

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA  
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : Sciences de l'ingénieur  
Département : Génie des Procédés  
Domaine : Sciences et Techniques  
Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie Chimique

## Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème :

**Absorption de CO<sub>2</sub> de la section de décarbonatation :  
Etude comparative entre l'utilisation de deux solvant MEA et  
MDEA**

Présenté par : *Mezrigui Feriel*

*Mahmoudi Safa*

Encadrant : *Béchiri Ouahiba*

Pr

*Université Badji Mokhtar - Annaba*

## Jury de Soutenance :

Guechi Wahida	Pr	Université	Président
Béchiri Ouahiba	Pr	Université	Encadrant
Larbi Linda	M <sup>lle</sup>	Université	Examinatrice

Année Universitaire : 2022/2023

# Remerciements

*Qu'il nous soit d'abord permis de remercier et d'exprime notre gratitude envers Allah, qui nous donné la patience et le courage et la force pour que nous puisse continuer ce modeste travail.*

*Tout notre reconnaissance et nos plus vifs remerciements s'adressent au notre encadreur Pr : **BECHIRI WAHIBA** d'avoir accepté d'encadrer ce travail. Nous remercions, tout particulièrement, pour l'intérêt qu'il apporté à ce sujet, pour tous ses précieux conseils, pour sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire, pour sa confiance, pour l'aide de temps qu'il a bien voulu consacrer et de nous avoir orienté vers le chemin de la recherche scientifique.*

*Nous remercions, aussi, tous les enseignants de département de Génie des Procédés.*

*Nous remercions très chaleureusement :*

*Le chef de service de l'unité d'ammoniac Mr : **DELLAL ALI** pour son aide précieuse durant notre stage, ses conseils constructifs lors de l'élaboration de ce mémoire de fin d'étude.*

*Le chef de structure de l'unité d'ammoniac Mr : **DAOUD NACER**, pour sa grande rigueur scientifique, son dynamisme et son ouverture d'esprit qu'il a su nous donner les premières initiations de la recherche scientifique tout au long de stage.*

*Les travailleurs de complexe FERTIAL-ANNABA Messieurs  
DERADJI FAWZI et GUBLA ABD EL-HAFID, TOUATI ELIAS,  
DJERRAI ABDELHAK, FARHOUNE FARID.*

*Nos derniers remerciements, vont à tous ceux qui ont contribué de  
près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

# *Dédicace*

*Merci Allah de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir.*

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donnée la vie, la tendresse qui est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère « SALIHA »*

*A mon père « MOHSEN » qui a été mon ombre toutes les années de mes études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, et m'aider et me protéger.*

*A mes perles Sœurs Hadjira, Khaoula, Aya.*

*Et aux filles de ma sœur anges Assil et Soudjoud et mon cher frère Khayri et Mohamed.*

*A mon cher binôme Mahmoudi Safa, pour leur dévouement, leur disponibilité et leur patience. Ainsi que pour leur sympathie et leur amitié au long de ce travail, je vous souhaite beaucoup des succès dans votre vie.*

*A tous mes amis, A toutes nos grandes familles.*

# *Dédicace*

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

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes chers parents pour leurs patiences, leurs soutiens et leurs sacrifices.*

*A mes perles sœurs AMIRA et DALIA et mon frère MABROUK, merci pour votre précieuse aide la réalisation de ce travail.*

*A mon adorable binôme FERIEL et sa famille.*

*Aux membres du l'industrie FERTIAL-ANNABA, leurs aides et leurs conseils.*

*A tous mes amis, A toutes nos grandes familles.*

## **Résumé**

Le procédé de décarbonatation est basé sur le phénomène d'absorption, en utilisant des solvants spécifiques. Le but de ce travail est de remplacer le solvant MEA, actuellement utilisé, par un autre solvant à savoir : MDEA dans la colonne d'absorption 101-E dans l'unité de fabrication de l'ammoniac (complexe FERTIAL-ANNABA).

Cette étude comparative, a pour but d'absorber le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> contenu dans le gaz de synthèse, de résoudre le problème de corrosion, dans la colonne d'absorption, aussi réduire la formation de mousse qui diminue de l'efficacité du transfert de matière, sur les plateaux, en raison d'un mauvais contact gaz-mousse au lieu gaz-liquide. Ainsi que le problème de dégradation chimique formant des produits secondaire et le problème de consommation d'énergie.

**Mots clés :** Décarbonatation, colonne d'absorption 101-E, le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, Monoéthanolamine MEA, Méthyl-diéthanolamine MDEA.

## **Abstract**

The decarbonation process is based on the absorption phenomena, using specific solvents. The goal of this study is to replace the currently used MEA solvent with another solvent, namely MDEA in absorption column 101-E in the ammonia production unit (at the FERTIAL-ANNABA complex).

This comparative study aims to absorb carbon dioxide in the synthesis gas, to solve the corrosion problem in the absorption column, to reduce foam formation that decreases the efficiency of Mass Transfer on Trays due to gas contact instead of Gas- Liquid contact and to address the issue of chemical degradation forming secondary products and energy consumption.

**Key words:** Decarbonation, absorption column 101-E, carbon dioxide CO<sub>2</sub>, Monoethanolamine MEA, Methyldiethanolamine MDEA.

## المخلص

تعتمد عملية إزالة الكربون على ظاهرة الامتصاص باستخدام مذيبات محددة. وكان الهدف من هذا العمل هو تغيير المذيب احادي ايثانول الأمين MEA الذي يستخدم حاليا بمذيب اخر يدعى ب : ثاني ايثانول الأمين MDEA في عمود الامتصاص E-101 في وحدة تصنيع الامونيا لمجمع فرتيال-عناية.

تهدف هذه الدراسة المقارنة الى إزالة ثاني أكسيد الكربون CO<sub>2</sub> الموجود في غاز التخليق وحل مشكلة التآكل في عمود الامتصاص ومشكلة الرغوة التي تقلل من كفاءة نقل المادة بين الطبقات بسبب سوء التواصل غاز-رغوة بدلا من غاز-سائل ومشكلة التحلل الكيميائي التي تشكل لنا نواتج جديدة ومشكلة استهلاك الطاقة.

**الكلمات المفتاحية :** إزالة الكربون - عمود الامتصاص E-101- ثاني أكسيد الكربون CO<sub>2</sub>

احادي ايثانول الامين MEA-ثاني ايثانول الامين MDEA.

## Listes des figures

<b>Figure</b>	<b>Titre de figure</b>	<b>Page</b>
<b>Figure I.1</b>	Image satellite de complexe FERTIAL-ANNABA	<b>4</b>
<b>Figure I.2</b>	Organigramme de complexe FERTIAL-ANNABA	<b>5</b>
<b>Figure I.3</b>	La structure chimique de l'ammoniac	<b>9</b>
<b>Figure I.4</b>	Schéma de principe de production de l'ammoniac	<b>13</b>
<b>Figure I.5</b>	Compression et désulfuration du gaz naturel	<b>15</b>
<b>Figure I.6</b>	Reforming primaire et secondaire	<b>17</b>
<b>Figure I.7</b>	Conversion de Co en Co <sub>2</sub> (Réaction de Shift) en 104-D	<b>18</b>
<b>Figure I.8</b>	Purification du gaz (extraction du gaz carbonique)	<b>20</b>
<b>Figure I.9</b>	Circuit de régénération de MEA.	<b>23</b>
<b>Figure I.10</b>	Procédé de méthanisation	<b>24</b>
<b>Figure I.11</b>	Compression de gaz de synthèse purifié	<b>25</b>
<b>Figure I.12</b>	Synthèse de l'ammoniac	<b>27</b>
<b>Figure II.1</b>	Colonne à bulles	<b>33</b>
<b>Figure II.2</b>	Schéma explicatif de la colonne à courant croisé avec trop plein	<b>34</b>
<b>Figure II.3</b>	Plateau à calottes	<b>35</b>
<b>Figure II.4</b>	Plateau perforé	<b>36</b>
<b>Figure II.5</b>	Plateau à soupapes	<b>38</b>
<b>Figure II.6</b>	Plateau à tunnels	<b>39</b>
<b>Figure II.7</b>	Colonne à garnissage	<b>41</b>
<b>Figure II.8</b>	Défférentes types de garnissage	<b>43</b>

<b>Figure II.9</b>	Le garnissage structuré plastique	<b>44</b>
<b>Figure III.1</b>	Représentation abrégée et formule chimique d'amines pouvant être utilisées pour le captage de CO <sub>2</sub>	<b>48</b>
<b>Figure III.2</b>	Structure chimique 3D de MEA	<b>49</b>
<b>Figure III.3</b>	Structure chimique 3D de MDEA	<b>51</b>
<b>Figure III.4</b>	La structure chimique du dioxyde de carbone	<b>53</b>
<b>Figure III.5</b>	Schéma simplifié d'une unité de captage du CO <sub>2</sub>	<b>55</b>
<b>Figure IV.1</b>	Corrosion sévère à l'intérieur de la colonne d'absorption	<b>58</b>
<b>Figure IV.2</b>	Filtration du solvant	<b>60</b>
<b>Figure IV.3</b>	Besoins énergétiques des différents amines	<b>61</b>
<b>Figure IV.4</b>	Schéma simplifié de l'absorbeur	<b>64</b>
<b>Figure IV.5</b>	La courbe d'équilibre et la droite opératoire du système MEA (20%) - CO <sub>2</sub>	<b>67</b>
<b>Figure IV.6</b>	La courbe d'équilibre et la droite opératoire du système MDEA (20%) - CO <sub>2</sub>	<b>71</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre de tableau</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau I.1</b>	Les produits de complexe FERTIAL-ANNABA	<b>7</b>
<b>Tableau I.2</b>	Caractéristiques du back de stockage de NH <sub>3</sub> liquide	<b>27</b>
<b>Tableau II.1</b>	Quelques avantages et inconvénients de l'absorption chimique et l'absorption physique.	<b>31</b>
<b>Tableau III.1</b>	Les propriétés physico-chimiques de MEA	<b>50</b>
<b>Tableau III.2</b>	Les propriétés physico-chimiques de MDEA	<b>52</b>
<b>Tableau III.3</b>	Les avantages et les inconvénients des solvants chimiques	<b>56</b>
<b>Tableau IV.1</b>	Dégradation de MEA par les contaminants	<b>61</b>
<b>Tableau IV.2</b>	Pourcentage des constituants de gaz sec de process à l'entrée et la sortie de l'absorbeur 101-E pour le MEA	<b>62</b>
<b>Tableau IV.3</b>	Pourcentage des constituants de gaz sec de process à l'entrée et la sortie de l'absorbeur 101-E pour le MDEA	<b>69</b>
<b>Tableau IV.4</b>	Les résultats des calculs de deux solutions MEA et MDEA	<b>74</b>
<b>Tableau IV.5</b>	Comparaison entre les solvants MEA et MDEA utilisés dans le procédé de décarbonatation.	<b>75</b>

## Sommaire

Introduction générale .....	1
<b>Chapitre I. Procédé de fabrication de l'ammoniac au niveau l'unité d'ammoniac dans le complexe FERTIAL-ANNABA</b>	
<b>I.1.</b> Historique de l'entreprise.....	<b>3</b>
<b>I.2.</b> Présentation de complexe FERTIAL-ANNABA.....	<b>3</b>
<b>I.2.1.</b> Situation géographique de complexe FERTIAL-ANNABA.....	<b>4</b>
<b>I.3.</b> Organigramme de l'entreprise.....	<b>5</b>
<b>I.4.</b> Principales activités de FERTIAL-ANNABA.....	<b>6</b>
<b>I.5.</b> L'objectif de l'entreprise.....	<b>8</b>
<b>I.6.</b> Normes et certifications.....	<b>8</b>
<b>I.7.</b> Présentation de l'unité de l'ammoniac.....	<b>8</b>
<b>I.7.1.</b> Définition de l'ammoniac.....	<b>9</b>
<b>I.7.2.</b> Les caractéristiques d'ammoniac.....	<b>9</b>
<b>I.7.3.</b> Les propriétés physiques et chimiques d'ammoniac.....	<b>10</b>
<b>I.7.4.</b> Principe du procédé.....	<b>10</b>
<b>I.7.6.</b> Matières premières.....	<b>11</b>
<b>I.7.7.</b> Consommation de la matière première et utilités .....	<b>12</b>
<b>I.8.</b> Description du procédé de fabrication de l'ammoniac.....	<b>12</b>
<b>I.8.1.</b> Préparation des matières brutes d'alimentation.....	<b>14</b>
a) Compression et désulfuration du gaz naturel.....	<b>14</b>
b) Reforming primaire.....	<b>15</b>
c) Reforming secondaire.....	<b>16</b>
d) Conversion de CO en CO <sub>2</sub> (réaction de Shift).....	<b>17</b>
<b>I.8.2.</b> Purification du gaz.....	<b>19</b>
a) Décarbonatation (extraction du gaz carbonique).....	<b>19</b>
b) Description de la section de décarbonatation.....	<b>20</b>
L'absorbeur 101-E de CO <sub>2</sub> .....	<b>20</b>
Les strippers 102-E (A / B).....	<b>21</b>
	<b>21</b>

Principe fonctionnement.....	23
c) Méthanisation.....	24
<b>I.8.3. Synthèse de l’ammoniac.....</b>	<b>24</b>
a) Compression du gaz de synthèse purifié.....	25
b) Synthèse et réfrigération de l’ammoniac.....	27
c) Stockage de l’ammoniac.....	28
<b>I.9. L’utilisation de l’ammoniac.....</b>	<b>.....</b>

## **Chapitre II. Généralité sur l’absorption**

<b>II.1. Introduction.....</b>	<b>29</b>
<b>II .2. Généralités sur l’absorption.....</b>	<b>29</b>
<b>II.3. Critère de choix d’un procédé dans l’industrie.....</b>	<b>29</b>
<b>II.4. Les termes utilisés pour le phénomène d’absorption.....</b>	<b>30</b>
<b>II.5. Les différents types d’absorption.....</b>	<b>30</b>
<b>II .5.1. Absorption Chimique.....</b>	<b>30</b>
<b>II .5.2. Absorption Physique.....</b>	<b>31</b>
<b>II.6. But et performance des absorbeurs.....</b>	<b>32</b>
<b>II.7. Les différents types des absorbeurs.....</b>	<b>32</b>
<b>II.7.1. Les colonnes à bulles.....</b>	<b>33</b>
<b>II.7.2. Les colonnes à plateaux .....</b>	<b>33</b>
<b>II.7.2.1. Plateaux à courants croisés avec trop plein.....</b>	<b>34</b>
<b>II.7.2.2. Différents types de plateaux à courants croisés avec trop plein.....</b>	<b>35</b>
a) Plateaux à calottes / cloches.....	35
b) Plateaux perforés (déversoirs).....	36
c) Plateaux à soupapes.....	37
d) Plateaux à tunnels.....	39
e) Plateaux à fentes.....	39
<b>II.7.2.3. Plateaux à contre – courant sans trop plein.....</b>	<b>40</b>
<b>II.7.2.4. Différents types de plateaux à contre -courant sans trop plein.....</b>	<b>40</b>
a) Plateaux perforés sans déversoir.....	40
b) Plateaux Turbogrid.....	40

II.7.3. Les colonnes à garnissage.....	40
II.7.4. Définition de garnissage.....	42
II.7.5. Différents types de garnissage.....	43
II.7.5.1. Les garnissages en vrac.....	43
II.7.5.2. Les garnissages structurés GS.....	43

### Chapitre III : Les solvants de l'absorption

III.1. Différents types de solvants.....	45
III.1.1. Solvants chimiques .....	45
III.1.2. Solvants physiques.....	45
III.1.3. Solvants mixtes.....	45
III.2. Choix de solvant.....	46
III.3. Généralité sur les solvants d'amines.....	46
III.3.1. Les types d'amines.....	47
III.3.2. La solution aqueuse de MEA .....	48
III.3.3. Les propriétés physico-chimiques de MEA.....	48
III.3.4. Utilisations.....	48
III.3.5. La solution aqueuse MDEA.....	50
III.3.6. Les propriétés physico-chimiques de MDEA.....	50
III.3.7. Utilisations.....	50
III.4. Le dioxydes de carbone.....	52
III.5. Captage du CO <sub>2</sub> par des solutions d'amines.....	52
III.5.1. Mécanisme d'absorption chimique de CO <sub>2</sub> par les amines primaires (MEA.....	52
III.5.2. Mécanisme d'absorption de CO <sub>2</sub> par les amines tertiaires (MDEA) .....	53
III.6. Régénération de solvant.....	53

### Chapitre IV. Partie pratique

IV.1. Problématique à l'échelle industrielle.....	56
IV.2. But de travail.....	56
IV.3. Les problèmes opératoires au niveau la section de décarbonatation.....	56
IV.3.1. Problème de corrosion.....	56
IV.3.1.1. Les causes de corrosion.....	58
	58

---

<b>IV.3.1.2.</b> Impact de corrosion.....	<b>58</b>
<b>IV.3.2.</b> Problème de moussage.....	<b>59</b>
<b>IV.3.2.</b> Prévention de problème de moussage.....	<b>60</b>
<b>IV.3.3.</b> Problème de consommation d'énergie.....	<b>60</b>
<b>IV.3.4.</b> Problème de dégradation chimique.....	<b>61</b>
<b>IV.3.5.</b> Perte de la solution d'amines.....	<b>61</b>
<b>IV.3.6.</b> Problème d'absorption.....	<b>61</b>
<b>IV.4.</b> Calcul des débits massiques totaux de liquide à l'entrée de l'absorbeur 101-E.....	<b>61</b>
<b>IV.4.1.</b> Cas de la MEA.....	<b>61</b>
<b>IV.4.1.1.</b> Détermination de droite opératoire.....	<b>62</b>
a. Détermination des rapports molaires.....	<b>64</b>
b. Détermination de débit du solvant $L_{s \text{ min}}$ .....	<b>64</b>
c. Détermination de débit réel du solvant pur $L_s$ .....	<b>65</b>
d. Détermination le rapport molaire $X_1$ .....	<b>65</b>
e. Détermination de débit réel de la solution MEA (20 %) – CO <sub>2</sub> .....	<b>66</b>
<b>IV.4.2.</b> Cas de la MDEA.....	<b>67</b>
a. Détermination des rapports molaires.....	<b>68</b>
b. Détermination de débit du solvant $L_{s \text{ min}}$ .....	<b>68</b>
c. Détermination de débit réel du solvant pur $L_s$ .....	<b>69</b>
d. Détermination le rapport molaire $X_1$ .....	<b>69</b>
e. Détermination de débit réel la solution MDEA (40 %) – CO <sub>2</sub> .....	<b>71</b>
<b>IV.5.</b> Résultats et discussions.....	<b>73</b>
Conclusion.....	<b>77</b>
Références bibliographiques	
Annexe	

## Abréviation

<b>FERTIAL</b>	Société des Fertilisants d'Algérie
<b>ASMDAL</b>	Entreprise National des engrais et produits phytosanitaires
<b>E.P.E</b>	Entreprise Publique Economique
<b>SPA</b>	Société Par Action
<b>ISO</b>	International Standard Organisation
<b>OHSAS</b>	Occupational Health and Safety Assessment Series
<b>BASF</b>	Badische Anilin-& Soda-Fabrik
<b>GN</b>	Gaz Naturel
<b>GP</b>	Gaz de process (gaz de synthèse)
<b>F</b>	Séparateur
<b>B</b>	Four
<b>D</b>	Réacteur
<b>J</b>	Pompe ou compresseur
<b>C</b>	Echangeur
<b>E</b>	Absorbeur
<b>EA-EB</b>	Strippers
<b>L</b>	Filtre
<b>T</b>	Back de stockage
<b>RI</b>	Reforming primaire
<b>RII</b>	Reforming secondaire

<b>HTS</b>	High Température Section
<b>LTS</b>	Low Température Section
<b>EM</b>	Entrée Méthanisateur
<b>SM</b>	Sortie Méthanisateur

### Notation des composés

<b>NH<sub>3</sub></b>	Ammoniac
<b>N<sub>2</sub></b>	L'azote
<b>CH<sub>4</sub></b>	Méthane
<b>H<sub>2</sub></b>	L'hydrogène
<b>S</b>	Soufre
<b>H<sub>2</sub>S</b>	Sulfure d'hydrogène
<b>Co-Mo</b>	Cobalt-Molybdène
<b>ZnO</b>	Oxyde de Zinc
<b>NiO</b>	Oxyde de Nickel
<b>CuO</b>	Oxyde de cuivre
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Oxyde de Fer
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Oxyde de Chrome
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Oxyde d'aluminium
<b>CO</b>	Monoxyde de carbone
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dioxyde de carbone
<b>CS</b>	Sulfure de carbone

<b>CS<sub>2</sub></b>	Disulfure de carbone
<b>COS</b>	Sulfure de carbone
<b>SO<sub>x</sub></b>	Les oxydes de soufre
<b>NO<sub>x</sub></b>	Les oxydes d'azote
<b>MEA</b>	Monoéthanolamine
<b>DGA</b>	Diglycolamine
<b>DEA</b>	Diéthanolamine
<b>DIPA</b>	Diisopropanolamine
<b>MDEA</b>	Méthyl-diéthanolamine
<b>TEA</b>	Triéthanolamine
<b>PZ</b>	Pipérazine
<b>aMDEA</b>	Méthyl-diéthanolamine activée

### Les unités

<b>T/J</b>	Tonne/Jour
<b>°C</b>	Degré Celsius
<b>bar</b>	Unité de pression
<b>%</b>	Pourcentage
<b>ppm</b>	Partie par million
<b>psi</b>	pounds per square inch
<b>g/mol</b>	Gramme par mole
<b>(%V)</b>	Pourcentage de Volume dans l'air

---

<b>g/cm<sup>3</sup></b>	Gramme par centimètre cube
<b>mm<sup>2</sup>/s</b>	Millimètre au carré par seconde
<b>Kg/Kmol</b>	Kilogramme par kilomole
<b>Kmol/h</b>	Kilomole par heure
<b>Kg/h</b>	Kilogramme par heure

# **Introduction générale**

L'ammoniac est un composé de formule chimique  $\text{NH}_3$  (groupe générique des nitrures d'hydrogène). A température ambiante, il se présente sous la forme d'un gaz incolore, basique mais très irritant et a l'odeur piquante et acre.

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

Dans l'industrie, il est produit, en quantités industrielles, par le procédé Haber-Bosch à partir de diazote ( $\text{N}_2$ ) et de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ). Dans la nature, la décomposition de matière organique produit également de l'ammoniac.

L'ammoniac est l'un des composés les plus synthétisés au monde, il sert essentiellement à la fabrication d'engrais azotés [1].

Mais il peut également être employé comme gaz réfrigérant, carburant aussi-il est utilisé dans la production d'explosifs, pesticides, textile, les polymères, les produits de nettoyage, le tabac aussi dans l'industrie métallurgique et pharmaceutique et cosmétique [2].

Au cours du procédé de fabrication de l'ammoniac, la section de décarbonatation du gaz a pour but d'éliminer la grosse partie de gaz carbonique, qui est un poison du catalyseur, et réduire sa concentration dans le gaz brut de synthèse jusqu'à moins de 0,01 % (100 ppm).

Les technologies relatives de captage de  $\text{CO}_2$  sont, aujourd'hui, disponibles sur le marché pour mettre en œuvre des procédés d'absorption par voie chimique.

L'absorption chimique consiste à absorber le  $\text{CO}_2$ , contenu dans les fumées, dans un solvant caractérisé par une réaction chimique. Les solvants chimiques les plus connus sont les solvants aqueux contenant des alcanolamines [3].

Les solutions d'alcanolamines sont des solvants chimiques couramment utilisés dans les opérations d'absorption/désorption pour éliminer le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène tels que : le MEA, DEA, DIPA, MDEA et TEA.

L'objectif de notre travail est de comparer l'absorption du CO<sub>2</sub> dans la colonne d'absorption 101-E au niveau la section de décarbonatation par deux solvants à savoir le MEA et le MDEA. Aussi, l'étude de la possibilité du remplacement du solvant MEA, dans le complexe FERTIAL-ANNABA, par le solvant MDEA a été réalisée, pour résoudre plusieurs problèmes tels que : la corrosion ; le moussage ; la consommation d'énergie ; la dégradation chimique et le problème d'absorption.

Le mémoire décrivant ce travail est entamé par une introduction générale et divisé en quatre chapitres organisés de la manière suivante :

Le premier chapitre est une présentation du complexe FERTIAL-ANNABA ainsi qu'une description détaillée du procédé de fabrication de l'ammoniac.

Le second chapitre, évoque tout ce qui concerne l'absorption.

Le troisième chapitre est une présentation de tous les solvants utilisés dans l'absorption aussi les problèmes rencontrés lors de l'utilisation de MEA dans le procédé de l'absorption.

Le dernier chapitre est consacré aux calculs comparatifs des débits massiques totaux du liquide à l'entrée de l'absorbeur **101-E** dans le cas deux cas (la solution MEA et la solution MDEA).

Enfin, on termine par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus et présente les perspectives de cette étude.

# Chapitre I

Procédé de fabrication de l'ammoniac au niveau l'unité  
d'ammoniac dans le complexe FERTIAL-ANNABA

## **I.1. Introduction**

FERTIAL, société des fertilisants d'Algérie, est une société issue d'un partenariat signé en mars 2001 entre le groupe algérien ASMIDAL et le groupe espagnol Villar Mir. Installée à Annaba et Arzew, l'entreprise a une capacité de production annuelle d'un million de tonnes d'ammoniac, dont une partie est utilisée pour la production d'engrais azotés et phosphatés [1].

- **Plateforme ARZEW (ALZOFERT)**

Complexe fabriquant des engrais azotés et l'ammoniac avec des capacités installées 1000T/J d'ammoniac et 1500T/J de nitrate d'ammonium.

- **Plateforme ANNABA (FERTIAL)**

Complexe fabriquant des engrais phosphaté, azotés et l'ammoniac avec une capacité de 1000T/J d'ammoniac et 1000T/J de nitrate d'ammonium.

## **I.2. Présentation le complexe FERTIAL-ANNABA**

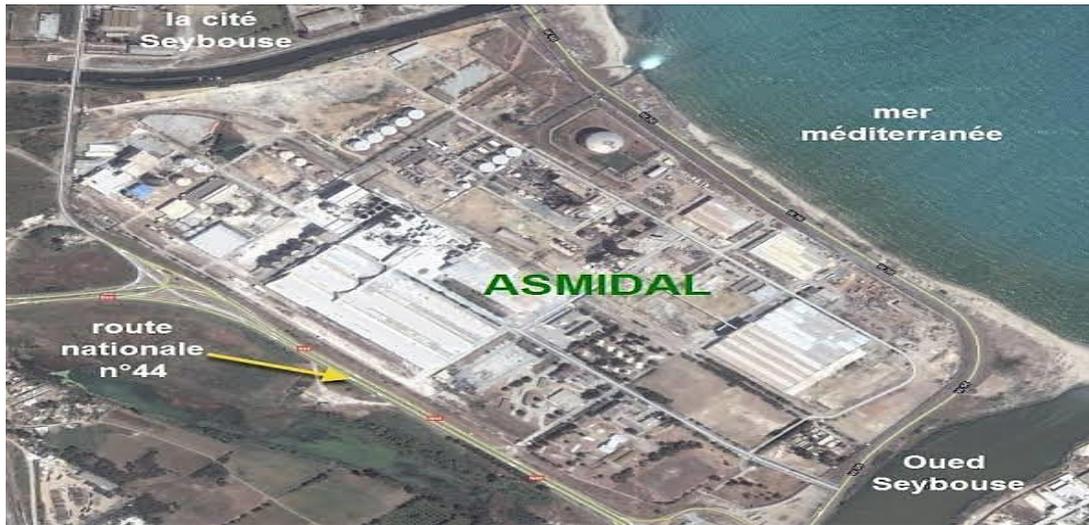
FERTIAL-ANNABA est une entreprise économique (E.P.E), filiale du groupe ASMIDAL, créée le 01 mars 2001. Le complexe organisé sous la forme d'une Société Par Action (SPA), (66% groupe espagnol Vilar Mir et 34% ASMIDAL- Algérie).

FERTIAL-ANNABA représente un capital social de 17.697.000.000.000 DA, et la durée de vie de cette société a été fixée à 99 ans et son site occupe une superficie totale de 103 hectares et emploie 700 personnes.

Elle est inscrite dans le registre de commerce sous le N°0363222B01 et son N° d'identification statistique 0001305053906 dans le siège social et situer à la plateforme ANNABA route des salines BP 3088.

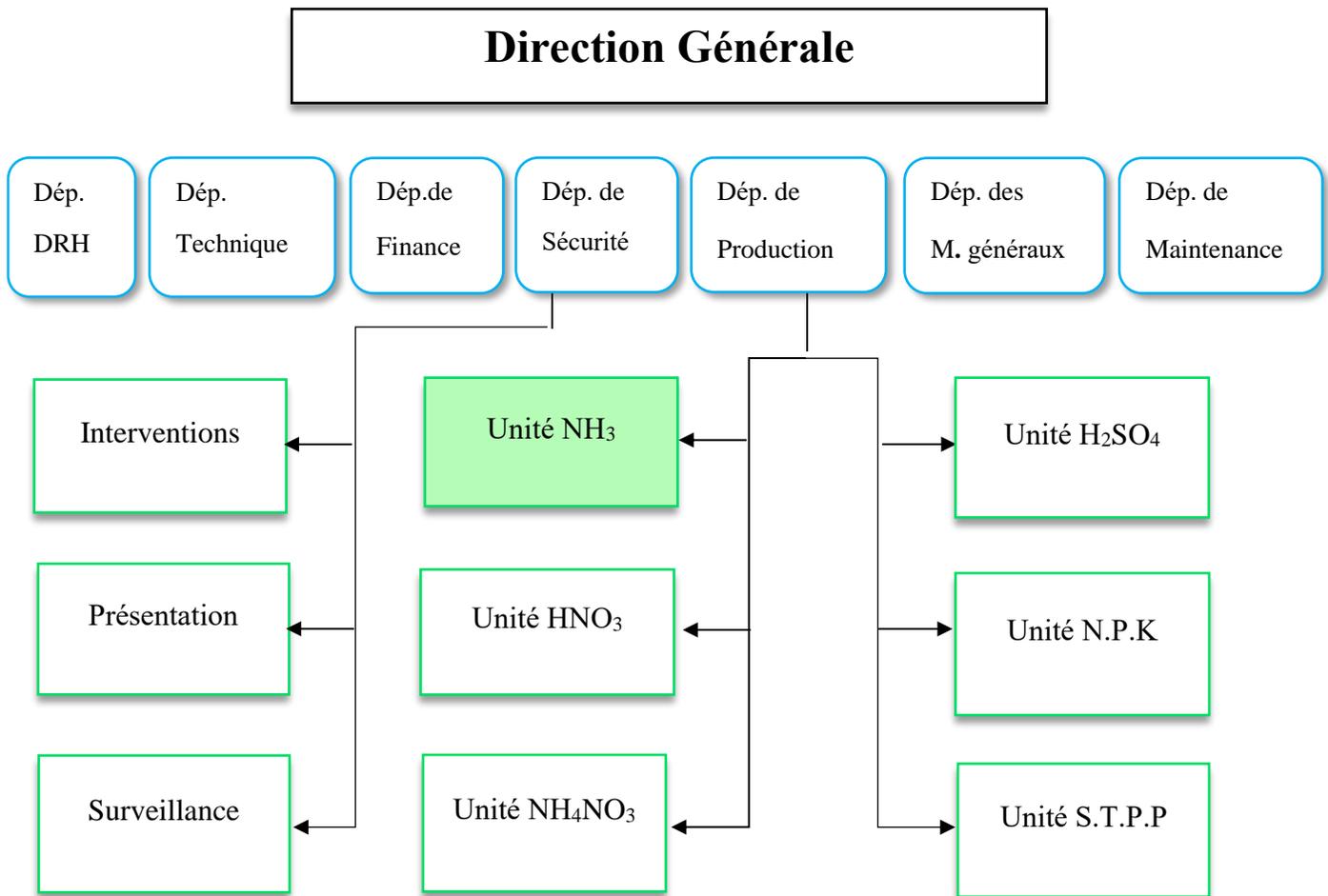
### **I.2.1. Situation géographique de complexe FERTIAL- ANNABA**

L'usine est située à l'est de la ville de Annaba ; elle est limitée par l'Oued Seybouse et la cité Sidi Salem à l'Est, la cité Seybouse à l'Ouest, la Mer Méditerranée au Nord, la route nationale n°44 et la plaine de Annaba au sud.



**Figure I.1.** Image satellite du complexe ASMIDAL-ANNABA.

### I.3. Organigramme de FERTIAL-ANNABA



**Figure I.2.** Organigramme FERTIAL-ANNABA.

La principale direction c'est la direction de « PRODUCTION » comprend deux zones industriels importants :

- **Zone Sud :** « Engrais Phosphaté » cette zone comprend les anciens ateliers dont le démarrage remonte à 1972.
  - Atelier des engrais Phosphatés Complexes « N.P.K » et « U.A.N » liquide.
  - Atelier des engrais Phosphatés Simples « S.S.P ».
  - Une centrale utilité CU1 (centrale 1).

- **Zone Nord** : « Engrais Azoté » cette zone comprend les nouveaux ateliers dont le démarrage remonte à 1982.
- Atelier d'ammoniac «  $\text{NH}_3$  ».
  - Atelier d'acide nitrique «  $\text{HNO}_3$  ».
  - Atelier de nitrate d'ammonium «  $\text{NH}_4 \text{NO}_3$  ».
  - Une installation de manutention et de stockage.
  - Unité centrale utilité CU2 (centrale 2) « station pompage eau de mer au port ».

#### **I.4. Principales activités de FERTIAL-ANNABA**

FERTIAL-ANNABA présente plusieurs activités, les activités les plus importantes sont :

- Production d'ammoniac de capacité 1000 T/J.
- Production de nitrate d'ammonium : 02 lignes de 500 T/J.
- Production d'Acide nitrique : 02 lignes de 400 T/J.
- Production des engrais phosphatés : 02 lignes de 1000 T/J.
- Production de S.S.P (super simple phosphate) de capacité 1200 T/J.
- La production de U.A.N (urée acide nitrique) de capacité 600 T/J.

Les différents produits fabriqués par le complexe sont regroupés dans le **tableau I.1.**

**Tableau I.1.** Les produits de FERTIAL-ANNABA.

Les engrais simples	Les engrais composés
 <p>Le Super Phosphate Simple (S.S.P, 20% de P)</p>	 <p>L'Azoté phosphaté Potassique Sulfaté N.P.K.S (15.15.15s)</p>
 <p>Le Super Phosphate Triple (T.E.P,46% de P)</p>	 <p>L'Azoté Phosphaté Potassique Sulfaté N.P.K.S (10.10.10s)</p>
 <p>Le SULFAZOTE (26 % de N)</p>	 <p>L'Azoté Phosphaté Potassique Sulfaté N.P.K.S (04.20.25s)</p>
 <p>Le Sulfate d'Ammonium (S.A, 21 % de N)</p>	 <p>L'Azoté Phosphaté Potassique Chloré N.P.K.C (15.15.15cl)</p>
 <p>Le Calcium de Nitrate D'Ammonium (C.A.N, 27 % de N)</p>	 <p>L'Urée Acide Nitrique U.A.N</p>

FERTIAL-ANNABA exporte certains produits vers l'étranger :

- **NH<sub>3</sub>** : Espagne, France, Italie, Grèce, Belgique, Cuba, grand Bretagne, Turquie et Maroc.
- **U. A. N** : Espagne, France et USA.
- **Nitrate** : Tunisie et Maroc.
- **S. S. P**: Maroc, Grèce, France, Italie et Brésil.

### **I.5. L'objectif de l'entreprise [1]**

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

- Promouvoir et développer l'industrie des engrais et produits phytosanitaires.
- Exploiter, gérer et rentabiliser les moyens humaines, matériels et financiers dont elle dispose en vue de :
  - Satisfaire le marché national et international en matière d'engrais pour l'amélioration du rendement de l'agriculture.
  - Favoriser l'épanouissement de l'esprit d'imagination et d'initiative et faire appel aux moyens locaux.

### **I.6. Normes et Certifications**

FERTIAL (SPA) a été certifié au mois d'avril 2012 par le Bureau Veritas :

ISO 9001 versions 2007 (Qualité), ISO 14001 version 2010 (Environnement),  
OHSAS 18001 version 2011 (Hygiène, Sécurité).

### **I.7. Présentation de l'unité d'ammoniac [1]**

L'unité de à une capacité de 1000 T /J d'ammoniac liquide, par le procédé de reforming de **Pullman Kellogg** à haute pression.

Dont la majeure partie d'ammoniac autoconsommée par FERTIAL comme matière première pour la production d'autres produits tel que : l'acide nitrique, nitrate d'ammoniac et les engrais azotés phosphatés (NPK). Et le reste étant exporté par voie maritime sur le marché international sous forme liquide.

✚ L'unité d'ammoniac composé plusieurs sections, sont :

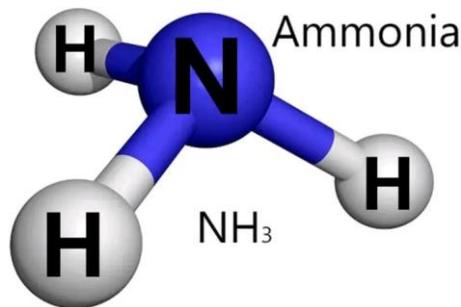
---

- Compression et désulfuration.
- Reforming Primaire RI.
- Reforming Secondaire RII.
- Conversion de Shift.
- Décarbonatation.
- Méthanation.
- Synthèse et Réfrigération.
- Bac de stockage.

### **I.7.1. L'ammoniac**

L'ammoniac est un composé chimique de formule  $\text{NH}_3$  (du groupe générique des nitrures d'hydrogène).

L'ammoniac est une molécule pyramidale à base trigonale : l'atome d'azote au centre et les trois atomes d'hydrogène occupent les trois sommets de la base triangulaire équilatéral.



**Figure I.3.** La structure chimique de l'ammoniac.

### **I.7.2. Les caractéristiques de l'ammoniac**

- $\text{NH}_3$  : gaz incolore, basique, plus léger que l'air.
- Forme liquide dans la nature  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- Une odeur piquante et acre.
- Produit par la décomposition de matière organique.
- Tension de vapeur élevée.
- Soluble dans l'eau, éther, tétrachlorure de carbone...etc.

- Toxique, corrosif et inflammable.

### I.7.3. Les propriétés physico-chimiques de l'ammoniac

- La formule chimique :  $\text{NH}_3$
- La Masse molaire : 17,034 g/mol.
- La Masse volumique : 0,86kg/m<sup>3</sup>
- Point d'ébullition : -33,34°C.
- Point de fusion : -77,73°C.
- Le pH d'ammoniac allant de 10 à 14 selon sa concentration

### I.7.4. Objectif du procédé Kellogg [4]

L'installation est calculée pour la production de 1000 tonnes par journée de production d'ammoniac liquide, en partant des matières premières préliminaires qui comprennent le gaz naturel, la vapeur de l'eau et l'air. Ceci s'accomplit par la méthode de reforming « Kellogg » à haute pression.

### I.7.5. Principe de procédé de fabrication de l'ammoniac [4]

Le principe de fabrication de l'ammoniac consiste à faire réagir l'hydrogène et l'azote de l'air en présence de catalyseur.

La production d'hydrogène s'effectue principalement par reformage des hydrocarbures par la vapeur d'eau puis conversion par la vapeur d'eau du monoxyde de carbone produit. L'hydrogène est purifié de tous les composés oxygénés qui l'accompagnent avant d'être introduit dans le réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac.

Les réactions principales mises en œuvre sont les suivantes :

- Reformage de l'hydrogène (réaction endothermique)



- Conversion de l'oxyde de carbone



- Synthèse (exothermique) de l'ammoniac



### I.7.6. Matières premières

Pour la fabrication d'ammoniac, l'unité consomme les matières premières suivantes :

- **Le gaz naturel**

Le gaz naturel est la source essentielle d'hydrogène destiné à la synthèse de l'ammoniac. Environ **90%** de la production d'ammoniac est actuellement obtenu à partir du gaz naturel et ce pour des raisons économiques.

Le gaz naturel arrive à une pression minimale de **19** bars (effectifs) et une température de **42°C** ; il passe tout d'abord par le séparateur **116-F** pour éliminer tout liquide entrainer.

- **L'air**

Il est aspiré par un compresseur **101-J** à partir de l'atmosphère, il est filtré et déshumidifié, puis il est comprimé dans le premier et le deuxième étage du **110-J** Jusqu'à une température d'environ 204°C et une pression de 43,17 bars effectifs.

Il est chauffé ensuite dans la section de convection du four **101-B** par les gaz de fourneau sortant de la zone de radiation jusqu'à une température de 454°C pour être envoyé vers le reforming secondaire afin de fournir :

- L'azote nécessaire à la stœchiométrie de synthèse.
- L'oxygène nécessaire à la réaction de combustion de la méthode non converti provenant de la section reforming primaire.

- **L'eau**

Deux types d'eau utilisés :

- **L'eau de barrage** : Eau industrielle destinée pour produire la vapeur au niveau de la chaudière de récupération **101-C**, **102-C**, **103-C**, ainsi que dans la chaudière auxiliaire **105-C**.
- **L'eau de mer** : Elle traitée dans la centrale d'utilité n°II de façon à éliminer les impuretés qui peuvent influencer sur la marche normale des appareils, l'eau de mer traitée dans la centrale d'utilité I.

- **La vapeur d'eau**

La majeure partie en vapeur est produite sur place comme suit :

- 21 T/heure dans les chaudières de récupération **101-C** et **102-C**.

- 21 T/heure dans les chaudières de récupération **103-C, 101-C,102-C.**
- 107 T/heure dans la chaudières auxiliaire **105-C.**

### **I.7.7. Consommation de la matière première et utilités**

Une unité moderne de production d'ammoniac à partir du gaz naturel doit présenter certaines performances. Pour une production d'une tonne d'ammoniac, la consommation en gaz naturel, en énergie et en eau ne doit pas dépasser les valeurs suivantes :

• Gaz de process	5140 tonnes
• Gaz de chauffage	1554 tonnes
• Energie électrique	16 kWh
• Eau de refroidissement	210 tonnes à T = 10 °C
• Eau déminéralisée d'appoint	1,2 tonnes.

### **I.8. Description le procédé de fabrication de l'ammoniac [1]**

La production de l'ammoniac par reformage de gaz naturel comporte généralement les étapes qui illustre dans la **Figure I.4.**

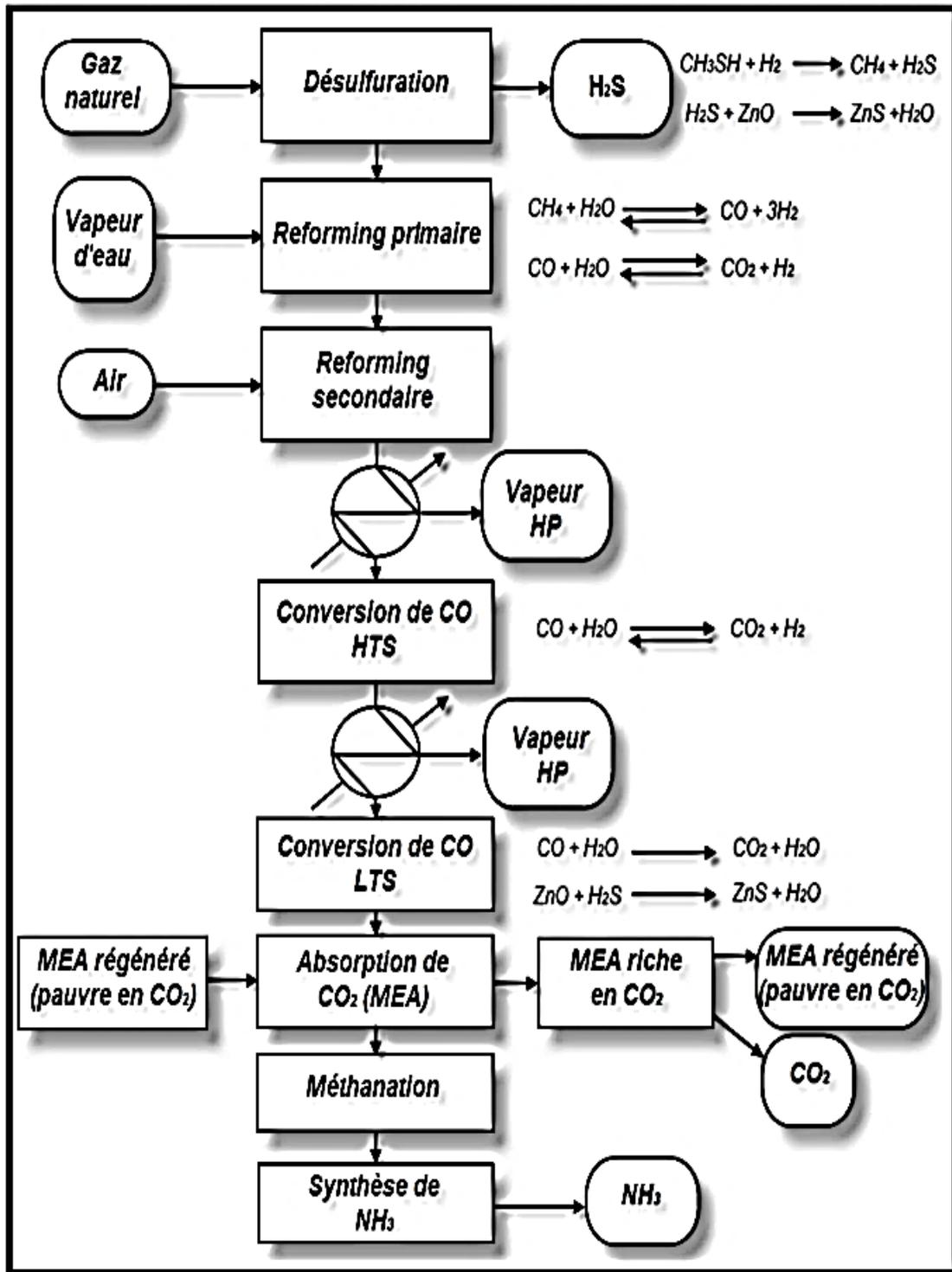


Figure I.4. Schéma de principe de production de l'ammoniac.

### **1) Préparation des matières brutes d'alimentation**

- a) Compression et désulfuration du gaz naturel.
- b) Reforming primaire.
- c) Reforming Secondaire.
- d) Conversion de CO en CO<sub>2</sub> (réaction de Shift).

### **2) Purification du gaz de synthèse**

- a) Décarbonatation (extraction du gaz carbonique).
- b) Méthanisation.

### **3) Synthèse de l'ammoniac**

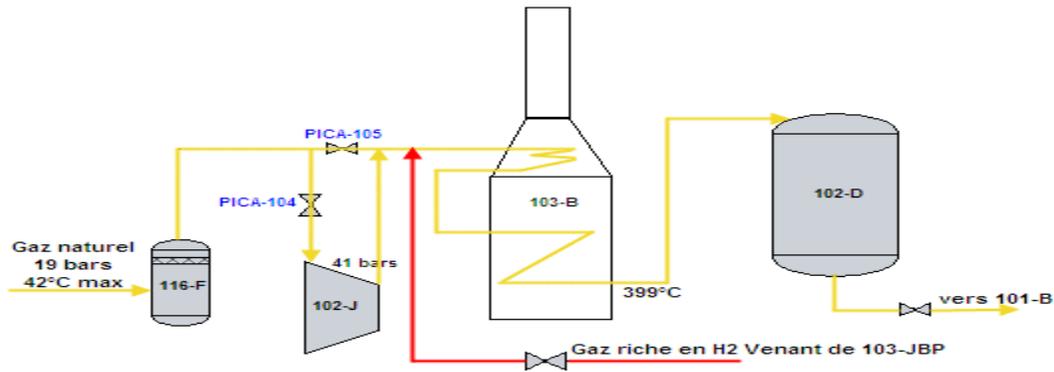
- a) Compression du gaz de synthèse purifié.
- b) Synthèse et réfrigération de l'ammoniac.
- c) Stockage et distribution des produits.

#### **I.8.1. Préparation des matières brutes d'alimentation**

##### **a) Compression et Désulfuration de gaz naturel**

Le gaz naturel arrivant au niveau batteries à une pression de 19 à 20 bars (effectif) et une température de 40°C max, est comprimé dans le compresseur de gaz naturel **102-J** jusqu'à 40 bars (effectif) après élimination de tout trace de liquide entraîné par le gaz dans le séparateur **116-F**.

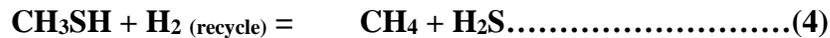
Le gaz ensuite préchauffé jusqu'à 399°C dans le préchauffeur **103-B**, en réchauffant jusqu'à approximativement 399°C dans le préchauffeur de désulfuration **103-B**, en ayant préalablement ajouté le gaz d'hydrogénation nécessaire (200-1300 Nm<sup>3</sup>/h). Ce mélange de gaz réchauffées à 399°C passe au réacteur de désulfuration **102-D**, composé d'un lit de catalyseur de cobalt-molybdène (Co-Mo) et un lit d'oxyde de zinc (ZnO) pour éliminer toutes les traces de soufre (**Figure I.5**).



**Figure I.5.** Compression et désulfuration du gaz naturel.

Le réacteur est constitué de 2 lits catalytiques fixes où s'effectuent les réactions de désulfuration suivantes :

- **le premier lit**, formé d'un volume de 6 m<sup>3</sup> de catalyseur d'hydrogénation à base de cobalt molybdène (Co-Mo) sur alumine, est le siège de la réaction :



- **le deuxième lit** est formé d'un catalyseur à base d'oxyde de zinc (ZnO) qui joue le rôle de l'adsorbeur du composé sulfureux (volume = 9,9 m<sup>3</sup>) ; il met en œuvre la réaction :



Dans cette opération, la teneur en soufre est réduite de 1 ppm à 0,25 ppm à la sortie de la section de désulfuration de gaz contient moins de 0,50 ppm de soufre, et il est disponible pour l'alimentation de reforming.

**b) Reforming primaire (101-B)**

Le gaz désulfuré est mélange avec de la vapeur à Moyenne pression (40 bars) dans un rapport Vapeur / Gaz naturel = 3/1. Il est ensuite préchauffé dans le faisceau chaud de la zone de convection par les gaz de carneau jusqu'à à 524 °C avant d'être distribué dans les 378 tubes du four de reforming primaire, disposés verticalement et distribués dans 9 files de 42 tubes chacune.

Les tubes contiennent du catalyseur composé principalement d'oxyde de nickel (NiO). Les tubes porte-catalyseurs se trouvent dans le dénommé four de reforming, lequel a ses parois couvertes de réfractaire et d'isolant, les réactions suivantes :



La réaction globale est donc :



La réaction globale étant endothermique, 200 brûleurs distribués dans 10 rangés qui utilisent comme combustible le gaz naturel de combustion, sont prévus pour assurer l'apport d'énergie nécessaire à la réaction qui s'effectue à une température de 822°C, en utilisant comme carburant l'oxygène de l'air.

A la sortie des tubes, le gaz partiellement reformé (9,58 % en CH<sub>4</sub>) est collecté dans des collecteurs de sortie puis remonte à travers les colonnes montantes pour arriver à la ligne de transfert avec une température de 847°C. Le gaz est ensuite dans le réacteur du reforming secondaire.

**c) Reforming secondaire (103-D)**

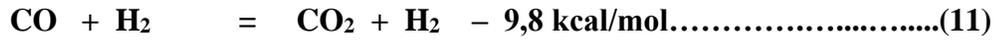
Le gaz entrant avec une température d'environ 822 °C et contenant 9,58 % de CH<sub>4</sub> converti, va subir un reforming plus poussé dans le réacteur **103-D**. L'air du procédé qui provient du compresseur d'air **101-J** et la vapeur supplémentaire sont préchauffés à 468 °C dans la section de convection du four de reforming primaire et entrant dans la chambre de combustion de **103-D**, ou ils se combinent avec le gaz, favorisant ainsi un deuxième reforming à travers deux lits catalytiques fixes :

- **Premier lit** : de volume de 5,03 m<sup>3</sup> et contenant Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ;

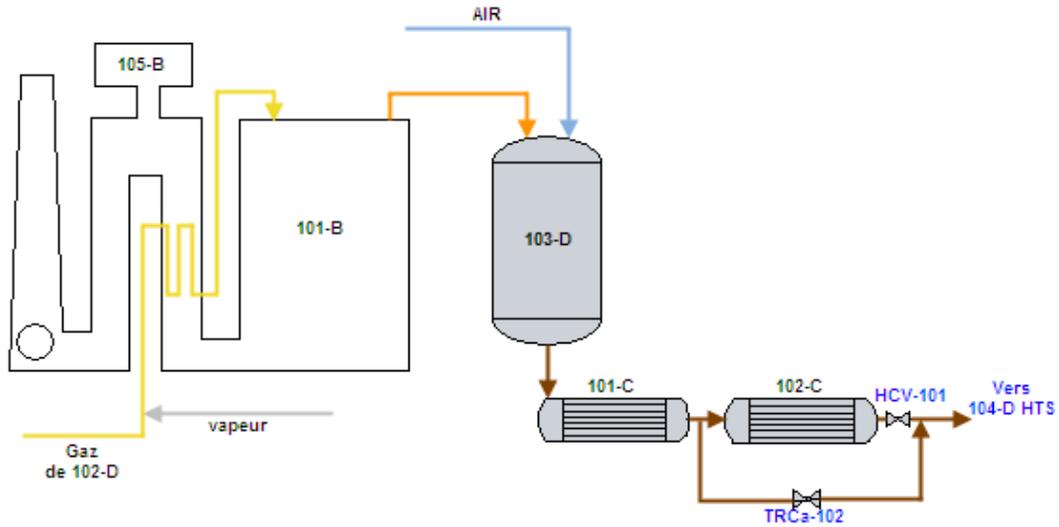


- **Deuxième lit** : Le catalyseur utilisé est à base d'oxyde de nickel (NiO) de 24,31 m<sup>3</sup> de volume.





Ces réactions produisent un complément de CO, CO<sub>2</sub>, et H<sub>2</sub> ; l'introduction de l'azote de l'air permet en outre d'obtenir le rapport H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> nécessaire pour le gaz de synthèse. L'effluent contenant 0,33 % de CH<sub>4</sub> est refroidi dans deux chaudières de récupération **101-C** et **102-C** jusqu'à 371 °C avant de passer dans la section de conversion (**Figure I.6**)



**Figure I.6.** Reforming primaire et secondaire.

**d) Conversion de CO en CO<sub>2</sub> (réaction de Shift) (104-D)**

L'effluent contenant 0,33 % de CH<sub>4</sub> est refroidi dans deux chaudières de récupération 101-C et 102-C jusqu'à 371 °C avant de passer dans la section de conversion.

Le mélange gaz-vapeur est envoyé au convertisseur shift pour transformer la majeure partie de CO en CO<sub>2</sub>. Ce convertisseur est un réacteur catalytique constitué de deux sections superposées :

➤ **Section HTS**

La première section (HTS) est conçue pour réduire la teneur de CO de 12,96% à 3,11% suivant la réaction :



Le catalyseur utilisé est à base de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 58,3 m<sup>3</sup> de volume.

Les produits de la réaction sortant avec une température de 431 °C, sont refroidis dans les deux chaudières de récupération **103-C** et **104-C** jusqu'à 242 °C et introduits dans la section de LTS.

➤ **Section LTS**

La deuxième section (LTS) dans laquelle la teneur en CO est réduite de 3,11% à 0,5% en utilisant deux lits de catalyseurs :

- **1<sup>er</sup> lit** : On utilise un adsorbant (ZnO) de 16,6 m<sup>3</sup> pour éliminer le soufre encore présent, suivant la réaction :

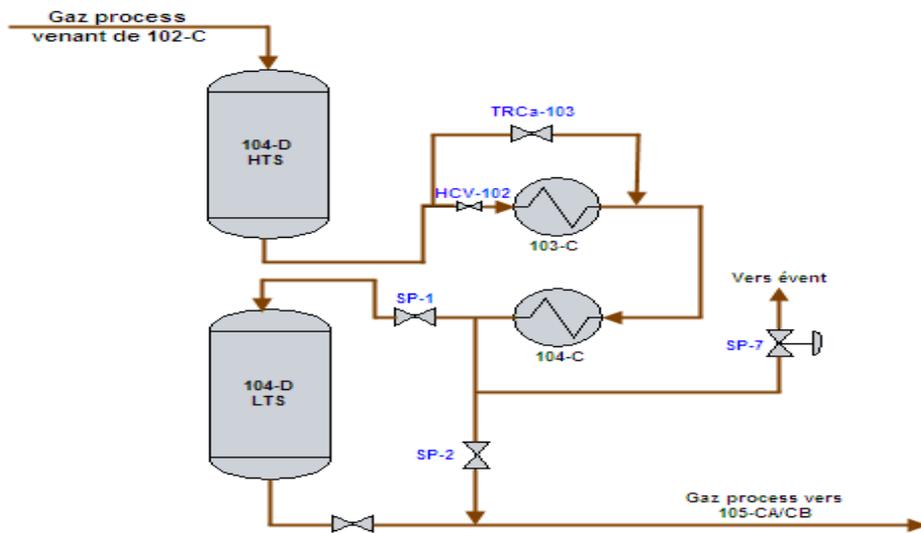


- **2<sup>ème</sup> lit** : le catalyseur utilisé est à base de CuO, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



L'effluent sortant avec une température de 254 °C et une pression de 27,3 bars (effectif) est refroidi jusqu'à 177 °C par les condensats provenant du séparateur **102-F**, ensuite jusqu'à 127 C° dans les rebouilleurs **105-CA** et **105-CB** par la solution de MEA pauvre.

Ensuite et ensuite dans l'échangeur **106-C** par l'eau déminée jusqu'à 63°C, avant son introduction dans la solution décarbonatation (**Figure I.7**).



**Figure I.7.** Conversion de CO en CO<sub>2</sub> (réaction de Shift) en 104-D.

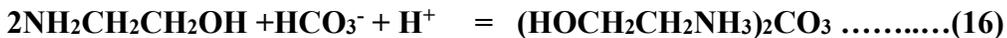
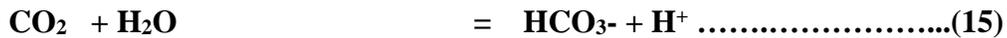
## I.8.2. Purification du gaz

### a. Décarbonation (extraction du gaz carbonique) (101-E)

Dans cette partie de l'unité, le gaz de synthèse brut venant de **102-F** à 27 bars et à 63°C est traité pour extraire le gaz carbonique et une faible quantité résiduelle d'oxyde de carbone et produire un gaz de synthèse hydrogène/azote très pur.

La décarbonation a pour but de réduire la teneur de CO<sub>2</sub> de 18,5% à 0,01% dans l'absorbeur **101-E** en utilisant la MEA (Mono Ethanol Amine) à 20% en poids à 46°C.

Le gaz riche en CO<sub>2</sub> entre par le bas de la colonne garnie de 20 plateaux perforés où s'effectue l'absorption à contre courants en présence des réactions suivantes :



Le gaz ainsi appauvri en CO<sub>2</sub> sort par le haut de la colonne d'absorption **101-E** et entre dans le méthanateur après passage à travers le séparateur **118-F**.

Le MEA riche en CO<sub>2</sub> à 74°C provenant de la base de l'absorbeur est régénérée dans deux strippers à 17 plateaux **102- EA** et **102- EB**.

Chaque stripper est équipé d'un condenseur de tête **110-CA** et **110-CB**, de deux rebouilleurs (**105-CA** et **111-CA**) pour le stripper **102-EA** et (**105-CB** et **111-CB**) pour le stripper **102-EB** et d'un vaporisateur de MEA **113-C**.

Le CO<sub>2</sub> sortant du haut du stripper, passe dans le condenseur 110-C pour condenser la solution de MEA entraînée. Cette dernière est recyclée à partir du bac de reflux 103-F et le CO<sub>2</sub> est évacué à l'atmosphère (**Figure I.8**).

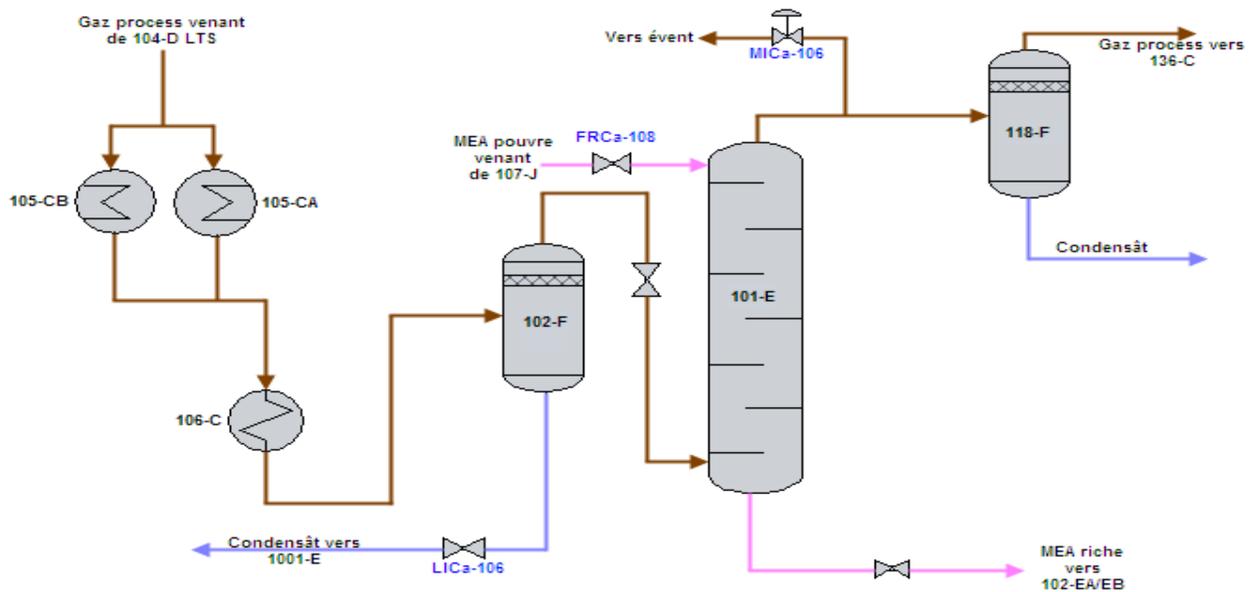


Figure I.8. Purification du gaz (extraction du gaz carbonique).

## b. Description de la section de décarbonatation

### • L'absorbeur 101-E de CO<sub>2</sub>

Dans l'absorbeur **101-E** s'effectue l'extraction du gaz carbonique suivant un procédé d'absorption par la solution de MEA de concentration 20% ; cet absorbeur est composé principalement des parties suivantes :

- Une colonne ;
- Une tubulure d'entrée de gaz brut (gaz à traiter) placée en bas de la colonne (Entrée latérale) ;
- Une tubulure de sortie du gaz traité (décarbonaté) placée en haut de la colonne ;
- Une tubulure de sortie de solution MEA riche placée au fond de la colonne ;
- Un garnissage de 20 plateaux perforés et à déversoirs ;
- Un distributeur de gaz brut ;
- Un pulvérisateur de la solution MEA pauvre ;
- Un tamis contre entrainement placé au-dessus du pulvérisateur de la solution MEA ;
- Un ensemble d'équipements d'instrumentations.

- **Les strippers 102-EA et 102-EB**

Chaque stripper a pour rôle de régénérer la solution de MEA riche c'est-à-dire extraire le CO<sub>2</sub> contenu dans le solvant suivant un procédé de désorption réalisée à basse pression et haute température. Chaque stripper est composé principalement les parties suivantes :

- Une colonne de stripping ;
- Des plateaux à déversoirs (17 plateaux) ;
- Une tubulure d'entrée de la solution MEA riche située en haut de la colonne ;
- Une tubulure de sortie de mélange gazeux (produit de tête) située en haut de la colonne ;
- Un distributeur d'alimentation de la solution MEA riche ;
- Des soupapes de sécurité placées dans la conduite de sortie des produits (2 soupapes) ;
- Un tamis contre entrainement des liquides (au-dessus des distributeurs de MEA riche) ;
- Un ensemble d'appareil d'instrumentation pour le suivi des paramètres de marche de régénération.

- **Principe de fonctionnement**

La solution de MEA riche sortant à 74 °C du fond de l'absorbeur **101-E** passe par les échangeurs **109-CA1/2** et **109-CB1/2** pour être réchauffée jusqu'à 99 °C avec la MEA pauvre sortant du fond des strippers **102-EA/EB**.

Une partie du débit de solvant est déviée vers le filtre **105-L** avant de rejoindre le circuit principal.

Après avoir été rejoint par un courant de condensat de reflux, le débit de MEA riche est de nouveau divisé dans les strippers **102-EA** et **102-EB** au-dessous du premier plateau.

Les produits de tête des strippers à 99 °C et 0,5 bar passent par les tamis et entrent dans les échanges **110-CA/CB**.

Un débit d'eau de mer refroidit les vapeurs jusqu'à 60 °C condensant la MEA entraînée, ainsi que la vapeur de stripping. Les débits de MEA venant de **110-CA/CB** sont réunis

avant de passer au ballon de reflux d'où le CO<sub>2</sub> passe à l'atmosphère. Le condensat du fond de **103-F** à 60 °C est refoulé par les pompes **108-J/JS** jusqu'aux strippers.

La solution de MEA riche descend à travers les plateaux contactant la vapeur d'eau et de MEA leur cédant son contenu de CO<sub>2</sub>. La chute de pression à l'entrée des strippers sert aussi à dégager le CO<sub>2</sub> par l'effet de « flash ».

La solution de MEA passe du plateau de soutirage aux rebouilleurs **105-CA/CB** et **111-CA/CB** pour être réchauffée jusqu'à 118 °C par échange de chaleur avec le gaz de process. La vapeur des rebouilleurs entre aux strippers sous le plateau de soutirage. Les débits de la solution de MEA régénérée sortant du fond des strippers à 118 °C et 0,77 bars se réunissent avant de passer aux échangeurs **109-CA 1/2** et **109-CB 1/2**.

Une proportion de MEA pauvre est dirigée vers le vaporisateur **113-C**, dans cet appareil la MEA est réchauffée jusqu'à 138 °C par échange avec la vapeur pour évaporer la MEA tout en laissant les produits lourds au fond du vaporisateur.

Le circuit principal de la MEA pauvre est divisé pour entrer dans les échangeurs **109-CA1/2** et **109-CB1/2** pour être refroidi de 118 °C à 92 °C par échange avec la MEA riche sortant de l'absorbeur **101-E**.

Le débit passe ensuite aux échangeurs **108-C1/C2** et échange avec l'eau de mer qui sera refroidi jusqu'à 46 °C avant d'arriver aux pompes **107-J (A/B/)** de la MEA.

La solution de MEA à 46 °C est jusqu'au premier au premier plateau de l'absorbeur **101-E**.

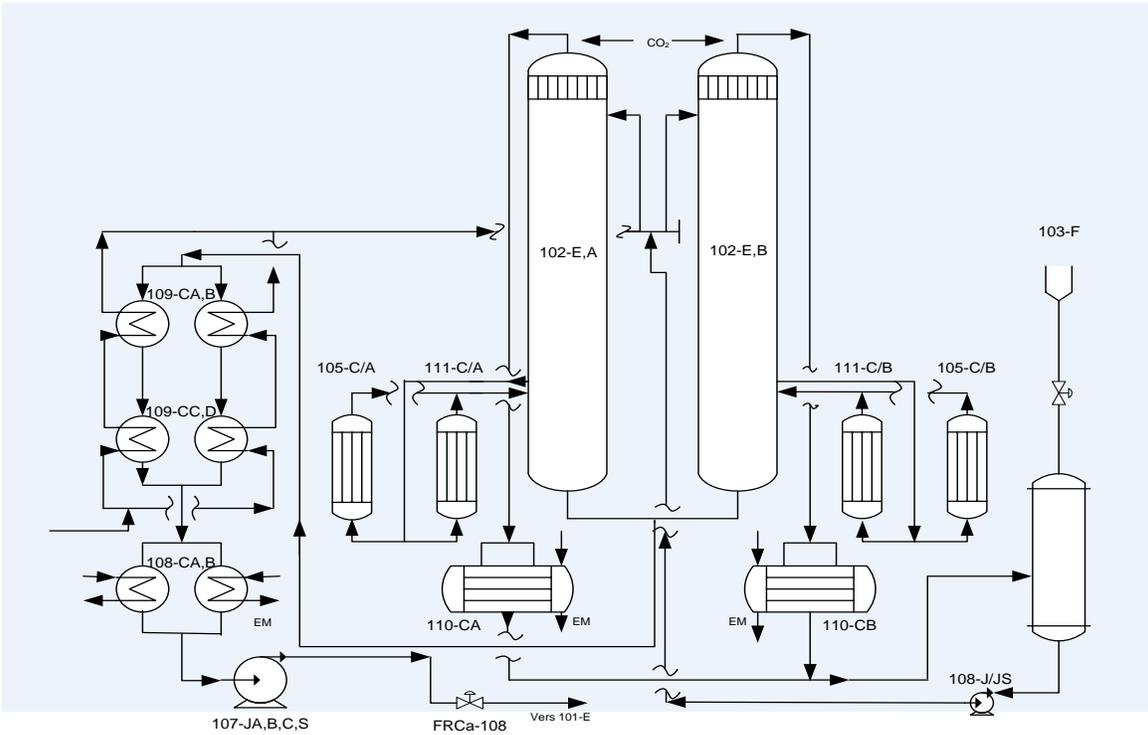


Figure I.9. Circuit de régénération de MEA.

**c. Méthanisation (106-D)**

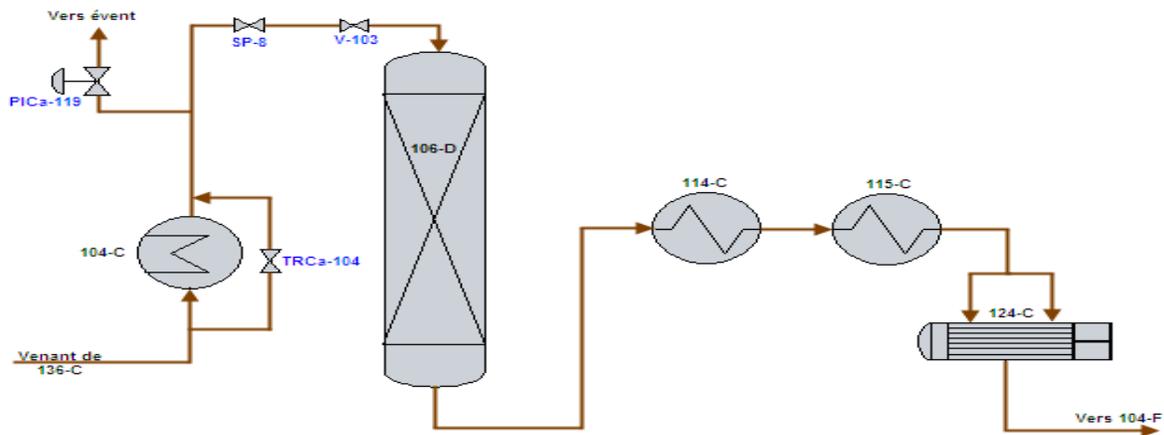
Le gaz d'alimentation provenant de l'absorbeur **101-E** passe dans la calandre de l'échangeur **136-C** ou il est chauffé jusqu'à 111 °C par le produit de refoulement du compresseur **103-J** puis dans la calandre du préchauffeur de charge du méthanateur **104-C** où il est chauffé jusqu'à 316 °C par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

Le méthanisateur est un réacteur catalytique, prévu pour réduire les oxydes de carbone à moins de 10 ppm suivant les réactions :



Le catalyseur utilisé est l'oxyde de nickel NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le gaz de synthèse sortant du méthanateur contient de l'hydrogène et de l'azote dans un rapport 3/1 et environ 1,34% de gaz inerte composé de CH<sub>4</sub>, Ar et He.

Le gaz du méthanisateur chauffé à une température de 359 °C par la chaleur libérée par la réaction, va subir un refroidissement progressif dans les échangeurs **114-C**, **115-C** et **142-C**, jusqu'à 38 °C, puis il est envoyé vers le ballon de séparation **104-F** pour séparer l'eau formée dans le gaz de synthèse (**Figure I.9**).



**Figure I.10.** Procédé de méthanisation (106-D).

### I.8.3. Synthèse de l'ammoniac

#### a. Compression du gaz de synthèse purifié

Le gaz de synthèse purifié venant du séparateur **104-F**, est introduit dans l'étage à basse pression du compresseur de gaz de synthèse **103-J** à 24,6 bars et 38 °C où il est comprimé jusqu'à 63 bars et 187 °C. La chaleur créée par la compression est éliminée en faisant passer le gaz comprimé dans les échangeurs **136-C**, et le réfrigérant intermédiaire **116-C**. Le gaz passe suite dans le réfrigérant intermédiaire du compresseur **129-C**.

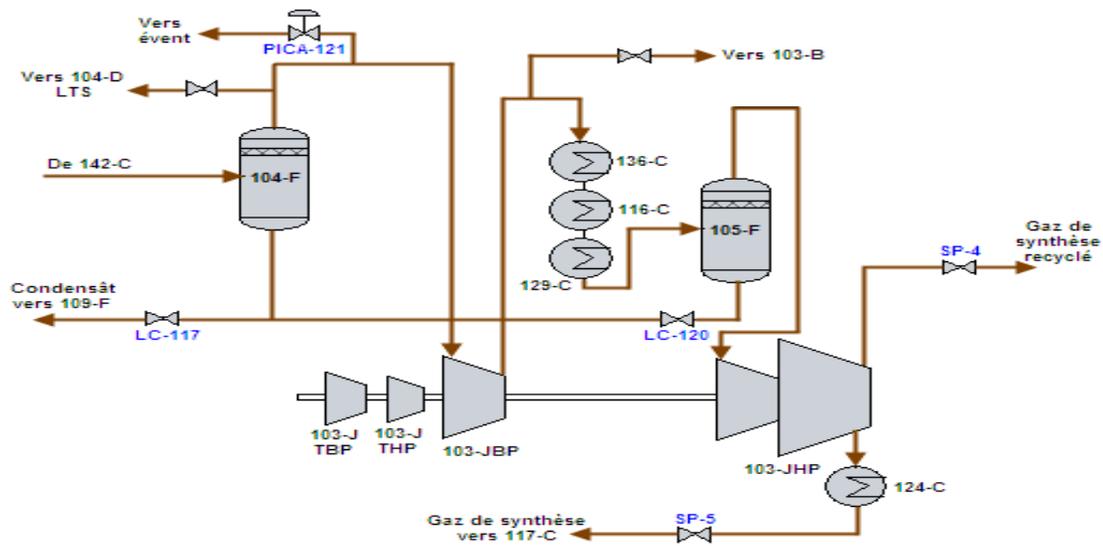
Le gaz refroidi à 8°C passe d'abord par le séparateur **105-F**, avant d'être du deuxième étage du compresseur avec le gaz recyclé venant de la réaction de synthèse de l'ammoniac à une pression de 134 bars et une température de 43°C.

Le mélange des gaz refoulés du deuxième étage à 150 bars et une température de 74 °C est refroidi avec de l'eau jusqu'à 35 °C dans l'échangeur **124-C**, puis il est divisé en 2 courants :

- Le premier courant est refroidi à -9 °C dans l'échangeur **120-C** par le gaz qui sort du ballon de séparation **106-F**, à 23 °C.

- L'autre courant est refroidi jusqu'à 19 °C dans l'échangeur **117-C**, par échange avec l'ammoniac à 13 °C puis jusqu'à -2 °C dans l'échangeur **118-C**, par échange avec l'ammoniac à -7 °C.

Le mélange des deux courants qui donne une température de -6°C est soumis à un dernier refroidissement à -23 °C dans l'échangeur **119-C** (**Figure I.11**)



**Figure I.11.** Compression du gaz de synthèse purifié.

### **b. Synthèse et réfrigération de l'ammoniac (105-D)**

Après une série de refroidissement et une séparation dans le séparateur **106-F**, le gaz de synthèse est chauffé dans les deux échangeurs **120-C** et **121-C** jusqu'à 144°C et introduit au niveau de la partie inférieure du réacteur de synthèse.

Le réacteur de synthèse est formé d'une enveloppe à haute pression qui contient une section catalytique et un échangeur de chaleur. Le gaz de synthèse entrant à une température de 144 °C et une pression de 148 bars effectifs 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 par 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 m<sup>3</sup>) où se déroule la réaction de synthèse.



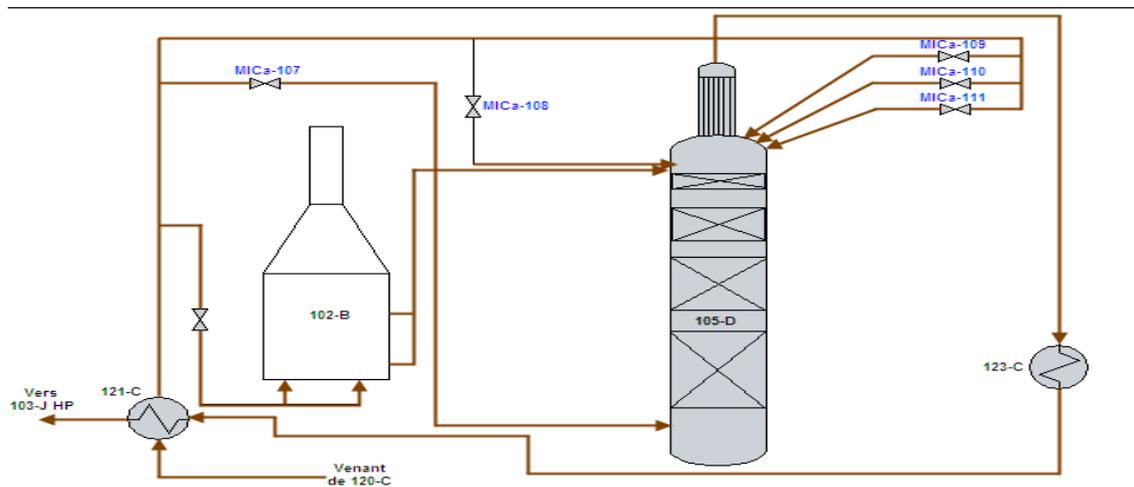
Une charge froide est injectée au niveau de chaque lit pour favoriser la réaction de synthèse, ensuite le gaz à 12 % de NH<sub>3</sub> remonte à travers une colonne placée au centre de réacteur et passe dans l'échangeur **122-C**. Le gaz sortant du convertisseur est ensuite refroidi dans deux échangeurs **123-C** et **121-C** jusqu'à 24°C et est divisé en deux parties :

- La première partie est recyclée vers le deuxième étage du compresseurs **103-J**, la deuxième partie est refroidie dans les échangeurs **139-C**, **125-C** jusqu'à -23 °C et séparée dans les séparateurs **108-F** et **107-F**. Les gaz incondensables sortants des deux séparateurs sont utilisés comme combustibles dans le reforming primaire, et le liquide est refroidi d'avantage jusqu'à -33,3 °C avant d'être acheminé vers le bac de stockage **T- 101**.
- Les vapeurs d'ammoniac provenant du séparateur **112-F** sont comprimées dans le compresseur **105-J** ensuite condensées dans le condenseur 127 °C et accumulées dans le ballon **109-F** où les gaz inertes sont enlevés après passage à travers l'échangeur **126-C**. le NH<sub>3</sub> liquide du fond de **109-F** est détendu dans le ballon de flash **110-F** jusqu'à 5,9 bars (effectif) et 13,3°C.

Le liquide du fond du ballon **110-F** traverse les échangeurs **117-C**, **126-C** et **129-C** pour refroidir les charges chaudes qui les traversent.

Les vapeurs produites dans **117-C** retournent au ballon **111-F** avec la charge liquide du ballon 110-F ou elles seront détendues jusqu'à 2,2 (effectif) et -7,2 °C

Les gaz issus de la détente passent dans le premier étage du compresseur **105-J** alors que le liquide est divisé en deux parties. Une partie refroidie les gaz de synthèse dans l'échangeur **118-C** et l'autre partie est détendue jusqu'à 0 bars (effectif) et -33 °C dans le **112-F** avant d'être pompée vers le bac de stockage **T-101**.



**Figure I.12.** Synthèse de l'ammoniac.

**c. Stockage de l'ammoniac**

Le bac **T-101** a été construit par la société Japonaise T.K.K et possède les caractéristiques données dans le **Tableau I.2.**

**Tableau I.2.** Caractéristiques du bac de stockage de NH<sub>3</sub> liquide.

Paramètres	Valeurs
Capacité de stockage	20.000 tonnes
Diamètre	52.220 m
Hauteur	17.220 m
Hauteur de remplissage	14.540 m

La pression à l'intérieur du bac de stockage ne doit pas dépasser 68 mbar.

## I.9. L'utilisation de l'ammoniac [2]

L'ammoniac est une substance essentielle, utilisée dans de nombreuses industries, tels que :

- **L'industrie des engrais** : l'ammoniac principalement utilisé dans la fabrication d'engrais azoté (80%) pour l'agriculture directement injecté dans le sol.
- **La production d'acide nitrique** (par l'oxydation d'ammoniac).
- **Industrie pharmaceutique et cosmétique** : Il est utilisé dans la production des produits pharmaceutiques et les médicaments tels que : les sulfamides, le carbonate de sodium, les vitamines, les teintures capillaire.
- **Industrie textile** : Il est utilisé dans l'industrie textile comme : le nylon, la soie, le cuir et le caoutchouc. Il est également utilisé pour nettoyer le coton et la soie et augmente la douceur du tissu.
- **Industrie des polymères** : L'ammoniac utilisé dans la fabrication des divers types des polymères, comme : plastiques, fibre synthétique, les papiers, etc...
- **Industrie des produits de nettoyage** : L'ammoniac est une substance efficace pour éliminer les tâches ménagères des graisses de cuissons et des huiles végétales, aussi, éliminer les odeurs de peinture, les résidus de cire et les tâches de ciment fixées sur les surfaces. Il est également utilisé pour polir le cristal, l'or et les bijoux.
- **Industrie des pesticides.**
- **Industrie des explosifs**, comme le TNT (Trinitrotoluène).
- **Tabac** (tabac de pipe ou cigarette), l'ammoniac est un composé nicotinique basique libre, (la nicotine c'est un composé de tabac).

# **Chapitre II**

Généralité sur l'absorption

## II.1. Introduction

Le gaz naturel contient souvent des impuretés telles que : le CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, qu'il faut extraire pour répondre aux spécifications et exigences sur les produits. La teneur des impuretés varie d'un gisement à un autre, cependant, les gaz acides sont les principaux éléments à éliminer.

Les principales techniques pour séparer les gaz acides CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S des gaz de production sont basées sur, les procédés d'adsorption, les procédés membranaires les procédés d'absorption (chimique ou physique).

## II.2. Choix du procédé [5]

Le choix de procédé dans l'industrie dépend plusieurs paramètres dont probablement les plus importants sont :

- Débit, composition, pression et température du gaz ;
- La concentration de la charge en gaz acide ;
- Les pressions partielles et la sélectivité du CO<sub>2</sub> ;
- Les spécifications du gaz traité ;
- Considérations économiques et environnementales.

## II.3. Le procédé de l'absorption [6]

L'absorption est une opération unitaire en génie des procédés caractérisée par un transfert de matière d'une phase à une autre. Parfois ce transfert de matière est accompagné d'un transfert de chaleur. L'absorption met en jeu des échanges de matière entre une phase gazeuse et une phase liquide de nature chimique différente, (un ou plusieurs constituants de la phase gazeuse passent en phase liquide).

L'absorption est uniquement physique lorsque le soluté ne réagit pas avec des constituants de phase liquide. Afin d'augmenter le transfert de composé de la phase gazeuse vers la phase liquide, une réaction chimique phase liquide peut également être mise en œuvre. Dans l'absorption, les gaz diffusent principalement dans le sens gaz-liquide et très peu dans le sens inverse. Le procédé d'absorption implique la séparation d'un mélange gazeux par un solvant liquide. L'opération inverse, c'est-à-dire, extraire le gaz d'un liquide est appelé strippage.

Le contact est réalisé dans une colonne à plateaux ou à garnissage, appelé absorbeur. Le solvant pauvre est introduit en tête de la colonne et descend à contre-courant du gaz riche qui remonte la colonne. Cette opération est principalement utilisée pour purifier un flux gazeux ou pour récupérer un constituant présent dans un mélange gazeux.

#### II.4. Les termes utilisés pour le procédé de l'absorption [7]

Les termes du phénomène d'absorption sont :

- a) **Le soluté ou l'absorbat** : est le gaz (ou la vapeur) contenu dans le gaz porteur, que l'on doit extraire par dissolution dans le liquide.
- b) **Le diluant ou inerte** : est le gaz (ou vapeur) mélangé au soluté. Il est souvent insoluble ou peu soluble dans le solvant.
- c) **Gaz riche** : le mélange gazeux entrant diluant – soluté.
- d) **Gaz pauvre (épuisé)** : le gaz sortant, dépourvu plus ou moins complètement du soluté.
- e) **L'absorbant ou le solvant** : est le liquide destiné à dissoudre le soluté.
- f) **La solution riche** : est le liquide obtenu par dissolution du soluté dans le solvant.

#### II.5. Les différents types de l'absorption [8]

Ou peut définir deux types de l'absorption :

- Absorption chimique ;
- Absorption physique.

##### II.5.1. Absorption chimique



Les processus d'absorption chimique dépendent de la réaction exothermique du solvant avec le flux de gaz pour se débarrasser du dioxyde de carbone présent dans les vapeurs.

La plupart des réactions chimiques sont réversibles, étant donné que c'est à haute pression et de préférence à basse température. La réaction est ensuite inversée par un procédé d'extraction endothermique à haute température et basse pression.

Le procédé d'adsorption chimique est appliqué dans le cas où la pression partielle du gaz est faible et la teneur en dioxyde de carbone est faible dans le gaz à traiter.

Les solvants chimiques les plus utilisés dans le procédé de l'absorption chimique, sont : Les amines (MEA, DEA et MDEA...) et les carbonates (le carbonate de potassium  $K_2CO_3$ ).

### II.5.2. Absorption physique

Les procédés de solvants physiques utilisent des solvants organiques pour absorber physiquement les composants du gaz acide plutôt que de réagir chimiquement.

La sélection des procédés physiques pour l'élimination de  $CO_2$  est favorisée dans les conditions suivantes :

- La pression partielle du  $CO_2$ , dans la charge d'alimentation doit être de 50 psi ou plus.
- La concentration des hydrocarbures lourds dans l'alimentation devrait être faible, C'est-à-dire le gaz d'alimentation doit être pauvre en carbone.
- Seulement prélèvements massifs de gaz acide est nécessaire.
- L'élimination sélective de  $CO_2$  est nécessaire.

Le tableau ci-dessous montre les avantages et les inconvénients de l'absorption physique et de l'absorption chimique.

**Tableau II.1.** Quelques avantages et inconvénients de l'absorption chimique et physique

Procédé	Avantages	Inconvénients
Absorption chimique	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Technologie maîtrisée ;</li> <li>✓ Ne nécessite pas une section de déshydratation du gaz brut.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Perte et dégradation du solvant ;</li> <li>• Besoins énergétiques élevés pour la régénération du solvant.</li> </ul>
Absorption physique	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Nécessite moins d'énergie pour la régénération du solvant.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pression opératoire élevée ;</li> <li>• Pression partielle de <math>CO_2</math> élevée ;</li> <li>• Pression opératoire élevée.</li> </ul>

## II.6. But et performance des absorbeurs [9]

Les absorbeurs ont pour but de réaliser le meilleur échange de matière entre une phase liquide et une phase gazeuse en contact. Ils doivent donc être équipés de dispositifs internes.

Les performances globales de l'absorbeur, rendement et sélectivité dépendent des phénomènes mis en jeu, à savoir :

- Les équilibres thermodynamiques à l'interface (solubilités).
- Les lois de transport dans les phases (diffusivités).
- Les lois de transfert au voisinage des interfaces (coefficients de transfert, aires interfaciales).
- Les cinétiques des réactions chimiques (schémas réactionnels, constantes cinétiques, ordres de réactions).

## II.7. Les différents types des absorbeurs

Les différents types d'absorbeurs gaz-liquide utilisés industriellement sont classés en fonction de la rétention en liquide (volume du liquide par unité de volume de l'absorbeur) et selon le principe de fonctionnement et les matériels utilisés [10].

- **Forte rétention** : colonne à bulles, cuve agitée, jet immergé.
- **Rétention moyenne** : colonnes à plateau et à garnissage.
- **Faible rétention** : colonnes à film et à pulvérisation, venturi, éjecteur.

L'efficacité de ces colonnes est fonction du bon dimensionnement et du choix des solvants adaptés au gaz à traiter.

Les réacteurs utilisés dans l'absorption des gaz acides ont des formes très diverses :

- Réacteurs tubulaires à bulles, à gouttes, à film tombant, à garnissage, à plateaux ;
- Réacteurs à cuve agitée mécaniquement ;
- Réacteurs du type jets ou venturis.

Les absorbeurs les plus couramment utilisés sont : les colonnes à bulles, les colonnes à plateaux, et les colonnes à garnissage.

### II.7.1. Les colonnes à bulles [11]

Il s'agit d'appareillages remplis alimentés par du gaz au niveau de la partie basse. Le gaz est dispersé à l'état de bulles et engendre une agitation plus ou moins importante de la phase liquide. D'une manière générale, le rapport hauteur/diamètre est supérieur à 1 ; les injections du gaz se font par des tubes perforés par des plateaux perforés et plus rarement par des plaques frittées. Les vitesses superficielles sont variables, mais s'échelonnent normalement entre 1 et 3 cm/s.

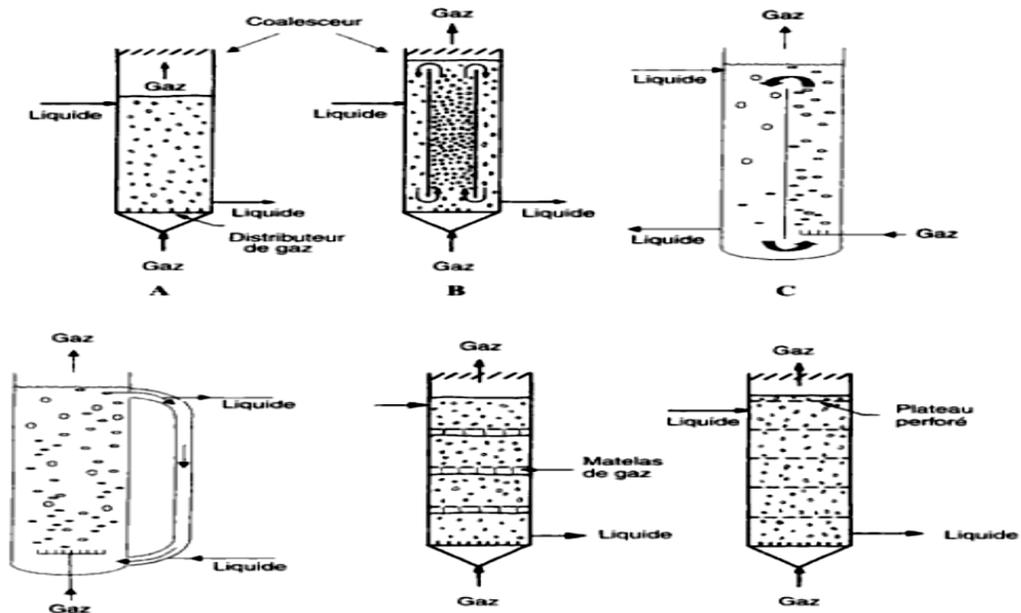


Figure II.1. Colonne à bulles.

### II.7.2. Les colonnes à plateaux [11]

Les colonnes à plateaux ont à l'origine été inventées pour la distillation, mais elles peuvent également être utilisées comme absorbeur.

Les plateaux munis de déversoirs sont particulièrement bien adaptés pour l'absorption.

Les plateaux, éléments actifs d'une colonne, sont en fait conçus pour assurer la dispersion de la phase gazeuse au sein du liquide en utilisant directement l'énergie de pression de cette phase gazeuse.

Au sein des colonnes à plateaux, le mouvement de la phase liquide a toujours lieu du haut vers le bas. Mais à part certains dispositifs, dans leur ensemble, les plateaux peuvent être classés en deux grandes catégories :

- Les plateaux à courants croisés avec trop plein.
- Les plateaux à contre-courant sans trop-plein.

### II.7.2.1. Plateaux à courants croisés avec trop plein

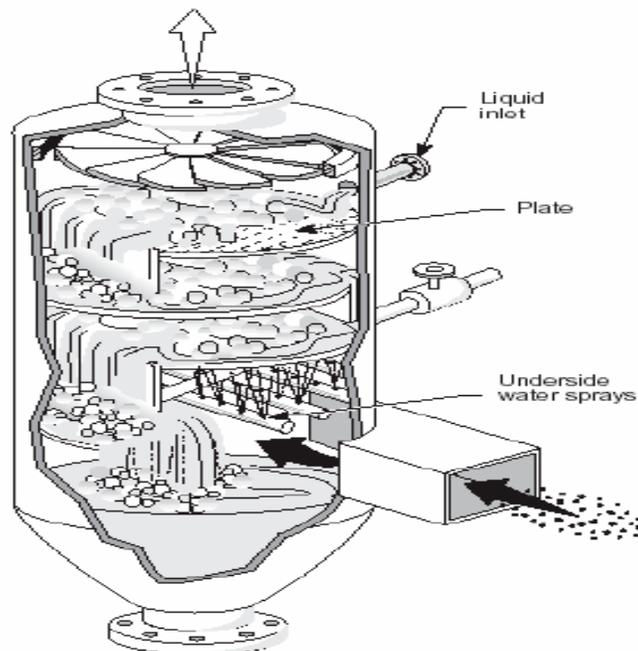
#### 1. Principe de fonctionnement

Dans les colonnes à plateaux à courants croisés, la phase gazeuse ascendante traverse le liquide qui se déplace horizontalement sur le plateau. Un barrage de sortie maintient sur le plateau une couche de liquide, qui s'écoule par gravité d'un plateau à l'autre, par une conduite.

La perte de charge sur un plateau est le résultat de :

- La perte de charge du gaz au travers des trous du plateau,
- La hauteur de liquide sur le plateau,
- L'aération du liquide.

En pratique, la perte de charge est de l'ordre de deux fois la hauteur de liquide sur le plateau soit environ 100 mm de liquide.



**Figure II.2.** Schéma explicatif de la colonne à courant croisé avec trop-plein.

## 2. Avantages/inconvénients

- Les plateaux à courants croisés sont plus souvent utilisés que les plateaux à contre-courant, car l'efficacité de transfert de la matière est meilleure.
- Ils peuvent fonctionner avec des débits de liquide très faibles.

Un des inconvénients de ce type de colonnes :

- La réduction de la surface de contact, de la surface d'échange entre les deux phases qui est due à la présence des trop-pleins.

Le trop plein doit en effet être suffisamment grand pour assurer un bon écoulement du liquide des plateaux supérieurs aux plateaux inférieurs.

### II.7.2.2. Différents types de plateaux à courants croisés avec trop plein

Le choix du plateau dépend principalement du débit du liquide, de la souplesse d'utilisation souhaitée et du coût de l'installation.

Les principaux types de plateaux sont : les plateaux perforés, à calottes, à soupapes, à tunnels et à fentes.

#### a. Plateaux à calottes/ à cloches

##### 1. Description

Les calottes sont des éléments de révolution (rarement hexagonale ou carré) placés de façon verticale sur le plateau.

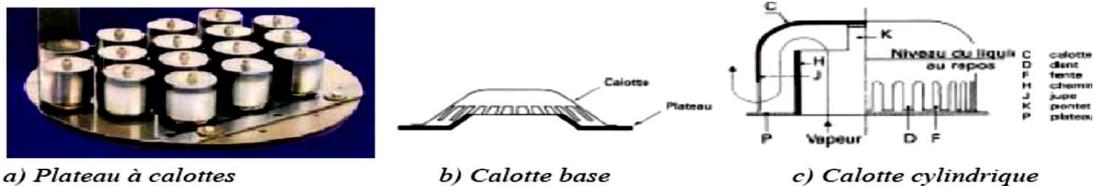


Figure II.3. Plateaux à calottes.

##### 2. Domaine d'application

Les plateaux à calottes classiques sont les plus anciens, en raison de leur coût, de moins en moins utilisés dans l'industrie.

Toutefois ils sont encore recommandés dans des particuliers :

- ✓ Fonctionnement à très faible débit ;

- ✓ Distillation sous vide ;
- ✓ Temps de séjour important sur le plateau, nécessité par une réaction chimique lente.

### 3. Avantages/inconvénients

- Diminuent le risque de drainage et offrent un bon mélange des phases gaz et liquide.
- Le temps de contact du gaz avec le liquide est supérieur à celui des autres plateaux.
- L'efficacité quasiment identique à celle des plateaux à soupapes.

En raison d'une construction assez complexe, le cout de ces plateaux est élevé.

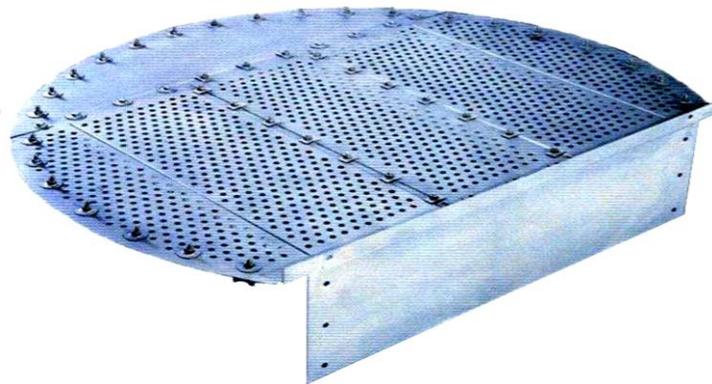
Le fonctionnement de ces calottes est sensible au risque de bouchage qui peut être provoqué par des phénomènes de corrosion.

#### b. Plateaux perforés (déversoirs)

##### 1. Description

Les plateaux perforés sont de conception très simple : le seul aménagement de l'aire active consiste en de simples orifices (la surface de ces plateaux est perforée de nombreux petits trous).

L'épaisseur d'un plateau dépend de la résistance mécanique nécessaire au bon fonctionnement de la colonne. Généralement l'épaisseur des plateaux perforés est proportionnelle au diamètre des trous.



**Figure II.4.** Plateau perforé.

Au fait ce type de plateaux se trouve dans la colonne d'absorption **101-E** de l'unité d'ammoniac de FERTIAL-ANNABA.

## **2. Avantages/inconvénients**

Les principaux avantages de ce type de plateaux sont les suivants :

- Leur faible cout, leur simplicité ;
- La perte de charge est diminuée car le gaz passe directement dans le liquide.
- Le débit admissible du gaz est plus que dans le cas des plateaux à calottes.

Cependant ils présentent quelques inconvénients :

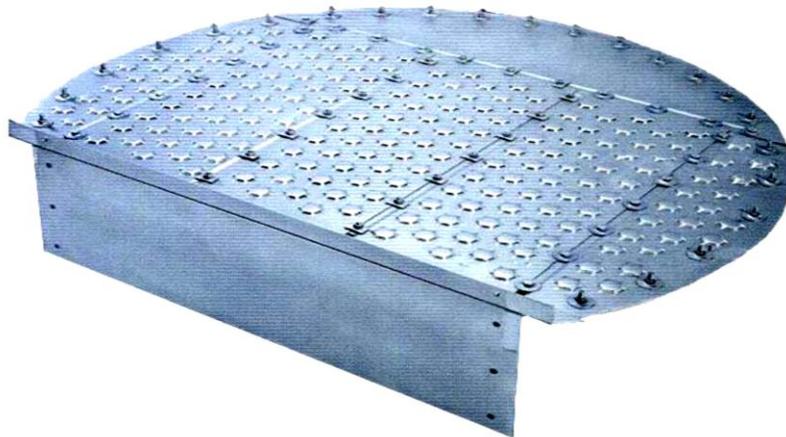
- Un manque de souplesse : aux faibles débits de gaz, le liquide peut s'écouler à travers les trous ce qui diminue l'efficacité de ce type de plateau.
- Une sensibilité aux défauts de planéité : tous les plateaux doivent être placés horizontalement car une inclination peut créer un phénomène de pleurage dans les zones inférieurs de la colonne.
- La phase gaz arrive à vitesse constante et de façon homogène sur l'ensemble de la surface du plateau afin de maintenir une couche de mousse stable.

## **c. Plateaux à soupapes**

### **1. Description**

Selon les constructeurs, il existe plusieurs types de plateaux à soupapes :

- Les plateaux avec les soupapes « Float-Valve » constitués de rectangles de tôle pliée et emboutie.
- Les soupapes circulaires des plateaux « Flexitray » (dénominations commerciales) constitués des disques emboutis, retenus chacun par un étrier soudé ou agrafé sur le plateau ;
- Les plateaux à soupapes étagées : il s'agit de soupapes superposées, munies de pieds de hauteurs différentes et qui se lèvent successivement sous la poussée du gaz.



**Figure II.5.** Plateau à soupape.

## 2. Domaine d'application

- ✓ Ils sont conseillés pour des opérations où de grandes fluctuations du débit de gaz peuvent se produire.
- ✓ Ils ne sont pas indiqués pour les faibles régimes (faibles débits de gaz permanent), mais pour des régimes élevés ; la perte de charge reste inférieure à celle des plateaux à calottes.

## 3. Avantages/inconvénients

Les avantages des colonnes à soupapes sont les suivants :

- Ces plateaux acceptent de grandes vitesses de vapeur - le débit du gaz qui provoque l'engorgement d'un plateau à soupape est plus grand que celui d'un plateau à calottes de même diamètre ;
- L'efficacité des plateaux à soupapes est constante dans un large domaine ; le débit minimal du gaz est égal au flux qui permet d'éviter le drainage du liquide par les soupapes qui ne sont pas étanches ;
- Un faible coût.

Les plateaux à soupapes présentent quelques inconvénients qui limitent leur emploi :

- Les plateaux de ce type présentent une forte perte de charge en cas des faibles débits de gaz, car la section initiale de passage est faible et la pression du gaz doit monter pour équilibrer la masse de la soupape.

- Le plateau à soupapes n'est pas étanche et il se vide à l'arrêt. Son emploi n'est donc pas recommandé lorsque la colonne fonctionne par campagnes, avec des arrêts répétés.

#### **d. Plateaux à tunnels**

##### **1. Principe de fonctionnement**

Le fonctionnement des plateaux à tunnels est semblable aux plateaux à calottes.

On peut considérer le tunnel comme une calotte longue, leur construction est plus simple.

##### **2. Domaine d'application**

Dans le cas où la surface des éléments de barbotage peut être plus faible, on peut remplacer les calottes rondes par les calottes longues rectangulaires.



**Figure II.6.** Plateau à tunnels.

##### **3. Avantages/inconvénients**

- Ils ne peuvent atteindre l'efficacité des plateaux à calottes.
- Dans certains régimes caractérisés par un faible débit de gaz et un fort débit du liquide, on observe l'arrêt du barbotage dans certains canaux des tunnels longitudinaux.

#### **e. Plateau à fentes**

Ils dérivent des plateaux perforés. Une petite plaque est positionnée au-dessus de chaque orifice. Cette construction permet d'augmenter le taux de mélange entre les phases : un écoulement plus turbulent et la composition horizontale du mouvement de la phase gaz assurent un meilleur contact avec le liquide.

- ✓ Ces plateaux offrent une plus grande souplesse que les plateaux perforés, ils diminuent le primage, mais la perte de charge est plus significative.

Il existe plusieurs types de plateaux à fentes mais ils sont peu utilisés dans l'industrie.

### **II.7.2.3. Les plateaux à contre - courant sans trop plein**

#### **1. Description**

Les plateaux à contre-courant ne sont composés que de deux zones :

- Zone implantée d'orifices pour permettre l'écoulement du gaz et du liquide ;
- Zone périphérique.

Les colonnes à contre-courant sont généralement équipées de plateaux :

- Plateaux perforés sans déversoir ;
- Turbogrid.

### **II.7.2.4. Différents types de plateaux à contre - courant sans trop plein**

#### **a. Plateaux perforés sans déversoir**

Dans le cas des plateaux perforés sans déversoirs, les trous sont plus grands que dans les plateaux avec déversoir, car le liquide passe par les mêmes orifices que le gaz.

#### **b. Plateaux Turbogrid**

Ce type de plateau a été inventé par Shell. Son principe, est le suivant : des barreaux égaux, parallèles et équidistants, de section rectangulaire forment un plancher ajouré horizontal.

### **II.7.3. Les colonnes à garnissages [11]**

#### **✓ Description et principe de fonctionnement**

Une colonne à garnissage est une colonne qui est remplie d'éléments permettant d'augmenter la surface de contact entre la phase gazeuse et la phase liquide.

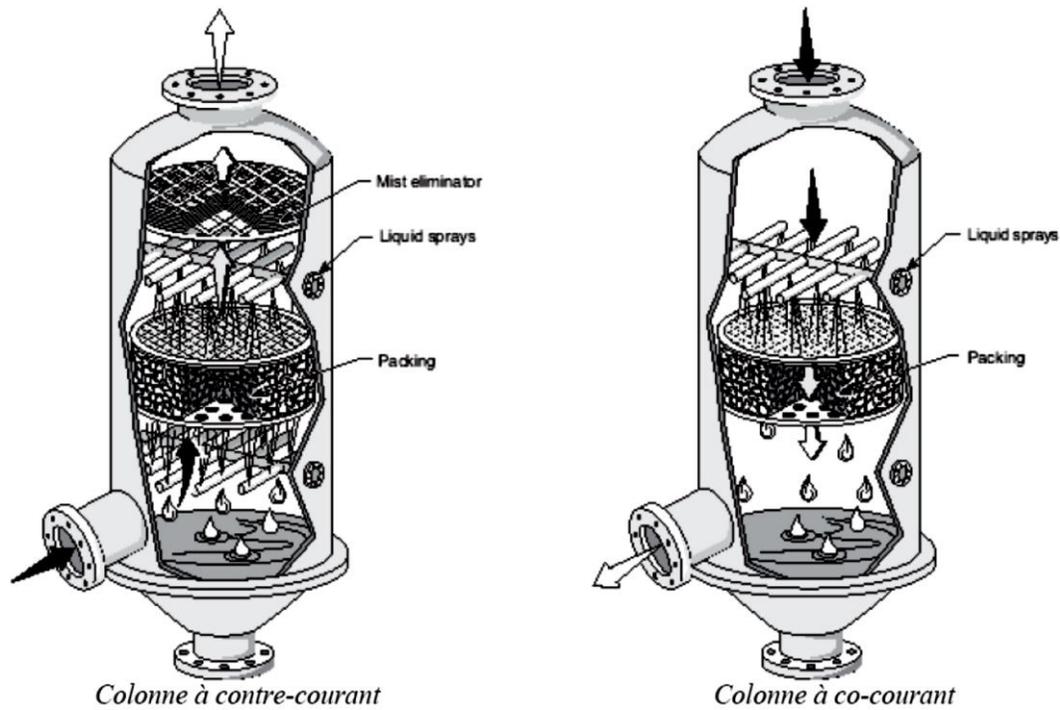
La colonne contient également :

- Dans la partie inférieure, un plateau pour supporter le garnissage et un injecteur de gaz ;
- Dans sa partie supérieure, un distributeur de liquide et parfois un dévésiculateur et parfois un redistributeur.

En considérant la façon d'alimenter la colonne en gaz et en liquide, on peut distinguer trois types de colonnes :

- Colonne à co-courant ;
  - Colonne à contre-courant ;
-

- Colonne à flux croisé.



**Figure II.7.** Colonne à garnissage.

Le garnissage qui crée une série d'obstacles sur le parcours du liquide et du gaz au sein de la colonne permet :

- D'augmenter la surface de contact entre les deux phases ;
  - D'augmenter le temps de séjour des deux phases dans la colonne et donc leur durée de contact ;
  - De créer un régime turbulent de la phase gaz.
- ✓ **Caractéristiques de fonctionnement**
- Les colonnes garnies peuvent avoir une grande efficacité. L'efficacité pour une colonne donnée, dépend d'un grand nombre de facteurs, à savoir :
  - La vitesse du gaz ;
  - La solubilité du polluant dans la solution ;
  - La concentration de l'absorbant dans la solution ;
  - La réactivité éventuelle du gaz avec les constituants du liquide ;
  - La diffusivité du polluant dans la phase gazeuse et de l'absorbant dans la phase liquide ;

- La teneur en polluant de la phase gazeuse ;
- La hauteur de la colonne.

Un des paramètres très important pour le dimensionnement des colonnes à garnissage est la perte de charge, car c'est elle qui limite le débit de gaz introduit dans la colonne.

La perte de charge est proportionnelle :

- Au carré de la vitesse de propagation du gaz au sein de la colonne ;
- À la masse volumique du gaz.

Elle augmente également avec le débit du liquide

✓ **Domaine d'application**

Les colonnes à garnissage sont généralement utilisées pour l'absorption de gaz et de substances corrosives.

Si le barbotage de la phase gaz dans le liquide provoque son moussage, il est préférable de choisir une colonne du type à garnissage.

De même il sera préférable d'utiliser une colonne à garnissage pour :

- Les opérations discontinues car la rétention du liquide dans ce type de colonne est faible.
- Les transferts de matière limités par la phase gazeuse.

Les colonnes garnies ne sont pas utilisées pour la séparation des particules solides, car celles-ci peuvent rester bloquer sur le garnissage et empêcher le passage des phases (cause d'engorgement).

#### **II.7.4. Définition de garnissage**

Il se décline en plastique, métal, céramique et exotiques (verre, quartz, carbone...). Les formes ou modèles fournies par les fabricants répondent à toutes les demandes des plus classiques aux plus exigeantes.

Le choix du garnissage, élément essentiel de ce type de contacteur, est dicté par la surface de contact offerte entre le gaz et le liquide utilisé, le calcul des pertes de charge et son prix. Les garnissages peuvent être de formes variées (anneaux, selles...), de matériaux différents (céramique, métal, graphite, verre ou matière plastique...) et être rangés ou disposés en vrac.

### II.7.5. Différents types de garnissage [12]

Les garnissages sont regroupés en deux familles, sont :

#### II.7.5.1. Les garnissages en vrac

Les garnissages en vrac ont été longtemps, les plus répandus dans l'industrie du raffinage.

Ils se répartissent en deux sous-familles :

- **Les anneaux**

- Anneaux de Raschig : ce sont des manchons cylindriques de hauteur égale au diamètre.
- Anneaux Pall : la surface intérieure d'un anneau Pall se révèle beaucoup plus accessible au mouillage que sa surface extérieure d'où l'idée d'aménager des fentes transversales dans les parois en repoussant la matière à l'intérieure.

- **Les selles**

- Sell de Berl : ce corps a une forme dérivée du parabolioïde hyperbolique avec renforcement des arrêtes et adjonction de nervures.



**Figure II.8.** Différents types de garnissages.

#### II.7.5.2. Les garnissages structurés GS [13]

Le garnissage structuré est un garnissage relativement nouveau. Ce garnissage est vraiment apprécié pour sa bonne efficacité et sa faible chute de pression. Ces deux propriétés principales conduisent souvent à un gain réel de volumes comparés aux autres composants internes des colonnes. Ce garnissage est constitué d'un assemblage de plaques ondulées montées verticalement dos à dos. L'inclinaison des ondulations avec la verticale peut être de 30 ° ou de 45 °.

Les différents types de garnissages structurés fournis par KEMPRO sont répertoriés selon :

- Le type de matériau (M pour métallique, P pour plastique) ;
- La surface spécifique du garnissage (de taille plus petite) ;
- La nature de l'angle des ondulations avec la verticale (30° ou 45°).

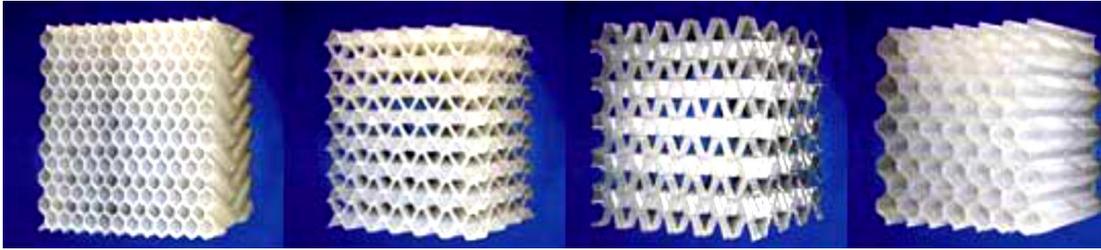


Figure II.9. Le garnissage structuré plastique.

✓ **Les avantages et les inconvénients de la colonne à garnissage [11]**

• **Avantages**

- Elles sont moins chères que les colonnes à plateaux, surtout si le diamètre de la colonne n'est pas trop grand.
- Elles sont bien adaptées pour fonctionner dans un environnement acide et corrosif ;
- Comme le liquide est peu agité, il est possible d'utiliser les absorbants qui ont tendance à mousser.
- Elles peuvent atteindre une grande efficacité d'absorption pour beaucoup de gaz.

• **Inconvénients**

- Les particules solides présentes dans la phase liquide ou gazeuse peuvent facilement bloquer l'écoulement des phases au niveau du garnissage.
- Si le débit du liquide pour une raison quelconque diminue, la surface de garnissage ne pourra pas être mouillée correctement et la surface effective de contact diminuera.
- Les colonnes de petit diamètre et de grande hauteur nécessitent l'installation de redistributeurs de liquide.

# Chapitre III

Les Solvants de l'absorption

### III.1. Différents types des solvants [14]

De nombreux solvants sont utilisés dans le procédé d'absorption.

#### III.1.1. Solvants chimiques

Ces solvants réagissent chimiquement avec le CO<sub>2</sub> et l'H<sub>2</sub>S par des réactions équilibrées. Ces réactions d'absorption sont favorisées par une forte pression et une basse température, le solvant pouvant ensuite être régénéré en inversant ces conditions.

##### a. Les solvants organiques (Les alcanolamines)

- Mono et diéthanolamine (MEA et DEA), Di-isopropanolamine (DIPA), N-méthyl diéthanolamine (MDEA) ;
- La Diglycolamine en solution aqueuse DGA.

##### b. Les solvants inorganiques

- Les solutions de carbonate de potassium chaude (K<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>) de concentration [20-40] % massique.

#### III.1.2. Solvants physiques

Ces solvants permettent l'absorption par dissolution des composés acides, sans réaction chimique. Ceci est basé sur la différence de solubilité de CO<sub>2</sub> et l'H<sub>2</sub>S qui leurs confèrent une propriété d'absorption sélective. Ils sont généralement employés pour le traitement de gaz de synthèse. Les principaux solvants physiques sont :

- **Selexol** : Di-Méthyl Ether de Polyéthylène Glycol (DMEPG), de formule chimique : CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> ;
- **Rectisol** : Méthanol, de formule chimique : CH<sub>3</sub>OH ;
- **Purisol** : N-Méthyl-2-Pyrrolidone (NMP), de formule chimique : C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO ;
- **Fluor** : Carbonate de propylène (PC), de formule chimique : C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>.

#### III.1.3. Solvants mixtes (physico-chimiques)

Ces solvants sont des mélanges d'un solvant physique et d'un solvant chimique. Le plus connu est le « sulfinol » développé par « SHELL », qui est un mélange de sulfolane (solvant physique) et d'une éthanolamine.

- **Sulfinol – D** (40 % Sulfolane, 45 % DIPA et 15 % eau);
- **Sulfinol - M**: Sulfolane, MDEA et eau.

### III.2. Choix de solvant [15]

Le choix entre les divers solvants basés sur les conditions favorables pour l'absorption de CO<sub>2</sub> (pression et température) et des propriétés spécifiques suivants :

- ✓ La capacité élevée d'absorption du CO<sub>2</sub> ;
- ✓ Le pouvoir de solvant ou la solubilité de gaz, afin de disposer d'un taux d'absorption élevée, et ainsi d'utiliser une petite quantité de solvant ;
- ✓ La stabilité chimique notamment face aux impuretés de l'effluent, à savoir essentiellement l'oxygène, les SO<sub>x</sub> et les NO<sub>x</sub>.
- ✓ Le point de congélation : on choisit un solvant à point de congélation faible ;
- ✓ La viscosité : il ne faut pas qu'il soit trop visqueux pour éviter la grande consommation d'énergie pendant le pompage ;
- ✓ La volatilité du solvant : on choisit un solvant pas très volatil, car la pression de vapeur basse est souhaitée pour éviter la perte de solvant avec le gaz saturé.
- ✓ La corrosivité : il doit être non corrosif ;
- ✓ La toxicité : il doit être non toxique ;
- ✓ La sécurité : on choisit un solvant non dangereux sur la santé humaine et la nature ;
- ✓ La régénéralité et la possibilité de récupération ;
- ✓ Le cout et la disponibilité sur le marché.

### III.3. Généralités sur les solvants d'amines [16]

Parmi les solvants chimiques, les solutions d'alcanolamine sont les plus couramment utilisées dans les procédés d'absorption des gaz acides.

Le gaz réagit chimiquement avec l'absorbant liquide pour former des complexes plus ou moins faiblement liés. La structure moléculaire des alcanolamines contient trois groupes : un groupe hydroxyle (-OH), un groupe amine (-N) et un groupe aliphatique (-CH<sub>n</sub>).

Le groupement hydroxyles augmente la solubilité dans l'eau et diminue la pression de vapeur de la solution aqueuse, et le groupement amine fournit l'alcalinité nécessaire en solution aqueuse pour assurer l'absorption des gaz acides H<sub>2</sub>S et de CO<sub>2</sub>.

### III.3.1. Les types d'amines [17]

Les amines sont classées en trois catégories suivant le degré de substitution de l'azote :

#### a. Amine primaire

Est une base très forte, réaction rapide avec le CO<sub>2</sub> mais des grands problèmes de corrosion.

Les amines primaires sont : Monoéthanolamine MEA, Diglycolamine DGA.

#### b. Amine secondaire

Est une base très forte, réaction très vite avec le CO<sub>2</sub> présence de corrosion mais moins que les amines primaires.

Les amines secondaires sont : Diéthanolamine DEA, Diisopropanolamine DIPA.

#### c. Amine tertiaire

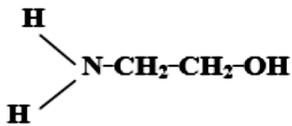
Est une base plus faible, réaction très rapide avec les gaz acides le CO<sub>2</sub> et l'H<sub>2</sub>S, sont utilisées leurs sélectivités, leurs capacité d'absorption est nettement plus élevée que celle les amines primaires et secondaires.

Les amines tertiaires sont : Méthyldiéthanolamine MDEA, Triéthanolamine TEA.

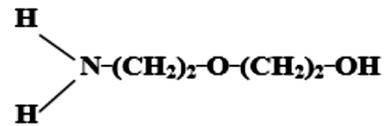
Les structures de ces dernières sont présentes dans la figure ci-dessous :

#### Les amines primaires :

*Monoethanolamine(MEA)*

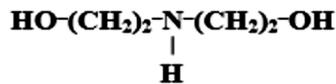


*Diglycolamine(DGA)*

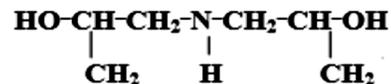


#### Les amines secondaires :

*Diethanolamine(DEA)*

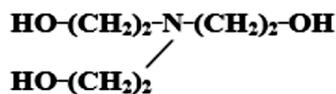


*Diisopropanolamine(DIPA)*

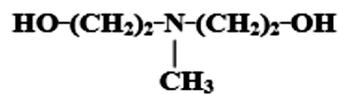


#### Les amines tertiaires :

*Triethanolamine (TEA)*



*Methyldiethanolamine (MDEA)*

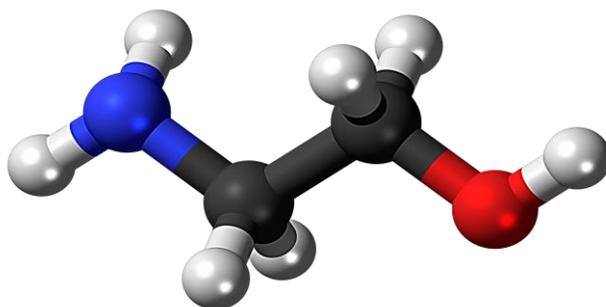


**Figure III.1.** Représentation abrégée et formule chimique d'amines pouvant être utilisées pour le captage de CO<sub>2</sub>.

### III.3.2. La solution aqueuse MEA

Le Monoéthanolamine est une amine organique primaire, la plus réactive, avec un groupe éthanol attaché à un atome d'azote. Elle réagit rapidement avec les gaz acides, et permet des séparations de grande qualité en termes de puretés de produits séparés. Cependant sa capacité d'absorption du dioxyde de carbone est relativement faible. Elle réagit irréversiblement avec le sulfure de carbone et le disulfure de carbone, CS et CS<sub>2</sub>, en produits de dégradation.

Le MEA est le solvant de référence de capture dioxyde de carbone émis par les fumées à pression atmosphérique. Cette amine primaire possède une cinétique réactionnelle rapide facilitant l'absorption, mais sa régénération thermique consomme beaucoup d'énergie. Et il est particulièrement corrosif pour les solutions supérieures à 20 % en masse.



**Figure III.2.** Structure chimique 3D de MEA.

### III.3.3. Les propriétés physico-chimiques de MEA [18]

Les principales caractéristiques physiques du MEA sont regroupées dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1. Les propriétés physico-chimiques de MEA.

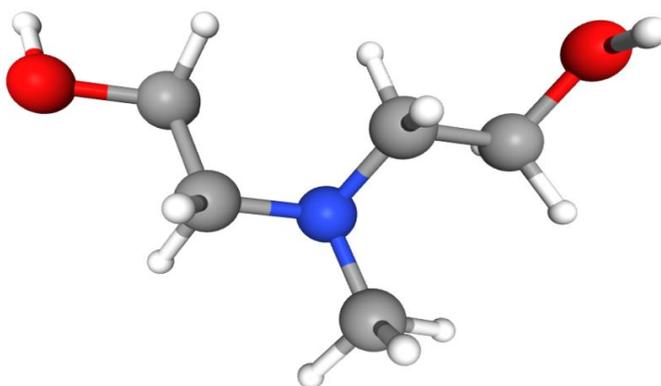
Propriétés physico-chimiques	MEA
Formule Brute	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO
Etat physique	Liquide
Couleur	Incolore
Odeur	Amine
Solubilité dans l'eau à 20 °C	Miscible
Masse molaire (g/mol)	61,08
Densité (g/cm <sup>3</sup> ) à 20 °C	1,0157
Pression de vapeur saturante (Pa) à 20 °C	50
Point d'ébullition (°C)	170,3
Point d'éclair (°C)	92,5
Point de fusion (°C)	-21
Point d'inflammabilité (°C)	235
pH à 20 °C	12
Viscosité cinématique à 20°C (mm <sup>2</sup> /s)	23,55
Limites d'explosivité dans l'air (%V)	[5,5-17]
Pictogramme	 <p><b>Danger et corrosif</b></p>

### III.3.4. Utilisations [19]

La solution MEA est utilisé pour l'élimination profonde des gaz acides ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ...) présents dans le gaz d'alimentation.

### III.3.5. La solution aqueuse MDEA [20]

MDEA est devenue importante dans le marché de traitement du gaz au cours des dernières années en raison du fait que MDEA qui est témoin aminé montre une sélectivité élevée pour  $\text{H}_2\text{S}$  sur  $\text{CO}_2$  dans les flux de gaz contenant de deux gaz. Les solutions MDEA ont le plus haut chargement par rapport à toute amine primaire ou secondaire, ce qui rend la fréquence de circulation le plus bas. MDEA a les exigences de chaleur la plus basse pour la régénération car elle a les graines de réaction les plus bas avec  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{CO}_2$ . Ensuite, il a les pertes de solvant de chaleur spécifiques les plus bas. Le MDEA utilisé dans de nombreuses formulations de solvant spéciales.



**Figure III.3.** La Structure chimique 3D de MDEA.

Le méthyldiéthanolamine, également connue sous le nom de N- méthyle diéthanolamine et plus communément sous le nom de MDEA, est un amine organique tertiaire de formule chimique  $\text{CH}_3 \text{N} (\text{C}_2 \text{H}_4 \text{OH})_2$ .

### III.3.6. Les propriétés physico-chimiques de MDEA [21]

Les principales caractéristiques physiques du MDEA sont regroupées dans le **tableau III.2**.

Tableau III.2. Les propriétés physico-chimiques de MDEA.

Propriétés physico-chimiques	MDEA
Formule Brute	$C_5H_{13}NO_2$
Odeur	Ammoniacale
Couleur	Incolore à jaune pâle
Solubilité dans l'eau à 20 °C	Soluble
Masse molaire (g/mol)	119,17
Densité (g/cm <sup>3</sup> ) à 20 °C	1,04
Pression de vapeur saturante (Pa) à 20 °C	1,3
Point d'ébullition (°C)	247,4
Point d'éclair (°C)	66
Point de fusion (°C)	-21
Point d'inflammabilité (°C)	235
pH à 20 °C	11 à 12
Viscosité cinématique à 23°C (mm <sup>2</sup> /s)	7
Limites d'explosivité dans l'air (%V)	[27,7-51,2]
Pictogramme	 <b>Attention</b>

### III.3.7. Utilisations [19]

Le MDEA est utilisé pour éliminer sélectivement le CO<sub>2</sub> (jusqu'à 50 ppm et même plus bas) et le H<sub>2</sub>S (jusqu'à 4 ppm et même plus bas) à partir d'un gaz d'alimentation.

### III.4. Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est un composé chimique d'un atome de carbone et deux atomes d'oxygène et dont la formule brute est : CO<sub>2</sub>.



**Figure III.4.** La structure chimique du dioxyde de carbone.

Dans les conditions normales de température et de pression le dioxyde de carbone est un gaz incolore, inodore ainsi qu'à la saveur piquante couramment nommée gaz carbonique ou encore anhydride carbonique [22].

Le dioxyde de carbone est un élément toxique pour le catalyseur ; et nous n'en avons pas besoin dans le processus de la réaction.

### III.5. Captage du CO<sub>2</sub> par des solutions d'amines [23]

#### III.5.1. Mécanisme d'absorption chimique de CO<sub>2</sub> par les amines primaires (MEA)

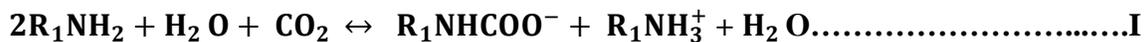
Dans ce qui suit nous noterons les amines primaires (MEA) sous la forme R<sub>1</sub>NH<sub>2</sub>



Le CO<sub>2</sub> se dissout dans la solution aqueuse de MEA,



Le CO<sub>2</sub> réagit avec l'amine primaire (MEA) selon la réaction suivante :

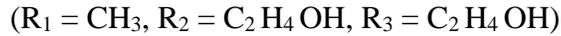


Cette réaction forme le carbamate et l'amine protonée. Nous notons que deux molécules d'amine primaire (MEA) sont nécessaires pour former le carbamate. Le carbamate peut être ensuite hydrolysé et former l'ion hydrogencarbonate par la réaction suivante :



### III.5.2. Mécanisme d'absorption chimique de CO<sub>2</sub> par les amines tertiaires (MDEA)

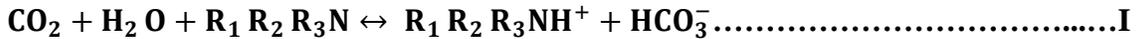
Dans ce qui suit nous noterons les amines tertiaire (MDEA) sous la forme R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>N,



Le CO<sub>2</sub> se dissout dans la solution aqueuse MDEA,



Le CO<sub>2</sub> réagit avec l'amine tertiaire (MDEA) selon la réaction suivante :



La réaction entre le CO<sub>2</sub> et la solution aqueuse d'amine forme l'amine protonée et l'ion Hydrogénocarbonate. Cette réaction (I) est réversible, la réaction directe de captage du CO<sub>2</sub> est exothermique ( $\Delta H < 0$ ).

L'ion hydrogénocarbonate peut encore réagir avec l'amine libre et former l'espèce carbonate par réaction acido-basiques (la réaction II).



Le captage du CO<sub>2</sub> par la solution d'amine forme l'amine protonée, l'hydrogénocarbonate et le carbonate.

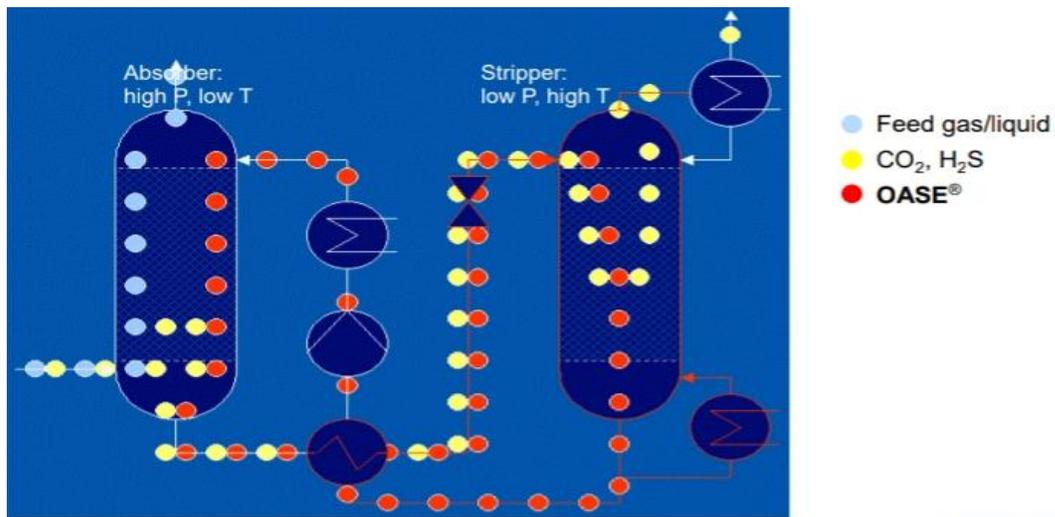
### III.6. Régénération du solvant [21]

Le principal critère de choix d'un solvant est la solubilité des polluants dans le liquide. L'eau est le liquide de lavage le plus couramment utilisé. Cependant, pour des produits peu ou non solubles dans l'eau, on utilise des huiles organiques.

Lorsqu'on doit traiter un mélange de composés organiques volatils, le choix du liquide sera fait en fonction de l'objectif recherché :

- ✓ Niveau de rendement global, rendement élevé sur une espèce particulière, piégeage sélectif d'un composé.
- ✓ Lorsqu'on utilise une huile organique, ce liquide est généralement assez coûteux et il est alors nécessaire de le déconcentrer en continu pour pouvoir le réinjecter de nouveau dans le processus. Pour l'eau, les contraintes environnementales imposent également de diminuer la consommation et les rejets et il est donc nécessaire de procéder à un recyclage du liquide utilisé.

La figure ci-dessous présente le transfert de CO<sub>2</sub>, vers le solvant, dans la section de décarbonatation.



**Figure III.5.** Transfert de CO<sub>2</sub> vers le solvant dans la section de décarbonatation.

### III.7. Les avantages et les inconvénients des différentes amines utilisés dans le procédé d'absorption [24]

Le tableau ci-dessous, présente les avantages et les inconvénients des différents solvants chimiques.

Tableau III.3. Les avantages et les inconvénients des solvants chimiques.

Amine	Avantages	Inconvénients
<b>MEA</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coût faible ;</li> <li>• Forte réactivité ;</li> <li>• Faible absorption des hydrocarbures.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Non sélective ;</li> <li>• Pression de vapeur élevée ;</li> <li>• Produits de dégradation corrosifs ;</li> <li>• Dégradation irréversible présence de COS et CS<sub>2</sub>.</li> </ul>
<b>DGA</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Forte réactivité ;</li> <li>• Capture partielle de COS et CS<sub>2</sub> ;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coût élevée ;</li> <li>• Produits de dégradation corrosifs.</li> </ul>
<b>DEA</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Moins corrosive que le MEA ;</li> <li>• Pression de vapeur plus faible ;</li> <li>• Résistance à la dégradation par COS et CS<sub>2</sub>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réactivité plus faible que MEA ;</li> <li>• Débit de circulation plus élevé que MEA ;</li> </ul>
<b>DIPA</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Certaine sélectivité. ;</li> <li>• Besoins énergétiques moins modérés.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coût relativement élevé ;</li> <li>• Dégradation par COS et CS<sub>2</sub>.</li> </ul>
<b>MDEA</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diminuer la concentration de CO<sub>2</sub> jusqu'à 50 ppm.</li> <li>• Sélectivité élevée ;</li> <li>• Faible corrosivité et volatilité ;</li> <li>• Besoins énergétiques relativement faibles ;</li> <li>• Faible dégradation en présence de CO<sub>2</sub> et COS ;</li> <li>• Haute résistance à la dégradation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coût le plus élevé ;</li> <li>• Une réactivité inférieure comparant aux autres amines ;</li> <li>• Une faible élimination de COS, CS<sub>2</sub>.</li> </ul>

# Chapitre IV

Partie pratique

### IV.1. Problématique à l'échelle industrielle

La décarbonatation est la section la plus importante dans la fabrication d'ammoniac. Il s'agit d'un processus de purification de gaz dans lequel les impuretés et les gaz acides ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ), qui sont des composés chimiques toxiques pour les catalyseurs. Les problèmes courants dans cette section sont causés par le choix inapproprié de solvants, tels que : la corrosion des équipements, la formation de la mousse, la dégradation chimiques, le problème de l'absorption et la consommation d'énergie. Tous ces problèmes peuvent entraîner soit l'arrêt de l'unité à la fabrication de l'ammoniac, soit la diminution l'efficacité de la production et l'augmentation des coûts de maintenance.

### IV.2. But de travail

L'objectif principal de ce travail est, l'étude comparative de deux solvants d'amines MEA et MDEA, et la possibilité de changement de solvant. Nous avons également effectué des calculs pour plusieurs paramètres permettant de comparer les deux solvants. Ces paramètres sont :

- Débit de solvant minimum  $L_{s \text{ min}}$  ;
- Débit de solvant réel  $L_s$  ;
- Rapport molaire de  $\text{CO}_2$  dans le solvant à la sortie ;
- Débit massique totale de liquide à l'entrée ;
- Erreur entre deux solvants ;
- Comparaison des résultats obtenus.

### IV.3. Les problèmes opératoires au niveau la section de décarbonatation

Il y a plusieurs problèmes au niveau la section, sont :

#### IV.3.1. Problème de corrosion

La corrosion est le problème le plus grave dans les unités de décarbonatation et ce sujet a reçu un maximum d'attention. Ce problème peut entraîner des arrêts non programmés, un manque de production, une réduction de durée de vie des équipements.

Différents facteurs peuvent contribuer à la corrosion dans les unités de décarbonatation aux amines parmi ces facteurs, on peut citer :

- Le type d'amine ;
- Le taux de charge élevé ;

- La nature des contaminants ;
- La charge de la solution ;
- Les matières solides entraînées avec le GN ;
- Les pressions et les températures qui règnent dans les différentes parties du système ;
- La vitesse de passage de la solution dans les équipements et les tuyauteries.

Le CO<sub>2</sub> libre cause une importante corrosion particulièrement à haute température et en présence d'eau. Le fer métallique dont est composé essentiellement l'acier au carbone utilisé pour la fabrication des équipements, réagit avec l'acide carbonique en formant un bicarbonate soluble. Un chauffage supplémentaire de la solution de MEA peut libérer le CO<sub>2</sub> et précipiter le fer en carbonate de fer insoluble.

L'utilisation de la solution de MEA à forte concentration, provoque l'augmentation de la température dans la boucle d'absorption.



**Figure IV.1.** Corrosion sévère à l'intérieur de la colonne d'absorption.

Le taux de corrosion des équipements dans des systèmes d'amines saturés au dioxyde de carbone est dans l'ordre croissant suivant : **MEA > DEA > PZ > MDEA**

#### **IV.3.1.1. Les causes de corrosion [15]**

- La présence d'oxygène peut mener à la dégradation de l'amine ;
- Concentration élevée de particules solides dans le solvant est souvent la cause d'une corrosion par érosion ;
- Température trop élevée dans le rebouilleur peut causer la dégradation de l'amine ;

- La formation de sels d'amine thermiquement stable ;
- Métallurgie inadéquate.

#### IV.3.1.2. Impact de corrosion

- Érosion au niveau des pipes et des pompes ;
- Favorise le moussage et la dégradation des solvants d'amines ;
- Accumulation des produits de corrosion au niveau des équipements d'échange thermique ;
- Augmentation des coûts de filtration du essentiellement au remplacement fréquent des filtres ;
- Diminuer le pouvoir calorifique du gaz naturel.

L'unité d'ammoniac de la complexe FERTIAL-ANNABA utilise des inhibiteurs de corrosion **Acwacure 395** pour éviter la corrosion des équipements.

#### IV.3.2. Problème de moussage

Le moussage est capable de réduire la capacité de l'unité, d'augmenter les pertes de MEA.

D'empêcher une régénération adéquate et d'affecter l'efficacité du traitement de gaz. Lorsqu'il développe une couche stable de mousse, la solution d'amine est entraînée jusqu'à la tête de la colonne d'absorption. Ceci affecté l'efficacité de l'élimination de gaz acide. En outre le moussage diminue l'efficacité de transfert de masse sur les plateaux en raison d'un mauvais contact gaz-liquide.

Le moussage est toujours accompagné d'une augmentation de la chute de pression dans la colonne. Un indicateur enregistreur de pression différentielle est très utile pour le contrôle des problèmes dus au moussage.

Les facteurs qui peuvent provoquer le moussage, sont :

- Une variation brusque du débit de gaz d'alimentation ;
- Le moussage des amines par contact de ceux-ci avec des hydrocarbures liquides ;
- Débit de MEA important vers l'absorbeur ;
- Une température élevée de la solution de MEA ;
- La matière solide en suspension finement divisée ;
- La concentration élevée du MEA ;

- Les hydrocarbures condensés ;
- Sels stables thermiquement ;
- Les produits de dégradation de l'amine ;
- L'excès d'inhibiteur de corrosion, et l'huile lubrifiante pour machines.

Les produits antimousses solubles dans l'eau sont souvent plus efficaces s'ils sont dilués avant d'être introduits dans le système. L'emploi des produits antimousses ne résout pas le problème fondamental, il ne constitue qu'une manière provisoire de contrôler le problème jusqu'à la détermination et l'évaluation de la cause du moussage.

Pour éviter les problèmes de moussage, il faut bien surveiller la solution d'amine, un bon fonctionnement du régénérateur et une bonne filtration de la solution est absolument indispensable.

#### IV.3.2.1. Prévention de phénomène de moussage

- Séparation adéquate du gaz à l'entrée ;
- Élimination ou neutralisation des produits de dégradation et des sels thermiquement stable ;
- Injection d'inhibiteur de mousse ;
- Filtration du solvant

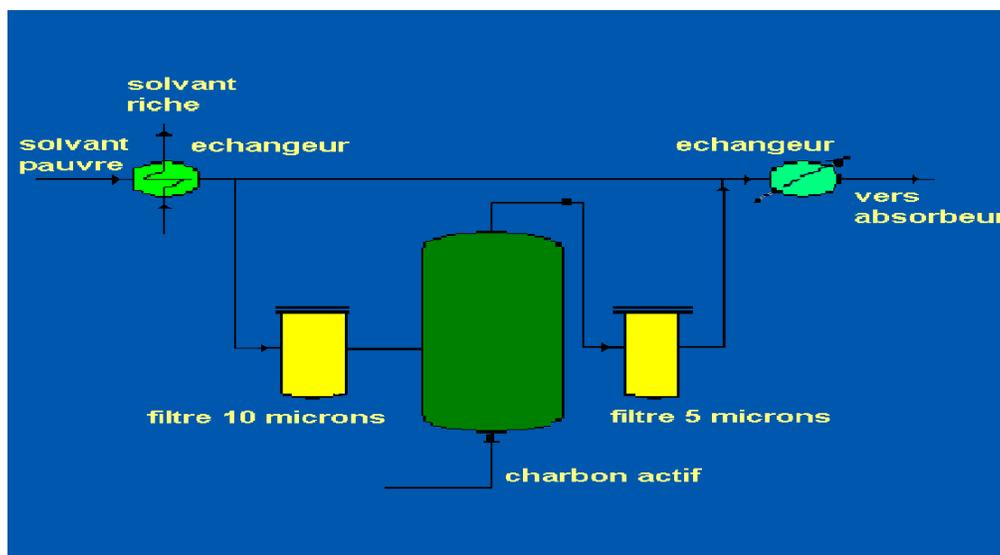


Figure IV.2. Filtration du solvant.

L'unité d'ammoniac de la complexe FERTIAL-ANNABA utilise des produits anti-mousses tel que : le **Méthanol** pour éviter le phénomène de moussage.

### IV.3.3. Problème de consommation d'énergie

Le MEA forme une forte liaison avec le  $\text{CO}_2$ , donc elle consomme beaucoup d'énergie dans la section de régénération du solvant. Sa capacité d'absorption est relativement faible ce qui nécessite un débit important.

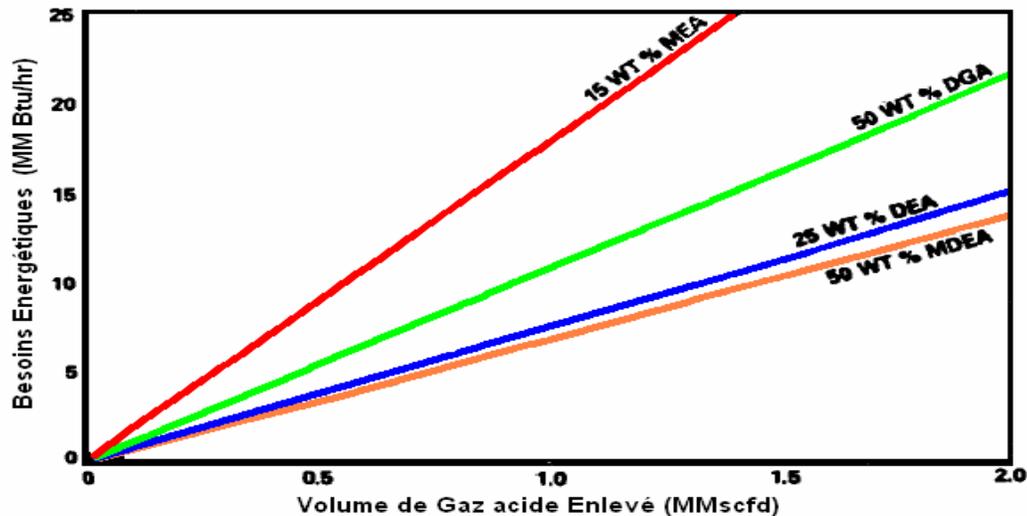


Figure IV.3. Besoins énergétiques des différentes amines.

### IV.3.4. Problème de dégradation chimique

Le contact de la MEA avec le gaz acide  $\text{CO}_2$  conduit à une série de réaction, parfois irréversibles, formant des produits secondaires difficiles à éliminer, comme les acides carboniques, les carbonates et les bicarbonates. La dégradation implique un ajout de solvant.

Le tableau ci-dessous présente la dégradation de MEA par les Contaminants.

Tableau IV.1. Dégradation de MEA par les Contaminants.

	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	COS	O <sub>2</sub>
MEA	Non	Oui	Oui	Oui

### IV.3.5. Perte de la solution d'amine

Les pertes d'amines peuvent se produire par entraînement de la solution, dégradation chimique de l'amine ou par fuites mécaniques et évaporation.

### IV.3.6. Problème d'absorption

Le monoéthanolamine MEA présente une capacité faible d'absorption de CO<sub>2</sub>, (1 Kmol de MEA → absorbe 0,35 Kmoles de CO<sub>2</sub>) pour les concentrations [15 - 25] % massique, relativement à d'autres solvants. Cette solution est également un produit corrosif entraînant d'énormes pertes en matériel.

## IV.4. Calcul les débits massiques totaux du liquide à l'entrée de l'absorbeur 101-E

### IV.4.1. Cas de la MEA

Pour calculer le débit de la solution de MEA nécessaire pour l'absorption du CO<sub>2</sub>, des données relatives, à la constitution du gaz à l'entrée et à la sortie de l'absorbeur, sont nécessaires. Ces données (les valeurs de design) nous ont été fournies par les responsables de l'unité, elles sont regroupées dans le **tableau IV.2**.

**Tableau IV.2.** Pourcentage des constituants de gaz sec de process à l'entrée et à la sortie de l'absorbeur **101-E** pour le MEA.

Constituants du gaz	La composition à l'entrée (% molaire)	La composition à la sortie (% molaire)
H <sub>2</sub>	60,97	74,48
N <sub>2</sub>	19,81	24,20
CH <sub>4</sub>	0,30	0,36
CO	0,50	0,61
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>18,15</b>	<b>0,01 (100 ppm)</b>
He	0,03	0,04
Ar	0,24	0,29

Les valeurs des débits de gaz à l'entrée et à la sortie de la colonne sont également nécessaires ; On a donc :

- Débit du gaz total à l'entrée : **6692,191 Kmol/h**

- Débit du gaz total à la sortie : **5478,2686 Kmol/h**

### Données d'équilibre

L'absorption se fait de manière isobare à une pression de 26,4 bars (effectifs).

Pour calculer le rapport molaire de CO<sub>2</sub> on utilise la loi de **DALTON** :

$$P_{CO_2} = y_{CO_2} \times P_T$$

$y_{CO_2}$  : Fraction molaire du CO<sub>2</sub> dans le gaz de process.

$P_{CO_2}$  : Pression partielle du CO<sub>2</sub> dans le gaz de process.

$P_T$  : Pression totale du gaz.

Le rapport molaire Y est donné par la relation :

$$Y = \frac{y}{1 - y}$$

En incorporant (IV .1) dans (IV .2), on aura :

$$Y = \frac{P_{CO_2}}{P_T - P_{CO_2}}$$

Les rapports et les fractions molaires sans unité, sans dimension.

#### **IV.4.1.1. Détermination de la droite opératoire**

- **Bilan de matière au niveau de la colonne d'absorption**

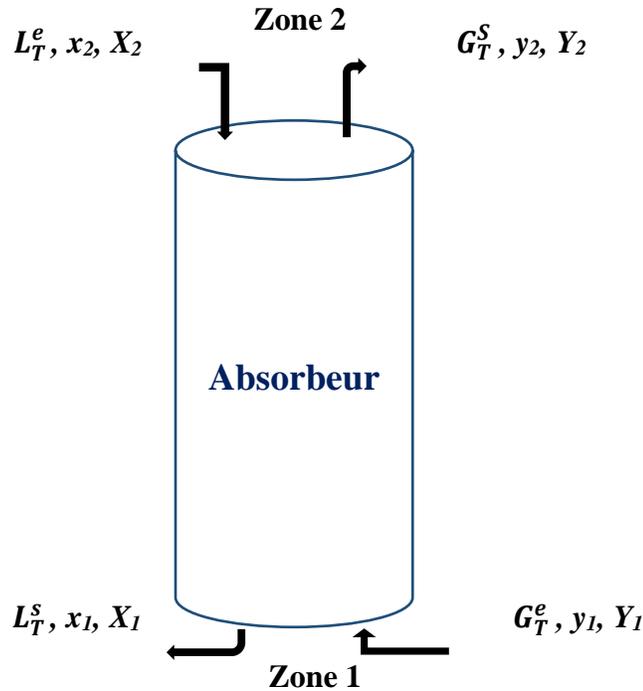


Figure IV.4. Schéma simplifié de l'absorbeur.

**Quantité du soluté entrant = Quantité du soluté sortant**

Ce bilan peut être global ou partiel (relatif à un constituant) ; on a donc :

- **Bilan de matière global :**

$$G_T^e + L_T^e = G_T^s + L_T^s$$

$G_T^e$  : Débit molaire total du gaz à l'entrée de la colonne.

$L_T^e$  : Débit molaire total du liquide à l'entrée de la colonne

$G_T^s$  : Débit molaire totale du gaz à la sortie de la colonne.

$L_T^s$  : Débit molaire totale du liquide à la sortie de la colonne.

Dans ce cas  $G_T$  et  $L_T$  peuvent être exprimés en unité de masse par unité de temps bien en unité de nombre de moles par unité de temps.

Le bilan partiel pour le soluté  $CO_2$  s'écrit suit :

$$G_T^e y_1 + L_T^e x_2 = G_T^s y_2 + L_T^s x_1$$

$y_1$  : Fraction molaire de  $CO_2$  dans le gaz process à l'entrée.

$y_2$  : Fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans le gaz process à la sortie.

$x_1$  : Fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans le liquide à l'entrée.

$x_2$  : Fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans le liquide à la sortie.

Si on appelle  $G_V$  le débit molaire du gaz vecteur et  $L_S$  le débit molaire du solvant, on aura :

$$G_V = G_T^e \cdot (1 - y_1) = G_T^s \cdot (1 - y_2) \text{ et } L_S = L_T^e \cdot (1 - X_2) = L_T^s \cdot (1 - X_1)$$

Ce qui donnera : 
$$G_V Y_1 + L_S X_2 = G_V Y_2 + L_S X_1$$

Ainsi on obtient l'équation de la droite opératoire : elle est donnée par la relation suivante :

$$\frac{L_S}{G_V} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2}$$

L'équation de la droite opératoire nous permet de déterminer le débit molaire minimum de solvant ( $L_{s \min}$ ) qui sera nécessaire pour calculer le débit molaire réel du solvant ( $L_S$ ). La démarche adoptée par ces calculs est la suivante :

**a. Détermination des rapports molaires**

➤ Rapport molaire  $Y_1$  :

$$Y_1 = \frac{y_1}{1 - y_1}$$

➤  $Y_1 = \frac{0,1815}{1 - 0,1815} = 0,2217$  , ce qui donne  $Y_1 = 0,2217$

➤ Rapport molaire  $Y_2$  :

$$Y_2 = \frac{y_2}{1 - y_2}$$

$Y_2 = \frac{0,0001}{1 - 0,0001} = 0,0001$  , donc  $Y_2 = 0,0001$

**b. Détermination du débit de solvant minimum,  $L_{s \min}$**

Pour la détermination du débit de solvant  $L_{s \min}$ , on trace une droite qui passe par les pts ( $X_2$  ,  $Y_2$ ) et ( $Y_1$  ,  $X_1^*$ ) où :

$X_1^*$  est le point d'intersection de la droite  $f(X) = Y_1$  avec la courbe d'équilibre (MEA-CO<sub>2</sub>).

$X_2 = 0,2$  (rapport molaire du  $\text{CO}_2$  dans le solvant recirculé).

D'après la **Figure IV.5**, on trouve :  $X_1^* = 0,77$

Le débit de solvant minimum  $L_{S \min}$  peut donc être calculé par :

$$L_{S \min} = G_V \frac{Y_1 - Y_2}{X_1^* - X_2}$$

En sachant que :

$$G_V = G_T^E(1 - y_1) = 6692,191 \cdot (1 - 0,1815) = 5477,55832 \text{ Kmol/h}$$

En aura :  $G_V = 5477,55832 \text{ Kmol/h}$

$$\text{Donc, } L_{S \min} = G_V \frac{Y_1 - Y_2}{X_1^* - X_2} = 5477,55832 \frac{(0,2217 - 0,0001)}{(0,77 - 0,2)} = 2129,5209 \text{ kmol/h}$$

Donc :  $L_{S \min} = 2129,5209 \text{ Kmol/h}$

### c. Détermination du débit réel de solvant pur $L_S$

Le débit réel de solvant  $L_S$  peut être calculé en utilisant la relation suivante :

$$1,3 L_{S \min} < L_S < 1,5 L_{S \min}$$

On prend :  $L_S = 1,4 L_{S \min}$

On trouve :  $L_S = 1,4 \cdot 2129,5209 = 2981,3293 \text{ Kmol/h}$

Donc :  $L_S = 2981,3293 \text{ Kmol/h}$

### d. Détermination le rapport molaire $X_1$

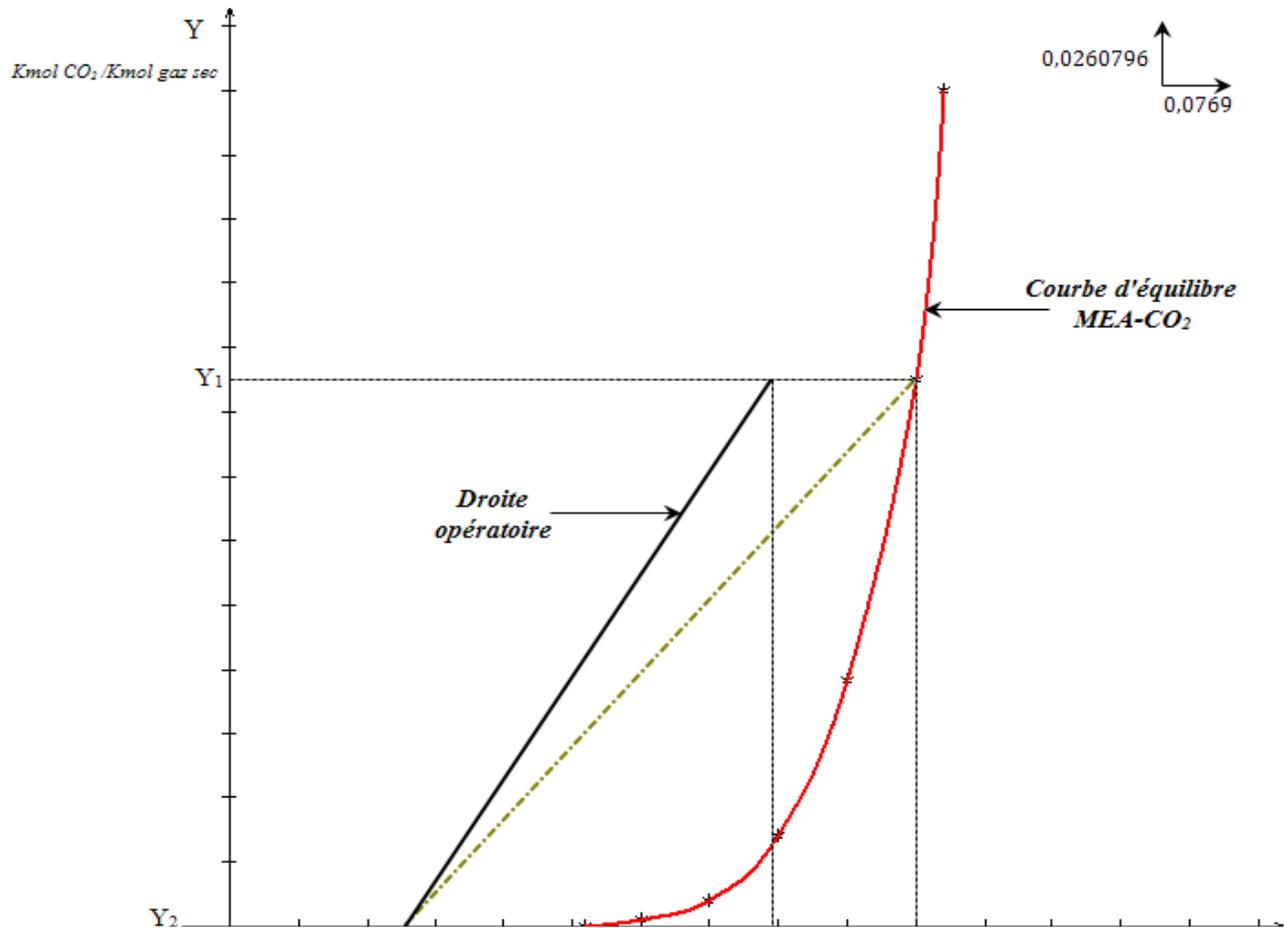
Connaissant  $L_S$  et  $G_V$  on pourra alors déterminer le rapport molaire de soluté à la sortie de la colonne.

$$L_S = G_V \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} \Rightarrow (X_1 - X_2) = \frac{G_V}{L_S} (Y_1 - Y_2)$$

$$X_1 = \frac{G_V}{L_S} (Y_1 - Y_2) + X_2 = \frac{5477,55832}{2981,3293} (0,2217 - 0,0001) + 0,2 = 0,61$$

$$X_1 = 0,61$$

La droite opératoire passe donc par les points  $(X_2, Y_2)$  et  $(X_1, Y_1)$  (**Figure IV.5**)



**Figure IV.5.** La courbe d'équilibre et la droite opératoire du système MEA (20%) - CO<sub>2</sub>.

**e. Calcul du débit réel de la solution MEA (20%) -CO<sub>2</sub>**

$$L_M = \frac{L_{SM}}{0,2}$$

$L_{SM}$  : Débit massique réel de solvant.

$L_M$  : Débit massique de la solution MEA à 20% (sans soluté).

On a donc :  $L_{SM} = L_S \times M_{MEA}$

Où  $M_{MEA}$  est masse molaire de la MEA, soit  $M_{MEA} = 61,08 \text{ Kg/Kmol}$

Avec ces valeurs, on trouve :

$$L_{SM} = 2981,3293 \cdot 60,08 = \mathbf{182099,5929 \text{ Kg/h}}$$

C'est à dire :

$$L_M = \frac{L_{SM}}{0,2} = \frac{182099,5929}{0,2} = \mathbf{910497,9644 \text{ Kg/h}}$$

Le débit de solvant total est égal au débit de la solution et celui du soluté entrant, soit :

$$L_{M\ CO_2}^E = L_s \times X_2 \times M_{CO_2} \text{ (où } M_{CO_2} = 44 \text{ Kg /Kmol)}$$

On aura :

$$L_{M\ CO_2}^E = 26235,6578 \text{ Kg/h}$$

Enfin, le débit massique total de liquide à l'entrée de l'absorbeur est :

$$L_{M\ T}^E = L_{M\ CO_2}^E + L_M$$

C'est à dire :

$$L_{M\ T}^E = 26235,6578 + 910497,9644 = \mathbf{936733,6622 \text{ Kg/h}}$$

#### ✓ Perte de solvant

L'erreur entre le débit massique totale de liquide (le solvant MEA) à l'entrée à l'absorbeur  $L_{M\ T}^E$  et le débit massique réel de liquide à l'entrée à l'absorbeur.

Réellement, le débit massique total de liquide à l'entrée de l'absorbeur est : **921213 Kg/h.**

L'erreur sur les deux valeurs est égale à :

$$\text{Erreur} = 1 - \frac{\text{Débit massique totale de solvant}}{\text{Débit massique réel de solvant}}$$

$$\text{Erreur} = 1 - \frac{921213}{936733,662}$$

$$\text{Erreur} = 0,0165, \text{ Soit } \mathbf{1,65\%}$$

#### IV.4.2. Cas du MDEA

Pour calculer le débit nécessaire de la solution MDEA, on se base sur les données fournies par le service technique de l'unité ; ces données (les valeurs de design) sont regroupées dans le **tableau IV.3**. Aussi, la démarche de calcul est la même que celle adoptée pour le calcul du débit massique de la solution de MEA. La courbe d'équilibre ainsi que la droite opératoire sont données sur la **figure IV.6**.

**Tableau IV.3.** Pourcentage des constituants de gaz sec de process à l'entrée et à la sortie de l'absorbeur pour le MDEA.

Constituants du gaz	Gaz à l'entrée (% molaire)	Gaz à la sortie (% molaire)
H <sub>2</sub>	60,97	74,48
N <sub>2</sub>	19,81	24,20
CH <sub>4</sub>	0,30	0,36
CO	0,50	0,61
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>15</b>	<b>0,005 (50 ppm)</b>
He	0,03	0,04
Ar	0,24	0,29

Les étapes de calcul sont identiques à celles adoptées dans le cas de la MEA. En se basant donc sur les données du **tableau IV.3**, nous avons calculé les différents paramètres conduisant au débit massique du liquide à l'entrée de l'absorbeur.

#### a. Détermination des rapports molaires

➤ Rapport molaire  $Y_1$  :

$$Y_1 = \frac{y_1}{1 - y_1}$$

$$Y_1 = \frac{0,15}{1 - 0,15} = 0,1764 \quad , \text{ ce qui donne } \quad Y_1 = 0,1764$$

➤ Rapport molaire  $Y_2$  :

$$Y_2 = \frac{y_2}{1 - y_2}$$

$$Y_2 = \frac{0,00005}{1 - 0,00005} = 0,00005 \quad , \text{ donc } \quad Y_2 = 0,00005$$

#### b. Détermination du débit de solvant minimum, $L_{S \min}$

Pour la détermination du débit de solvant  $L_{S \min}$ , on trace une droite qui passe par les pts  $(X_2, Y_2)$  et  $(Y_1, X_1^*)$  où :

$X_1^*$  est le point d'intersection de la droite  $f(X) = Y_1$  avec la courbe d'équilibre (MDEA-CO<sub>2</sub>)

D'après la **Figure IV.6**, on trouve :  $X_1^* = 0,79$

Notons que Le rapport molaire de CO<sub>2</sub> dans le solvant (MDEA pauvre) a été fourni par l'unité d'Arzew,

Soit  $X_2 = 0,05$  (rapport molaire du CO<sub>2</sub> dans le solvant recirculé).

Le débit de solvant minimum  $L_{S \min}$  peut donc être calculé par :

$$L_{S \min} = G_V \frac{Y_1 - Y_2}{X_1^* - X_2}$$

En sachant que :

$$G_V = G_T^E (1 - y_1) = 6692,191 \cdot (1 - 0,1764) = 5511,6885 \text{ Kmol/h}$$

En aura :  $G_V = 5511,6885 \text{ Kmol/h}$

$$\text{Donc, } L_{S \min} = G_V \frac{Y_1 - Y_2}{X_1^* - X_2} =$$

$$L_{S \min} = 5511,6885 \frac{(0,1764 - 0,00005)}{(0,79 - 0,05)} = 1313,494955 \text{ kmol/h}$$

Donc :  $L_{S \min} = 1313,494955 \text{ Kmol/h}$

### c. Détermination du débit réel de solvant pur $L_S$

Le débit réel de solvant  $L_S$  peut être calculé en utilisant la relation suivante :

$$1,3 L_{S \min} < L_S < 1,5 L_{S \min}$$

On prend :  $L_S = 1,4 L_{S \min}$

On trouve :  $L_S = 1,4 \cdot 1313,494955 = 1838,8929 \text{ Kmol/h}$

Donc :  $L_S = 1838,8929 \text{ Kmol/h}$

### d. Détermination le rapport molaire $X_1$

Connaissant  $L_S$  et  $G_V$  on pourra alors déterminer le rapport molaire de soluté à la sortie de la colonne.

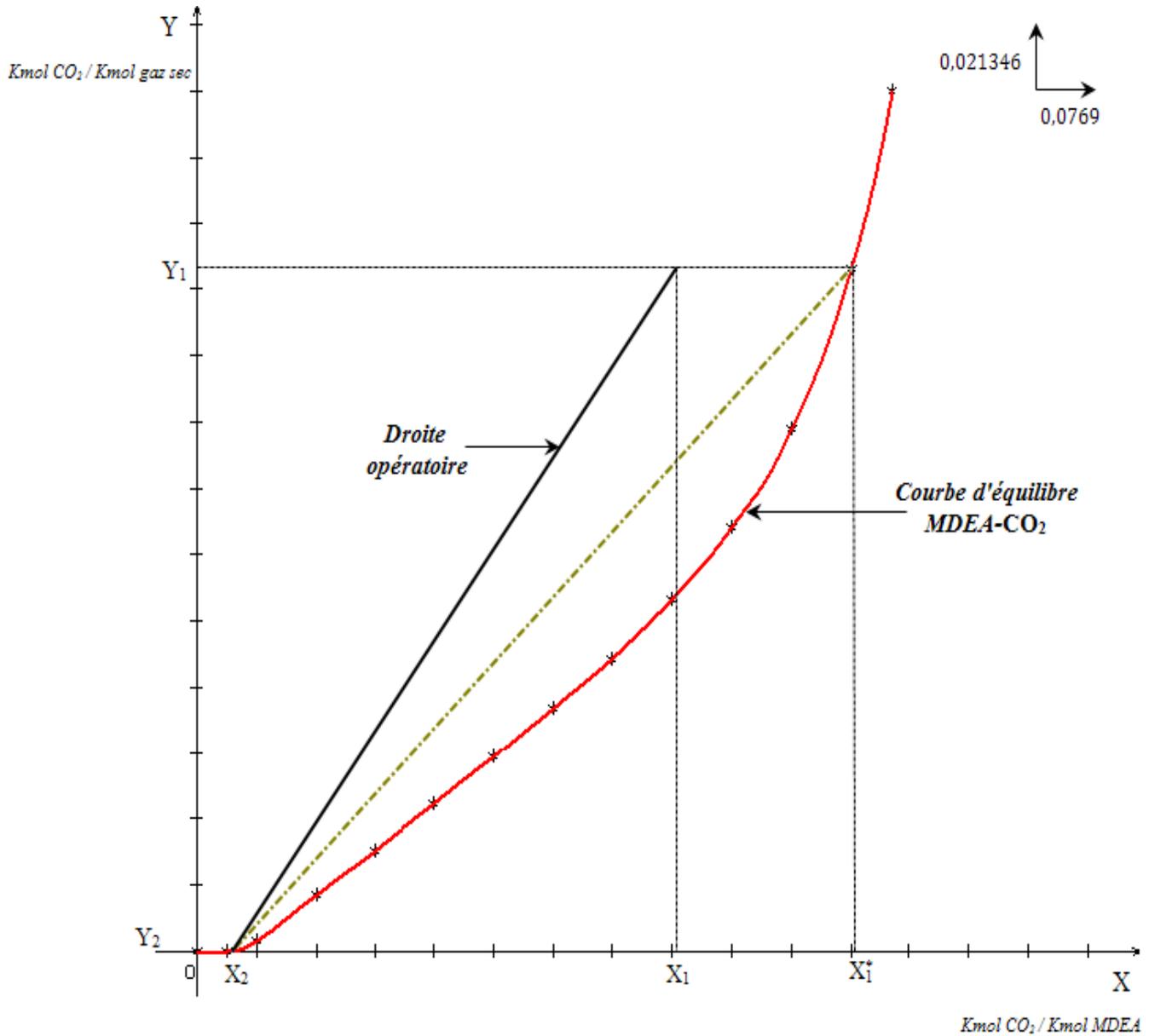
$$L_S = G_V \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} \Rightarrow$$

$$(X_1 - X_2) = \frac{G_V}{L_S} (Y_1 - Y_2)$$

$$X_1 = \frac{G_V}{L_S}(Y_1 - Y_2) + X_2 = \frac{5511,6885}{1838,8929} (0,1764 - 0,00005) + 0,05 = 0,57$$

$$X_1 = 0,57$$

La courbe d'équilibre et la droite opératoire du système MDEA (40%) -CO<sub>2</sub> sont données sur la **figure IV.6**.



**Figure IV.6.** La courbe d'équilibre et la droite opératoire du système MDEA (40%) - CO<sub>2</sub>.

e. Calcul du débit réel de la solution MDEA (40% -CO<sub>2</sub>)

$$L_M = \frac{L_{SM}}{0,4}$$

$L_{SM}$  : débit massique réel de solvant.

$L_M$  : est le débit massique de la solution MDEA à 40% (sans soluté).

On a donc :  $L_{SM} = L_S \times M_{MDEA}$

Où  $M_{MDEA}$  est masse molaire de la MEA, soit  $M_{MDEA} = 119,17 \text{ Kg/Kmol}$

Avec ces valeurs, on trouve :

$$L_{SM} = 1838,8929 \cdot 119,17 = 219140,8669 \text{ Kg/h}$$

C'est à dire :

$$L_M = \frac{L_{SM}}{0,4} = \frac{219140,8669}{0,4} = 547852,16725 \text{ Kg/h}$$

Le débit de solvant total est égal au débit de la solution et celui du soluté entrant, soit :

$$L_{MCO_2}^E = L_S \times X_2 \times M_{CO_2} \text{ (où } M_{CO_2} = 44 \text{ Kg/Kmol)}$$

On aura :

$$L_{MCO_2}^E = 1838,8929 \cdot 0,05 \cdot 44 = 4045,56438 \text{ Kg/h}$$

Enfin, le débit massique total de liquide à l'entrée de l'absorbeur est :

$$L_{MT}^E = L_{MCO_2}^E + L_M$$

C'est à dire :

$$L_{MT}^E = 4045,56438 + 547852,16725 = 551897,73163 \text{ Kg/h}$$

✓ Perte de solvant

L'erreur entre le débit massique totale de liquide (le solvant MDEA) à l'entrée à l'absorbeur  $L_{MT}^E$  et le débit massique réel de liquide à l'entrée à l'absorbeur.

Réellement, le débit massique total de liquide à l'entrée de l'absorbeur est :

$$552026,7229 \text{ Kg/h.}$$

L'erreur sur les deux valeurs est égale à :

$$\text{Erreur} = 1 - \frac{552026,7229}{551897,73163}$$

Erreur = 0,00 Soit **0%**

Donc, tous les résultats des calculs de deux cas (MEA et MDEA) sont regroupés dans le **tableau IV.4.**

**Tableau IV. 4.** Les résultats des calculs de deux solutions MEA et MDEA.

Paramètre	Symbole	La solution MEA	La solution MDEA
Rapport molaire de CO <sub>2</sub> dans le gaz de process à l'entrée	$Y_1$	0,2217	0,1764
Rapport molaire de CO <sub>2</sub> dans le gaz de process à la sortie	$Y_2$	0,0001	0,00005
Rapport molaire de CO <sub>2</sub> dans le solvant recirculé	$X_2$	0,2	0,4
Rapport molaire de CO <sub>2</sub> dans le solvant à l'équilibre	$X_1^*$	0,77	0,79
Débit du gaz total à l'entrée (Kmol/h)	$G_T^E$	66920191	66920191
Débit du gaz total à la sortie (Kmol/h)	$G_T^S$	5478,2686	5478,2686
Débit du gaz vecteur	$G_V$	5477,55832	5511,6885
Débit de solvant minimum (Kmol/h)	$L_{S \min}$	2129,5209	1313,494945
Débit de solvant réel (Kmol/h)	$L_S$	2981,3293	1838,8929
Rapport molaire de CO <sub>2</sub> dans le solvant à la sortie	$X_1$	0,61	0,57

<b>Débit massique totale de liquide à l'entrée (Kg/h)</b>	$L_{MT}^E$	936733,6622	551897,73163
<b>Débit massique réel de liquide à l'entrée de l'absorbeur (Kg/h)</b>	$L_{MR}^E$	921213	552026,7229
<b>Perte de solvant</b>		<b>1,65 %</b>	<b>0,00 %</b>

#### IV.5. Résultats et Discussion

Tous ces problèmes causés par le MEA, nous ont amené à proposer un autre solvant d'amine, qui est la méthyl diéthanolamine (MDEA). Ce solvant utilisé au niveau le complexe ASMIDAL d'Arzew (Oran) depuis 10 ans, qui se caractérise par :

✓ **Flexibilité**

Le MDEA est extrêmement flexible et adapté aussi bien à l'élimination approfondie de CO<sub>2</sub> de H<sub>2</sub>S et de composé sulfurique sous forme de traces, qu'à des niveaux exceptionnellement bas si nécessaire.

✓ **Non corrosivité**

Le MDEA non corrosif est caractérisé par une stabilité thermique et chimique, il n'y a pas besoin d'utiliser passivateurs de métaux lourds, ou des inhibiteurs de corrosion ou des agents anticorrosion.

L'utilisation de solvant MDEA évite les problèmes de corrosion, d'érosion, la mousse, les arrêts machines et les éléments affectant la sécurité des installations.

✓ **Consommation d'énergie**

Le MDEA consomme nettement moins d'énergie que d'autres solvants, il est caractérisé par un excellent comportement d'absorption, ce qui permet une grande capacité d'épuisement, cette dernière diminue le taux de circulation de solvant requis pour absorber les constituants du gaz acide contenu dans le gaz d'alimentation, un faible taux de

circulation du solvant implique que l'on a besoin de moins d'énergie pour régénérer le solvant.

✓ **L'absorption**

Le Méthyl-diéthanolamine MDEA présente une capacité forte d'absorption de CO<sub>2</sub>, (1 Kmol de MDEA → absorbe 0,55 Kmoles de CO<sub>2</sub>) pour les concentrations [40 - 50] % massique, relativement à d'autres solvants. Cette solution est également un produit non corrosif, entraînant d'énormes pertes en matériel.

Le Méthyl-diéthanolamine MDEA diminue la concentration de CO<sub>2</sub> jusqu'à 50 ppm au contraire le Monoéthanolamine diminue la concentration de CO<sub>2</sub> jusqu'à 100 ppm.

✓ **Faible absorption d'hydrocarbures**

Le MDEA est connu pour sa faible absorption des constituants hydrocarbures contenus dans le gaz d'alimentation, et sa capacité de sélectivité (CO<sub>2</sub>) ce qui le rend plus économique.

Le tableau ci-dessous, montre une comparaison entre le MEA et MDEA.

**Tableau IV.5.** Comparaison entre les solvants MEA et MDEA utilisés dans le procédé de décarbonation.

Paramètre	MEA	MDEA
Corrosion	Corrosive	Moins corrosive
Toxicité	Toxique	Non toxique
Dégradation	Dégradable	Faible dégradation
Sélectivité	Faible	Elevée
Réactivité	Forte	Plus faible
Énergie de régénération	Haute	Faible
Capacité d'absorption	Faible	Haute

**✓ Perte de solvant**

Le pourcentage de perte de solvant MDEA est bien inférieur ou presque inexistant, 0% du pourcentage de perte de solvant MEA selon les calculs.

✓ Nous proposons aussi, la combinaison de solvant MDEA avec l'activateur de pipérazine (PZ) pour améliorer encore sa vitesse de réaction, la capacité d'absorption, et augmenter son affinité pour le CO<sub>2</sub> (aMDEA activée de BASF). Il a aussi beaucoup d'avantages, on peut citer :

- Améliorer le taux de l'absorption ;
- Haute capacité d'absorption ;
- Non corrosif et non toxique ;
- Une faible formation d'inertes (CH<sub>4</sub>, He, Ar, Hg) dans le gaz de synthèse à cause de la faible teneur de CO<sub>2</sub> ;
- Utilisation efficace d'énergie ;

# **Conclusion générale**

Ce mémoire est le résultat des travaux effectués, durant notre période de stage pratique, au sein de l'unité de l'ammoniac, Fertail-Annaba,

Nous avons présenté, tout d'abord, l'unité Fertail-Annaba ainsi qu'une description détaillée des différentes étapes de formation de  $\text{CO}_2$ , au cours de la fabrication de l'ammoniac. Ensuite, une description de la section de décarbonatation.

Cette étude a permis de faire un remplacement de la solution de MEA au niveau de la colonne de décarbonatation par une solution de MDEA.

Le changement de la solution actuelle MEA par la solution MDEA a beaucoup d'avantages entre autres l'absence de corrosion, dans les différents équipements de la section décarbonatation, et une teneur de  $\text{CO}_2$  après absorption 50 ppm. Comparativement à la MEA, la solution MDEA consomme moins d'énergie, et est caractérisée par un excellent pouvoir absorbant permettant une grande capacité d'épuisement ce qui diminue le taux de circulation du solvant requis pour absorber le  $\text{CO}_2$ . Un faible taux de circulation implique que l'on consommera moins de vapeur à moyenne pression.

# **Références bibliographique**

## Références bibliographique

- [1] Service technique, brochure ASMIDAL d'Annaba ; Algérie.
- [2] <https://www.geo.fr/environnement/l-ammoniac-un-puissant-derive-de-l-azote-166948>
- [3] **R. Cadours**, « Absorption-désorption des gaz acides par des solutions aqueuses d'amines », Ecole Nationale supérieure des Mines de Paris, pp 12, (1998).
- [4] Manuel opératoire, technologie de KELLOG ; 1975, volume 01,02,03, édition KELLOG. France.
- [5] **P. Wuithier**, « Raffinage et génie chimique », TOMES 1 et 2 technip, paris1972.
- [6] CICLE J.C, 2001. Technique de l'ingénieur (Distillation-Absorption), France.
- [7] [WWW.INERSI.com](http://WWW.INERSI.com)
- [8] Robert H. Perry, don W. green "Perry's chemical engineers; handbook; 8ème edition, ED. McGraw-Hill, New-york.1984.
- [9] Marsteau, Stéphanie Pellieux Nicole, 2005. Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail.1<sup>ère</sup> édition ; France.
- [10] L. CHEBI, Y. ABBASSI, Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme Master en génie chimique, thème « calcul des paramètres de fonctionnement du dépropaniseur (unité (38) ; Traitement de Gol) module III à Hassi R'mel » université Mohamed Khider Biskra.
- [11] Manuel de Formation Exploration et Production « Les Equipements, les colonnes » cours EXP-PR-EQ100 Révision0.1 2007 page13.
- [12] Jean-Pierre Wauquier, Raffinage du pétrole (Le). Tome 2. Procédés de séparation, Edition TECHNIP, 2008.
- [13] [http://Kempro.eu/garnissage\\_structure.html](http://Kempro.eu/garnissage_structure.html)
- [14] Leprince P, 1998. Le raffinage de pétrole. Troisième procédé de transformation Edition Technip, France.
- [15] Toubal A, Riguet K.,2002. Contribution à la réduction d'entraînement de la monoéthanolamine dans la colonne de décarbonatation. Mémoire de fin d'études, université d'Annaba, Algérie.
- [16] HARICHA.Wafa, Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention de diplôme de Master en Génie Chimique, Thème « Calcule d'une colonne d'absorption à garnissage par la méthode des hateurs et unité de transfert », Université Mohamed Khider, Biskra.

- [17] bp Amoco treatments Handbook/section an amine unit: 1999.
- [18] BASF Fiches de données de sécurité, selon le règlement n°1907/2006/CE, version 6.0 de produit Monoéthanolamine, page 6/11.
- [19] TOTAL FINAELF. Oil and gas processing plant design and operation training course “GAS SWEETENING PROCESSES”, 2002
- [20] M. SEDDAK, K. HAMMOU, Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention de diplôme de Master « SIMULATION D'UNE SECTION DE DECARBONATATION DU GAZ NATUREL PAR HYSYS », Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaghanem.
- [21] Boumosbah Mourad, Ouldjaoui Abd Elouaheb ; étude de l'augmentation de la teneur en CO<sub>2</sub> dans le gaz naturel et son impact sur la section de décarbonatation, mémoire d'ingénieur GNL process, Université Boumerdes ; Génie Des Procédé ; Octobre 2010
- [22] Sibai, Manuel formation générale spécifique « les unités d'Ammoniac (1) et (2) », Document N° : For : AGS/001/2015/FR, SORFERT complexe Fertilisants,2014.
- [23] Nabil El Hadri. Captage du CO<sub>2</sub> par des solutions aqueuses d'amines : Relations structures/propriétés établies par une approche Expérimentation Haut Débit (E.H.D). Autre. Université Claude Bernard – Lyon I, 2012. Français. NNT :2012LYO10202.
- [24] Absorption avec réaction chimique. Techniques de l'ingénieur.

# **Annexe**

## Annexe 01 : Fiche de données de sécurité d'ammoniac.

**FERTIAL**  
Les fertilisants d'Algérie

**شحن الأمونياك NH3**  
**CHARGEMENT NH3**

268  
1005









شد فرامل التوقف  
SERREZ LE FREIN DE STATIONNEMENT

مأخذ أرضي  
Mise à la Terre Obligatoire

EN CAS D'ACCIDENT	<p>Mettre en sécurité la zone d'intervention</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Fermer les vannes cuves et citernes</li> <li>■ Ne pas inhaler les vapeurs (corrosif)</li> <li>■ Attaquer le feu avec l'extincteur le plus proche.</li> </ul>	<p>تأمين منطقة التدخل</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ ضع فتاح التنفس المخصص للأمونياك</li> <li>■ اغلق صمامات الخزان</li> <li>■ في حالة بداية حريق استعمل المطفأة الأقرب</li> </ul>	في حالة وقوع حادث
EN CAS D'ACCIDENT	<p>■ Contacte avec les yeux et la peau :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Laver abondamment pendant 15Min mini</li> <li>- Enlever les vêtements souillés</li> <li>- Consulter un médecin.</li> </ul> <p>■ Ingestion :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Ne pas faire vomir</li> <li>- Rincer la bouche si le sujet est conscient</li> </ul> <p>■ Inhalation:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Retirer la victime de la zone contaminé</li> <li>- Mettre au repos dans tous les cas</li> <li>- Consulter un medecin.</li> </ul>	<p>■ في حالة ملامسة الأمونياك للعين و البشرة</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- اغسل بالماء 15 دقيقة على الأقل</li> <li>- اخلع الثياب المبللة ذات الإتصال بالأمونياك</li> <li>- اتصل بطبيب العمل</li> </ul> <p>■ في حالة ابتلاع الأمونياك</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- لا تتعمد التقيء</li> <li>- مضمض الفم بالماء إذا كان الشخص في حالة وعي</li> </ul> <p>■ في حالة استنشاق الأمونياك</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- استخرج الضحية من المنطقة الملوثة</li> <li>- وضع الضحية في حالة استرخاء</li> </ul>	في حالة وقوع حادث متعلق بالأشخاص
EN CAS DE DÉVERSEMENT	<p>■ En cas de déversement:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Mettre en sécurité la zone d'intervention.</li> <li>- Transfert d'ammoniac à la zone d'amendement d'acidité</li> <li>- Empêcher le produit de pénétrer dans les égouts et les cours d'eau</li> </ul>	<p>■ في حالة تسرب الأمونياك على الأرض:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- تأمين منطقة التدخل</li> <li>- نقل الأمونياك إلى مكان تعديل الحموضة</li> <li>- عدم ترك الأمونياك المتسرب بالتهمال بقنوات صرف المياه</li> </ul>	في حالة وقوع تسرب للأمونياك
NUMEROS D'URGENCES	PCS : 3014 / 3016 . FIXE : 038 59 40 15		أرقام الاستعجالات

**Annexe 02 : Image réelle de convertisseur de shift 104-D.**



**Annexe 03 : Image réelle de l'absorbeur 101-E.**



**Annexe 04 : Les strippers 102-EA/EB.**



**Annexe 05 : Le Méthanisateur 106-D**



**Annexe 06 : Bac de stockage de MEA 114-F.**



**Annexe 07 : Back de stockage de MEA 115-F.**



Annexe 08 : Colonne à garnissage.



## Annexe 09 : Le méthanol produit antimousse.



