

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : TECHNOLOGIE

Département : GENIE DES PROCEDES

Domaine : SCIENCE ET TECHNOLOGIE

Filière : GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GENIE DES PROCEDES DE L'ENVIRONNEMENT

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème:

**Dimensionnement d'une colonne d'adsorption de CO₂.
Comparaison avec la colonne d'absorption actuelle de
l'unité ammoniac Fertial -Annaba-**

Présenté par : *CHELBI SALSABIL*
DJEDAIDIA SELMA

Encadrant: *TOUBAL ABDELAZIZ* Grade: *Professeur* Université: *Badji Mokhtar –Annaba-*

Jury de Soutenance :

| | | | |
|-------------------|------------|------------------------|-----------|
| SAOUDI Fethi | MAA | BADJ IMokhtar –Annaba- | Président |
| TOUBAL Abdelaziz | Professeur | BADJ IMokhtar –Annaba- | Encadrant |
| KERMICHE Messaoud | Dr | BADJ IMokhtar –Annaba- | Examineur |

Année Universitaire : 2022-2023

Dédicace

Je dédie ce modeste mémoire qui est le résultat de toutes ces années des études

*A mon très cher père **Mohamoud** et A ma chère **mère** .*

Grâce à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais te remercier pour ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours.

Je t'aime papa et j'implore le tout-puissant pour qu'il t'accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.

*A mes cher frères **Badis**, **Mohie El Dinne** et **Abd El Hassib***

A tous les moments d'enfance passés avec vous, en gage de ma profonde estime pour l'aide que vous m'as apporté. Vous m'as soutenu, réconforté et encouragé. Puissent nos liens fraternels se consolider et se pérenniser encore plus.

*A ma petite seule sœur **Takoua**, je sais que le bonheur c'est quoi avec toi, tu étais toujours une raison de ma sourire et me soutenir. Je te dis merci ma princesse et je te souhaite bonheur, réussite et prospérité.*

*A mon oncle maternel **Dj.kamel** et sa femme **Dr.Hadj**i*

Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et encouragements. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement et votre bonté exceptionnelle. Que Dieu le Tout Puissant vous garde et vous procure santé et bonheur.

*A mes amies **Ahlam** et **Khaoula***

Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs et des amies sur qui je peux compter. En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Ch.Salsabil

Dédicace

Le plus grand merci revient à Dieu qui est le seul guide dans notre vie.

Je dédie ce modeste travail :

*Aux êtres les plus chers de ma vie : **ma mère et mon père.***

j'ai toujours eu pour vous.

Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que vous avez déployés pour mon éducation et ma formation. Je t'aime papa et mama .

Aucune dédicace ne saurait exprimer tout l'amour et l'admiration que j'éprouve pour vous Acceptez ce modeste Travail en reconnaissance des sacrifices et du soutien que vous m'avez toujours apportés au cours de mes études.

*A mes chères sœurs : **MOUNA ,DJIHENE et NIHEB**
et à leur Sœur filles :**LOUDJAINÉ et DJOURJ .***

*Je dédie aussi mon travail à mon marié **AYMEN .***

Dj.Selma

REMERCIEMENT

Premièrement louange à « Dieu » qui nous a fourni de la patience au moment du besoin, de la force au moment de la faiblesse et de la volonté contre le désespoir, on le remercie aussi car il nous a mis entre de bonnes mains.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à notre encadreur «*TOUBAL ABDELAZIZ*» professeur à l'université de Badji Mokhtar, qui nous a proposé ce sujet de recherche si passionnant et intéressant à qui nous témoignons nos profondes reconnaissances pour le suivi constant et conseils dont nous avons pu bénéficier au cours de ce travail.

Nous tenons à remercier les membres de jury pour leur présence parmi nous et d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous remercions particulièrement tous les enseignants du département de Génie des Procédés qui ont contribué à notre formation et au développement de notre parcours scientifique.

Nous adressons aussi nos remerciements aux personnels de « FERTIAL » plus précisément de l'unité d'ammoniac, à ceux qui nous ont encouragé et participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

| | |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 1 |
|----------------------------|---|

Chapitre I : Présentation de l'unité « FERTIAL »

| | |
|--|---|
| I.1. Historique de l'entreprise..... | 4 |
| I.2. Présentation de Fertial (SPA)..... | 5 |
| I.2.1. Directions de plate-forme..... | 5 |
| I.2.2. Présentation de la plate-forme ANNABA | 6 |
| I.2.3. Principales activités | 7 |
| I.2.4. Objectifs de l'entreprise | 8 |
| I.2.5. Investissements..... | 8 |
| I.3. Production de l'entreprise..... | 9 |

Chapitre II : Notions générales sur l'ammoniac

| | |
|--|----|
| II.1. Introduction..... | 12 |
| II.2. Définition..... | 12 |
| II.3. Caractéristiques de l'ammoniac..... | 12 |
| II.4. Propriétés physico-chimiques..... | 13 |
| II.5. Historique sur la production d'ammoniac..... | 14 |
| II.6. Le procédé Haber-Bosch | 14 |
| II.7. Production mondiale d'ammoniac | 15 |
| II.8. Matières premières | 16 |
| II.9. Présence de l'ammoniac dans l'environnement..... | 17 |
| II.10. Toxicités et risques divers | 18 |
| II.11. L'utilisation de l'ammoniac | 20 |
| II.11.1. Les engrais | 20 |
| II.11.2. Fabrication des produits chimiques..... | 21 |

| | |
|---|----|
| II.11.3. Fabrication de médicaments..... | 21 |
| II.11.4. Fabrication de pâte chimique et de papier..... | 21 |
| II.11.5. Autres usages..... | 21 |
| Conclusion | 22 |

Chapitre III : Synthèse de l'ammoniac

| | |
|---|----|
| III.1-Introduction | 24 |
| III.2-Principe du procédé de fabrication de l'ammoniac..... | 24 |
| III.3-Matières premières et leur préparation..... | 25 |
| III.4-Les différentes étapes de la synthèse d'ammoniac..... | 27 |
| III.5-Procédé de fabrication de l'ammoniac..... | 28 |
| III.5.1-Compression et désulfuration du gaz naturel..... | 28 |
| III.5.2.Opération de reforming de gaz avec la vapeur..... | 30 |
| III.5.2.1-Reforming primaire..... | 30 |
| III.5.2.2-Reforming secondaire..... | 30 |
| III.5.3-Conversion du CO en CO ₂ | 31 |
| III.5.4-Décarbonatation du gaz..... | 31 |
| III.5.5-Méthanisation..... | 35 |
| III.5.6-Compression du gaz de synthèse | 36 |
| III.5.7-Synthèse et réfrigération de l'ammoniac | 36 |

Chapitre IV : Description de la section de décarbonatation.

| | |
|---|----|
| IV. Introduction | 40 |
| IV.1.Permutation membranaire..... | 40 |
| IV.2. La conversion chimique | 40 |
| IV.3.La condensation..... | 40 |
| IV.4.Procédés par absorption | 41 |
| IV.5.Monoéthanolamine (MEA)..... | 41 |
| IV.5.1.Propriétés de MEA..... | 42 |
| IV.6.Les inconvénients de l'utilisation de MEA | 42 |
| IV.7.Description du Processus de décarbonation au niveau du complexe Fertial Annaba | 43 |

| | |
|------------------------------------|----|
| IV.8 zéolithe..... | 48 |
| IV.9. Avantage de la zéolite | 48 |
| Conclusion | 49 |

CHAPITRE V : Dimensionnement d'une colonne d'adsorption du CO₂.

| | |
|--|----|
| V.1. Introduction..... | 51 |
| V.2. Calcul de la masse du tamis | 51 |
| V.2.1. Calcul de la masse moléculaire moyenne du gaz..... | 52 |
| V.2.2. Calcul du débit massique total du gaz | 52 |
| V.2.3 Calcul du débit massique du CO ₂ | 53 |
| V.2.4. Calcul du débit molaire du CO ₂ | 53 |
| V.2.5. Calcul de la pression d'entrée du gaz à l'adsorbeur | 53 |
| V.3. Calcul du débit d'azote utilisé pour la régénération du tamis | 55 |
| V.3.1 Calcul de la chaleur de condensation (ΔH_v) du CO ₂ | 55 |
| V.3.2 Calcul de la chaleur absorbée par le lit (Q_{lit}) | 56 |
| V.3.3 Calcul de la chaleur spécifique moyenne d'azote (C_{pN_2moy}) | 57 |
| V.4. Calcul de la perte de charge à travers le lit..... | 57 |
| V.4.1. Calcul de la vitesse du gaz de procédé | 58 |
| V.4.2. Calcul du facteur de fraction | 58 |
| V.4.3. Calcul de la masse volumique d'azote | 58 |
| Conclusion générale | 61 |
| Références bibliographiques..... | 63 |

| Tableaux | Titre des tableaux | Pages |
|---------------------|--|--------------|
| Tableau I.1 | Effectifs personnelle de FERTIAL (Juin 2010). | 6 |
| Tableau I.2 | Principales activités de l'entreprise FERTIAL. | 7 |
| Tableau I.3 | Les produits fabriqués ou vendus par Fertial. | 8 |
| Tableau I.4 | Production des différents produits fabriqués. | 9 |
| Tableau II.1 | Composition du catalyseur au fer classiquement utilisé dans le procédé Haber-Bosch. | 15 |
| Tableau IV.1 | Propriétés de MEA. | 42 |
| Tableau V.1 | Fractions molaires et massiques des constituants du gaz de procédé à l'entrée de l'adsorbeur. | 52 |
| Tableau V.2 | Variation de la quantité de CO₂ adsorbée avec la température pour différents types de tamis. | 54 |

| Figures | Titre des figures | Pages |
|---------------------|--|--------------|
| Figure I.1 | Le complexe FERTIAL Annaba. | 6 |
| Figure I.2 | L'investissement 2005 à 2008. | 9 |
| Figure II.1 | Structure de l'ammoniac. | 12 |
| Figure II.2 | Schéma simplifié du procédé Haber-Bosch. | 14 |
| Figure II.3 | Production industrielle d'ammoniac de 1945 à 2010. | 15 |
| Figure II.4 | La matière première. | 17 |
| Figure II.5 | L'ammoniac dans le cycle de l'azote. | 18 |
| Figure II.6 | Principaux symptômes de l'ammoniémie. | 20 |
| Figure III.1 | Diagramme de fabrication et de contrôle. | 26 |
| Figure III.2 | Schéma de principe de la production d'ammoniac à partir d'un gaz naturel. | 28 |
| Figure III.3 | Schéma de compression et désulfuration du gaz naturel. | 29 |
| Figure III.4 | Opération de reforming primaire et secondaire. | 31 |
| Figure III.5 | Schéma conversion du CO en CO₂. | 33 |
| Figure III.6 | Section de décarbonatation (élimination de CO₂). | 34 |

| | | |
|---------------------|--|-----------|
| Figure III.7 | Compression du gaz de synthèse décarbonaté. | 36 |
| Figure III.8 | Synthèse et réfrigération de l'ammoniac. | 38 |
| Figure IV.1 | Structure 3D du monoéthanolamine. | 42 |
| Figure IV.2 | Colonne d'absorption 101E. | 44 |
| Figure IV.3 | Schéma de Circuit de régénération de la solution MEA. | 45 |
| Figure IV.4 | Deux colonnes de régénération (102-EA/B). | 46 |
| Figure IV.5 | Schéma Circuit du condensat de processus. | 47 |
| Figure IV.6 | Molécule de zéolithe. | 48 |

Introduction générale

Introduction générale :

Introduction générale :

Dans le cadre de la stratégie globale du développement du pays, l'industrialisation joue un rôle prépondérant par la création des industries nécessaires et indispensables à une économie nationale indépendante, et le but principal de chaque industrie c'est l'amélioration de la production avec optimisation des équipements, mais pour avoir cette étape il faut maîtriser d'abord leur fonctionnement. Les branches d'industrie sont nombreuses et parmi elles celles des engrais dont la matière de base est l'ammoniac.

La synthèse de l'ammoniac est un procédé très important dans l'industrie des produits chimiques. L'ammoniac est la matière première pour une variété de produits dans l'industrie, il est utilisé pour la production des engrais chimiques, des produits explosifs, des polymères, des acides, des réfrigérants et dans d'autres domaines industriels, la diversité des usages de ce produit chimique a poussé les producteurs à accroître les capacités de production de ce dernier (par exemple en passant de 62 millions de tonnes en 2000 à 130 millions de tonnes en 2018).

La synthèse de l'ammoniac est obtenue à partir du diazote gazeux atmosphérique et du dihydrogène gazeux en présence d'un catalyseur solide à base de fer dans des conditions très sévères dans un réacteur chimique adiabatique.

Pour avoir un bon rendement, il faut préserver les équipements sur un investissement à long terme et essayé de trouver des solutions sur les problèmes aux quelles nous sommes confrontés au niveau d'unité.

Le but de nos études est de proposer un procédé de décarbonatation par adsorption qui remplacerait le processus actuel (colonne d'absorption), pouvant offrir plus d'avantages que d'inconvénients au niveau de la colonne 101-E, en vue d'améliorer la décarbonatation pour éviter le bouchage par le dioxyde de carbone des équipements de liquéfaction de l'ammoniac.

Notre étude est structurée en 5 chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présentons l'unité FERTIAL.
- Le deuxième chapitre présente les notions générales sur l'ammoniac.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la synthèse de l'ammoniac.

Introduction générale :

- Le quatrième chapitre, est la description de la section de décarbonatation.
- La partie calcul, est présentée dans le cinquième chapitre.
- Conclusion générale.

CHAPITRE I
Présentation de l'entreprise
FERTIAL

Chapitre I : Présentation de l'unité « FERTIAL » :

I.1. HISTORIQUE DE L'ENTREPRISE

Le complexe FERTIAL, filiale du groupe ASMIDAL dont la stratégie globale de développement est connue à sa date de création (1972) sous le nom de complexe d'engrais phosphatés «SONATRACH ».

S'inscrivant dans le cadre de la restructuration organique des sociétés : l'entreprise nationale des engrais et produits phytosanitaires sous l'appellation « ASMIDAL » (ASMIDALDJAZAIRIA) a été créé par le décret N °84-258du 01/09/1984.

L'implantation du complexe a été choisie sur la base des considérations économiques suivantes :

- Existence d'une infrastructure importante caractérisée par la proximité des installations portuaires (trois kilomètres) et les moyens de communication rapides.
- Des utilités proches (eau de mer, eau de barrages).
- Les centrales thermiques d'EL HADJAR de ANNABA (énergie électrique).
- Proximité des gisements de minerais (phosphate) à 300 km au sud d'ANNABA (DJEBEL ONK)

Sa vocation principale est la production des engrais, la distribution et la commercialisation. L'exportation de l'ammoniac a débuté en 1986 vers les pays arabes, les pays africains ainsi qu'à travers les pays méditerranéens.

En 1996, ASMIDAL est devenue une entreprise publique économique (EPE) au capital de 2.275Millions DA.

En 2001, elle a réalisé un chiffre d'affaires de 12 milliards de dinars dans l'exportation des engrais soit l'équivalent de 64 millions de dollars.

Elle est devenue parmi les sociétés les plus cotées à l'échelle nationale et internationale et elle est classée 7ème mondiale dans l'exportation de l'ammoniac.

ASMIDAL est aussi partenaire dans d'autres sociétés avec 17% de taux de participation à l'institut supérieur de gestion(ISGA), 20% de taux de participation avec la société de gardiennage et de surveillance (SGS) ANNABA.

Chapitre I : Présentation de l'unité « FERTIAL » :

ASMIDAL est organisée sous la forme de groupe dont le siège social est sis à Annaba. Elle comprend :

- ✓ **FERTIAL** : Complexe fabriquant des engrais phosphatés, azotés et de l'ammoniac.
- ✓ **ALZOFERT** : Complexe fabricant des engrais azotés et de l'ammoniac.
- ✓ **KIMIAL** : Entreprise fabriquant de la tripolyphosphate de sodium.
- ✓ **ALCHEMTRAD** : Importation et exportation des produits du groupe ASMIDAL.
- ✓ **CAJAS** : Gestion et développement des activités à caractère social.
- ✓ **SOMIAS** : Groupe Maintenance industrielle.
- ✓ **ASFERTRADE** : Entité autonome de disposition et de commercialisation des engrais.
- ✓ **I.S.G.A** : Institut supérieur de gestion d'Annaba.
- ✓ **S.G.S** : Social de gardiennage et de surveillance.

I.2. PRESENTATION DE FERTIAL (SPA)

FERTIAL est organisée sous la forme d'une société par action (SPA) ,66% groupe espagnol Vilar mir, 34% ASMIDAL Algérie qui représente un capital social de 17697000000.00DA. Sa durée de vie est de 99ans. Elle est inscrite au le registre de commerce sous le N° 0363222B01 et son N° d'identification statistique 0001305053906 dans le siège est située à plate-forme ANNABA route des salines BP 3088.

I.2.1. Directions de plate-forme :

On distingue deux pôles industriels :

Plate-forme ANNABA : Situé sur la côte dans la zone touristique. Fabrication d'ammoniac, Acide Nitrique, Nitrate d'ammonium, UAN, NPK, SSP.

Plate-forme Arzew (ALZOFERT) : situé sur la côte ouest, dans la zone industrielle d'Oran.

En tourné de l'industrie pétrochimique (Sonatrach, Sonelgaz, Fertial), il existe de nombreuses entreprises de services dans la zone, fabrication de : Ammoniac, Acide nitrique, Nitrate d'ammonium et UAN [1].

Chapitre I : Présentation de l'unité « FERTIAL » :

I.2.2. Présentation de la plate-forme ANNABA

FERTIAL en tant que EPE/SPA, Fertiale du groupe ASMIDAL, a été créé le 01/03/2001.



Figure I.1 : le complexe FERTIAL Annaba [2].

Elle est dirigée par un président directeur général(PDG), et elle emploie environ 804 travailleurs au 30 juin 2010 répartis comme suit :

| CSP | Cadres gestionnaires | Cadres supérieur | Cadres | Maitrise | Exécution | Total |
|-----------------------------|-------------------------|---------------------|--------|----------|-----------|-------|
| Effectif Permanent | 38 | 16 | 72 | 276 | 402 | 804 |
| FERTIAL Usine Annaba | | | | | | |

Tableau I.1 : effectifs personnelle de FERTIAL (Juin 2010).

Dans le complexe il y a lieu de distinguer deux zones :

La zone sud qui comprend les anciens ateliers dont le démarrage remonte à 1972 (engrais phosphatés). Elle est composée de trois ateliers principaux : Atelier d'engrais NPK , Atelier super simple phosphate SSP, Atelier UAN : engrais liquide.

La zone nord (engrais azotés) qui comprend les ateliers « dits nouveaux » et le démarrage remonte à 1982. Cette zone comprend également cinq ensembles :

Atelier acide nitrique (NI).

Chapitre I : Présentation de l'unité « FERTIAL » :

Atelier nitrate d'ammoniac (NA).

Atelier d'ammoniac (NH₃).

L'installation de manutention et de stockage.

Centrale utilités.

I.2.3. Principales activités

FERTIAL d'Annaba a plusieurs activités, nous pouvons citer les activités les plus importantes dans le tableau ci-dessous :

| Production | Capacité |
|------------------------------|----------------------------------|
| Ammoniac(NH ₃) | 1000T/JOURS |
| Nitrate d'ammonium | 1000(02lignes de 500T/J chacune) |
| Acide nitrique | 800(02lignes de 400T/J chacune) |
| SSP (super simple phosphate) | 1200T/J |
| Engrais Phosphatés | 2000(02lignes de 1000T/J) |
| UAN (urée acide nitrique) | 600T/J |

Tableau I.2 : principales activités de l'entreprise FERTIAL.

Remarque : Une partie du nitrate et de l'ammoniac, est autoconsommée par FERTIAL, pour la production d'autres produits.

Le tableau, ci-après reprend la liste des produits fabriqués ou vendus par FERTIAL.

| Désignation des produits | Produits fabriquées | Produits vendus |
|-----------------------------------|---------------------|-----------------|
| NPK 15.15.15 S (base sulfate) | Oui | Oui |
| NPK 15.15.15 C (base chlorure) | Oui | Oui |

Chapitre I : Présentation de l'unité « FERTIAL » :

| | | |
|--|-----|-------------------------|
| NPK 10.10.10 S (base sulfate) | Oui | Oui |
| PK 04.20.25 S | Oui | Oui |
| TSP 0.46.0 | Oui | Oui |
| SSP | Oui | Oui |
| Nitrate d'ammonium NH₄NO₃ 33,5% | Oui | Autoconsommation +vente |
| UAN 32% | Oui | Oui |
| Urée 46% | Oui | Autoconsommation +vente |
| Sulfate d'ammoniac | Oui | Oui |
| Ammoniac | Oui | Autoconsommation +vente |

Tableau I.3 : les produits fabriqués ou vendus par Fertial.

I.2.4. Objectifs de l'entreprise :

Dans le national du développement économique et social du pays, l'entreprise est chargée de :

- * Promouvoir et développer l'industrie des engrais et produits phytosanitaire.
- * Exploiter, gérer et rentabiliser les moyens humains, matériels et financiers dont elle dispose en vue de satisfaire les besoins du marché national et l'exportation.
- * Favoriser l'épanouissement de l'imagination et l'initiative et faire appel aux moyens locaux.
- * Développer la coopération dans le cadre de la politique nationale en la matière.

I.2.5. Investissements :

De 2005 à 2008 : L'usine d'Annaba a bénéficié d'un investissement de plus de 3,5 milliards de dinars, destiné à la réhabilitation et à la modernisation de ses installations notamment les unités de production qui ont bénéficié de 62% des investissements globaux.

Chapitre I : Présentation de l'unité « FERTIAL » :

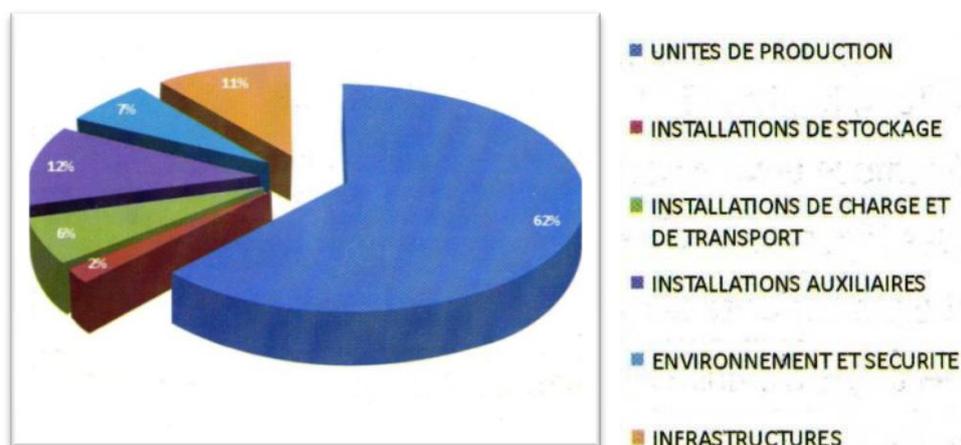


Figure I.2 : l'investissement 2005 à 2008.

En 2009: FERTIAL poursuit sa politique engagée pour la modernisation de l'usine d'Annaba. Celle-ci a bénéficié d'investissements importants au cours de l'année 2009. La moitié de ces investissements a concerné les installations de production.

I.3. Production de l'entreprise:

Les différents produits fabriqués sont regroupés dans le tableau suivant :

| Unités | Capacité (tonne/an) | Capacité (tonne/jour) |
|--|------------------------|--------------------------|
| Engrais phosphaté(NPK) | 550000 | 1000 |
| Super phosphate(SSP) | 42000 | 1200 |
| Ammoniac(NH3) | 330000 | 1000 |
| Acide nitrique(HNO3) | 264000 | 800 |
| Nitrate d'ammonium(NH ₄ NO ₃) | 330000 | 1000 |

Tableau 1.4 : production des différents produits fabriqués.

Fertial exporte certains produits vers l'étranger :

- **NH₃**: Espagne, France, Italie, Grèce, Belgique, Cuba, grand Bretagne, Turquie et

Chapitre I : Présentation de l'unité « FERTIAL » :

Maroc.

- **UAN** : France, Espagne et USA.
- **Nitrate** : Tunisie et Maroc.
- **SPP** : Maroc, Grèce, France, Italie et Brésil.

L'unité d'ammoniac représente une grande valeur économique de la société, pour cela

FERTIAL, l'a met toujours en priorité par rapport aux autres unités **[1]**.

CHAPITRE II

Notions générales sur

l'ammoniac

Chapitre II : Notions générales sur l'ammoniac :

II.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre on présentera une brève introduction sur l'ammoniac, ses propriétés physiques et chimiques ainsi que ses influences sur l'environnement, sa toxicité et ses risques. On parlera aussi de ses différentes utilisations.

II.2. DEFINITION

L'ammoniac est un composé chimique, de formule NH_3 , et dégageant une odeur piquante très fortement désagréable. C'est une molécule pyramidale à base trigonale : l'atome d'azote (N) est au sommet et les trois atomes d'hydrogène occupent les trois coins de la base triangulaire équilatérale, ayant 1.64 \AA de côté, et pouvant être considéré comme formant la base d'une pyramide régulière aplatie, de hauteur à 0.36 \AA , dont l'atome d'azote occuperait le sommet, cette structure résulte de la liaison entre l'hydrogène et les trois électrons de l'azote. Le moment diélectrique de la molécule NH_3 est égale $0,5 \cdot 10^{-29}$ coulomb/mètre, presque aussi élevé que celui de la molécule H_2O [3].

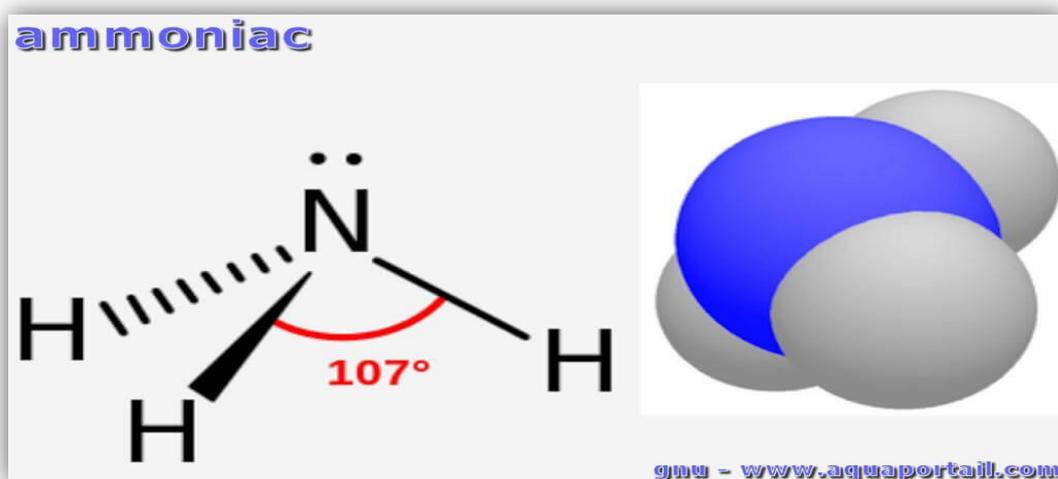


Figure II.1 : structure de l'ammoniac [4].

Chapitre II : Notions générales sur l'ammoniac :

II.3. CARACTERISTIQUES DE L'AMMONIAC

L'ammoniac NH_3 existe naturellement sous forme de gaz dans les CNTP et se liquéfie facilement à une légère surpression. Il est produit par la décomposition de matières organique, soluble dans l'eau, toxique avec une forte odeur piquante, inflammable, incolore, basique avec une densité de 0,77g/l soit plus léger que l'air et hygroscopique.

II.4. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Formule chimique : NH_3 .

Masse molaire 17,03 g/mol.

En phase Gazeuse :

Masse volumique du gaz (1,013 bar et $-33,35^\circ\text{C}$) $0,86 \text{ Kg/m}^3$.

Masse volumique de la phase gazeuse (1,013 bar et 15°C) $0,73 \text{ Kg/m}^3$.

Facteur de compressibilité (1,013 bar et 15°C) 0,9929.

Volume spécifique (1,013 bar et 25°C) $1,411 \text{ m}^3/\text{Kg}$.

Chaleur spécifique à pression constante (1,013 bar et 25°C) $0,037 \text{ KJ/mol.K}$.

Chaleur spécifique à volume constante (1,013 bar et 25°C) $0,028 \text{ KJ/mol.K}$.

Viscosité (1,013 bar et 0°C) 0,000092 poise.

Conductivité thermique (1,013 bar et 0°C) $22,19 \text{ mW/m.K}$.

En phase Liquide :

Masse volumique de gaz (1,013 bar et $-33,35^\circ\text{C}$) 700 Kg/m^3 .

Equivalent Gaz/Liquide (1,013 bar et 15°C) 947 vol/vol.

Point d'ébullition (1,013 bar) $-33,35^\circ\text{C}$.

Chaleur latente de vaporisation (1,013 bar et $-33,35^\circ\text{C}$) $1371,2 \text{ KJ/Kg}$.

Pression de vapeur (21°C) 8,852 bar Viscosité (20°C) $0,155 \text{ Cp} = 0,155 \text{ mPa.s}$.

Chapitre II : Notions générales sur l'ammoniac :

En phase solide :

Température de fusion 77,7°C.

Chaleur latente de fusion (1,013 bar au point de triple) 331,37KJ/Kg.

II.5. HISTORIQUE SUR LA PRODUCTION D'AMMONIAC

Jusqu'au milieu du XIXème siècle, l'ammoniac était produit par distillation du purin ou du fumier puis il a été extrait des eaux-vannes (eaux usées résidentielles) dans lesquelles il se forme par décomposition de l'urée. A partir de 1850, l'ammoniac est obtenu comme sous-produit lors de la production du gaz de ville par carbonisation de la houille menant à la formation d'ammoniac qui va se condenser sous forme d'eau ammoniacale. En 1909, Robert Le Rossignol PACLEM 6 développe la première synthèse de l'ammoniac par hydrogénation du diazote sous haute pression en utilisant des catalyseurs à base d'oxyde de fer. Ce procédé est acheté par BASF et développé à l'échelle industrielle en 1913 par Karl Bosch. Encore utilisé aujourd'hui à l'échelle industrielle, il porte désormais le nom de procédé Haber-Bosch.

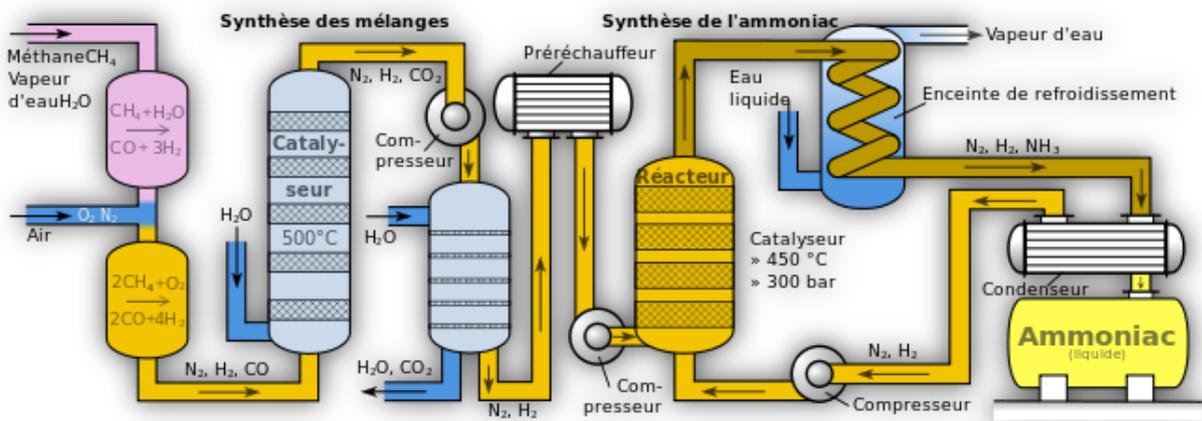


Figure II.2 : Schéma simplifié du procédé Haber-Bosch.

II.6. LE PROCEDE HABER-BOSCH

Il s'agit de faire réagir le diazote et l'hydrogène afin de former l'ammoniac comme le montre l'équation (2). Cette synthèse est réalisée sous haute pression (80-300 bar), en température (350-500°C) et en présence d'un catalyseur à base de fer dont la composition est détaillée dans le tableau

Chapitre II : Notions générales sur l'ammoniac :



$$\Delta H_{r^{\circ}298} = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$$

| Composant | %pds |
|--------------------------------|------|
| Fe ₃ O ₄ | 94,3 |
| Al ₂ O ₃ | 2,3 |
| CaO | 1,7 |
| K ₂ O | 0,8 |
| MgO | 0,5 |
| SiO | 0,4 |

Tableau II.1 : composition du catalyseur au fer classiquement utilisé dans le procédé Haber-Bosch.

Au cours d'un cycle réactionnel, le rendement en ammoniac est voisin de 20%. Après plusieurs recyclages des gaz non consommés, il est possible d'atteindre un rendement de 98% en ammoniac.

II.7. PRODUCTION MONDIALE D'AMMONIAC

Du fait d'une demande toujours plus importante au fil des ans, la production industrielle mondiale n'a cessé de croître, comme le montre ; à partir de H₂ et N₂ a été estimée à 122 millions de tonnes en 2006. Exprimée le plus souvent en millions de tonnes d'azote N, elle approcherait de 136,5 millions de tonne en 2012, la majeure partie étant produite par l'intermédiaire du procédé Haber-Bosch.

Chapitre II : Notions générales sur l'ammoniac :

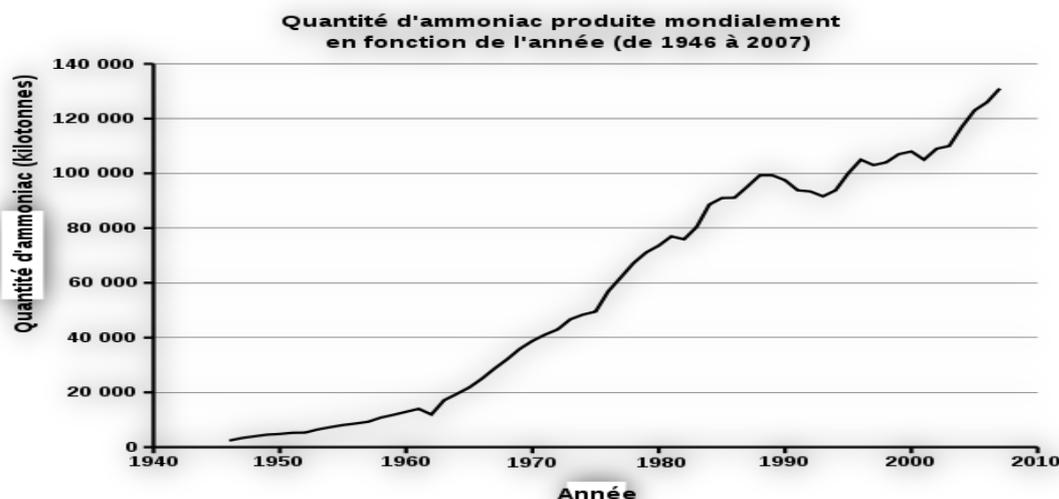


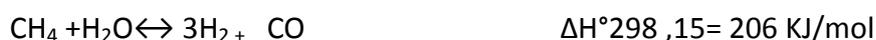
Figure II.3: production industrielle d'ammoniac de 1945 à 2010.

II.8. MATIERES PREMIERES

Le gaz naturel est à l'heure actuelle la source idéale d'hydrogène pour la synthèse de l'ammoniac.

Ceci pour des raisons économiques, à cause du rapport N/H favorable, d'une faible teneur en soufre. Pour son pouvoir calorifique élevé dans le procédé à la fois comme matière énergétique et comme matière première source d'hydrogène.

Les deux réactions de reforming du méthane et de conversion du monoxyde de carbone sont les suivantes :



D'autres matières premières peuvent être utilisées suivant les conditions économiques locales, ce sont le naphta, les résidus de pétrole et les carbones gazéifiés.

L'oxydation partielle d'hydrogène, notamment du méthane, pourrait apparaitre comme une solution plus intéressante. Le procédé est en effet auto thermique et ne requiert pas de catalyseur.

Il faut noter qu'à partir de 1980 on a constaté que le coût du naphta étant dans certains cas supérieur à celui de l'ammoniac disponible sur le marché international.



Figure II.4: La matière première.

II.9. Présence de l'ammoniac dans l'environnement

L'ammoniac est très soluble dans l'eau, une partie de l'ammoniac entre en réaction d'équilibre avec l'eau, la teneur de l'eau en ammoniac représente la somme totale de la teneur en ammoniac, et en ion ammonium.

Dans la plupart des eaux naturelles, l'azote ammoniacal existe principalement sous forme de NH_4^+ . L'ammoniac se trouve dans la plupart des eaux par suite de la dégradation biologique des matières organiques azotées, mais il peut également s'infiltrer dans les eaux souterraines, et les eaux de surface par suite de déversement de déchets industriels.

On a déterminé que la teneur moyenne en ammoniac (exprimée en azote) dans l'eau non traitée était de 0,020 mg/L, avec une plage de < 0,02 à 0,65 mg/L.

Après traitement, la teneur moyenne passait à 0,17 mg/L. (plage < 0,02-0,40 mg/L). La plus grande partie de l'ammoniac présent dans l'air est produite par des processus biologiques naturels, mais des quantités additionnelles d'ammoniac sont émises dans l'air par suite de la distillation et de la combustion du charbon et de la dégradation biologique des engrais.

Chapitre II : Notions générales sur l'ammoniac :

Les émissions naturelles et anthropogènes d'ammoniac dans l'air ont été respectivement des émissions naturelles provenant de déchets biologiques, déchets d'origine animale qu'on retrouve dans les parcs d'engraissement et les feux de forêt. Dans le sol, la concentration d'ammoniac est élevée et dépend des espèces de bactéries présentes, de la quantité de végétation, des caractéristiques du sol et des conditions climatiques générales.

On trouve l'ammoniac dans un certain nombre de denrées alimentaires comme le fromage, la viande vieillie ou entreposée et les légumes entreposés. L'ammoniac se forme par suite de la fermentation et de la désamination auto lytiques. Les sels d'ammonium sont largement utilisés dans les aliments cuits au four, les bonbons, la gélatine, les graisses, les huiles, les gelées, les fromages, les fruits traités et les boissons.

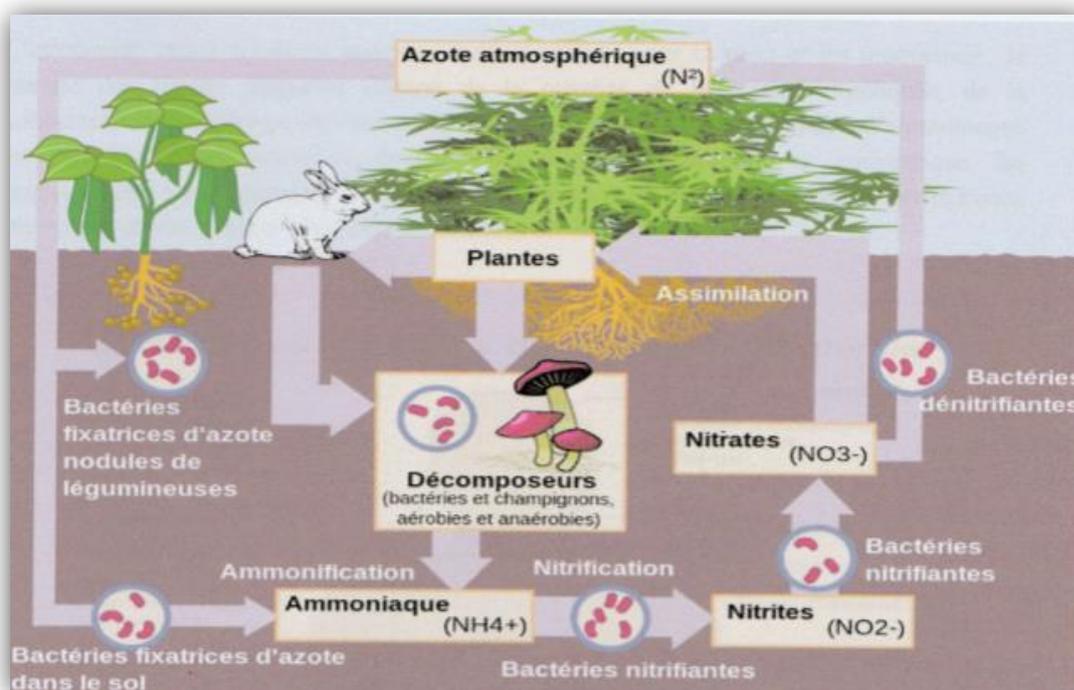


Figure II.5 : l'ammoniac dans le cycle de l'azote.

II.10. TOXICITES ET RISQUES DIVERS

Chapitre II : Notions générales sur l'ammoniac :

Toxicité :

Au contact avec l'humidité, l'ammoniac (NH_3) est rapidement transformé en ammoniacque (NH_4OH) responsable de l'attaque caustique de la peau et des muqueuses par pénétration du gaz à travers les voies respiratoires aussi bien chez l'homme que chez l'animal. La plus grande partie de l'ammoniac inhalé est retenue (transformée en ammoniacque) au niveau des voies aériennes supérieures.

L'absorption digestive, respiratoire ou percutanée de l'ion ammonium formé par la combinaison d'ammoniac et d'eau n'a pas fait l'objet d'étude.

L'absorption d'ions ammonium est certainement faible. Elle n'est jamais responsable d'hyperammoniémie. Les ions d'ammonium absorbés sont transformés en urée et servent à la synthèse des acides aminés, l'excrétion est surtout rénale (il existe également une faible élimination sudorale).

L'exposition à de fortes concentrations d'ammoniac produit une irritation intense, puis des lésions caustiques des muqueuses oculaires, des voies respiratoires et de la peau. A l'autopsie des animaux, on constate des ulcérations, des épithéliums oculaires et respiratoires, un œdème aigu pulmonaire hémorragique et parfois des atélectasies, la rétention de l'ammoniac dans les voies aériennes supérieures est importante.

L'ammoniac et ses solutions aqueuses sont caustiques pour la peau et les muqueuses; la gravité des lésions produites dépend de la quantité de la solution appliquée, de la concentration et du temps de contact. L'ingestion d'une solution concentrée d'ammoniac est immédiatement suivie de douleurs buccales, rétro sternales et épigastrique, les vomissements sont fréquents; ils sont habituellement sanglants l'examen de la cavité bucco pharyngée révèle, presque toujours, des brûlures sévères.

Risques divers :

L'ammoniac, gaz relativement peu inflammable, peut former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 15% à 28% en volume, son potentiel d'inflammabilité n'est que

Chapitre II : Notions générales sur l'ammoniac :

légèrement inférieur à celui de certains gaz qui répondent aux critères officiels d'inflammabilité.

Il peut, s'il entre en contact avec certains produits chimiques, notamment le fluor, le chlore, le brome, l'iode, le mercure et l'oxyde d'argent, former un mélange explosif, les feux provoqués par l'ammoniac sont difficiles à éteindre. L'ammoniac humide agit violemment sur l'argent, le cuivre, le zinc et bon nombre de leurs alliages. Il attaque également l'aluminium, mais dans une moindre mesure. Il ne réagit pas sur le fer ni sur l'acier.

Principaux mécanismes d'action des particules fines sur la santé (source : InVS, 2014)

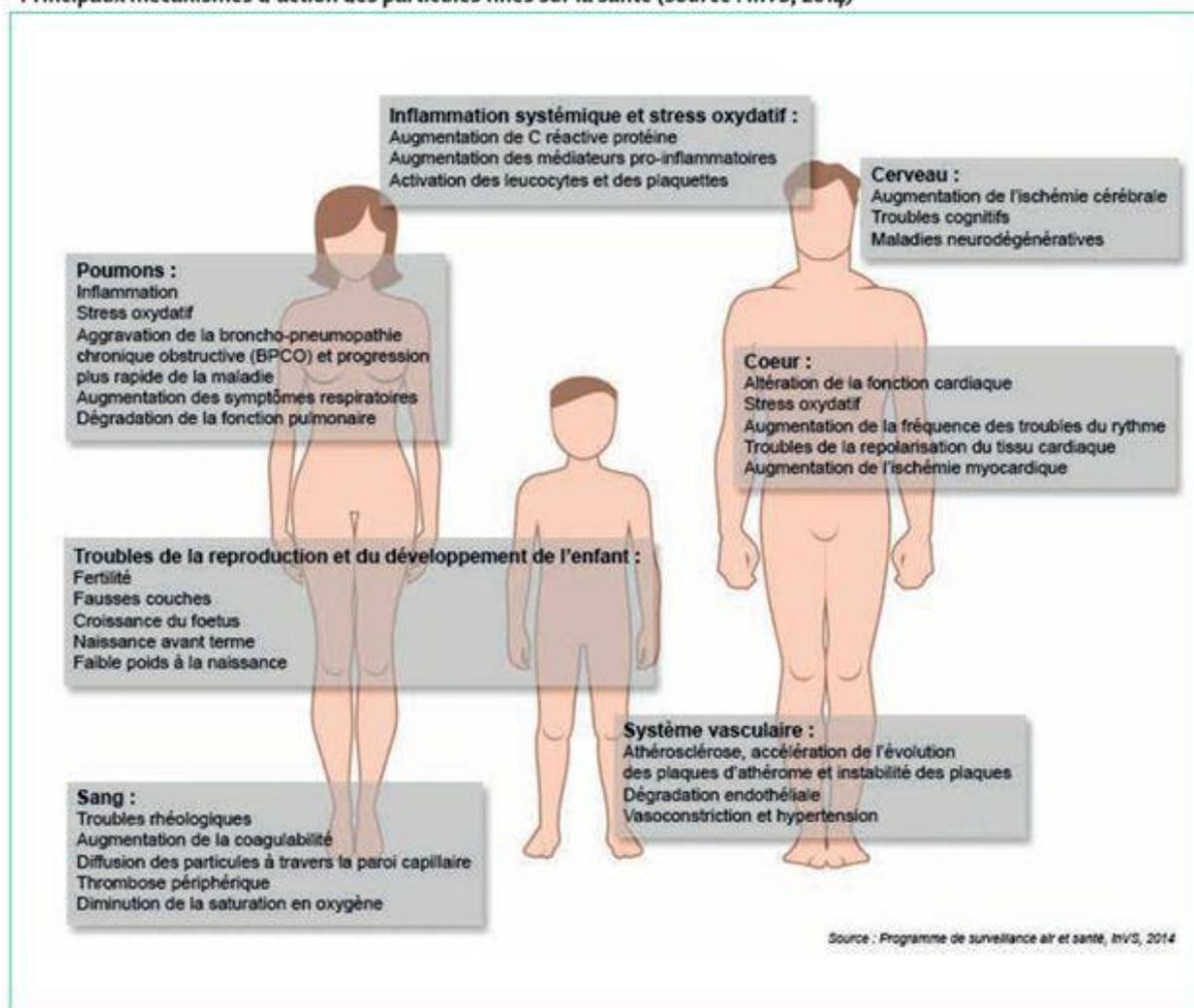


Figure II.6: principaux symptômes de l'ammoniac.

II.11. L'UTILISATION DE L'AMMONIAC

Chapitre II : Notions générales sur l'ammoniac :

II.11.1. Les engrais :

Le gaz ammoniac est principalement utilisé par l'industrie des engrais en application directe et en tant que matière indispensable pour la synthèse des engrais azotés comme :

a) Urée : est le principal produit pour le traitement de l'ammoniac.

b) Sulfate d'ammoniaque : est un additif important dans les engrais chimiques.

Il est également utilisé pour la fabrication de poudre pour extincteur, pour la fabrication de papiers très inflammables ou de l'extraction de métaux comme le chrome et l'or.

c) Nitrate d'ammonium: est l'élément principal de nombreux engrais chimiques et d'explosifs industriels.

II.11.2. Fabrication des produits chimiques :

a) Acide nitrique HNO_3 : est principalement traité pour devenir un engrais chimique (ammonitrate granulé, solution d'urée et de nitrate d'ammoniaque) et un produit technique utilisé comme acide adipique, dérivés nitrés et aniline. Il se neutralise avec des bases en nitrate comme sel de fertilisation et matières explosives.

b) Bicarbonate de soude : production de soda.

c) Carbonate de sodium : production de soda.

d) Hydrazine (N_2H_4): on utilise de l'hydrazine dans les propergols pour fusée ou pour la production électrochimique de courant dans des cellules secondaires.

II.11.3. Fabrication de médicaments

Le sulfamide qui empêche la croissance et la multiplication de bactéries, est utilisé lors de la fabrication de médicaments. Il requiert des acides para-amino-benzoïques (PABA) pour la biosynthèse d'acides foliques, les médicaments contre la malaria et vitamines comme la vitamine B, le nicotinamide (niacinamide) et la vitamine B1.

II.11.4. Fabrication de pâte chimique et de papier

Sulfate d'ammonium NH_4HSO_3 : permet le traitement du bois dur.

Chapitre II : Notions générales sur l'ammoniac :

II.11.5. Autres usages :

a) Utilisation dans la technique frigorifique : fabrication de glace dans les grandes installations frigorifiques, les installations de climatisation pour bâtiments et usines.

b) Utilisation dans l'industrie sidérurgique: est utilisé pour le recuit brillant de l'acier et pour l'extraction du zinc et du nickel.

c): Utilisation dans l'industrie du nettoyage la solution ammoniacale est utilisée comme agent nettoyant comme « Cloudy Ammonia ».

d) Fabrication de l'eau ammoniacale: est utilisé pour le traitement des métaux comme la nitruration des aciers, l'extraction de certains métaux de leurs minerais, comme le cuivre, pour la régulation de pH, l'élimination des oxydes d'azote et des oxydes de soufre, des gaz de combustion.....etc [3].

CONCLUSION :

Dans ce chapitre, on a présenté brièvement l'ammoniac, ses propriétés physiques et chimiques ainsi que ses différentes utilisations.

Dans le chapitre suivant, la synthèse de l'ammoniac est décrite.

CHAPITRE III :

Synthèse de l'ammoniac

II.1. INTRODUCTION

Le procédé d'ammoniac compte parmi les procédés les plus utilisés au monde.

L'ammoniac est un produit utilisé dans beaucoup de domaines scientifiques et industriels et présente une source économique importante pour le fabriquant.

L'ammoniac pur a été produit pour la première fois en 1774 par Priestley.

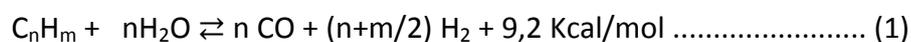
Les travaux de Haber et la mise au point du procédé Haber-Bosch ont abouti à la production industrielle de NH₃ en 1913 dans l'usine BASF en Allemagne. En se basant sur des études de l'équilibre à haute pression avec recyclage du gaz non converti, ainsi il a pu développer un réacteur catalytique complet destiné à la production de l'ammoniac à l'échelle industrielle avec un impact économique considérable.

III.2. PRINCIPE DU PROCEDE DE FABRICATION DE L'AMMONIAC :

Le principe de fabrication de l'ammoniac consiste à faire réagir en présence de catalyseur à base de fer, l'hydrogène issu du gaz naturel et l'azote de l'air. La production d'hydrogène s'effectue principalement par vapore-reformage ou reformage à la vapeur d'eau du gaz naturel puis la conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone produit. Ensuite le gaz de synthèse est purifié de tous les composés oxygénés avant d'être introduit dans le réacteur de synthèse d'ammoniac.

Les principales réactions mises en œuvre sont les suivantes :

- ✓ Reformage de l'hydrocarbure :



- ✓ Conversion de l'oxyde de carbone :



- ✓ Synthèse de l'ammoniac :



III.3. MATIERES PREMIERES ET LEUR PREPARATION

La fabrication de l'ammoniac nécessite les matières premières suivantes :

1) Eau

Deux types d'eau sont utilisés :

- **L'eau de barrage** : elle est utilisée comme eau industrielle pour produire la vapeur au niveau des chaudières de récupération 101-C, 102-C et 103-C ainsi que dans la chaudière auxiliaire 105-B.
- **L'eau de mer**: elle est traitée dans la centrale d'utilité 2 de façon à éliminer les impuretés qui peuvent influencer sur la marche normale des appareils parce qu'elle sert au refroidissement. Elle est amenée par des pompes spéciales pour alimenter les différents organes de l'unité.

2) Vapeur d'eau

La majeure partie de la vapeur est produite sur place comme suit :

- 21 T/h dans les chaudières de récupération 101-C, 102-C et 103-C.
- 107 T/h dans la chaudière auxiliaire 105-B.

L'autre partie provient de la centrale thermique en cas de besoin. Cette vapeur est utilisée pour convertir le méthane dans les tubes catalytiques du four 101-B et pour actionner les turbines d'entrainements des compresseurs.

3) Air

Il est aspiré par le turbo compresseur 101-J à partir de l'atmosphère. Il est tout d'abord filtré à travers les filtres 101-L et 102-L, déshumidifié, puis il est comprimé dans le 1er étage du compresseur 101-J, ensuite dans le deuxième étage jusqu'à une température d'environ 204°C et une pression de 34,17 bars. Il est chauffé ensuite dans la section de convection du four 101-B jusqu'à une température de 466°C pour être envoyé vers le réacteur de reforming secondaire afin de fournir l'azote nécessaire à la réaction de synthèse. D'autre part il va fournir l'oxygène nécessaire à la réaction de combustion du méthane non converti volontairement provenant du four de reforming primaire.

4) Gaz naturel

Le gaz naturel est la source essentielle d'hydrogène destiné à la synthèse de l'ammoniac.

Chapitre III : Synthèse de l'ammoniac :

Environ 90% de la production d'ammoniac est actuellement obtenu à partir du gaz naturel.

Pour des raisons économiques (coût des matières premières, coût d'investissement et d'exploitation). Le gaz naturel est ramené du port à une pression minimale de 19 bars (effectifs) et à une température de 42°C, il passe d'abord par le séparateur 116-F pour éliminer tout liquide entraîné, en utilisant un déflecteur et un tamis à contre entrainement.

Le gaz sec sortant par le haut est divisé en deux parties :

- **Gaz naturel combustible:** il sert à produire de l'énergie thermique au niveau des brûleurs du four 101-B dans les préchauffeurs, 102-B, 103-B et dans la chaudière auxiliaire 105-B.
- **Gaz naturel de conversion :** il sert à produire l'hydrogène et le (CO) au niveau des tubes catalytiques [5].

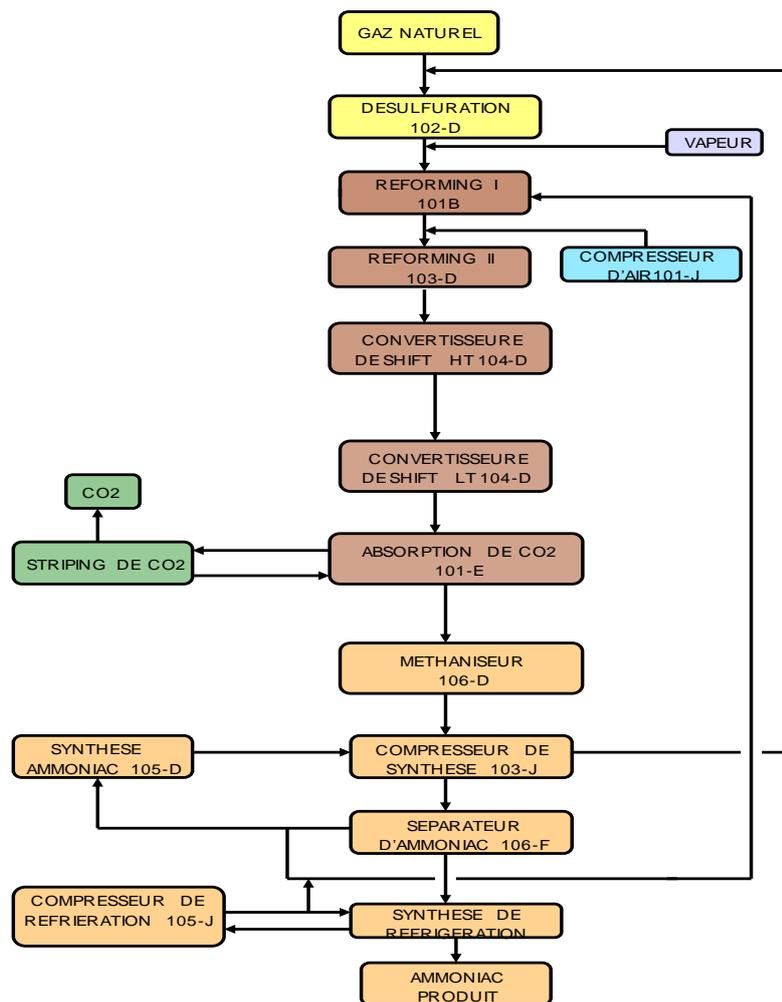


Figure III.1: diagramme de fabrication et de contrôle [6].

III.4. DIFFERENTES ETAPES DE FABRICATION DE L'AMMONIAC

La production d'ammoniac par reformage du gaz naturel comporte généralement les étapes suivantes :

1. Désulfuration finale du gaz naturel pour éliminer les dernières traces de soufre (0,25 ppm).
2. Reformage primaire à haute température pour obtenir l'hydrogène nécessaire à la fabrication de l'ammoniac.
3. Reformage secondaire à l'air avec lequel est introduit l'azote de synthèse, suivi d'une récupération de chaleur et d'une génération de vapeur à haute pression.

Chapitre III : Synthèse de l'ammoniac :

4. Conversion de CO en CO₂ par la vapeur d'eau, généralement en deux étapes à la température (371 °C) et à la température (242 °C).
5. Décarbonatation du gaz de synthèse où la teneur en CO₂ est abaissée à moins de 0,01 %.
6. Méthanisation qui élimine les traces de composés oxygénés (10 ppm).
7. Compression du gaz jusqu'à une pression de 150 bars.
8. Boucles de synthèse d'ammoniac: à haute pression (150bars) elle comporte :
 - Le réacteur catalytique de synthèse.
 - Une série d'échangeurs de chaleur où l'ammoniac produit est condensé et séparé à l'état liquide.
 - Un ensemble de réfrigération à l'ammoniac qui fournit le froid nécessaire au refroidissement et à la condensation de l'ammoniac produits.

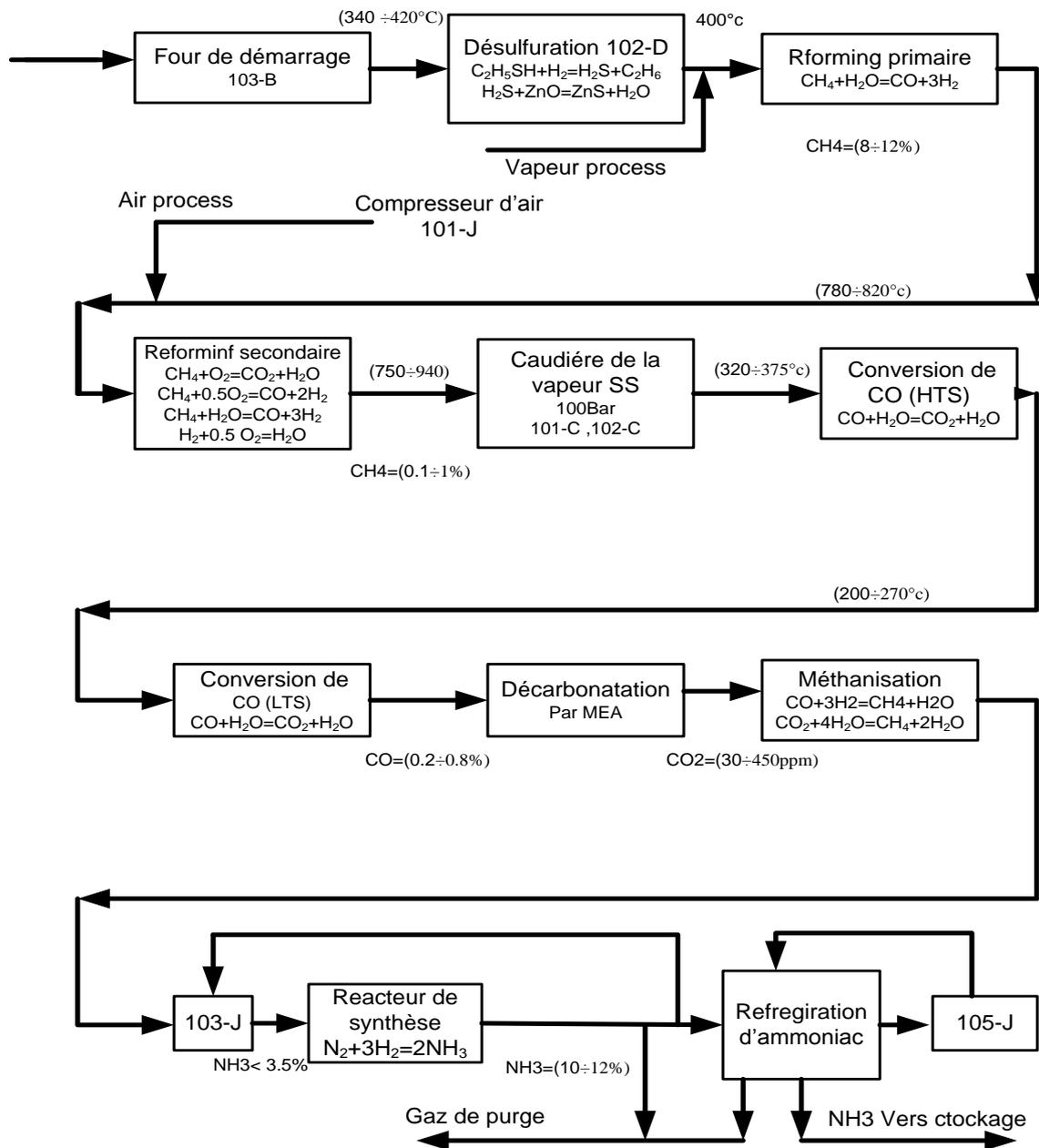


Figure III.2: schéma de principe de la production d'ammoniac à partir d'un gaz naturel.

III.5. PROCEDE DE FABRICATION DE L'AMMONIAC

Le procédé est le suivant :

III.5.1 Compression et désulfuration du gaz naturel

Le gaz naturel arrivant à une pression de 19 bars (effectif) et une température de 42°C , va être comprimé dans le compresseur 102-J jusqu'à 40 bars (effectif), après élimination de

Chapitre III : Synthèse de l'ammoniac :

toutes traces de liquide entraîné par le gaz dans le séparateur 116-F. Il est ensuite préchauffé jusqu'à 399°C dans le préchauffeur 103-B puis envoyé au réacteur de désulfuration 102-D pour éliminer toute trace de soufre, le réacteur est constitué de deux lits catalytiques fixes où s'effectuent les réactions de désulfuration suivantes :

- **Premier lit** : il est formé d'un volume de 6m³ de catalyseur à base de cobalt• molybdène (Co-Mo) pour la réaction d'hydrogénation suivante :



- **Deuxième lit**: ce lit est formé d'un catalyseur à base d'oxyde de zinc (ZnO) de volume de 9,9 m³. Il joue le rôle d'un réactif puisqu'il participe et se transforme en (ZnS) suivant cette réaction :



Dans cette section, la teneur en soufre est réduite de 1 ppm à 0,25 ppm.

À la sortie de la désulfuration le gaz contient moins de 0.50 ppm de soufre, et il est disponible pour l'alimentation du reforming. Pour le chauffage du gaz dans le 103-B, on utilise le gaz de combustion.

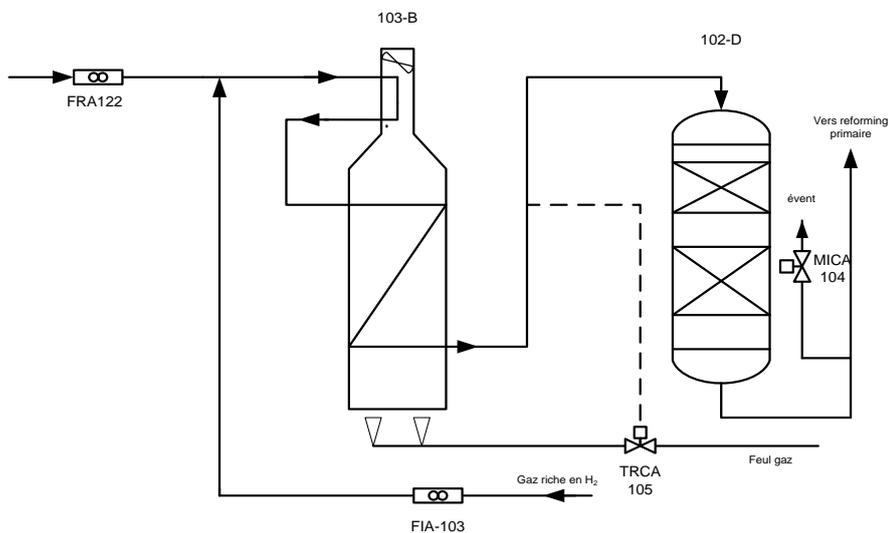


Figure III.3 : schéma de compression et désulfuration du gaz naturel.

III.5.2. Opération de reforming de gaz avec la vapeur

III.5.2.1. Reforming primaire

Le gaz désulfuré est mélangé avec de la vapeur d'eau à une pression moyenne de 40 bars (effectif) dans un rapport vapeur/gaz = 3/1. Il est ensuite préchauffé dans le faisceau chaud de la zone de convection par les gaz de carneau jusqu'à 522°C avant d'être distribué dans les 378 tubes du four 101-B. Ces tubes sont remplis de catalyseur à base d'oxyde de nickel où s'effectuent les réactions suivantes:



La réaction globale est donc :

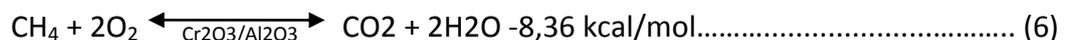


La réaction globale étant endothermique, 200 Brûleurs sont prévus pour assurer l'apport d'énergie nécessaire à la réaction qui s'effectue à une température de 822°C. Le gaz est partiellement reformé il reste 9,58% CH₄ non transformé volontairement celui-ci sera envoyé dans le réacteur de reforming secondaire 103-D.

III.5.2.2. Reforming secondaire

Le gaz entrant dans le réacteur 103-D va réagir avec l'oxygène de l'air laissant que l'azote. L'air du procédé provenant du compresseur d'air 101-J et la vapeur supplémentaire sont préchauffés à 466°C dans la section de convection du four de reforming primaire et entrant dans la chambre de combustion où il va réagir avec le gaz non converti à travers deux lits catalytiques fixes :

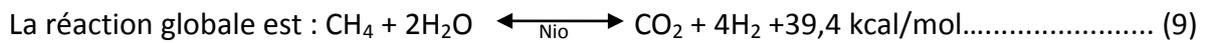
- **Premier lit** : de catalyseur (Cr₂O₃/Al₂O₃) de volume 5,03 m³.



Chapitre III : Synthèse de l'ammoniac :

- **Deuxième lit** : de catalyseur à base d'oxyde de Nickel (NiO) de volume 24,31 m³.

La réaction qui s'y déroule est la suivante :



L'effluent contenant 0.33% de CH₄ est refroidi dans deux chaudières de récupération 101-C et 102-C jusqu'à 371°C avant de passer dans la section de conversion de shift.

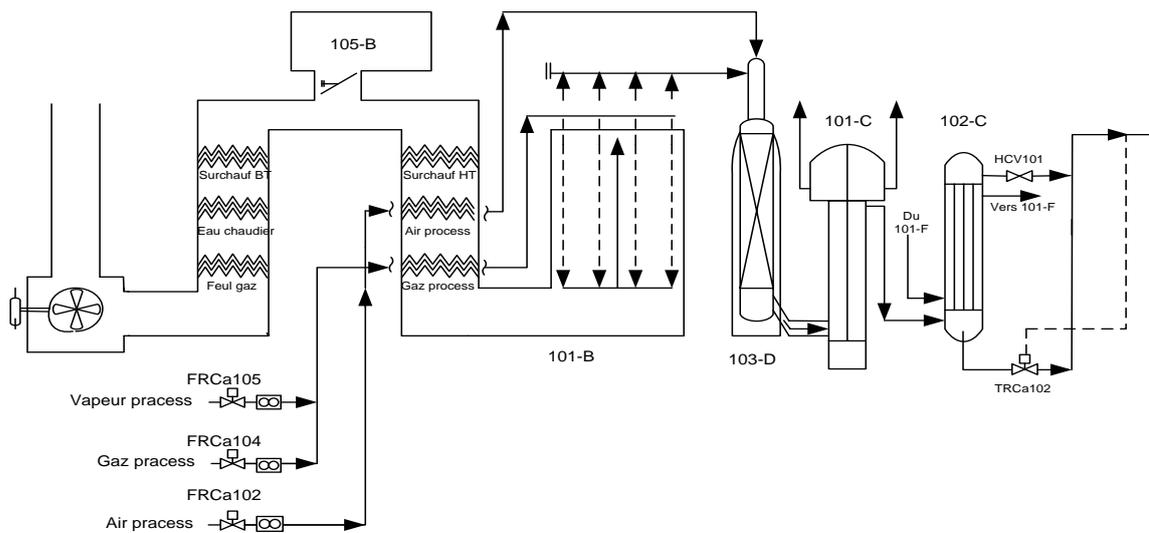


Figure III.4: opération de reforming primaire et secondaire.

III.5.3. Conversion du CO en CO₂ (convertisseur de shift)

Cette réaction se déroule dans le réacteur 104-D, où la quantité de CO va être convertie en CO₂ en raison de la difficulté d'éliminer le CO par la solution de monoéthanolamine. Le mélange gaz-vapeur est envoyé au convertisseur de shift pour transformer la majeure partie

Chapitre III : Synthèse de l'ammoniac :

du CO en CO₂. Dans cette section la teneur de CO est réduite de 12,96% à 0.5%. Ce convertisseur est un réacteur catalytique constitué de deux sections superposées :

Section HTS : section à haute température (371°C), elle est conçue pour réduire la teneur de CO de 12,96% à 3,11% selon la réaction suivante :



Le catalyseur est à base de NiO sur Al₂O₃ de volume 58,3 m³. Les produits de la réaction sortant à une température de 431°C, sont refroidis dans une chaudière de récupération 103-C et un échangeur 104-C jusqu'à 242°C et sont introduits dans la section LTS.

Section LTS : section basse température (242°C), dans ce réacteur les 3,11% de CO vont être convertis jusqu'à 0,5% en utilisant deux lits :

1^{er} lit: on utilise un adsorbant (ZnO) de volume 16, 6m³ pour éliminer les traces de soufre encore présent (0,25 ppm), suivant cette réaction :



2^{ème} lit: le catalyseur utilisé est à base d'oxyde de cuivre (CuO) pour transformer la quantité de CO restante dans le gaz :



L'effluent sortant à une température de 254°C et une pression de 27, 3 bars (effectif) est refroidi jusqu'à 177°C dans la trempe HTIA106 par les condensats provenant du séparateur 102-F, ensuite jusqu'à 127°C dans les échangeurs 105-CA et 105-CB par la solution de MEA pauvre, puis par l'eau déminéralisée dans l'échangeur 106-C avant son introduction dans la section de décarbonatation. Le gaz sortant de la conversion passe dans la section de décarbonatation où il est nécessaire d'éliminer le CO₂ par une solution aqueuse appelée l'MEA (monoéthanolamine), absorbant le CO₂ dans une colonne d'absorption 101-E.

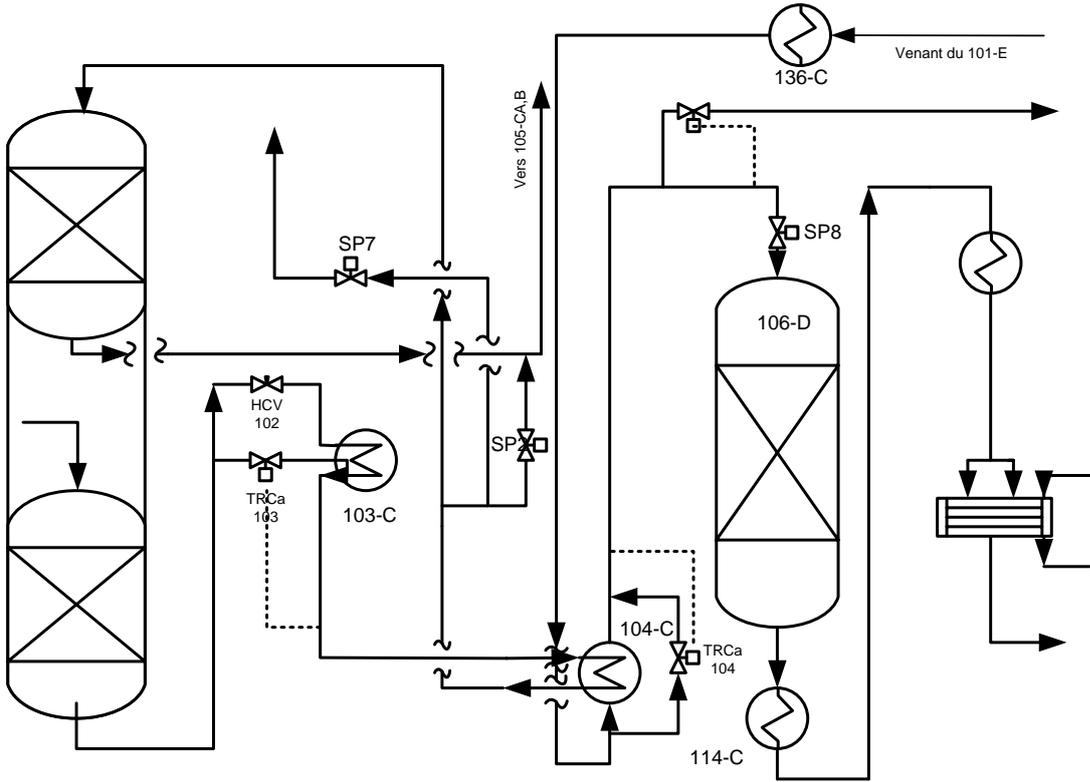


Figure III.5: Schéma conversion du CO en CO₂.

III.5.4. Décarbonations du gaz

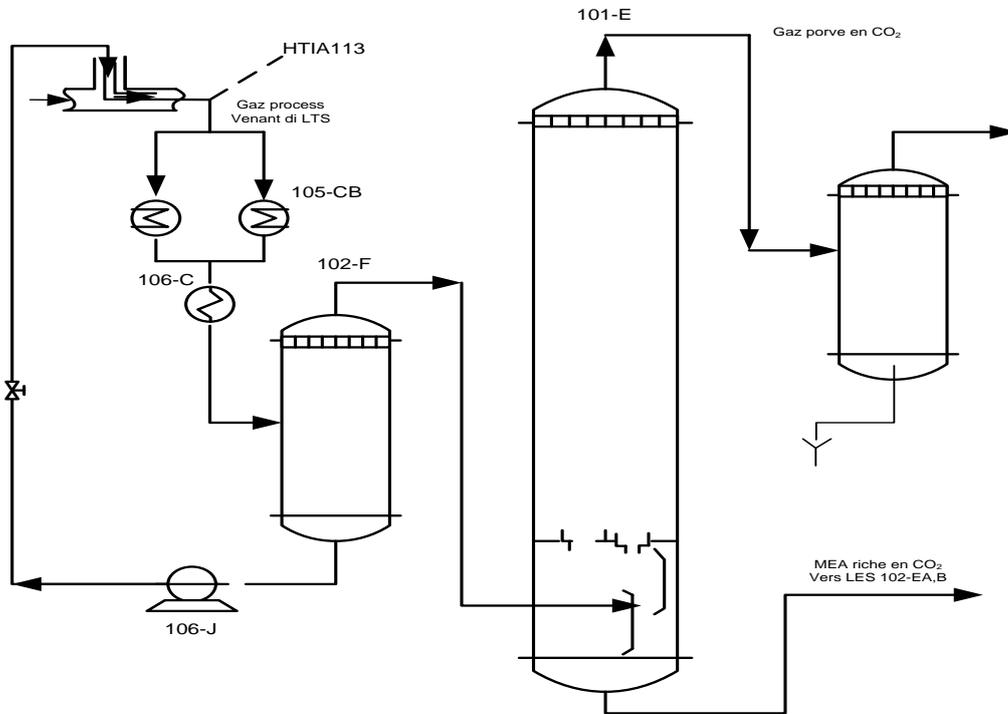
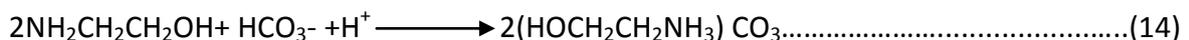


Figure III.6: section de décarbonation (élimination de CO₂).

Dans cette partie, le gaz de procédé venant du séparateur 102-F à une température de 63°C est traité pour extraire le gaz carbonique et une faible quantité résiduelle d'oxyde de carbone et produire un gaz de synthèse riche en hydrogène et en azote nécessaire à la réaction de synthèse. La décarbonation a pour but de réduire la teneur de CO₂ de 18,5% à 0,01% en utilisant la MEA à 20% en poids. Le gaz riche en CO₂ entre par le bas de la colonne garnie de 20 plateaux perforés et le liquide par le haut (contre courant).

L'absorption se réalise selon les réactions suivantes :



La raison principale de cette décarbonation est que le dioxyde de carbone présente un certain nombre d'inconvénients qui sont les suivants :

Chapitre III : Synthèse de l'ammoniac :

- Poison pour les catalyseurs.
- Corrosif pour les équipements.
- Perturbe la réaction de synthèse sachant que 1% de CO₂ peut augmenter de 75°C la température favorisant ainsi le déplacement de la réaction vers le mauvais sens. Le gaz ainsi appauvri en CO₂ sort par le haut de la colonne 101-E et entre dans le méthanateur après passage dans le séparateur 118-F.

La solution d' MEA riche en CO₂ provenant de l'absorbeur est régénérée dans deux strippers 102-EA et 102-EB. Chaque stripper est équipé d'un condenseur de tête 110-CA et 110-CB, et d'un rebouilleur de MEA 111-CA/CB. Le CO₂ sortant par les hauts des strippers passe dans les condenseurs 110-CA/B pour condenser la solution de MEA entraînée.

Cette dernière est recyclée à partir du bac de reflux 103-F. Le CO₂ est évacué vers l'atmosphère.

III.5.5. Méthanisation

Le gaz d'alimentation provenant de l'absorbeur 101-E passe dans l'échangeur 136-C où il est chauffé jusqu'à 111°C par le gaz provenant du refoulement du compresseur 103-J puis dans le préchauffeur de charge du méthanateur 104-C jusqu'à 316°C par l'effluent de la section HTS avant d'entrer dans le méthanateur 106-D.

Ce dernier est un réacteur catalytique prévu pour réduire les oxydes de carbone à moins de 10 ppm suivant les réactions suivantes :



Le catalyseur utilisé est l'oxyde de nickel NiO/Al₂O₃. Le gaz de synthèse sortant du méthanateur contient de l'hydrogène et de l'azote dans un rapport de 3/1 et environ 1,34% de gaz inerte composé Ar, He et de CH₄. Le gaz du méthanateur est chauffé à une température de 359°C par la chaleur libérée par la réaction. Il va subir un refroidissement progressif dans les échangeurs 114-C par la vapeur d'eau, puis dans l'échangeur 115-C par l'eau déminéralisée et enfin dans l'échangeur 142-C par l'eau douce jusqu'à 38°C. Il sera

Chapitre III : Synthèse de l'ammoniac :

ensuite envoyé vers le ballon de séparation 104-F pour éliminer l'eau formée dans le gaz de synthèse.

III.5.6. Compression du gaz de synthèse décarbonaté

Le gaz de synthèse décarbonaté venant du séparateur 104-F à une pression de 24,7 bars et une température de 38°C, est introduit dans l'étage à basse pression du compresseur 103-J où il est comprimé jusqu'à 63 bars et une température de 187°C. La chaleur créée par la compression est éliminée en faisant passer le gaz comprimé dans l'échangeur 136-C et le réfrigérant intermédiaire 116-C. Le gaz est refroidit jusqu'à 8°C dans le réfrigérant 129-C qui utilise l'ammoniac liquide pour refroidir. Il passe ensuite par le séparateur 105-F avant d'être aspiré au niveau du deuxième étage du compresseur avec le gaz recyclé venant du réacteur d'ammoniac à une pression de 134 bars et une température de 43°C. Le mélange est refoulé du deuxième étage à une pression de 150 bars et une température de 74°C. Il est ensuite refroidit avec de l'eau déminéralisée jusqu'à 35°C dans l'échangeur 124-C.

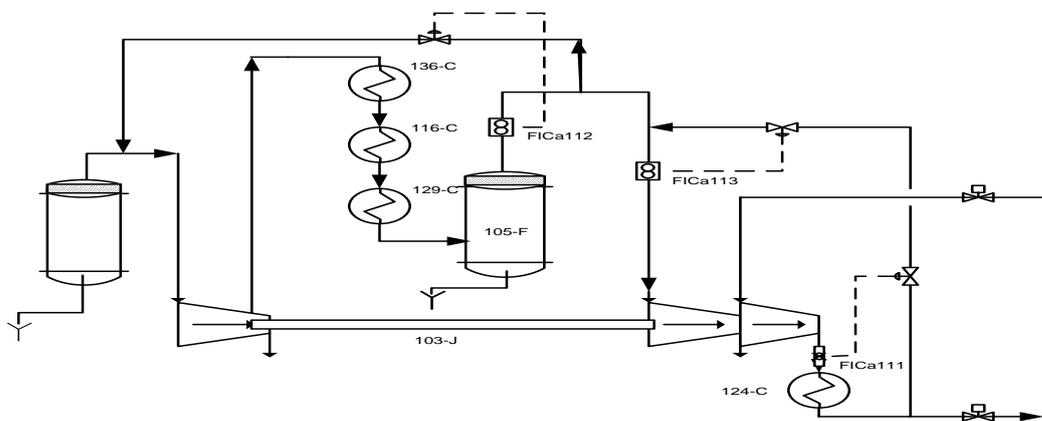


Figure III .7: Compression du gaz de synthèse décarbonaté.

III.5.7. Synthèse et réfrigération de l'ammoniac

Après une série de refroidissements et une séparation dans le séparateur 106-F le gaz de synthèse est chauffé dans les deux échangeurs 120-C puis dans 121-C jusqu'à 144°C. Il est

Chapitre III : Synthèse de l'ammoniac :

introduit au niveau de la partie inférieure du réacteur de synthèse qui est formé d'une enveloppe à haute pression et contenant une section catalytique et un échangeur de chaleur 122-C. Le gaz de synthèse entrant à une température de 144°C et une pression de 148 bars (effectif) remonte par l'espace annulaire entre l'enveloppe du catalyseur et l'enveloppe extérieure de l'appareil. Il passe ensuite par l'échangeur 122-C pour être réchauffé par les gaz sortant du quatrième lit et redescend à travers les quatre lits catalytiques à base d'oxyde de fer Fe_3O_4 de différents volumes (9,16 ; 11,94 ; 17,83 et 25,25 m³) dans le but de produire de l'ammoniac tout en évitant l'augmentation de la température vue que la réaction est exothermique ce qui peut déplacer l'équilibre dans l'autre sens. La réaction de synthèse est la suivante :



Une charge froide est injectée au niveau de chaque lit à différente pression selon la hauteur du lit. Le gaz à 12% de NH_3 remonte à travers une colonne placée au centre du réacteur et passe dans l'échangeur 122-C.

Le gaz sortant du convertisseur est ensuite refroidi dans deux échangeurs 123-C par la vapeur d'eau et 121-C par le gaz de synthèse jusqu'à 43°C et il est ensuite divisé en deux parties :

- **La première partie** : est recyclée vers le deuxième étage du compresseur 103-J.
- **La deuxième partie** : est refroidie dans les échangeurs 139-C et 125-C jusqu'à - 23°C.

L'ammoniac liquide sera récupéré dans le séparateur 108-F. Les gaz incondensables sortants des deux séparateurs (108-F et 107-F) sont utilisés comme combustibles dans le reforming primaire (101-B).

Le liquide (NH_3) refroidi va être acheminé vers le bac de stockage T101.

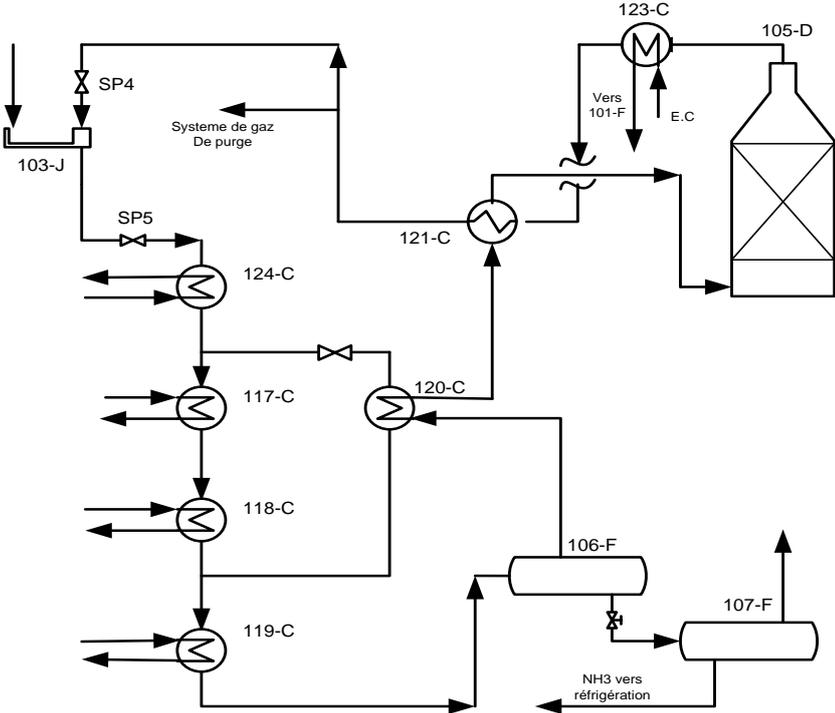


Figure III.8: Synthèse et réfrigération de l'ammoniac [6].

Chapitre IV :

Description de la section de décarbonatation.

IV. INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents on a introduit les domaines de recherche auxquels on s'est intéressé, à savoir, généralités sur l'ammoniac et la synthèse de l'ammoniac. Dans ce chapitre on donnera une description de la section de décarbonatation

Il existe plusieurs procédés de décarbonatation du gaz naturel :

IV.1.PERMUTATION MEMBRANAIRE

Une technologie relativement nouvelle dans le domaine de la purification de gaz. Dans ce processus, les membranes polymères séparent des gaz par une permutation sélective d'un ou plusieurs composants gazeux d'un côté d'une barrière de membrane à l'autre côté. Les composants se dissolvent dans le polymère à une surface et sont transportés à travers la membrane à la suite d'un gradient de concentration. Le gradient de concentration est maintenu par une pression partielle élevée des composants clés du gaz d'un côté de la barrière de membrane et d'une pression partielle basse de l'autre côté. Bien que la permutation membranaire soit toujours un facteur mineur dans le domaine de la purification de gaz [7].

IV.2. LA CONVERSION CHIMIQUE

Est la principale opération dans une grande variété de processus, y compris les réactions de phase gazeuse catalytique et non catalytique et la réaction des composants de phase gazeuse avec des solides. La réaction des espèces gazeuses avec des liquides et des particules solides suspendues dans les liquides est considérée comme un cas particulier de l'absorption.

IV.3.LA CONDENSATION

En tant que moyen de purification de gaz est d'intérêt principalement pour l'élimination des composés organiques volatils (COV) des gaz d'échappement. Le procédé consiste à simplement refroidir le courant de gaz à une température à laquelle le composé organique a une pression de vapeur à double voie et à recueillir le condensat [7].

IV.4. PROCÉDES PAR ABSORPTION :

L'absorption consiste à dissoudre un soluté contenu dans un mélange gazeux, à l'aide d'un solvant liquide dans lequel ce soluté est soluble. Bien que leur mise en œuvre donne lieu à de nombreuses variantes, les procédés par absorption comportent tous deux étapes essentielles une phase d'absorption, au cours de laquelle le gaz est mis en contact avec un solvant, le plus souvent à contre-courant à l'intérieur d'un absorbeur, aussi appelé contacteur ou colonne d'absorption, doté d'équipements internes (plateaux, garnissages) destinés à promouvoir le contact entre le gaz et le solvant. Le CO₂ présent dans le gaz est sélectivement retenu par le solvant (injecté en tête d'absorbeur). Le solvant chargé en CO₂ (solvant riche) est récupéré en fond d'absorbeur, les gaz épurés en CO₂ sortant en tête. Une phase de régénération du solvant, au cours de laquelle le CO₂ est extrait du solvant riche (désorption) en modifiant les conditions de pression et/ou de température (pressions basses, températures élevées) au niveau de séparateurs de détente ou dans un régénérateur (aussi appelé colonne régénération). Le solvant régénéré (solvant pauvre) est recyclé vers l'absorbeur. Le type de solvant utilisé définit les caractéristiques premières d'un procédé d'absorption. On distingue ainsi les procédés par solvants chimiques, physiques et mixtes [8]. Le soluté ou absorbât est le gaz (ou la vapeur) contenu dans le gaz porteur, que l'on doit extraire par dissolution dans le liquide. Le diluant ou inerte est le gaz (ou vapeur) mélangé au soluté. Il est souvent insoluble ou peu soluble dans le solvant.

IV.5. MONOETHANOLAMINE (MEA) :

La monoéthanolamine (MEA) ou 2-aminoéthanol constitué d'une amine primaire et d'un alcool primaire. Ce composé chimique toxique est une base faible qui se présente sous la forme d'un liquide visqueux à l'odeur d'ammoniaque. À température ambiante, une solution de MEA capture le CO₂ gazeux sous forme de sels. Il suffit ensuite de chauffer la solution dans un milieu confiné pour provoquer la libération du dioxyde de carbone et la régénération de la solution de monoéthanolamine. On obtient ainsi du gaz carbonique pur.

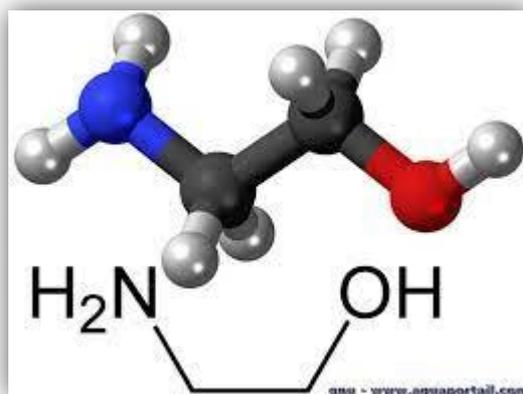


Figure IV.1: Structure 3D du monoéthanolamine [9].

IV.5.1. Propriétés de MEA

| | |
|---------------------------------|--|
| Formule chimique | NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH |
| Point de fusion (°C) | 10,03 |
| Densité (g/ cm ³) | 1,018 |
| Point d'ébullition (°C) | 170,5 |
| Pression de vapeur à 20 °C (pa) | 50 |
| Couleur | Incolore |
| Masse molaire (g/mol) | 61,08 |
| Solubilité | Soluble dans l'eau |
| Odeur | Ammoniacale |
| PH à 20 °C | 12.5 |
| Viscosité (CST) à 25 °C | 24 |

Tableau IV.1: propriétés de MEA [10].

IV.6. LES INCONVENIENTS DE L'UTILISATION DE MEA

- Effets chimiques

Se décompose lors de chauffage et de combustion. Cela produit des gaz toxiques et corrosifs, notamment des oxydes d'azote. Réagit violemment avec les acides forts et les oxydants puissants. Cela génère un risque d'incendie et d'explosion. La substance est une base de force moyenne. Attaque le cuivre, l'aluminium, leurs alliages et le caoutchouc.

- **Effets sur la santé**

La MEA est corrosive pour la peau et les yeux. Corrosif par ingestion. La vapeur est irritante pour les yeux, la peau et le tractus respiratoire. La substance peut avoir des effets sur le système nerveux central. Cela peut entraîner des troubles de conscience.

- **Effets sur l'environnement**

La substance est nocive pour les organismes aquatiques. La substance peut causer des effets à long terme sur l'environnement aquatique. Eviter tout rejet dans l'environnement en dehors de l'utilisation normale [11].

IV.7.DESCRPTION DU PROCESSUS DU DECARBONATIONS AU NIVEAU DU COMPLEXE FERTIAL ANNABA

Le gaz processus qui sort de la conversion passe ensuite vers la section de décarbonatation où il est nécessaire d'éliminer le CO₂ par une solution aqueuse appelée la MEA, en absorbant le CO₂ dans une colonne d'absorption 101E.



Figure IV.2 : colonne d'absorption 101E.

Dans cette section on distingue quatre circuits :

A- Circuit d'absorption de CO₂:

Le gaz de processus est amené à la température de saturation 177°C par injection des condensats de 102-F, Ensuite le gaz passe à travers deux rebouilleurs reliés en parallèle 105-C.A/B, où il cède une partie de sa chaleur pour chauffer la solution MEA située dans le fonds des colonnes de régénération. Ici le gaz de processus se refroidi jusqu'à une température approximativement 127°C, en passant ensuite par l'échangeur 106-C où il est refroidi jusqu'à 80°C en chauffant de l'eau déminéralisé consommée par l'unité, ce courant de gaz passe à travers un ballon séparateur 102F avant d'entrer dans l'absorbeur, pour séparer les condensats du gaz processus [6].

Chapitre IV : Description de la section de décarbonatation :

Le gaz passe ensuite du bas vers le haut d'une colonne de vingt plateaux appelée absorbeur (101E), à contre-courant avec la solution MEA de lavage, le gaz qui sort par le haut de la colonne entre dans un ballon séparateur 118F, d'où tout liquide entraîné est séparé, le gaz passe en suite dans le méthaniseur, dont la teneur en CO₂ dans le gaz à la sortie de l'absorbeur est contrôlée par le service laboratoire, dont la valeur normale est inférieure à 500ppm.

B. Circuit de régénération de la solution MEA:

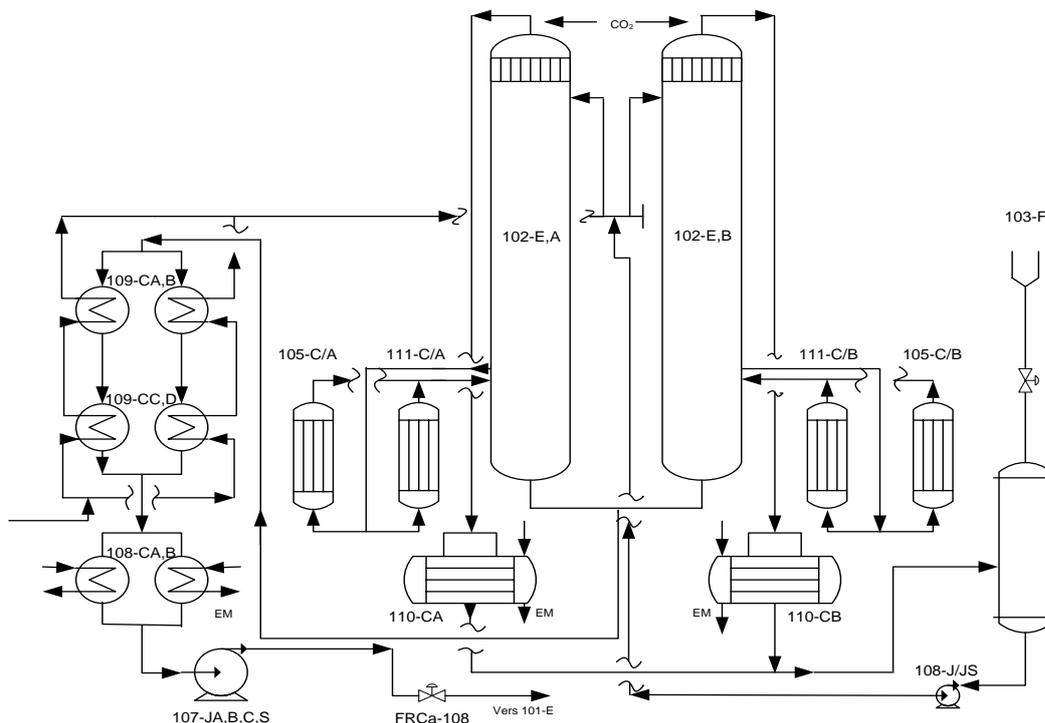


Figure IV.3: schéma de Circuit de régénération de la solution MEA.

La solution MEA sort du fond de l'absorbeur (solution riche en CO₂) à une température d'environ 112° C pour aller aux strippers de CO₂ (deux colonnes de régénération (102-EA/B). D'où le CO₂ est extrait de la MEA qui est récupéré pour être utilisé à nouveau. Le produit récupère de la chaleur dans les échangeurs 109C, du MEA pauvre qui sort des strippers pour s'écouler par le côté tubes de deux paires d'échangeurs en parallèle, la MEA riche entre dans les strippers par le distributeur placé au-dessus de 17 plateaux, le débit vers 102E /A est réglé par la FIC-106 et vers 102E/B par FIC-107.



Figure IV.4: deux colonnes de régénération (102-EA/B).

C. Circuit de refroidissement des vapeurs de CO₂:

Le gaz de tête des strippers de CO₂ passe à travers les demisters des sommets de colonnes à une température de (95°C à 105°C), et sont refroidis dans 110C/A, B jusqu'à la température d'environ (65 à 78°C), passe ensuite dans le ballon 103-F, une partie de CO₂ est exporté vers des unités avoisinantes et l'autre est libéré à l'atmosphère, la pression dans le système de régénération est d'environ (250 à 360 mbar), contrôlé par la PIC116, la MEA condensée retourne aux strippers, rejoint la MEA riche par les pompes 108-J/JS en aval des vannes de contrôle respectives.

D. Circuit du condensat de processus:

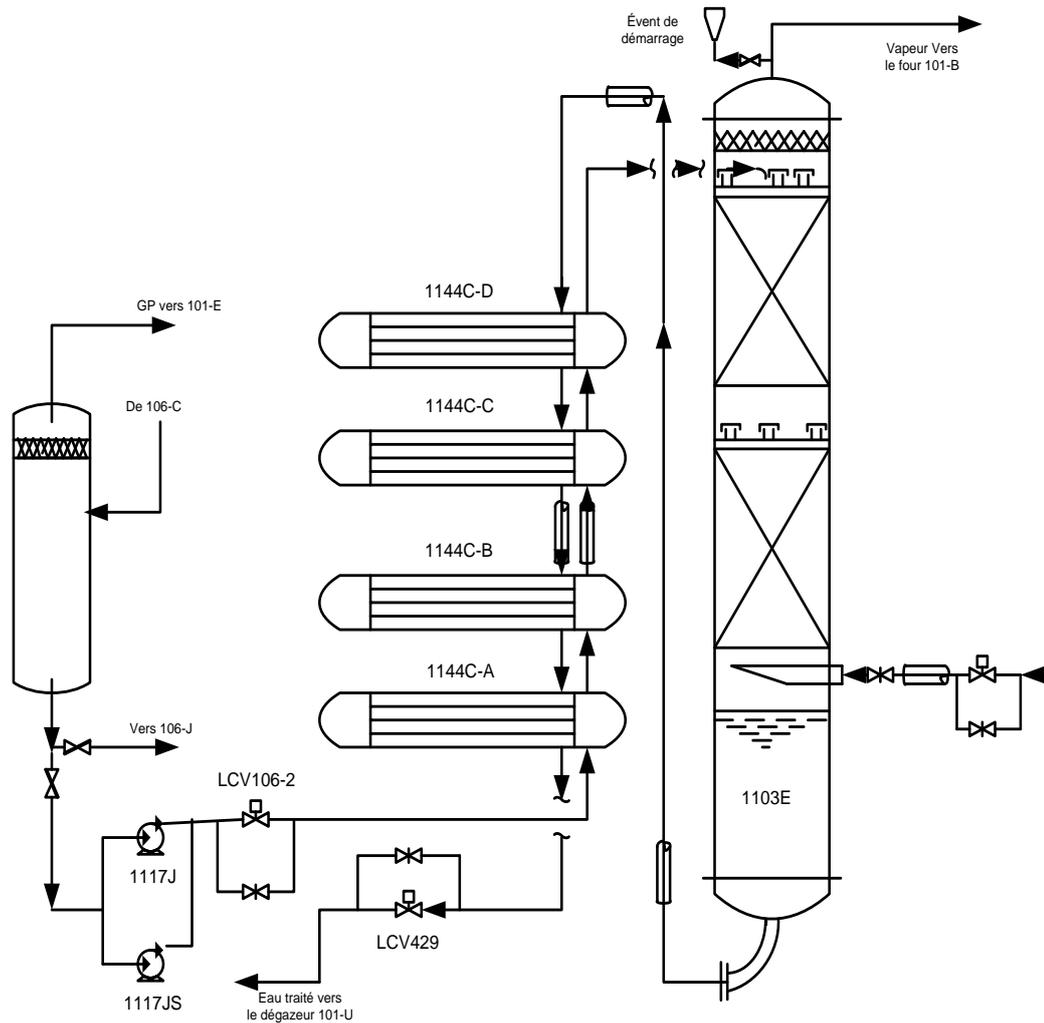


Figure IV.5: Schéma du circuit de condensat du processus.

Les condensats produites pendant le refroidissement du gaz de processus dans les rebouilleurs 105C/A,B et dans l'échangeur de chaleur d'eau déminéralisée 106°C, sont séparé du gaz dans le séparateur de condensât 102F à une température normale environ 80°C puis envoyés, à la partie supérieure du stripper de condensât où est débarrassés de tous les gaz dissous et ceci par contact à contre-courant avec la vapeur MS (39 bars). Le contact a lieu dans 2 lits d'anneaux métalliques, Les condensats sortent par la partie inférieure, et sont envoyés au dégazeur d'eau d'alimentation de chaudières. La vapeur avec tous les gaz dissous sort par la partie supérieure pour rejoint le reste de la vapeur processus utilisée dans le reforming primaire [6].

IV.8 ZEOLITHE

La découverte du tamis moléculaire remonte à 1756 lorsque le terme zéolithe fut utilisé pour la première fois, pour décrire un matériel solide dont la partie d'eau pouvait être retiré par chauffage [12].

Le terme tamis moléculaire tient son origine de J.W. McBain et définit un matériel solide et poreux qui a la propriété d'agir comme un tamis à l'échelle moléculaire.

Il s'agit d'une classe d'adsorbant qui a la capacité de retenir certaines molécules à l'intérieur de ses pores. Dans l'idéal, il possède des pores de petite taille distribués de manière homogène. Il a de ce fait une grande surface spécifique.

10X (taille des pores 8 Å) adsorbe les chaînes carbonées ramifiées et les cycles aromatiques. Utile pour sécher les gaz [13].



Figure IV.6: Molécule de zéolithe.

IV.9. AVANTAGE DE LA ZEOLITE

* Le zéolithe est écologique, puisqu'il diminue de moitié le nombre de lavages à contre-courant (*backwash*). Du même coup, il y a moins de perte d'eau et de chaleur, et le nombre de produits chimiques est fortement diminué.

* Économique, écologique, offrant une eau plus claire et moins irritante, sans parler d'une diminution considérable du temps d'entretien, le zéolithe n'a que des avantages.

Chapitre IV : Description de la section de décarbonatation :

* Le zéolithe sert à renforcer la barrière de la paroi intestinale et favoriser la détoxification en se liant aux métaux lourds ainsi qu'à l'ammonium dans le tractus gastro-intestinal [14].

CONCLUSION :

Dan ce chapitre, nous avons décrit le procédé de décarbonations du gaz de process par une solution de MEA dans une colonne d'absorption. Cette solution absorbante est corrosive et réagit violemment avec les acides forts et les oxydants puissants. Pour essayer d'améliorer l'absorption du dioxyde de carbone et éviter tous les problèmes liés à la solution MEA, nous proposons le remplacement de la colonne d'absorption avec la MEA par une colonne garnie de zéolithe (colonne d'adsorption).

CHAPITRE V :

Dimensionnement d'une colonne d'adsorption du CO₂

Chapitre IV : Description de la section de décarbonatation :

V.1 INTRODUCTION :

Ce chapitre est consacré à la partie expérimentale de notre étude. Il s'agit de l'adsorption à l'aide des tamis moléculaires (zéolithe de type 10A), de la section de décarbonatation de Fertial Annaba.

Cette étude consiste en:

1. Détermination de la masse du tamis nécessaire pour adsorber la quantité totale de CO₂ dans le gaz de procédé.
2. Calcul de la hauteur du tamis.
3. Calcul du débit d'azote utilisé pour la régénération du tamis.
4. Calcul de la perte de charge à travers le lit.

V.2 CALCUL DE LA MASSE DU TAMIS :

Le débit volumique du gaz : $Q_t = 23098 \text{ Nm}^3/\text{h}$

Il faut d'abord convertir en débit molaire comme suit:

$23098 \times 10^3 = 23098000 \text{ L}$, car : $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$.

Puis $23098000/22,4 = 1031160,71 \text{ mol/h}$, car : $1 \text{ mol} = 22,4 \text{ L}$

Donc notre débit molaire :

$\dot{n}_t = 1031,16 \text{ Kmol/h}$

Pour convertir en débit massique il faut d'abord calculer la masse moléculaire moyenne, que nous résumons dans le tableau suivant : $W_i = \frac{\sum Y_i \times M_i}{\sum Y_i}$

$$\sum Y_i \times M_i$$

| Constituant | Masse molaire (Mi) g/mol | Fraction molaire (Yi) | Fraction massique (Wi) |
|-----------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|
| H ₂ | 2 | 0,6097 | 0,081612165 |
| N ₂ | 28 | 0,1981 | 0.371236966 |
| CO | 28 | 0,005 | 0.009369939 |
| CO ₂ | 44 | 0,1815 | 0.534488067 |
| CH ₄ | 16 | 0,003 | 0.00321255 |
| He | 4 | 0,0003 | 0.0000803138 |

Chapitre IV : Description de la section de décarbonatation :

Tableau V.1: fractions molaires et massiques des constituants du gaz de procédé à l'entrée de l'adsorbeur.

A.N :

$$W_{CO_2} = \frac{0,1815 \times 44}{(0,6097 \times 2 + 0,1981 \times 28 + 0,005 \times 28 + 0,1815 \times 44 + 0,003 \times 16 + 0,0003 \times 4)}$$

$$W_{CO_2} = 0,53.$$

V.2.1. Calcul de la masse moléculaire moyenne du gaz

$$\dot{M}_{GP} = \sum W_i \times M_i$$

\dot{M}_{GP} : la masse moléculaire moyenne du gaz en g/mol.

A.N :

$$\begin{aligned} \dot{M}_{GP} &= \sum (0,081612165 \times 2 + 0,3712369656 \times 28 + 0,009369939 \times 28 + 0,534488067 \times 44 + \\ &0,00321255 \times 16 \\ &+ 0,000080318 \times 4) \\ \dot{M}_{GP} &= 34,38 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

V.2.2. Calcul du débit massique total du gaz

On a :

Q_t : débit volumique total du gaz.

\dot{n}_t : débit molaire total du gaz.

\dot{m}_t : débit massique total du gaz.

$$\dot{m}_t = \dot{n}_t \times \dot{M}_{GP} = 1031160,71 \times 34,38$$

$$\dot{m}_t = 35451305,20 \text{ g/h}$$

$$\dot{m}_t = 35451,30 \text{ Kg/h}$$

$$\dot{n}_t = 1031160,71 / 2 = 515580,35 \text{ mol/h.}$$

$$\dot{m}_t = 35451,30 / 2 = 17725,65 \text{ Kg/h.}$$

V.2.3 Calcul du débit massique du CO₂

$$\dot{m}_{\text{CO}_2} = \dot{m}_t \times W_{\text{CO}_2}$$

$$\dot{m}_{\text{CO}_2} = 17725,65 \times 0,53$$

$$\dot{m}_{\text{CO}_2} = 9394,59 \text{ Kg/h.}$$

V.2.4. Calcul du débit molaire du CO₂

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = \dot{m}_{\text{CO}_2} / M_{\text{CO}_2}$$

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = 9394,59 / 0,044$$

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = 213513,51 \text{ mol/h}$$

Pour calculer la masse du tamis nécessaire à l'adsorption de la quantité totale de CO₂ sur une colonne d'adsorption, on utilise les isothermes d'adsorption des différents types de tamis 4A, 5A, 13X et 10A. De ces courbes on remarque que la quantité adsorbée augmente avec la diminution de la température et l'augmentation de la pression partielle du CO₂.

Donc on a utilisé la pression partielle du CO₂ maximale sur ces isothermes qui est égale à 1000 mm Hg.

V.2.5. Calcul de la pression d'entrée du gaz à l'adsorbent

A partir de P_{CO₂} = 1000 mm Hg nous pouvons tirer la pression totale du gaz de procédé par la loi de Dalton : P_{CO₂} = P_t x Y_{CO₂}

Avec :

P_t : pression totale du gaz.

Y_{CO₂} : fraction molaire du CO₂.

P_{CO₂} : pression partielle du CO₂.

$$P_{\text{CO}_2} = 1000 / 760$$

$$P_{\text{CO}_2} = 1,31578947 \text{ Bar.}$$

$$P_t = P_{\text{CO}_2} / Y_{\text{CO}_2}$$

$$P_t = 1,31578947 / 0,1815$$

$$P_t = 7,24 \text{ Bars.}$$

Nous résumons les quantités adsorbées de CO₂ pour 100 Kg de tamis déterminées à partir des isothermes d'adsorption :

| Type de tamis | Température (°C) | Masse CO ₂ /100Kg de tamis | Masse du tamis (Kg) |
|---------------|------------------|---------------------------------------|---------------------|
| 4A | 0 | 18,2125 | 231.475,7511 |
| | 10 | 17,5 | 240.900,121 |
| | 20 | 16,875 | 249.822,3477 |
| 5A | 0 | 19,375 | 217.587,2061 |
| | 25 | 18,75 | 224.840,1129 |
| 13X | 0 | 23,125 | 182.302,7943 |
| | 10 | 21,875 | 192.720,0968 |
| | 20 | 21,025 | 200.511,3968 |
| 10A | 0 | 25,625 | 164.517,1558 |
| | 25 | 23,125 | 182.302,7943 |

Tableau V.2: variation de la quantité de CO₂ adsorbée avec la température pour différents types de tamis.

D'après le tableau ci-dessus on remarque que :

1. La température est inversement proportionnelle à la quantité adsorbée c'est donc un phénomène exothermique.
2. Le diamètre des pores a une grande influence sur la quantité de CO₂ adsorbé qui augmente avec la quantité adsorbée.
3. Pour les différents types de tamis nous constatons que les tamis 13X, 10A sont les plus appropriés et offrent le même résultat pour différentes températures (0°C et 25°C) mais vue qu'une température trop basse risquerait de perturber le procédé on va prendre le tamis 10A et travailler à une température de 25°C.

Etant donné que nous allons travailler (4 heures) par poste nous multiplions le débit massique du CO₂ par quatre.

Donc la masse de CO₂ est : $M_t = \dot{m}_{CO_2} \times 4$

A.N :

$$M_t = 9394,59 \times 4 = 37578,36 \text{ Kg}$$

La masse du tamis nécessaire pour adsorber cette masse est :

Chapitre IV : Description de la section de décarbonatation :

$$m_{TM} = (37578,36 \times 100)/23,125$$

$$m_{TM} = 162501,01 \text{ Kg.}$$

A partir de cette masse nous pouvons calculer le volume de lit (V_{lit}) comme suit :

$$V_{lit} = m_{TM} / \rho_{TM}$$

ρ_{TM} : la masse volumique du tamis 10A en (Kg/m^3)=700.

A.N :

$$V_{lit} = 162501,01/700$$

$$V_{lit} = 232,14 \text{ m}^3$$

D'où la hauteur du lit est calculée par la relation suivante :

$$H_{lit} = V_{lit} / S_C$$

S_C : la section de l'adsorbeur= $9,61 \text{ m}^2$

A.N :

$$H_{lit} = 232,14 / 9,61$$

$$H_{lit} = 24,1 \text{ m.}$$

V.3. CALCUL DU DEBIT D'AZOTE UTILISE POUR LA REGENERATION DU TAMIS

A partir du bilan thermique dans la colonne, on calcule le débit massique d'azote.

Pour cela on va prendre en considération la quantité de chaleur absorbée par le lit et la quantité de chaleur d'adsorption.

$$\dot{m}_{CO_2} = \frac{\text{Chaleur de conden(adsorption)}\Delta H_v + \text{chaleur absorbée par le lit } Q_{lit} / C_p N_2 \text{ moy} \times \Delta T N_2}{\Delta T N_2}$$

V.3.1 Calcul de la chaleur de condensation (ΔH_v) du CO_2

Chaleur de condensation :

$$\Delta H_v = R \times T_c [7,08 \times (1-T/T_c)^{0,354} + 10,95 \times W \times (1-T/T_c)^{0,456}]$$

ΔH_v : chaleur de condensation du CO_2 en (cal/mol).

R: constante des gaz parfaits = 2 cal/mol. K

T: température du CO_2 (température d'entrer du gaz à l'adsorbeur)= 298 k .

T_c : température critique du CO_2 = $304,1 \text{ k}$.

W: constante = $0,293$.

A.N :

$$\Delta H_v = 2 \times 304,1 \times [7,08 \times (1-298/304,1)^{0,354} + 3,20835 \times (1-298/304,1)^{0,456}]$$

$$\Delta H_v = 608,2 \times [1,774402769 + 0,539680413]$$

$$\Delta H_v = 1407,42 \text{ cal/mol.}$$

Pour convertir en kcal/h on multiplie par le nombre de moles du CO₂ :

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = 213513,51 \text{ mol/h}$$

Donc :

$$\Delta H_v' = \Delta H_v \times \dot{n}_{\text{CO}_2}.$$

A.N :

$$\Delta H_v' = 1407,42 \times 213513,51$$

$$\Delta H_v' = 300503184,24 \text{ cal/h.}$$

$$\Delta H_v' = 300503,18 \text{ Kcal/h.}$$

V.3.2 Calcul de la chaleur absorbée par le lit (Q_{lit})

$$Q_{\text{lit}} = m_{\text{TM}} \times C_{\text{plit}} \times \Delta\theta$$

m_{TM} : masse du tamis en kg.

C_{plit} : 0,19 Kcal/Kg.k.

Δθ: (θ₁ – θ₂) en (k).

θ₁: température d'entrée d'azote = 279C⁰.

θ₂ : température de sortie d'azote = -20 C⁰.

A.N :

$$\Delta\theta = 552 - 253$$

$$\Delta\theta = 299 \text{ k.}$$

$$Q_{\text{lit}} = 162501,01 \times 0,19 \times 299$$

$$Q_{\text{lit}} = 9231682,37 \text{ Kcal.}$$

V.3.3 Calcul de la chaleur spécifique moyenne d'azote (Cp_{N₂moy})

$$C_{p_{\text{N}_2 \text{ moy}}} = 2(C_{pe} \times C_{ps})^{1/2}$$

C_{p N₂} : capacité calorifique à la température d'entrée.

C_{ps N₂}: capacité calorifique à la température de sortie.

A.N :

$T_e=417$ k et $T_s = 316$ k.

$C_{peN_2} = [31,15 + (-0,01357 \times 253) + (0,0000268 \times 2532) + (-0,000000011 \times 2533)]$

$C_{peN_2} = 29,25$ cal/mol.k

$C_{psN_2} = 29,97$ cal/mol.k

$C_{pN_2moy} = 29,61$ cal/mol.k

On convertit en Kcal/ Kg.k

$C_{pN_2moy} = 29,61 / MN_2$

$C_{pN_2moy} = 29,61 / 28$

$C_{pN_2moy} = 1,05$ Kcal/Kg.k.

$\dot{m}_{N_2} = 300503,18 + 9231682,37 / 1,05 \times 299$

$\dot{m}_{N_2} = 30362,11$ kg/h.

$\dot{m}_{N_2'} = 30362,11 \times 2$

$\dot{m}_{N_2'} = 60724,22$ Kg/h.

V.4. CALCUL DE LA PERTE DE CHARGE A TRAVERS LE LIT

Nous allons calculer la perte de charge à travers le lit qui est déterminée d'après la formule suivante : $\Delta P = F_c \times G^2 \times B \times H_{lit} / D_p \times \rho_{N_2}$

ΔP : perte de charge en (bar).

B : coefficient caractérisant la forme du tamis (extrudé B=0,304).

F_c : facteur de fraction.

G : vitesse du gaz en (Kg/m²h).

D_p : diamètre effectif des particules des tamis moléculaires (3.10⁻³ m).

ρ_{N_2} : masse volumique du gaz en (Kg/m³).

H_{lit} : hauteur du tamis en (m).

V.4.1. Calcul de la vitesse du gaz de procédé

$G = \dot{m}_{N_2} / S$

A.N:

$G = 60724,22 / 9, \times 3600$

$G = 1,75$ Kg/m².s.

V.4.2. Calcul du facteur de friction

On va d'abord calculer le Reynolds car : $F_c = f(Re)$.

$$Re = D_p \times G / \mu$$

μ : viscosité dynamique d' N_2 en centpoise à 552 k qui égale à 534,2°F (0,028 Cp)

A.N:

$$\mu = 0,028 \times 0,001$$

$$\mu = 0,000028 \text{ Pa.s.}$$

$$Re = 0,003 \times 0,976862755 / 0,000028$$

$$Re = 104,66.$$

On détermine le facteur de friction à partir de la courbe $F_c = f(Re)$

$$F_c = 14,37.$$

V.4.3. Calcul de la masse volumique d'azote

$$\rho_{N_2} = P \times M_{N_2} / R T$$

P: la pression d'azote 10.105 Pa.

M_{N_2} : la masse molaire d'azote 28.10^{-3} Kg/mol.

R: constant du gaz parfait 8,32 J/mol.k.

T: température de sortie d'azote 522 k.

AN :

$$\rho_{N_2} = 8,32 / (10 \times 0,02)$$

$$\rho_{N_2} = 6,09 \text{ kg/m}^3.$$

Donc :

$$\Delta P = (14,37 \times 1,75^2 \times 0,304 \times 24,15) / (0,003 \times 6,09)$$

$$\Delta P = 17793,65 \text{ Pa} = 177,93 \text{ mbar.}$$

Nous remarquons que cette perte de charge ne dépasse pas 0,5 bar, ce qui explique la meilleure application du phénomène d'adsorption par notre tamis moléculaire.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Conclusion générale :

Ce mémoire est le résultat de travail effectué durant notre période de stage pratique au sein de l'unité, Fertial-Annaba. Nous avons fait le dimensionnement d'une colonne d'adsorption pour résoudre les problèmes de la MEA dans une colonne d'absorption du CO₂.

Nous avons fait une étude pour élucider ce problème qui existe dans la section de décarbonatation, pour maintenir une production d'ammoniac de 1000 tonnes par jour et éviter tous les problèmes liés à l'utilisation d'une solution de MEA.

Cette solution absorbante est corrosive et réagit violemment avec les acides forts et les oxydants puissants. Une bonne décarbonatation permet d'éviter le bouchage des équipements (échangeurs) par le dioxyde de carbone au cours de la liquéfaction de l'ammoniac.

Pour essayer d'améliorer la décarbonatation du gaz de process et éviter tous les problèmes liés à l'utilisation de la solution MEA, nous proposons une décarbonatation plus poussée par l'utilisation d'une colonne garnie de zéolithe (colonne d'adsorption).

D'après les calculs du dimensionnement d'une colonne d'adsorption, on trouve une quantité de tamis moléculaire ($m_{TM} = 162501,01$ Kg) suffisante pour adsorber toute la masse de CO₂ contenue dans le gaz process. Cette colonne d'adsorption est capable d'éliminer tout le dioxyde de carbone avec une perte de charge très faible.

Donc la zéolithe 10A est parfaite pour ce genre d'opération.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] Service technique, brochure ASMIDAL-ANNABA Algérie.

[2] <https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.aps.dz%2Fconomie%2F119281-annaba-exportation-d-une-premiere-cargaison-de-15-000-tonnes-d-ammoniac&psig=AOvVaw23OlyzqYUq90HtluG2xepu&ust=1686757527340000&source=images&cd=vfe&ved=0CBEQjRxqFwoTClje1KP9wP8CFQAAAAAdAAAAABAE>.

[3] http://nte.mines-albi.fr/STP/co/C2_Contenu_00_intro.html.

[4] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Ammoniac>.

[5] https://www.google.dz/search?q=ammonia+production+process+&bivl366&bih667&source=Inms&tbm=isch&saX&ei=cpNwVeHH-qt7Aas5IH0Bw&ved=0CAYQ_AUoAQ#ibm#isch&q=alumine+activ%C3%A9e.

[6] Manuel opératoire, technologique de KELLOG, 1975 volume 1, 2, 3 édition KELLOG Frame.

[7] A. L. Kohl, R. Nielsen. . Gas Purification (5eéd.). Gulf Professional Publishing, 1997.

[8] F. Lecomte, P. Broutin, E. Lebas. Le captage du CO₂. Editions Technip. 2009.

[9] National Center for Biotechnology Information.

[10] Notice technique, Badische aniline sodafabrik AG, Monoéthanolamine pure. 1968

[11] https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/11/541/11541886.pdf.

[12] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Z%C3%A9olithe>.

Références bibliographiques

[13] Brochure les tamis moléculaire caractéristiques et applications, 2001, Rhone Poulenc.

[14] [https://piscineinfoservice.com/equipement/zeolite-filtration-](https://piscineinfoservice.com/equipement/zeolite-filtration-piscine#:~:text=Avantages%20de%20la%20z%C3%A9olite,-Maintien%20naturel%20du&text=Bonne%20%C3%A0%20tr%C3%A8s%20bonne%20capacit%C3%A9,une%20finesse%20de%20filtration%20%C3%A9quivalente.)

[piscine#:~:text=Avantages%20de%20la%20z%C3%A9olite,-](https://piscineinfoservice.com/equipement/zeolite-filtration-piscine#:~:text=Avantages%20de%20la%20z%C3%A9olite,-Maintien%20naturel%20du&text=Bonne%20%C3%A0%20tr%C3%A8s%20bonne%20capacit%C3%A9,une%20finesse%20de%20filtration%20%C3%A9quivalente.)

[Maintien%20naturel%20du&text=Bonne%20%C3%A0%20tr%C3%A8s%20bonne%20capacit%C3%A9,une%20finesse%20de%20filtration%20%C3%A9quivalente.](https://piscineinfoservice.com/equipement/zeolite-filtration-piscine#:~:text=Avantages%20de%20la%20z%C3%A9olite,-Maintien%20naturel%20du&text=Bonne%20%C3%A0%20tr%C3%A8s%20bonne%20capacit%C3%A9,une%20finesse%20de%20filtration%20%C3%A9quivalente.)