandis que la régénération est réalisée à une température élevée.

La température optimale d'introduction du solvant est déterminée par des considérations économiques en considérant le coût du liquide de refroidissement et des échangeurs, ainsi que la réduction de consommation de vapeur de régénération et d'énergie électrique de pompage du solvant, etc...

II.3.4.3.Choix du solvant

Le choix d'un solvant adapté au traitement d'un effluent doit répondre aux propriétés suivantes :

- Présenter une forte capacité d'absorption vis-à-vis des composés à éliminer, c'est-à-dire une solubilité élevée de ces constituants dans l'absorbant.

- Posséder une viscosité faible afin de faciliter sa mise en œuvre et de limiter les consommations énergétiques à travers une augmentation de la vitesse d'absorption et un écoulement plus rapide.
- Avoir une tension de vapeur suffisamment basse, pour éviter les entraînements excessifs et les pertes de solution au cours du processus d'absorption-désorption.
- Etre peu corrosif vis-à-vis des matériaux de construction utilisés.
- Etre non inflammable.
- Etre peu altérable.
- Posséder un point de congélation faible.
- Ne pas présenter de risque pour la santé, la sécurité et l'environnement
- Avoir un coût peu élevé ou régénérable à faible coût.

Une fois qu'une solution d'alcanolamine a été identifiée comme étant de choix, la sélection de la solution de procédé appropriée dépend surtout des points suivants :

- Pression et température du gaz à traiter,
- La composition,
- Degré de pureté.

Introduction

Depuis de nombreuses années, la monoéthanolamine (MEA) s'était imposée comme étant le solvant le plus largement répandu, le plus efficace et le plus sélectif lorsqu'il s'agit d'absorber le CO₂ présent dans un mélange gazeux (décarbonatation).

Malheureusement au fil du temps et de l'expérience accumulée dans les unités de production, l'utilisation de la solution de MEA dans les procédés de décarbonatation s'est souvent traduite par l'apparition de sérieux problèmes sur les installations concernées. En effet, il a été constaté que ces problèmes pouvaient avoir des répercussions nuisibles sur le traitement ultérieur du gaz et, par conséquent, le rendement global de l'unité accusait une baisse relativement importante.

Les problèmes les plus importants généralement rencontrés sont de natures diverses et variées. Nous avons cité ci-après quelques-uns d'entre eux qui sont les plus significatifs.

III.1. Problème de dégradation de la MEA

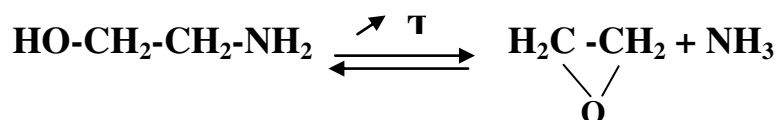
L'un des problèmes majeurs liés à l'absorption chimique utilisant la MEA est la dégradation du solvant par des réactions secondaires irréversibles avec le CO₂, l'oxygène et d'autres impuretés présentes dans le gaz à traiter, ou sous l'effet thermique, à travers la formation de composés stables, difficiles à éliminer.

Etant définie comme une altération de la solution par désactivation, La dégradation de la MEA peut avoir comme conséquence une mauvaise absorption du CO₂ contenu dans le mélange gazeux traité.

Cette dégradation peut être attribuée à plusieurs anomalies de fonctionnement de la section décarbonatation dont :

III.1.1. Dégradation thermique

Le phénomène de dégradation thermique peut être défini comme étant une destruction d'ordre chimique de la solution de MEA sous l'effet de l'augmentation excessive de la chaleur qui peut faciliter la formation des produits de dégradation ou des sels stables thermiquement. Sous l'action de la chaleur, la MEA se décompose selon la réaction suivante :



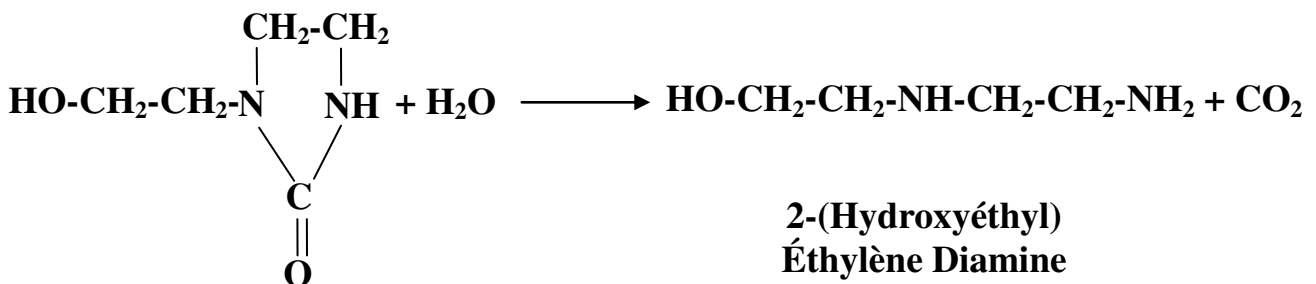
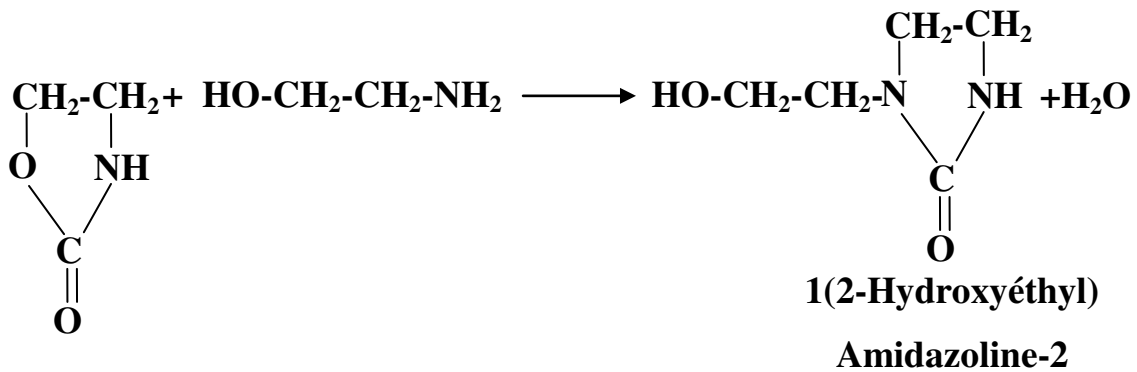
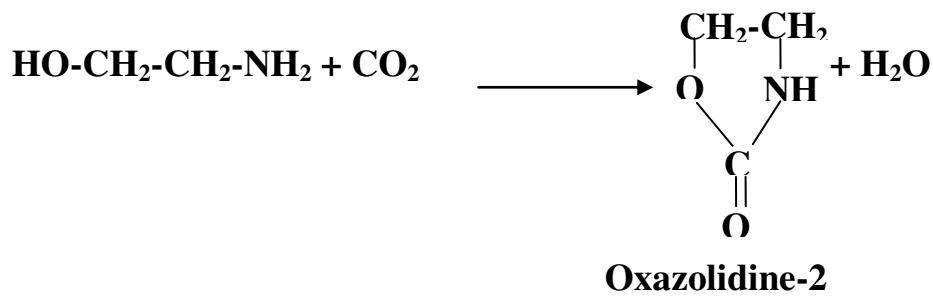
La vitesse de la réaction de décomposition devient sensible à partir de **130°C**, et à **180°C**, la décomposition de la MEA est instantanée.

III.1.2. Dégradation par formation des produits non régénérables

Plusieurs cas peuvent être considérés.

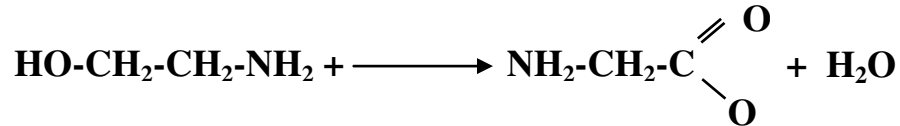
- Réaction avec le dioxyde de carbone

En plus de la réaction de la MEA avec le CO₂ donnant des produits régénérables, la MEA réagit avec le CO₂ de façon irréversible. Cette réaction est très lente et s'effectue comme suit :



- **Réaction avec l'oxygène**

La MEA s'oxyde rapidement au contact avec l'air pour donner des produits organiques corrosifs lesquels peuvent également initier le phénomène de moussage.



L'amine acide formé peut aussi se polycondenser et donner des polymères.

- **Réaction avec les acides forts**

La MEA étant considérée comme une base faible, elle réagit avec les acides faibles tels que H_2CO_3 et H_2S pour former des sels qui sont stables aux basses températures, mais qui se décomposent lorsqu'on les chauffe. Par contre, avec les acides minéraux forts, la MEA forme des sels stables avec les hydrocarbures.

III.2. Problèmes liés à la corrosion

La corrosion constitue le problème le plus grave dans les unités utilisant les éthanolamines (MEA, DEA et TEA). L'étendue est le type de corrosion rencontré dans les systèmes à base de MEA dépendent d'un certain nombre de facteurs tels que le type d'amine, la nature des contaminants, le taux de charge de la solution, les pressions et les températures qui règnent dans les différentes parties du système ainsi que les vitesses de circulation de la solution.

III.2.1 Corrosion par les gaz acides

La réaction de la MEA avec le CO_2 forme l'acide carbonique H_2CO_3 et la présence de cet acide en solution dans la MEA s'accompagne d'une action agressive vis-à-vis du métal constituant les différents équipements.

III.2.2 Corrosion par les amines

Après les gaz acides, les produits de dégradation des solvants sont les agents de corrosion les plus puissants ; ces produits résultent de la réaction irréversible entre certains constituants du gaz d'alimentation et de la solution d'amine (MEA en circulation). Le contact de la solution avec l'oxygène en un point quelconque des cycles a également été tenu comme responsable de certains cas de corrosion extraordinairement sévère. L'utilisation de la MEA à forte concentration provoque l'augmentation de la température lors de l'absorption suivie d'une mauvaise évacuation de la chaleur dégagée par l'effet thermique.

III.3. Problème de contamination

La contamination de la MEA a un effet néfaste non seulement sur la performance des équipements, mais également sur l'efficacité de la section MEA réduisant sa capacité d'absorption.

Les contaminants (chlorures, oxygène, hydrocarbures etc...) agissent comme agents promoteurs de moussage d'une part et réagissent avec la solution amine pour générer des produits de dégradation corrosifs.

III.4. Problème de perte de la solution de MEA

Les pertes d'amines peuvent trouver comme origine l'entraînement de la solution, la dégradation chimique de l'amine ou la fuite mécanique et l'évaporation.

III.4.1. Les pertes par entraînement

Les pertes de la MEA sont dues à l'entraînement physique par le gaz dans l'absorbeur. Afin de réduire en partie ce phénomène, la configuration actuelle des absorbeurs comprend une section de lavage.

III.4.2 Pertes par dégradation

Les pertes de la MEA par dégradation peuvent être causées par le contact avec l'air, comme elles peuvent être dues aux températures élevées de rebouillage ou encore à la présence de chlorures.

III.4.3. Pertes par évaporation

La vaporisation de l'amine est due à une élévation de la tension de vapeur de la MEA Les facteurs favorisant un fort taux d'évaporation sont une haute température, une faible pression.

III.5. Problème de moussage

La mousse est défini comme un système micro-hétérogène composé d'une phase dispersée gazeuse et d'un milieu dispersant liquide tiré en pellicules.

La MEA a une tension superficielle de $48,8 \text{ erg/cm}^2$ à 20°C tandis que celle de l'eau à la même température est de $72,6 \text{ erg/cm}^2$. Les solutions aqueuses de MEA sont à caractère moussant même si elles sont propres ; c'est pourquoi l'augmentation de la concentration de la solution en MEA provoque le moussage d'une part et augmente les pertes de la MEA d'autre part.

Il est recommandé d'opérer à des concentrations aussi basses que possible, ce qui permet d'avoir une solution de MEA ayant une haute tension superficielle.

Lors du moussage, les espacements entre les plateaux et les déversoirs sont totalement remplis de mousse, le liquide ne peut plus absorber le CO₂ qui crée alors un bouchage au niveau des échangeurs cryogéniques dans la section de liquéfaction.

Les différents promoteurs du moussage reconnus sont les suivants :

- ❑ Les matières premières finement divisées ou solides en suspension.
- ❑ Les hydrocarbures lourds condensés.
- ❑ Les particules étrangères provenant des inhibiteurs de corrosion, de la présence des graisses ou d'impuretés dans l'eau.
- ❑ Les produits de dégradation de la MEA.

III.6. Engorgement de la colonne

Ce phénomène est comparable à celui de l'inondation, mais seule la zone de déversement est engorgée à cause du débit de liquide élevé et le liquide ne se stabilise pas d'une manière plus ou moins longue sur le déversoir. Cet engorgement provoque l'augmentation de la pression dans la colonne qui est due :

- ❑ Au niveau du liquide de plus en plus haut sur les plateaux.
- ❑ Au manque de souplesse des clapets qui soient bouchés ou gênés dans leurs courses par une texture fibreuse provoquant généralement la polymérisation de l'oxyde d'éthylène.

Pour détecter ce phénomène, les colonnes sont généralement équipées d'un indicateur de pression différentielle (dPI) et les exploitants tentent d'atténuer l'impact observé en réduisant quelque peu le débit de gaz pour ramener la perte de charge à une valeur acceptable.

III.7. Méthodologie de travail

Pour nous assurer de la fiabilité du logiciel HYSYS et de la pertinence du choix du modèle thermodynamique, nous avons commencé notre travail de simulation par valider le modèle thermodynamique sélectionné ainsi que le schéma de procédé. Pour atteindre cet objectif, nous avons simulé, dans un premier temps, la section de décarbonatation en utilisant les données spécifiées dans l'étude de conception initiale. Il est bon de préciser que dans cette étude, la charge de gaz naturel à l'entrée de la section de décarbonatation renferme la plus forte teneur en CO₂ susceptible d'être traitée par l'usine. Dans une deuxième étape, les

Chapitre III : Problématique & Résultats de simulation de la section de décarbonatation

données indiquées par le DCS lors de la marche réelle du train 600 ont été prises comme base de comparaison. La réalisation de ses deux étapes va permettre de statuer sur la validité de nos choix (modèle thermodynamique et schéma de procédé) et d'entamer l'évaluation de l'opération en utilisant la MDEA comme un solvant de désacidification.

III.7.1. Etablissement du schéma du procédé (PFD)

Le schéma de la section d'étude concernée par la simulation est représenté dans la figure III.1.

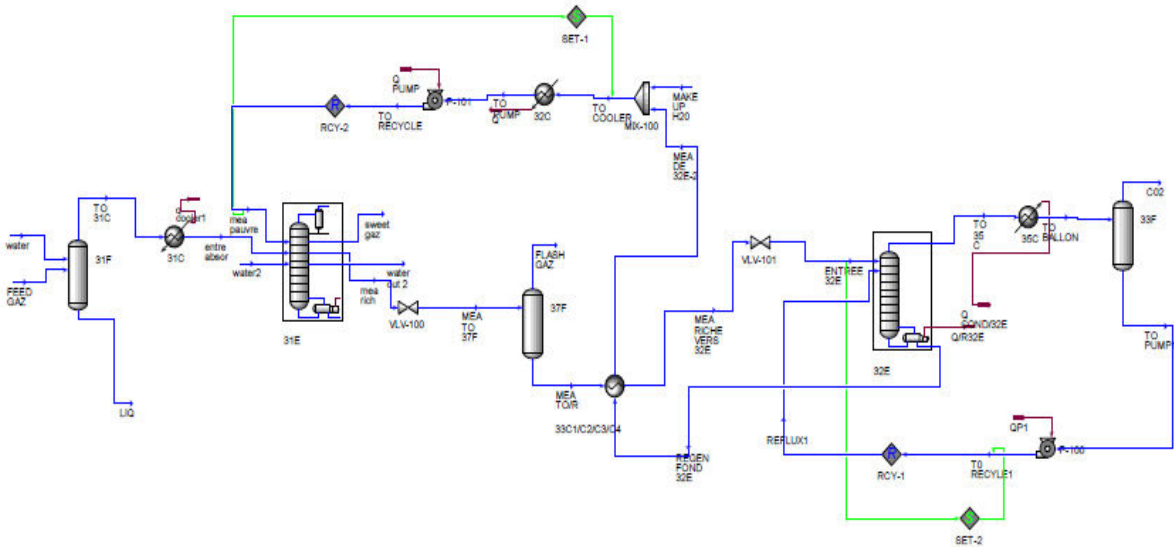


Figure.III.1. Schéma de la section décarbonatation établi au moyen du logiciel Hysys

III.7.2.Choix et validation du modèle thermodynamique

Après plusieurs itérations on constate que le modèle le plus convenable pour le processus de simulation est le modèle Amines Pkg issu spécialement pour la modélisation de procédés d'adoucissement des gaz en utilisant DEA, TEA, la MEA, MDEA, la DGA et la DIPA.

Et avant d'entamer la simulation du procédé de décarbonation en intégrant les solutions d'amines de substitution, nous avons jugé utile de procéder en premier à la validation du modèle thermodynamique qui sera utilisé pour effectuer les calculs de simulation. Cette validation consistera à la comparaison des résultats des calculs générés par le logiciel HYSYS et ceux fournis par l'étude de conception initiale (cas design). Une deuxième comparaison sera entreprise et consistera à une vérification avec un cas réel. Cette vérification a été réalisée en considérant une solution aqueuse de MEA et une teneur en CO₂ de 0,3% dans le gaz à traiter.

III.7.3. Données considérées pour la comparaison avec le cas design

Pour effectuer cette comparaison, les données concernant les principaux équipements ont été collectées et regroupées comme indiqué à l'annexe I. Cette vérification a été réalisée en considérant une solution aqueuse de MEA de 17,3 % massique et une teneur en CO₂ de 0,3% dans le gaz à traiter. Les caractéristiques du gaz à l'entrée de la section de décarbonation ainsi que les principaux paramètres de fonctionnement pris en compte lors de l'étude de conception initiale sont indiqués dans les tableaux **III.1** et **III.2** :

Tableau III.1: Caractéristiques du gaz naturel à l'entrée de la section décarbonation (cas design)

	Composition	Fraction molaire (%)	T °C	Pression (bar)	Débit (kg/h)
Cas design	C1	84,77	25	43	249800
	C2	7,91			
	C3	2,15			
	IC4	0,40			
	NC4	0,50			
	IC5	0,16			
	NC5	0,17			
	C6	0,20			
	N2	3,43			
	C02	0,30			

Tableau III.2: Paramètres de fonctionnement de la section de décarbonatation.

Paramètres	Données d'entrée du simulateur	
Débit (kg/h)	GN entrée ballon séparateur	249800
	MEA pauvre 17,3% mass	67163
Température (°C)	GN entrée Absorbeur	39,6
	MEA Pauvre	39 ,3
Pression (bar)	GN entrée Absorbeur	42,2
	MEA Pauvre	40,8
	MEA riche ballon séparateur 37F	6,9
	MEA riche ballon entrée régénérateur	6,1

III.7.3.1. Comparaison entre les valeurs générées par simulation sur Hysys et l'étude de conception initiale

Les résultats obtenus par la simulation du procédé de décarbonatation en incluant les caractéristiques du gaz et les paramètres de fonctionnement sont indiqués dans les tableaux III.3, III.4 et III.5. Ces valeurs sont comparées à celles fournies par l'étude de conception, tout en précisant le pourcentage d'erreur.

Tableau III.3: comparaison entre les résultats obtenus par simulation et l'étude de conception initiale.

Courant	Paramètres	Design	Simulation	Erreur %
MEA pauvre entrée absorbeur	T°C	39,3	39,34	0,10
	débit (kg/h)	67163	67890	1,07
	% mass	17,3	17,3624	0,36
Gaz traité sortie absorbeur	T°C	43,4	42,94	1,07
	débit (kg/h)	248444	248400	0,02
MEA riche sortie absorbeur	T°C	40,2	40,74	1,33
	débit (kg/h)	68558	69280	1,04
MEA sortie ballon flash 37F	T°C	40,1	40,74	1,60
	débit (kg/h)	68862	69250	0,56

Chapitre III : Problématique & Résultats de simulation de la section de décarbonation

<i>Courant</i>	<i>Paramètres</i>	<i>Design</i>	<i>Simulation</i>	<i>Erreur %</i>
Entrée régénérateur 32E	débit (kg/h)	68862	69250	0,56
sortie régénérateur 32E	T°C	121,6	120,8	0,66
	débit (kg/h)	67163	67360	0,29
Entrée condenseur de tête du régénérateur 35C	T°C	104,1	105	0,86
	débit (kg/h)	5237	5234	0,06
MEA pauvre SORTIE échangeur Amine-amine	T°C	59,4	60,81	2,32
	débit (kg/h)	67163	67360	0,29
Taux de chargement d'amine	Entrée absorbeur Mol CO ₂ /Mol amine	Norme max 0,15	0,1445	3,81
	Sortie absorbeur Mol CO ₂ /Mol amine	Norme max 0,35	0,3493	0,2

Tableau III.4: Comparaison du débit de gaz sortant de l'absorbeur obtenu par simulation et l'étude de conception initiale.

Courant	Composition	Débit (kgmol/h) Design	Débit (kgmol/h) Simulation	Erreur %
Gaz traité sortie absorbeur	C1	11165,04952	11159,1166	0,053
	C2	1040,895581	1041,1	0,02
	C3	282,95935	283,3249	0,129
	IC4	52,6436	52,7182	0,142
	NC4	65,8045	65,8977	0,141
	IC5	21,37353	21,0872	1,36
	NC5	22,05744	22,4052	1,55
	C6	26,3218	26,358	0,137
	N2	451,682088	452,0148	0,074
	CO2	-----	0,02	-----
	MEA	-----	0,000013	-----
	H2O	31,191333	31,8	1,914

Tableau III.5: Comparaison des énergies obtenues par simulation et fournies par l'étude de conception initiale.

	Energies Kcal/h		
	Design	Simulation	Erreur %
INTER ECHANGEUR 33C1/C2/C3/C4	$3,93 \times 10^6$	$4,04 \times 10^6$	2,72
REBOUILLEUR 34C	$4,06 \times 10^6$	$4,08 \times 10^6$	0,49
CONDENSEUR DE TETE 35C	$2,07 \times 10^6$	$1,9610^6$	5,61
REFROIDISSEUR MEA 32C	$1,39 \times 10^6$	$1,45 \times 10^6$	4,14

En comparant les résultats générés par notre simulation et l'étude de conception, on constate que la différence entre les deux cas est faible. En effet, l'erreur calculée est très souvent inférieure à 5% à l'exception de l'énergie au niveau du condenseur de tête du régénérateur qui présente une erreur de 5,61% (légèrement supérieure à la limite)

III.7.3.2. Comparaison avec un cas réel

Dans une deuxième étape, notre intérêt va porter sur la comparaison entre les valeurs générées par le logiciel HYSYS et les données obtenues du DCS lors du fonctionnement du procédé de décarbonatation. Pour ce cas, les caractéristiques du gaz à l'entrée section décarbonatation et les principaux paramètres de fonctionnement sont indiqués dans les tableaux ci-après :

Tableau III.6: Caractéristiques du gaz naturel à l'entrée de la section décarbonatation (cas réel).

	Composition	Fraction % mol	Température °C	Pression (bar)	Débit (kg/h)
Cas réel	C1	82,95	25	43	231300
	C2	8,08			
	C3	2,11			
	IC4	0,29			
	NC4	0,45			
	IC5	0,09			
	NC5	0,11			
	C6	0,13			
	N2	5,57			
	C02	0,22			

Chapitre III : Problématique & Résultats de simulation de la section de décarbonation

Tableau III.7: Paramètres de fonctionnement de la section de décarbonation dans le cas réel.

Paramètres	Données d'entrée du simulateur	
Débit (kg/h)	GN entrée ballon séparateur	231300
	MEA Pauvre 14.25% massique	44400
Température (°C)	GN entrée Absorbeur	37,82
	MEA Pauvre	39 ,44
Pression (bar)	GN entrée Absorbeur	42,2
	MEA Pauvre	44
	MEA riche ballon séparateur 37F	4,9
	MEA riche ballon entrée régénérateur	4,1

La réalisation de la simulation du procédé de décarbonation en intégrant les paramètres de fonctionnement indiqués dans les tableaux (III.6) et (III.7) a générée les résultats qui sont indiqués dans le tableau (III.8). On a jugé utile de montrer sur le même tableau les paramètres fournis par le DCS pour rendre la comparaison plus facile.

Tableau III.8: Comparaison des paramètres indiqués par DCS et ceux générés par simulation.

Courant	Paramètres	DCS	Simulation	Erreur %
MEA pauvre entrée absorbeur	débit (kg/h)	44400	44650	0,56
	% massique	14,25	14,16	0,64
Gaz traité sortie absorbeur	T°C	41	41,07	0,17
	débit (kg/h)	228300	230600	1
	Teneur en CO ₂ PPM	1 <i>Inferieur à < 70 PPM</i>	0,63 <i>Inferieur à < 70 PPM</i>	
MEA riche sortie absorbeur	T°C	38,5	38,16	0,89
	debit (kg/h)	44300	45550	2,74
MEA sortie ballon flash 37F	T°C	38,5	38,16	0,89
	debit (kg/h)	44150	45520	3,01
Sortie fond régénérateur 32E	T°C	116,7	120,8	3,39
	debit (kg/h)	42300	44230	4,36

Bien que les données fournies par DCS soient malheureusement peu nombreuses pour mener une comparaison poussée, il est possible de dire que les différences de températures au niveau des principaux équipements sont faibles. Etant donné que le taux de chargement du solvant en gaz acide est directement lié à la température du solvant, on peut donc conclure que la quantité de gaz acide enlevée du gaz dans les cas réel est quasiment la même que celle indiquée par la simulation. La deuxième constatation, qui conforte ce qui a été mentionné précédemment, est le fait que la température du gaz traité dans le cas réel est identique à celle générée par la simulation. Sachant que l'augmentation de la température du gaz à la sortie de l'absorbeur ne peut provenir de la chaleur de réaction du gaz acide et de l'amine, on peut donc dire que le nombre de moles de gaz acide ayant réagi avec les molécules de MEA est identique dans les deux cas.

Nous pouvons considérer que le modèle thermodynamique choisi conduit à des résultats satisfaisants et, par conséquent, on peut donc l'utiliser pour la suite de notre travail pour l'évaluation de l'impact de la substitution de la solution de MEA par la solution de a MDEA

III.7.4. Simulation de la substitution de la MEA par l'a MDEA

Pour simuler la aMDEA nous avons eu des grands problèmes car nous n'avons pas trouvé le modèle thermodynamique qui combine entre la MDEA et la pipérazine dans les différentes version de aspen hysys sauf pour la version 8.6 et pour quand puisse réaliser cette étude on a choisis le modèle thermodynamique (Acide gaz) qu'on va définir dans la suite de ce chapitre.

Dans la présente étude, le solvant considéré est un mélange de MDEA et de PZ de concentration massique globale de 50%. L'impact de la variation de concentration massique de la pipérazine sur l'efficacité de la décarbonatation sera étudié dans cette partie. Sa quantité varie de 3 à 5% en poids total de l'amine.

Et pour réaliser cette étude on a pris les paramètres indiqués dans le tableau (III.9) comme données d'entrée pour la simulation de ce cas. Le modèle thermodynamique acide gaz est une amélioration du modèle Amines Pkg qui permet d'utiliser l'a MDEA comme solvant (on peut combiner entre la MDEA et la pipérazine).

Tableau III.9: Paramètres considérés pour la simulation du procédé avec la MDEA.

Paramètres	Données d'entrée du simulateur	
Débit (kg /hr)	GN entrée Absorbeur	231300
Température (°C)	GN entrée Absorbeur	38
	MDEA Pauvre	40
Pression (bar)	GN entrée Absorbeur	42,2
	MDEA pauvre entrée Absorbeur	44
	MDEA riche vers régénérateur	6.1

III.7.4.1. Effet de la variation du débit et la composition du solvant

La figure (III.2) montre l'effet des différentes concentrations du mélange (MDEA/PZ) sur la teneur en CO₂ du gaz sortant de l'absorbeur. Il est bon de préciser que les résultats indiqués ont été obtenus en considérant un taux de chargement nul de CO₂ dans le solvant pauvre.

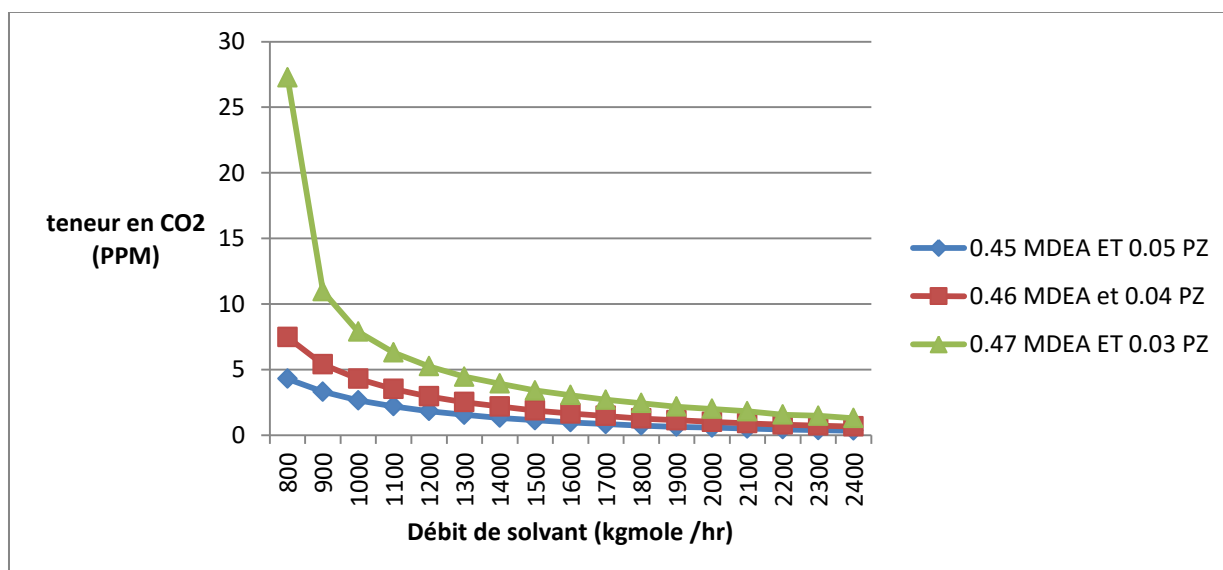


Figure III.2. Effet de la variation du débit solvant sur la teneur du CO₂ résiduel à différentes concentrations du mélange.

L'analyse de la figure (III.2) montre que la spécification d'une teneur maximale de 70 ppm de CO₂ dans le gaz traité est satisfaite pour tous les mélanges d'amines (MDEA et PZ) même à des débits de circulation différents.

on remarque que le mélange 47% MDEA et 3% PZ donne les meilleurs résultats par rapport aux autres compositions (car on a utilisé que 3% PZ pour activer la MDEA et on a eu des résultats qui répondent aux exigences).

Vu les bons résultats obtenus avec ce mélange, on exploite les données du tableau III.10 à travers sa courbe correspondante pour donner le débit optimal du solvant.

Tableau III.10: Effet de la variation du débit sur la composition du CO₂ résiduel pour le mélange d'amines 47% MDEA et 3% PZ.

débit(Kgmole/hr)	teneur en CO ₂
800	27,27
900	10,96
1000	7,886
1100	6,307
1200	5,254
1300	4,465
1400	3,939
1500	3,412
1600	3,061
1700	2,71
1800	2,447
1900	2,184
2000	2,009
2100	1,833
2200	1,57
2300	1,482
2400	1,307

En se référant au tableau (III.10), on constate une faible variation dans la teneur du CO₂ dans le gaz traité pour des débits supérieurs à 1100 kgmol/h.

Donc le débit optimal de la solution de 47% MDEA et 3% PZ sera limité à 1100 Kgmole/h.

III.7.4.2. Energie des équipements d'échange de chaleur

Les énergies échangées dans les différents équipements d'échange de chaleur et générées au cours de la simulation sont indiquées sur le tableau (III.11).

Pour un débit optimal de 1100 Kgmole/hr on obtient le tableau suivant.

Tableau III.11 : Energies échangées dans différents équipements de la section de décarbonatation.

Echangeurs de la Section	31C kcal/h	32C kcal/h	33C1/C2/C3/C4 kcal/h	34C kcal/h	35C kcal/h
Energie simulée kcal/h	$1,45 \times 10^6$	$6,436 \times 10^5$	$1,762 \times 10^6$	$3,671 \times 10^6$	$2,530 \times 10^6$
Energie max (design) kcal/h	$5,92 \times 10^6$	$1,71 \times 10^6$	$4,43 \times 10^6$	$4,95 \times 10^6$	$2,62 \times 10^6$

On constate que les énergies échangées au niveau de tous les équipements thermiques sont inférieures aux capacités maximales des équipements correspondants. Par conséquent, on peut prétendre qu'il n'y a pas lieu de procéder au changement des équipements d'échange thermique installés actuellement au niveau du procédé de décarbonatation dans le cas où la substitution de la MEA par la aMDEA est adoptée.

Conclusion

La tendance actuelle va vers l'utilisation de la méthyl-diéthanolamine activée (aMDEA) comme solvant de décarbonatation. En effet la aMDEA est plus efficace, induit moins de problèmes opératoires.

Conclusion générale

Notre étude a été élaborée lors d'un stage pratique effectué au niveau du complexe GL2/Z d'Arzew conventionné par l'université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem faculté des sciences et de la technologie.

Ce travail avait pour objectif de faire apparaître les principales utilisations de ce solvant, dont la diminution de la corrosion, ainsi que la perte et la dégradation du solvant.

Les recommandations qu'on a donnée dans ce mémoire sont très importantes et indispensables pour une meilleure exploitation de la section de décarbonatation en particulier et de tout le complexe en générale.

Dans ce contexte, nous avons étudié la substitution du solvant MEA par une amine tertiaire MDEA activée par l'amine primaire MEA en utilisant l'outil de simulation ASPEN HYSYS.

L'ensemble de ces considérations développées dans cette étude indiquent clairement qu'il est impératif de trouver une alternative à la MEA pour réaliser la décarbonatation des mélanges gazeux.

Cette situation a incité les exploitants du complexe GL2/Z, à commencer à envisager sérieusement l'adoption de cette option de substitution de la MEA par l'aMDEA.

La résultat des simulations de la section de décarbonatation du complexe GL2/Z confirment faisabilité technique relative à la substitution du solvant MEA par le mélange MDEA sans avoir recours à des modifications des installations de la section de décarbonatation.

Une composition optimale massique de 45% MDEA et 5%MEA avec un débit de 900 kgmol/h a prouvé son efficacité en donnant les résultats suivant :

- ✓ Obtention d'une teneur résiduelle en CO₂ à la sortie de l'absorbeur de l'ordre de 16 ppm qui est nettement inférieure au maximum fixé par le design.
- ✓ Une réduction de l'ordre de 25% de la consommation énergétique au niveau des rebouilleurs de la colonne de régénération du solvant.

Références

- [1] Manuel opératoire GL2/Z.
- [2] Soft process GL2/Z.
- [3] PFD complexe GL2/Z.
- [4] Formation d'ingénieur, bloc 11, module 03: déshydratation, GL1/Z 8/12/1992.
- [5] Cours traitement du gaz, IAP (école de Boumerdès, 2013).
- [6] Bouhend Benyahia et M. Laroussi Sid-Ahmed ,Etude de la substitution du solvant MEA par la MDEA dans la section de décarbonatation du complexe GL1Z année 2012, (mémoire fin d'étude pour l'obtention du diplôme de MASTER) .
- [7] M.Rafik abdessamed ,Etude du problème de moussage dans la section de décarbonatation au niveau du complexe « GL2/Z » année 2010, (mémoire fin d'étude pour l'obtention du diplôme de MASTER)
- [8] N.REBAI. Simulation des procédés, initiation au simulateur HYSYS, IAP (école de Boumerdes, 2013).

Annexe I

Annexe I : Liste des équipements

Les équipements de section de décarbonation

Colonne d'absorption 131E

Longueur	28205mm
Diamètre intérieur	2896mm
Matériau	SA516-GR70
Nombre de plateaux total	25 perforés et 4 à clapet
Hauteur du déversoir	58 mm
Pression de service	41.5 Bar
Pression nominale	49.5 Bar
Pression de test hydrostatique	78.9 Bar
Concentration de la solution MEA	15 à 20%
Temps de séjour	3'
Débit MEA en circulation	66 m ³ /h
Température d'entrée de la MEA pauvre	38°C
Débit eau de lavage	17 m ³ /h
Pourcentage d'engorgement	80%

131 C : réchauffeur GN travaillant avec de la vapeur 4.5 bars

TUBES		Calandre	
Nombre de tubes	468		
Matériau	Acier Carbone	Matériau	Acier Carbone
Fluide en circulation	Gaz naturel	Fluide en circulation	Vapeur 4.5 bars
Débit	259099 Kg/H	Débit	10120 Kg/H
Température d'entrée	Ambiante	Température d'entrée	252.8 °C
Température de sortie	37.8°C	Température de sortie	147.8 °c
Température nominale	De -15°C a 65°C	Température nominale	288 °c
Pression De Service	41.4 Bar A 45 Bar	Pression De Service	3.45 Bar
Nombre de passe	1		
Pression Nominale	49.7 Bar	Chaleur Echangée	5.569.200 Kcal/h

Pompe d'eau de lavage X36J/JA

Fabriquant des pompes 136 J/JA	Byron – Jackson (Pays Bas)
Nombre d'étages	1
Fabriquant du moteur électrique	ACEC, Charleroi (Belgique)
Vitesse du moteur	2855 t/mn
Vitesse du moteur à pleine charge	3000 t/mn
Pression nominale d'aspiration	47.40 Bars
Pression nominale de refoulement	51.54 Bars
Pression maximale de déclenchement	52.36 Bars
Capacité nominale	19.53 M ³ /H
Puissance du moteur	7.5HP

Ballon de détente 137 F

Longueur	7010 mm
Diamètre	1829 mm
Matériau	SA 285-C
Pression de service	5.86 Bar
Pression nominale	6.55 Bar
Pression test hydrostatique	13.1 Bar
Température de service	43.3 °C
Température de calcul	49 °C
Chicane de déversement interne (largeur totale)	1372 mm
Tamis anti-entraînement	Sommet du ballon

Régénérateur 132 E

Longueur	21040mm
Diamètre	1372mm
Matériau	SA 205-C
Nombre de plateaux	25 perforé
Hauteur du déversoir	46 mm
Pression de la colonne (fond)	1.4 Bar
Pression différentielle de la colonne	0.5 Bar
Pression nominale	2 Bar
pression de test hydrostatique	11.1 Bar
Température de tête de la colonne	107°C
Température du rebouilleur	122°C
Temps de séjour du liquide	3 minutes

Rebouilleur 134 C

Calandre et enveloppe de la Calandre	Acier carbone
Fluide	Vapeur 4.5 Bars
Débit total d'entrée	9792 kg/h
Température d'entrée	147.8°C
Température de sortie	147.8°C
Chaleur échangée	4.938.100 Kcal/h max
Tubes et boîte de circulation	Inox, Chrome et le Nickel
Fluide	MEA pauvre
Débit total d'entrée	81642 kg/h
Température d'entrée	119.8°C pour 2 bars
Température de sortie	121.4°C pour 2 bars
Surface d'échange	169.8 m ²

Ballon de reflux du régénérateur de CO₂ (X33 F)

Longueur	2362 mm
Diamètre	813 mm
Matériau	SA 285-C
Pression de service	1.3 Bar
Pression de calcul	2 Bar
Température de service	60 °C
Température de calcul	60 °C
Pression test hydrostatique	23 Bar
Chicane interne	Entrée
Tamis anti-entraînement	Tête

Echangeurs solvant riche /pauvre 133 C1, C2, C3 et C4

Côté calandre	MEA pauvre à 15%
Matériau	Acier carbone
Débit d'entrée	67624 kg/h
Température d'entrée	122°C
Température de sortie	59.8°C
Chaleur échangée	4.331.560 Kcal/h
Côté tubes	MEA riche à 20%
Matériau	Acier Inox, Chrome, Nickel
Débit d'entrée	69 584 kg/h
Température d'entrée	39.8°C
Température sortie	101.7°C
Nombre de passes	4
Surface d'échange	137m ²

Refroidisseur 132 C

Côté calandre	MEA pauvre à 15%	Côté tubes	Eau de mer
Matériau	Acier carbone	Matériau	70% Cu et 30% Ni
Débit d'entrée	67624 kg/h	Débit d'entrée	190.000 kg/h
Température d'entrée	59.8°C	Température d'entrée	24°C
Température de sortie	37.8°C	Température de sortie	32.2°C
Chaleur échangée	1.514.500 Kcal/h	Nombre de passes	4
Nombre de passes	1	Surface d'échange	137m ²

Pompes de reflux du régénérateur (X32 J/JA)

Fabricant des pompes	Byron – Jackson (Pays Bas)
Nombre d'étages	1
Fabricant du moteur électrique	ACEC, Charleroi (Belgique)
Vitesse du moteur à pleine charge	2950 t/mn
Pression nominale d'aspiration	0.62 Bar
Pression nominale de refoulement	4.06 Bars
Pression maximale de déclenchement	4.71 Bars
Capacité nominale	3.9 m ³ /h
Puissance du moteur à pleine charge	3HP

Condenseur de tête de CO2 (X35 C)

Type	AEM		
Côté tubes		Côté calandre	
Fluide en circulation	EDM	Fluide en circulation	CO ₂ + Vapeur d'eau
Matériau	70%Cu et 30%Ni	Matériau	Acier carbone
Débit	222400 Kg/h	Debit	6041 Kg/h
Température d'entrée	23.9°C	Température d'entrée	104.2°C
Température de sortie	35.6 °C	Température de service	60°C
Température nominale	66°C	Pression de service	1.3 Bar
Nombre de passes	1	Nombre de passes	2
Surface d'échange	57.6m ²		

Annexe II

Caractéristiques aMDEA :

Toxicité: aMDEA est un solvant biodégradable et non toxique (nocif pour le corps humain comme n'importe quelle amine, mais non déclaré comme un poison).

Corrosion: aMDEA est beaucoup moins corrosif que les autres amine ou carbonate de potassium. Il ne nécessite pas d'inhibiteurs de corrosion, il permet même, dans certains cas particuliers, l'utilisation de l'acier au carbone pour certaines pièces d'équipement.

Stabilité: aMDEA est un solvant très stable qui ne se décompose pas, tendance au moussage est donc réduit. Il annule la nécessité d'une unité de reprise. Les exigences de surveillance et d'analyse sont réduites au minimum.

Hautes performances: En plus de ces fonctionnalités un fonctionnement sans problème, aMDEA apporte des avantages économiques:

- ✓ Très faible teneur en CO₂ dans le gaz traité,
- ✓ Faible Co-absorption avec le CO₂ ce qui donne une très grande pureté dans la régénération du solvant riche.
- ✓ Faible consommation énergétique.

aMDEA caractéristiques des solvants :

Les systèmes de solvants aMDEA sont des solutions aqueuses de l'point d'ébullition élevé supérieur méthyl-di-éthanol-amine plus une petite quantité d'activateur pour améliorer le taux d'absorption de CO₂.

aMDEA combine les avantages de solvants chimiques et physiques: la capacité de charge élevée des résultats aMDEA dans de faibles taux de circulation des solvants, tandis que les activateurs de maintenir la hauteur amortisseur au minimum.

Le comportement d'absorption quasi-physique à CO₂ pressions partielles supérieures à 1 bar assure la régénération de l'énergie efficace de la aMDEA.

- ✓ Faible teneur en activateur aMDEA pour la purification du gaz naturel.
- ✓ Moyen contenu activateur d'énergie faible et rentable NH₃ de traitement des gaz de synthèse pour des puretés de gaz élevés et des taux de récupération.
- ✓ Haute teneur en activateur pour un faible investissement de purification de gaz de synthèse de NH₃ avec la consommation d'énergie modérée pour le glissement de gaz acide extrêmement faible dans le gaz traité. Le mieux adapté pour les swaps de solvants chimiques.

Propriétés physicochimiques :

Etat physique	Liquide
Couleur	incolore à jaune
Odeur	d'amîne
Point de fusion	<-10°C
Point d'ébullition	>100°C
Valeur du pH	11 a 12
Densité	1,04 - 1,05 g/cm ³ à 20°C
Solubilité dans l'eau	miscible à (20 °C)

AVANTAGE DU SOLVANT a MDEA

- ✓ Ajustement des propriétés physiques et chimiques
- ✓ Solubilité élevée des gaz acides
- ✓ Peu corrosifs
- ✓ Stabilité chimique et thermique
- ✓ Faible pression de vapeur

PROCEDES SOUS LICENCE

- aMDEA de BASF (MDEA plus piperazine)
- Gas-Spec CS-3 de DOW CHEMICAL
- Activated MDEA de TOTALFINAELF
- Ucarsolde UnionCarbide/UOP
- ADIPX de SHELL

Les avantages et les inconvénients de chaque solvant:

MEA (Monoethanolamine)

Avantages	Inconvénients
Coût faible	Non sélective
Produits de dégradation peuvent être enlevés par l'utilisation d'un récupérateur.	Dégradation irréversible en présence de COS, CS ₂
Forte réactivité	Produits de dégradation sont corrosifs.
Faible absorption des hydrocarbures	Besoins énergétiques élevés durant la régénération.
	Coût élevé du solvant

MDEA (Methyldiethanolamine)

Avantages	Inconvénients
Sélectivité élevée.	Coût le plus élevé.
Faible corrosivité et volatilité	Réactivité la plus faible.
Besoins énergétiques relativement faibles.	
Faible dégradation en présence de CO ₂ et COS	

Annexe III

III.1.Généralités sur la simulation. Principe de fonctionnement et rôle des simulateurs

Les simulateurs disposent tous d'une base de données thermodynamiques contenant les propriétés des corps purs (masse molaire, température d'ébullition sous conditions normales, paramètres des lois de tension de vapeur, etc.). Cette base de données est enrichie par un ensemble de modèles thermodynamiques permettant d'estimer les propriétés des mélanges.

Tout simulateur industriel de procédés chimiques est organisé autour des modules suivants :

- ❑ Une base de données des corps purs et un ensemble de méthodes pour estimer les propriétés des mélanges appelés aussi modèles thermodynamiques.
- ❑ Un schéma de procédé permettant de décrire les liaisons entre les différentes opérations unitaires constituant l'unité (PFD pour Process Flow Diagram).
- ❑ Des modules de calcul des différentes opérations unitaires contenant les équations relatives à leur fonctionnement : réacteur chimique, colonne de distillation, colonne de séparation, échangeurs de chaleur, pertes de charges, etc.
- ❑ Un ensemble de méthodes numériques de résolution des équations des modèles.

Avec ce type de logiciel, les ingénieurs peuvent, à partir des données des corps purs présents dans le procédé et du schéma de procédé, développer un modèle du processus reposant sur la mise en commun des équations décrivant les différentes opérations unitaires, les réactions chimiques, les propriétés des substances et des mélanges, et qui puissent aussi communiquer avec d'autres applications comme Excel, Visual Basic et Matlab, etc.

III.2.Modèle thermodynamique:

La réussite de la simulation dépend du choix du modèle thermodynamique, parce que ce dernier est établi pour une classe de fluide et un domaine de conditions de pression et de température recommandé. Parmi les modèles thermodynamiques existants on distingue :

- Modèles basés sur les équations d'état.
- Modèles d'activité.
- Modèles hétérogènes.

- **Tableau III.1** : Les différentes équations d'état utilisées comme modèle thermodynamique par les simulateurs.

Equation d'état	Description
KabadiDanner	Cette équation est une modification de l'équation SRK, elle peut être utilisée pour améliorer le calcul d'équilibre vapeur-liquide-liquide pour des systèmes d'hydrocarbure d'eau (mélange dilué).
Lee KeslerPlocker	Ce modèle est une méthode générale pour les substances non polaires.
MBWR	C'est une version modifiée de l'équation Benedict/Webb/Rubin. Elle permet de déterminer le comportement thermodynamique de ces constituants : Ar, CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , IC ₄ H ₁₀ , CO, CO ₂ , H ₂ , He, N ₂ , O ₂ , Xe.
Ping Robinson (PR)	Cette équation est considérée adéquate pour le calcul d'équilibre liquide-vapeur des systèmes composés des hydrocarbures. Les améliorations apportées par Hyprotech à cette équation d'état lui permettent d'être très fiable pour une variété de système sur un large domaine de condition. Elle résout rigoureusement tous les systèmes composés d'une seule phase, biphasique ou un système à trois phases avec haut degré d'efficacité et de précision, et est applicable sur une grande gamme de condition.
SRK	Ce modèle peut donner des résultats très proches de ceux fournis par PR, mais son intervalle d'application est très limité.
PRSV (Peng Robinson Stryjet Vera)	C'est une modification de PR. Elle permet de faire le calcul d'équilibre pour les systèmes modérément non idéaux.
Sour PR (Sour SRK)	L'option Sour combine l'équation d'état PR et le modèle API-Sour de Wilson pour représenter l'ionisation de l'H ₂ S, CO ₂ et NH ₃ dans la phase aqueuse d'eau.
Modèles Amines	Pour la modélisation de procédés d'adoucissement des acides aminés du système en utilisant DEA, TEA, la MEA, MDEA, la DGA et la DIPA.



Nomenclature

Nomenclature

DCS : digital control système.

MEA : Monoéthanolamine. .

MDEA : Méthyldiéthanolamine.

aMDEA : Méthyldiéthanolamine activée.

a ou PZ : pipérazine.

GNL : gaz naturel liquéfié.

MCR: multi composé réfrigérant.

GN: gaz naturel.

GNT : gaz naturel traité.

COV : composé organique volatil.

NOx : oxydes d'azote.