

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA  
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : Sciences De L'ingéniorat  
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> au niveau de la section de  
décarbonatation FERTIAL-ANNABA :  
Etude comparative entre l'utilisation de deux solvants MEA  
et MDEA**

Présenté par : *Nehaili Abir*  
*Malki Dalel*

Encadrant : *Derradji Ahmed Fawzi* Pr *Université Badji Mokhtar - Annaba*

Jury de Soutenance :

Lakrout	Dr	Université	Président
Derradji Ahmed Fawzi	Pr	Université	Encadrant
Roubhie Fissa	Dr	Université	Examineur

Année Universitaire : 2023/2024

# Remerciement

*Nous tenons d'abord à exprimer notre gratitude envers Allah pour nous avoir accordé la patience, le courage et la force nécessaires pour mener à bien ce travail.*

*Nous remercions sincèrement notre superviseur, le Pr. DERRADJI AHMED FAWZI, pour avoir accepté de guider ce travail avec intérêt, prodiguant des conseils précieux, faisant preuve de disponibilité tout au long du processus et nous orientant dans la voie de la recherche scientifique.*

*Nous exprimons également notre reconnaissance envers tous les enseignants du département de Génie des Procédés.*

*Un merci particulier est adressé à Mr. DELLAL ALI, chef de service de l'unité d'ammoniac, Mr. DJERRAI ABDELHAK chef de structure de l'unité d'ammoniac, pour leur soutien, leurs conseils constructifs et leur rigueur scientifique.*

*Nous exprimons également notre gratitude envers les travailleurs de FERTIAL-ANNABA, en particulier Messieurs NEHALI NADIR, BOUHECHMENE MOHAMED, BENJEDOU RACHID et TOUATI ILYES, ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

# *Dédicace*

*J'ai eu le grand honneur de dédier ce modeste travail.  
À mes très chers parents qui ont tout donné, leur amour éternel et leur  
sacrifice,*

*SALHA et SMAIN, que dieu les protège pour moi.  
À mes chères sœurs, ILHEM, NOUJOUR, SALMA et mon frère  
HAITEM.*

*À mon cher binôme DALEL, pour leur patience, Ainsi que pour son  
amitié au long de ce travail,*

*À mes amis sans exception.*

*À tous ceux qui m'ont encouragé durant ma vie étudiante.*

*NEHALI ABIR*

# *Dédicace*

*Je souhaite dédier cet humble travail :*

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

*À mes perles sœurs ABIR, SAFA et mon frère ANIS.*

*À mon agréable binôme ABIR pour son dévouement et sa patience.*

*À ma famille, mes amis et tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.*

*Malki Dalal*

## **Résumé**

Le processus de décarbonatation repose sur le phénomène d'absorption à l'aide de solvants spécifiques. L'objectif de ce travail est de substituer le solvant actuel, le MEA, par un autre à savoir le MDEA dans la colonne d'absorption 101-E de l'unité de production d'ammoniac du complexe FERTIAL-ANNABA.

Cette étude comparative, vise à absorber le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> contenu dans le gaz de synthèse, à résoudre les problèmes de corrosion, et de réduire la formation de mousse dans la colonne d'absorption. Ceci permettra d'améliorer l'efficacité du transfert de matière sur les plateaux, en favorisant un meilleur contact gaz-liquide au lieu contact gaz-mousse, tout en traitant les problèmes de dégradation chimique formant des produits secondaires 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, Méthyldiéthanolamine MDEA.

## **Abstract**

The decarbonation process is based on the phenomenon of absorption using specific solvents. The objective of this study is to replace the current solvent, MEA, with another solvent, namely MDEA, in the 101-E absorption column of the ammonia production unit of the FERTIAL-ANNABA complex.

This comparative study aims to absorb the carbon dioxide CO<sub>2</sub> contained in the synthesis gas, to solve corrosion problems, and to reduce the formation of foam in the absorption column. This will improve the efficiency of material transfer on the trays, by promoting better gas-liquid contact instead of gas-foam contact, while addressing the problem of chemical degradation forming secondary products and the problem of consumption of energy.

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

## الملخص

تعتمد عملية إزالة الكربون على ظاهرة الامتصاص باستخدام مذيبات محددة. الهدف من هذا العمل هو استبدال المذيب الحالي احادي ايثانول أمين MEA بمذيب آخر وهو ميثيل ثنائي ايثانول أمين MDEA في عمود الامتصاص E-101 بوحدة إنتاج الأمونيا بمجمع فرتيال -عنابة.

تهدف هذه الدراسة المقارنة إلى امتصاص ثاني أكسيد الكربون CO<sub>2</sub> الموجود في غاز التخليق، وحل مشاكل التآكل، وتقليل تكوين الرغوة في عمود الامتصاص. سيؤدي ذلك إلى تحسين كفاءة نقل المواد على الصواني، من خلال تعزيز الاتصال الأفضل بين الغاز والسائل بدلاً من الاتصال بالرغوة الغازية، مع معالجة مشكلة التحلل الكيميائي الذي يشكل منتجات ثانوية ومشكلة استهلاك الطاقة.

**الكلمات المفتاحية:** إزالة الكربون، عمود الامتصاص E-101، ثاني أكسيد الكربون CO<sub>2</sub>، احادي ايثانول أمين MEA، ميثيل ثنائي ايثانول أمين MDEA.

## Listes des figures

<b>Figure</b>	<b>Titre de figure</b>	<b>Page</b>
<b>Figure I.1</b>	Image satellite du complexe FERTIAL-ANNABA	<b>4</b>
<b>Figure I.2</b>	La structure chimique de l'ammoniac	<b>5</b>
<b>Figure I.3</b>	Schéma de principe de production de l'ammoniac	<b>8</b>
<b>Figure I.4</b>	Purification du gaz (extraction du gaz carbonique)	<b>10</b>
<b>Figure I.5</b>	Circuit de régénération de MEA	<b>12</b>
<b>Figure II.1</b>	Colonne à bulles	<b>18</b>
<b>Figure II.2</b>	Schéma explicatif de la colonne à courant croisé avec trop plein	<b>19</b>
<b>Figure II.3</b>	Plateau à calottes	<b>20</b>
<b>Figure II.4</b>	Plateau perforé	<b>22</b>
<b>Figure II.5</b>	Colonne à garnissage	<b>24</b>
<b>Figure II.6</b>	Différentes types de garnissage	<b>26</b>
<b>Figure II.7</b>	Le garnissage structuré plastique	<b>26</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>31</b>
<b>Figure III.2</b>	Structure chimique 3D de MEA	<b>32</b>
<b>Figure III.3</b>	Structure chimique 3D de MDEA	<b>33</b>
<b>Figure III.4</b>	La structure chimique du dioxyde de carbone	<b>35</b>
<b>Figure III.5</b>	Schéma simplifié d'une unité de captage du CO <sub>2</sub>	<b>37</b>
<b>Figure IV.1</b>	Corrosion sévère à l'intérieur de la colonne d'absorption	<b>40</b>
<b>Figure IV.2</b>	Besoins énergétiques de différentes amines	<b>42</b>

---

<b>Figure IV.3</b>	Schéma simplifié de l'absorbeur	<b>45</b>
<b>Figure IV.4</b>	La courbe d'équilibre et la droite opératoire du système MEA (20%) - CO <sub>2</sub>	<b>48</b>
<b>Figure IV.5</b>	La courbe d'équilibre et la droite opératoire du système MDEA (40%) - CO <sub>2</sub>	<b>52</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre de tableau</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau I.1</b>	Caractéristiques du back de stockage de NH <sub>3</sub> liquide	<b>25</b>
<b>Tableau II.1</b>	Quelques avantages et inconvénients de l'absorption chimique et l'absorption physique.	<b>30</b>
<b>Tableau III.1</b>	Les propriétés physico-chimiques de MEA	<b>49</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>64</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>65</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>73</b>
<b>Tableau IV.4</b>	Les résultats des calculs de deux solutions MEA et MDEA	<b>78</b>
<b>Tableau IV.5</b>	Comparaison entre les solvants MEA et MDEA utilisés dans le procédé de décarbonatation.	<b>82</b>

## Sommaire

Introduction générale .....	1
<b>Chapitre I. Procédé de décarbonatation au niveau de l'unité d'ammoniac dans le complexe FERTIAL-ANNABA</b>	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Présentation le complexe FERTIAL-ANNABA .....	3
I.2.1. Situation géographique de complexe FERTIAL-ANNABA .....	3
I.3. Principales activités de FERTIAL-ANNABA.....	4
I.4. Présentation de l'unité d'ammoniac .....	5
I.4.1.L'ammoniac .....	5
I.4.2. Les caractéristique de l'ammoniac.....	6
I.4.3. Les propriétés physico-chimiques de l'ammoniac.....	6
I.4.4. Principe de procédé de fabrication de l'ammoniac.....	6
I.5. Description le procédé de fabrication de l'ammoniac .....	7
I.5.1. Purification du gaz .....	9
a. Décarbonatation (extraction du gaz carbonique) (101-E) .....	9
b. Description de la section de décarbonatation.....	40
• L'absorbeur 101-E .....	10
• Les strippers 102-E (A\B).....	10
I.6. Les raisons d'élimination de CO <sub>2</sub> dans la fabrication d'ammoniac .....	13
I.7. L'utilisation de l'ammoniac .....	13
<b>Chapitre II. Généralités sur l'absorption</b>	
II.1. Introduction .....	14
II.2. Définition de l'absorption .....	14
II.3. Les différents types de l'absorption .....	15
II.3.1. Absorption chimique .....	15
II.3.1. Absorption physique .....	15
II.4. But et performance des absorbeurs .....	16
II.5. Les différents types des absorbeurs .....	17
II.5.1. Les colonnes à bulles .....	17
II.5.2. Les colonnes à plateaux.....	18
II.5.2.1. Plateaux à courants croisés avec trop plein .....	19

II.5.2.2. Différents types de plateaux à courants croisés avec trop plein .....	20
a. Plateaux à calottes / à cloches .....	20
b. Plateaux perforés (déversoirs) .....	21
II.5.2.3. Les plateaux à contre-courant sans trop plein .....	23
II.5.2.4. Différents types de plateaux à contre-courant sans trop plein .....	23
a. Plateaux perforés sans déversoir .....	23
b. Plateaux turbogrid .....	23
II.5.3. Les colonnes à garnissages .....	24
II.5.3. Différents types de garnissage .....	25
II.5.3.1. Les garnissages en vrac .....	25
II.5.3.2. Les garnissages structurés GS .....	26

### **Chapitre III. Les solvants de l'absorption**

III.1. Différents types des solvants .....	28
III.1.1. Solvants chimiques .....	28
III.1.2. Solvants physiques .....	28
III.1.3. Solvants mixtes (physico-chimiques) .....	29
III.2. Choix de solvants .....	29
III.3. Généralités sur les solvants d'amines .....	29
III.3.1. Les types d'amines .....	30
a. Amine primaire .....	30
b. Amine secondaire .....	30
c. Amine tertiaire .....	30
III.3.2. La solution aqueuse MEA .....	31
III.3.2.1. Les propriétés physico-chimiques de MEA .....	32
III.3.2.2. Utilisations .....	33
III.3.3. La solution aqueuse MDEA .....	33
III.3.3.1. Les propriétés physico-chimiques de MDEA .....	34
III.3.3.2. Utilisations .....	34
III.4. Le dioxyde de carbone .....	35
III.5. Captage du CO <sub>2</sub> par des solutions d'amines .....	35

III.5.1. Mécanisme d'absorption chimique de CO <sub>2</sub> par les amines primaires MEA.....	35
III.5.2. Mécanisme d'absorption chimique de CO <sub>2</sub> par les amines tertiaires MDEA.....	36
III.6. Régénération du solvant .....	36
III.7. Les avantages et les inconvénients des différentes amines utilisés dans le procédé d'absorption .....	37

### **Chapitre IV. Partie pratique**

IV.1. Problématique à l'échelle industrielle .....	39
IV.2. But de travail .....	39
IV.3. Les problèmes opératoires au niveau de la section de décarbonatation .....	39
IV.3.1. Problème de corrosion .....	39
IV.3.1.1. Impact de corrosion .....	41
IV.3.2. Problème de moussage .....	41
IV.3.2.1. Prévention de phénomène de moussage .....	42
IV.3.3. Problème de consommation d'énergie.....	42
IV.3.4. Problème de dégradation chimique .....	43
IV.3.5. Perte de la solution d'amine.....	43
IV.3.6. Problème d'absorption .....	43
IV.4. Calcul des débits massiques totaux de liquide à l'entrée de l'absorbeur 101-E .....	43
IV.4.1. Cas de la MEA .....	44
IV.4.1.1. Détermination de la droite opératoire .....	45
a. Détermination des rapports molaires .....	46
b. Détermination du débit du solvant $L_{s \min}$ .....	47
c. Détermination du débit réel du solvant pur $L_s$ .....	47
d. Détermination le rapport molaire $X_1$ .....	48
e. Détermination du débit réel de la solution MEA(20%) –CO <sub>2</sub> .....	48
IV.4.2. Cas de la MDEA .....	50
a. Détermination des rapports molaires .....	51
b. Détermination du débit du solvant $L_{s \min}$ .....	51
c. Détermination du débit réel du solvant pur $L_s$ .....	52
d. Détermination le rapport molaire $X_1$ .....	52

e. Détermination de débit réel de la solution MDEA(40%) –CO <sub>2</sub> .....	53
IV.5.Résultats et discussions .....	54
<b>Conclusion générale</b>	
<b>Références bibliographiques</b>	
<b>Annexe</b>	

## Abréviation

<b>FERTIAL</b>	Société des Fertilisants d'Algérie
<b>ASMIDAL</b>	Entreprise National des engrais et produits phytosanitaires
<b>E.P.E</b>	Entreprise Publique Economique
<b>SPA</b>	Société Par Action
<b>GN</b>	Gaz Naturel
<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 Temperature Section
<b>LTS</b>	Low Temperature Section

**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>H<sub>2</sub>S</b>	Sulfure d'hydrogène
<b>S</b>	Soufre
<b>H<sub>2</sub>S</b>	Sulfure d'hydrogène
<b>ZnO</b>	Oxyde de Zinc
<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 carbonyle
<b>SO<sub>2</sub></b>	Sulfur dioxide
<b>NO</b>	Monoxyde d'azote
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Carbonate de potassium
<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>Kg/Kmol</b>	Kilogramme par kilomole
<b>Kmol/h</b>	Kilomole par heure
<b>Kg/h</b>	Kilogramme par heure

# **Introduction générale**

Les diverses applications industrielles de l'ammoniac ont suscité un vif intérêt parmi les processus industriels visant à transformer les matières premières en produits finis ou semi-finis. Par exemple, le processus de fabrication de l'ammoniac nécessite de l'air comme source d'azote, du méthane comme source d'hydrogène et de l'eau. Ce produit est crucial pour la production d'engrais, de matières plastiques et d'autres applications variées. Au sein du complexe FERTIAL-ANNABA, l'ammoniac est essentiel pour la production d'engrais phosphatés et azotés, dont une grande partie est exportée à l'étranger.

Durant la fabrication de l'ammoniac, la section de décarbonatation du gaz vise à éliminer la majeure partie du dioxyde de carbone produit lors du craquage primaire en présence de vapeur d'eau pour produire de l'hydrogène et le craquage secondaire permet d'obtenir de l'azote et, éventuellement, d'éliminer l'oxygène. Ces composés agissent comme des poisons pour les catalyseurs utilisés dans diverses réactions, ce qui nécessite leur élimination afin de réduire leur concentration dans le gaz brut de synthèse à moins de 0,01% (100 ppm).

La décarbonatation, qui consiste à éliminer le CO<sub>2</sub>, repose sur l'absorption chimique du gaz par un solvant approprié. Parmi les solvants chimiques, les solutions d'alcanolamines sont les plus couramment utilisés dans les procédés d'absorption des gaz acides, La MonoEthanolAmine MEA et la DiGlycolAmine DGA, amines primaires, la DiEthanolAmine DEA, amine secondaire, et la MéthylDiEthanolAmine MDEA, amine tertiaire sont les amines les plus utilisées.

La MEA est l'amine la plus réactive avec un groupe éthanol lié à l'atome d'azote, elle réagit rapidement avec les gaz acides, et permet des séparations de grande qualité en terme de puretés de produits séparés [1]. Notamment la (MEA), sont largement utilisées à cette fin, comme dans l'unité de décarbonatation de FERTIAL-ANNABA.

Notre étude vise à comparer l'efficacité de l'absorption du CO<sub>2</sub> dans la colonne 101-E en utilisant deux solvants, le MEA et le MDEA, et à évaluer la possibilité de remplacer le MEA par le MDEA dans le complexe FERTIAL-ANNABA. Nous avons identifié plusieurs problèmes potentiels, tels que la corrosion, le moussage et la consommation d'énergie, la dégradation chimique et le problème d'absorption associés à l'utilisation du MEA.

Notre mémoire est commencé par une introduction générale et se divise en quatre chapitres organisés comme suit :

- Le premier chapitre présente le complexe FERTIAL-ANNABA et décrit en détail le procédé de décarbonatation (extraction du gaz carbonique).
- Le deuxième chapitre traite de l'absorption en général.
- Le troisième chapitre aborde les solvants utilisés dans le processus d'absorption ainsi que les problèmes associés à l'utilisation du MEA.
- Le dernier chapitre se concentre sur les calculs comparatifs des débits massiques totaux du liquide à l'entrée de l'absorbeur 101-E pour les solutions MEA et MDEA.

En conclusion, une synthèse des résultats obtenus et des perspectives futures sont présentées.

# Chapitre I

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

## **Chapitre I. Procédé de décarbonatation 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 [2].

Le complexe algérien produit des engrais phosphatés et azotés, avec deux plateformes distinctes :

- ✚ La première, **ARZEW (ALZOFERT)**, fabrique des engrais azotés et de l'ammoniac, avec des capacités de 1000T/J d'ammoniac et 1500T/J de nitrate d'ammonium.
- ✚ La seconde, **ANNABA (FERTIAL)**, produit des engrais phosphatés, azotés et de l'ammoniac, avec une capacité de 1000T/J d'ammoniac et 1000T/J de nitrate d'ammonium.

### **I.2. Présentation le complexe FERTIAL-ANNABA [3]**

Le complexe FERTIAL-ANNABA est une entreprise économique (E.P.E), qui appartient au groupe ASMIDAL, et a été établie le 1er mars 2001. Structuré en tant que Société Par Action (SPA), détenu à 66% par le groupe espagnol Vilar Mir et à 34% par ASMIDAL en Algérie.

FERTIAL-ANNABA bénéficie d'une durée de vie de 99 ans. Occupant une superficie totale de 103 hectares, le complexe emploie 700 personnes et enregistrée au registre de commerce sous :

(Numéro d'Identification Statistique) : 000123050539066.

(Numéro d'Identification Fiscale) : 00012303632220900000.

Forme juridique : Société par actions.

Capital : 17 697 000 000,00DA.

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

Le complexe FERTIAL est localisé à l'est de la ville d'Annaba, bordé par l'Oued Seybouse et la cité Sidi Salem à l'est, la cité Seybouse à l'ouest, la Mer Méditerranée au nord, et la route nationale n°44 ainsi que la plaine d'Annaba au sud.

## Chapitre I. Procédé de décarbonatation au niveau l'unité d'ammoniac dans le complexe FERTIAL-ANNABA



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

### I.3. Principales activités de FERTIAL-ANNABA [4]

La société Fertial Annaba se concentre sur un ensemble d'activités :

Production d'ammoniac	1000 T/J
Production de nitrate d'ammonium	500 T/J
Production acide nitrique	400 T/J
Production des engrais phosphatés	1000 T/J
Production de super simple phosphate (SSP)	1200 T/J
Production d'acide nitrique urée (UAN)	600 T/J

Les produits exportés à l'étranger depuis FERTIAL-ANNABA :

- $\text{NH}_3$  : Espagne, Italie, France, Grèce, Belgique et Grande-Bretagne.
- U.A.N : Espagne, France et États-Unis d'Amérique.
- S.S.P : Maroc, Grèce, France, Italie et Brésil.
- Nitrates : Tunisie et Maroc.

#### **I.4. Présentation de l'unité d'ammoniac [2]**

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

La plupart d'ammoniac produit par FERTIAL est utilisée en interne pour fabriquer d'autres produits comme l'acide nitrique, les nitrates d'ammonium et les engrais azotés phosphatés (NPK). Le surplus est exporté sous forme liquide à l'étranger.

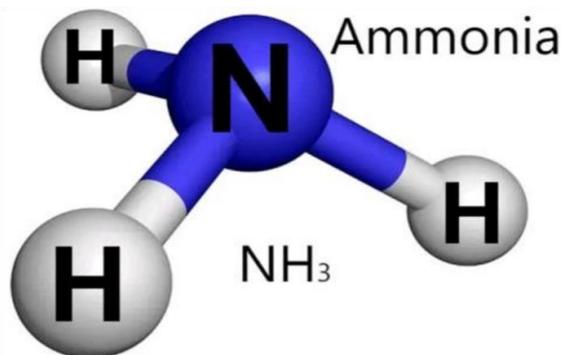
✚ Les sections composant l'unité d'ammoniac, sont :

- Compression et désulfuration.
- Reforming Primaire RI.
- Reforming Secondaire RII.
- Conversion de Shift (LTS / HTS).
- Décarbonatation.
- Méthanation.
- Synthèse et Réfrigération.
- Bac de stockage.

##### **I.4.1.L'ammoniac [1]**

L'ammoniac est un composé chimique de formule  $\text{NH}_3$ , a une odeur très désagréables et piquantes (du groupe générique des nitrures d'hydrogène).

Sa structure moléculaire est pyramidale avec l'atome d'azote au sommet et les trois atomes d'hydrogène aux coins de la base triangulaire équilatérale.



**Figure I.2.** La structure chimique de l'ammoniac.

#### **I.4.2. Les caractéristique de l'ammoniac**

- Etat à température ambiante : NH<sub>3</sub> gaz incolore, basique, plus léger que l'air et très soluble dans l'eau.
- Une odeur piquante et irritante.
- Produit par la décomposition de matière organique.
- Inflammable, Toxique et corrosif.

#### **I.4.3. Les propriétés physico-chimiques de l'ammoniac**

- La formule chimique : NH<sub>3</sub>.
- La Masse molaire : 17,03 g/mol.
- La Masse volumique : 0,86 kg/m<sup>3</sup>.
- Point d'ébullition : -33,4°C.
- Point de fusion : -77,73°C.

#### **I.4.4. Principe de procédé de fabrication de l'ammoniac**

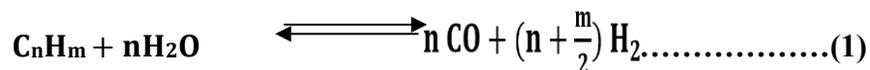
L'ammoniac est un corps gazeux à la température et à la pression ordinaire, il est composé de deux gaz permanents l'hydrogène et l'azote [5].

Le principe de fabrication de l'ammoniac implique la réaction entre l'hydrogène et l'azote de l'air en présence d'un catalyseur.

L'hydrogène est principalement produit par reformage des hydrocarbures par la vapeur d'eau, suivi de la conversion du monoxyde de carbone produit en vapeur d'eau. Avant d'être introduit dans le réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac, l'hydrogène est purifié pour éliminer tous les composés oxygénés qui l'accompagnent.

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  
$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 \dots \dots \dots (3)$$

**I.5. Description le procédé de fabrication de l'ammoniac [6]**

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 et dans l'ordre suivant dans **Figure I.3** :

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

- a) Compression et désulfuration du gaz naturel : compression de 19 bars jusqu'à 40 bars puis éliminer les traces de soufre.
- b) Reforming primaire : à haute température pour produire l'hydrogène requis dans la fabrication d'ammoniac.
- c) Reforming Secondaire : postcombustion à l'air pour introduire l'azote de synthèse.
- d) Conversion de CO en CO<sub>2</sub> (réaction de Shift) : par réaction avec de la vapeur d'eau, généralement en deux étapes à 371 °C HTS et 242 °C LTS.

**2) Purification du gaz de synthèse**

- a) Décarbonatation (extraction du gaz carbonique) : pour abaisser la teneur en CO<sub>2</sub>.
- b) Méthanisation : pour éliminer les traces de composés oxygénés.

**3) Synthèse de l'ammoniac**

- a) Compression du gaz de synthèse purifié : compression du gaz jusqu'à une pression de 150 bars.
- b) Synthèse et réfrigération de l'ammoniac : à haute pression réacteur catalytique de synthèse, série d'échangeurs de chaleur pour la condensation et la séparation de l'ammoniac sous forme liquide et système de réfrigération.
- c) Stockage et distribution des produits.

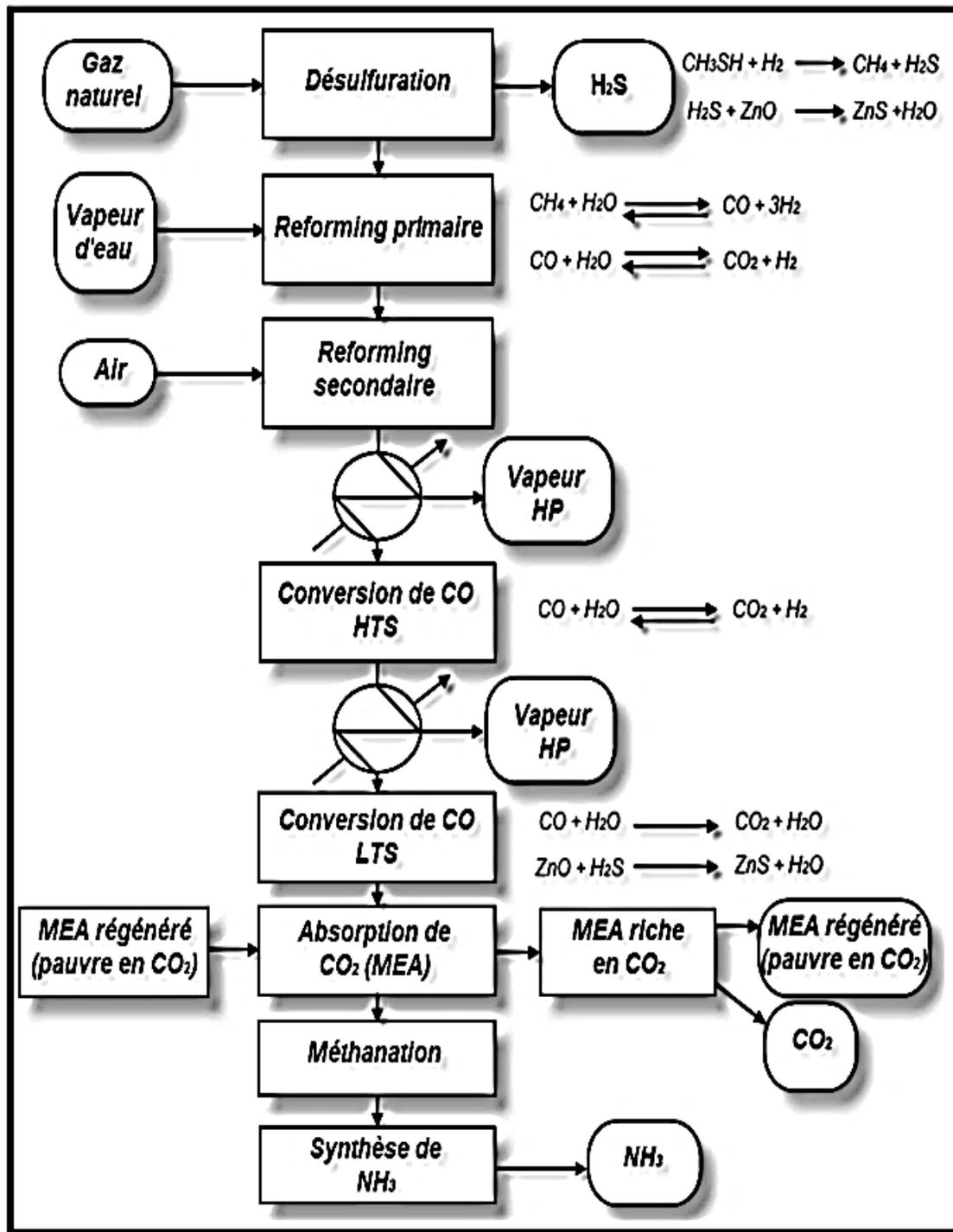


Figure I.3. Schéma de principe de production de l'ammoniac.

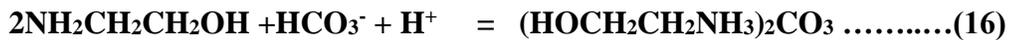
**I.5.1. Purification du gaz [6]**

**a. Décarbonatation (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 soumis à un traitement afin d'extraire le dioxyde de carbone et une quantité résiduelle minimale de monoxyde de carbone, produisant ainsi un gaz de synthèse hautement purifié composé d'hydrogène et d'azote.

La décarbonatation vise à 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 une température 46°C°.

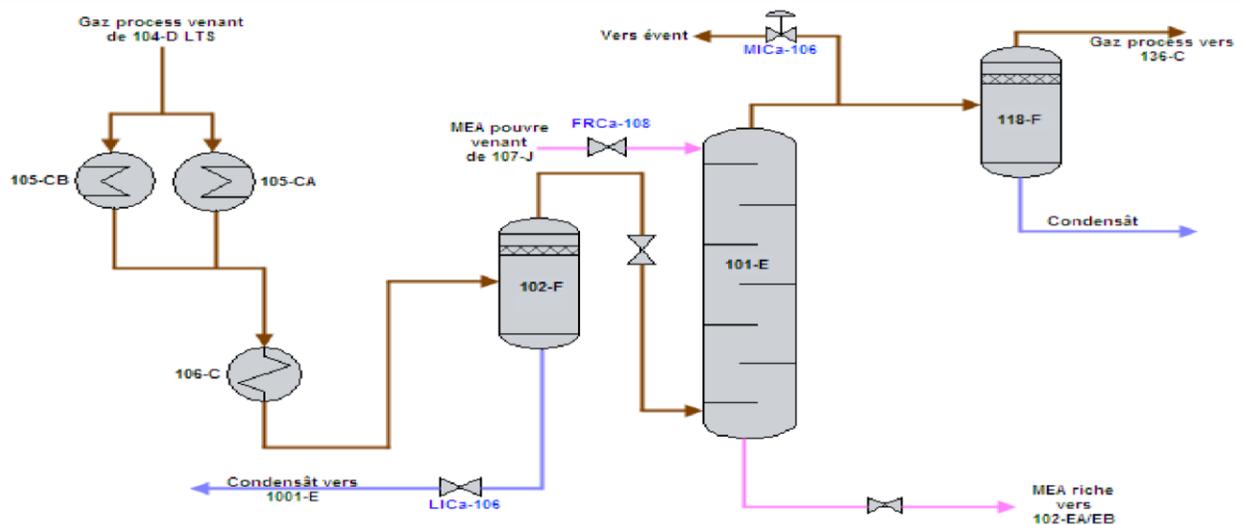
Le gaz enrichi en CO<sub>2</sub> est introduit dans la colonne (le bas) équipée de 20 plateaux perforés, où se déroule l'absorption à contre courants en présence des réactions suivantes :



Le gaz appauvri en CO<sub>2</sub> est évacué par le haut de la colonne d'absorption **101-E** et dirigé vers le méthanateur après avoir traversé le séparateur **118-F**.

La solution de MEA riche en CO<sub>2</sub> provenant de la base de l'absorbeur, à une température 74°C°, est régénérée dans deux strippers à 17 plateaux **102- EA** et **102- EB**, Equipés de divers équipements, tels que des condenseurs 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> émis par le haut du stripper est dirigé vers le condenseur 110-C afin de condenser la solution de MEA entraînée. Cette dernière est recyclée depuis le bac de reflux 103-F, tandis que le CO<sub>2</sub> est libéré dans l'atmosphère (**Figure I.4**)



**Figure I.4.** Purification du gaz (extraction du gaz carbonique)

### **b. Description de la section de décarbonatation**

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

L'absorbeur **101-E** s'effectue l'extraction du gaz carbonique par un processus d'absorption utilisant une solution de MEA à 20% de concentration.

Cet absorbeur est comprend principalement une colonne, une tubulure d'entrée de gaz brut (gaz à traiter) placée en bas de la colonne (Entrée latérale) et autre 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 système de distribution et de pulvérisation de MEA, Un tamis et divers équipements d'instrumentations.

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

Chaque stripper a pour fonction de régénérer la solution de MEA riche en CO<sub>2</sub> contenu dans le solvant via un processus de désorption réalise à basse pression et haute température.

Chaque stripper est principalement composé des éléments suivants :

- 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 surveiller les paramètres de régénération.

- **Principe de fonctionnement**

La solution de MEA riche, qui émerge 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 flux de solvant est déviée vers le filtre **105-L** avant de rejoindre le circuit principal.

Après avoir été enrichi par un courant de condensat de reflux, le débit de MEA riche est de nouveau divisé dans les strippers **102-EA** et **102-EB**, situées sous le premier plateau. Les produits de tête des strippers à 99 °C et 0,5 bar passent à travers les tamis et entrent dans les échanges **110-CA/CB**.

Un débit d'eau de mer est utilisé pour refroidir les vapeurs jusqu'à 60 °C condensant la MEA entraînée, ainsi que la vapeur de stripping. Les flux de MEA provenant des échangeurs **110-CA/CB** sont combinés avant de passer au ballon de reflux, où le CO<sub>2</sub> est libéré dans l'atmosphère. Le condensat à 60 °C du bas de **103-F** est refoulé par les pompes **108-J/JS** vers les strippers.

La solution de MEA riche descend à travers les plateaux, entrant en contact avec la vapeur d'eau et de MEA pour libérer le CO<sub>2</sub>. La chute de pression à l'entrée des strippers facilite également l'élimination du CO<sub>2</sub> par l'effet de « flash ».

## Chapitre I. Procédé de décarbonatation au niveau l'unité d'ammoniac dans le complexe FERTIAL-ANNABA

La solution de MEA passe des plateaux 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 et les débits de solution de MEA régénérée sortant du bas des strippers à 118 °C et 0,77 bars sont combinés avant de passer aux échangeurs **109-CA 1/2** et **109-CB 1/2**.

Une partie de la MEA pauvre est acheminé vers le vaporisateur **113-C**, où elle est chauffée jusqu'à 138 °C par échange thermique avec la vapeur pour évaporer la MEA tout en laissant les composants plus lourds se déposer au fond du vaporisateur.

La MEA pauvre est séparée dans le circuit principal pour traverser les échangeurs **109-CA1/2** et **109-CB1/2**, où elle est refroidie de 118 °C à 92 °C par échange de chaleur avec la MEA riche sortant de l'absorbeur **101-E**.

Ensuite, le flux passe à travers les échangeurs **108-C1/C2** et échange de chaleur 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 MEA à 46 °C est jusqu'au premier au premier plateau de l'absorbeur **101-E**.

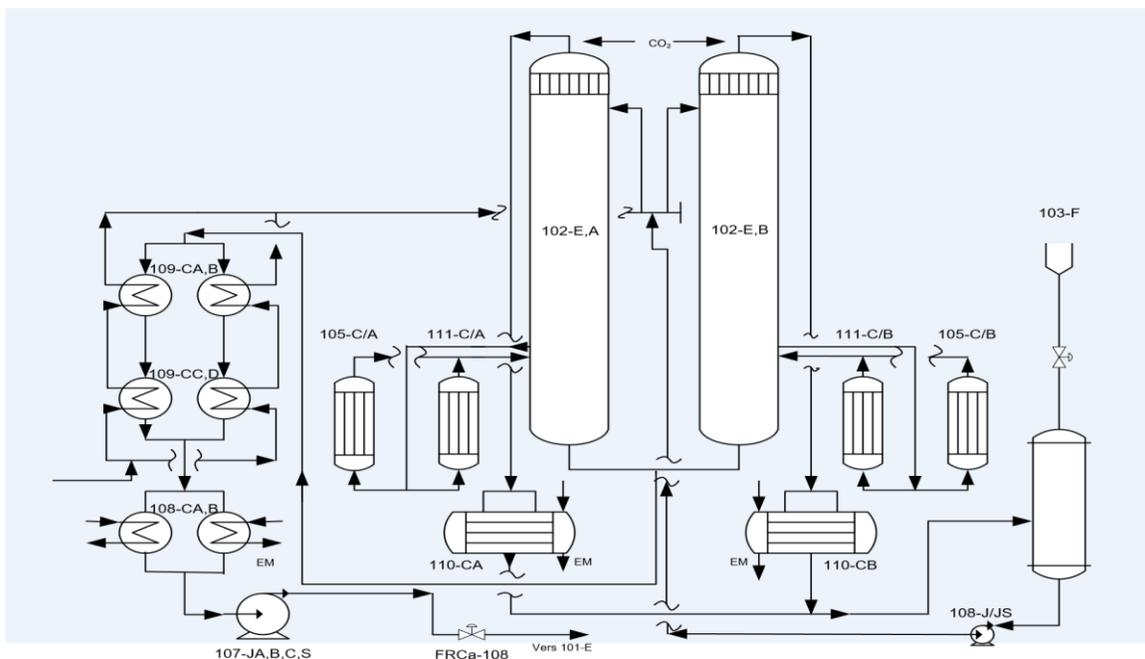


Figure I.5. Circuit de régénération de MEA.

### **I.6. Les raisons d'élimination de CO<sub>2</sub> dans la fabrication d'ammoniac**

On élimine le CO<sub>2</sub> dans la fabrication de l'ammoniac principalement pour plusieurs raisons :

- **Processus chimique** : le dioxyde de carbone est un produit indésirable ou toxique dans le processus chimique d'ammoniac. Il peut affecter la pureté du produit final ou réduire l'efficacité du processus.
- **Réactions indésirables** : le CO<sub>2</sub> peut réagir avec d'autres composants chimiques, entraînant la formation de sous-produits indésirables.

En résumé, l'élimination du CO<sub>2</sub> est essentielle pour assurer la qualité du produit final, optimiser le processus chimique.

### **I.7. L'utilisation de l'ammoniac [2]**

L'ammoniac est une substance fondamentale, Largement employé dans divers secteurs industriels, notamment :

- **Agriculture** : utilisé principalement dans la fabrication d'engrais azotés.
- **La production d'acide nitrique** (par l'oxydation d'ammoniac).
- **Pharmaceutique et cosmétique** : utilisé dans la fabrication de médicaments, de produits pharmaceutiques tels que : les sulfamides, le carbonate de sodium, les vitamines, les teintures capillaire.
- **Textile** : Il est utilisé pour la production matériaux tels que le nylon, la soie, le cuir et le caoutchouc, ainsi que pour le nettoyage et l'adoucissement des tissus.
- **Polymères** : L'ammoniac utilisé dans la fabrication des divers types des polymères, comme : plastiques, fibre synthétique et les papiers.
- **Industrie des pesticides.**
- **Industrie des explosifs**, comme le TNT (Trinitrotoluène).

# **Chapitre II**

Généralités sur l'absorption

### II.1. Introduction

La purification des matières premières, la séparation des produits désirables des produits indésirables, le traitement des effluents gazeux et liquides pour l'élimination des composants toxiques d'eux sont certains des problèmes courants fréquemment rencontrés par les ingénieurs travaillant dans les industries chimiques.

Il existe de nombreux mélanges et solutions dont les composants ne peuvent pas être séparés par des méthodes purement mécaniques, par exemple l'élimination d'une ou plus de composant (s) d'une solution liquide et ainsi de suite, Ces méthodes ont été regroupées en opérations de transfert de masse, je cite par exemple : Absorption de gaz, etc. [7].

Le processus d'absorption, qu'elle soit chimique ou physique, elle est également utilisée dans ce cas où le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  forme une impureté, qui doit être éliminée de gaz de production pour répondre aux normes de qualité.

### II.2. Définition de l'absorption [8]

L'absorption se définit simplement comme l'opération fondamentale de transfert dans un liquide d'un ou plusieurs constituants d'un gaz (ou d'une vapeur).

On peut exprimer que c'est l'opération d'après laquelle un mélange de gaz (ou de vapeur) est mis en contact avec un liquide afin de séparer, par dissolution (ou absorption) dans celui-ci, un ou plusieurs constituants du mélange gazeux. Cette opération est souvent appelée : lavage des gaz.

La récupération, souvent nécessaire, de la substance qui s'est dissoute dans le liquide, est appelée désorption.

Les gaz à séparer peuvent être des produits utiles ou nuisibles que l'on désire éliminer d'un gaz porteur destiné à subir ensuite d'autres traitements. Ce substrat est souvent un gaz inerte, c'est-à-dire insoluble dans le liquide absorbant.

- o Le soluté ou absorbat : est le gaz (ou la vapeur) contenu dans le gaz porteur, que l'on doit extraire par dissolution dans le liquide.
- o Le diluant ou inerte : est le gaz (ou vapeur) mélangé au soluté. Il est souvent insoluble ou peu soluble dans le solvant.
- o Le mélange gaz entrant la colonne est appelé souvent : gaz riche.
- o Le gaz dépourvu plus ou moins complètement du soluté est appelé : gaz épuisé.

## Chapitre II. Généralités sur l'absorption

---

- o L'absorbant ou solvant: est le liquide destiné à dissoudre le soluté.
- o La solution est le liquide obtenu par dissolution du soluté dans le solvant, elle porte également le nom de solution riche.
- o Les processus de dissolution d'un gaz dans un liquide sont de nature physique ou chimique

### II.3. Les différents types de l'absorption

#### II.3.1. Absorption chimique [9]

Les processus d'absorption chimique impliquent que le solvant réagit de manière exothermique avec le flux de gaz pour éliminer le dioxyde de carbone des vapeurs.

Ces réactions sont principalement réversibles, généralement à haute pression et de préférence à basse température. Pour inverser la réaction, un processus d'extraction endothermique est utilisé à haute température et basse pression. L'adsorption chimique est privilégiée lorsque la pression partielle du gaz est basse et la concentration en dioxyde de carbone dans le gaz à traiter est faible.

Comme suit :

Le principe de ces procédés est l'absorption sous pression dans une phase liquide, suivie d'une désorption à pression plus faible.

Le plus souvent cependant la phase liquide est une solution basique qui réagit rapidement avec  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$ . On exploite ainsi le fait que le transfert de masse gaz-liquide est accéléré par la réaction chimique en phase liquide.

Les solutions absorbantes utilisées sont des solutions aqueuses de monoéthanolamine (MEA), diéthanolamine (DEA), méthyl-diéthanolamine (MDEA) ou de carbonates basiques ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , par exemple).

#### II.3.2. Absorption physique

Les gaz acides sont absorbés par les solvants physiques en raison des différences de solubilité par rapport aux autres composants de la phase gazeuse. L'équilibre liquide-vapeur dépend de la pression partielle des composés en phase gazeuse.

## Chapitre II. Généralités sur l'absorption

Le processus d'absorption physique est optimal dans les situations suivantes :

- Lorsque le mélange de gaz d'alimentation et le composant à absorber sont abondants et soumis à une pression élevée, soit 50 psi ou plus pour le CO<sub>2</sub>.
- la fraction de gaz non absorbée doit présenter une très grande pureté ;
- Si l'on vise à obtenir un ou plusieurs composants absorbés de manière sélective sous forme enrichie ou pure.
- Lorsque le soluté nécessite une opération de synthèse ultérieure.

**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 CO<sub>2</sub> élevée ;</li> <li>• Pression opératoire élevée.</li></ul>

### II.4. But et performance des absorbeurs [10]

Les absorbeurs ont tous pour but de réaliser le meilleur échange de matière entre une phase liquide et une phase gaz en contact.

Ils doivent donc être équipés de dispositifs internes qui, d'une part, favorisent la dispersion de la phase gaz dans la phase liquide et d'autre part, permettent la séparation de la phase gaz et de la phase vapeur en contact afin d'en faciliter l'écoulement global.

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.5. Les différents types des absorbeurs [11]

Les différents types d'absorbeurs gaz-liquide utilisés industriellement, sont classés, de façon classique, en fonction de la rétention en liquide (volume de liquide par unité de volume d'absorbeur) :

- **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.

#### II.5.1. Les colonnes à bulles [12]

Une colonne à bulles classique est un cylindre vertical, plein de liquide, à la base duquel un distributeur permet d'injecter le gaz sous forme de bulles.

D'une manière générale, le rapport hauteur sur diamètre est nettement supérieur à 1 (3 à 10).

La tête de la colonne est parfois élargie pour faciliter le désengagement du gaz.

Les injections de gaz se font par des tubes perforés, par des plateaux perforés, plus rarement par des éléments en métal fritté.

Les vitesses superficielles du gaz sont variables, mais s'échelonnent normalement entre 1 et 30 cm/s.

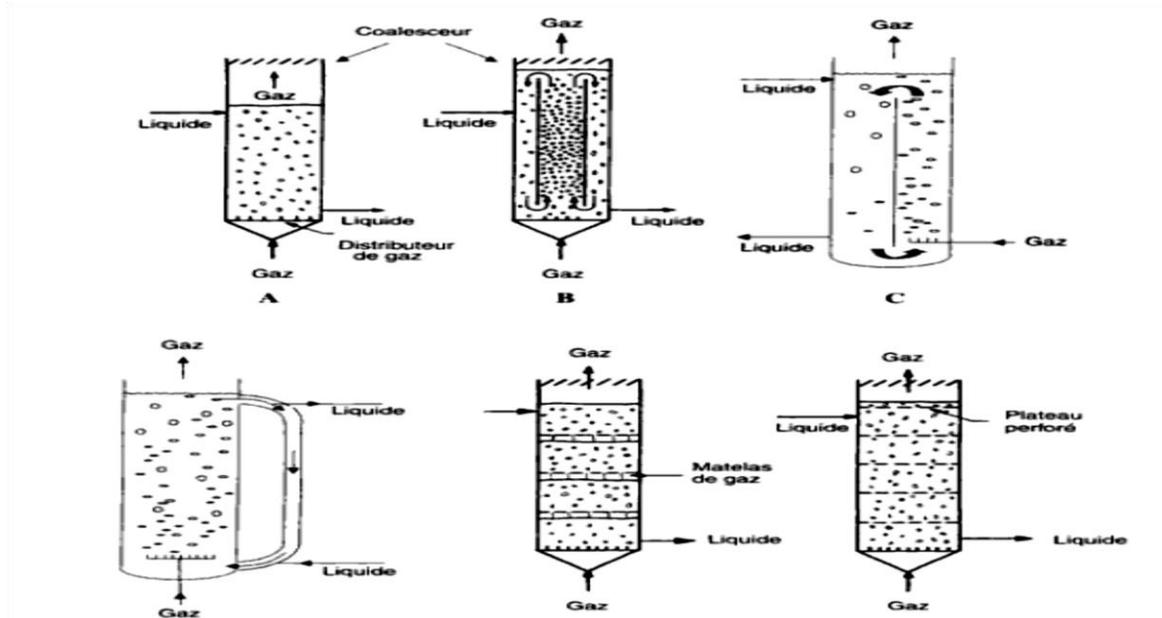


Figure II.1. Colonne à bulles.

### II.5.2. Les colonnes à plateaux [13]

Les plateaux équipés de déversoirs sont idéaux pour l'absorption, le liquide transfère efficacement d'un plateau au suivant grâce à ces déversoirs.

Les plateaux d'une colonne visent à favoriser le contact entre le liquide descendant par gravité et la vapeur montante. Ils sont composés d'une zone perforée, éventuellement munie de clapets ou de cloches, ainsi que d'un dispositif de retenue du liquide sur le plateau.

En général, on peut les classer en deux types principaux :

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

#### II.5.2.1. Plateaux à courants croisés avec trop plein

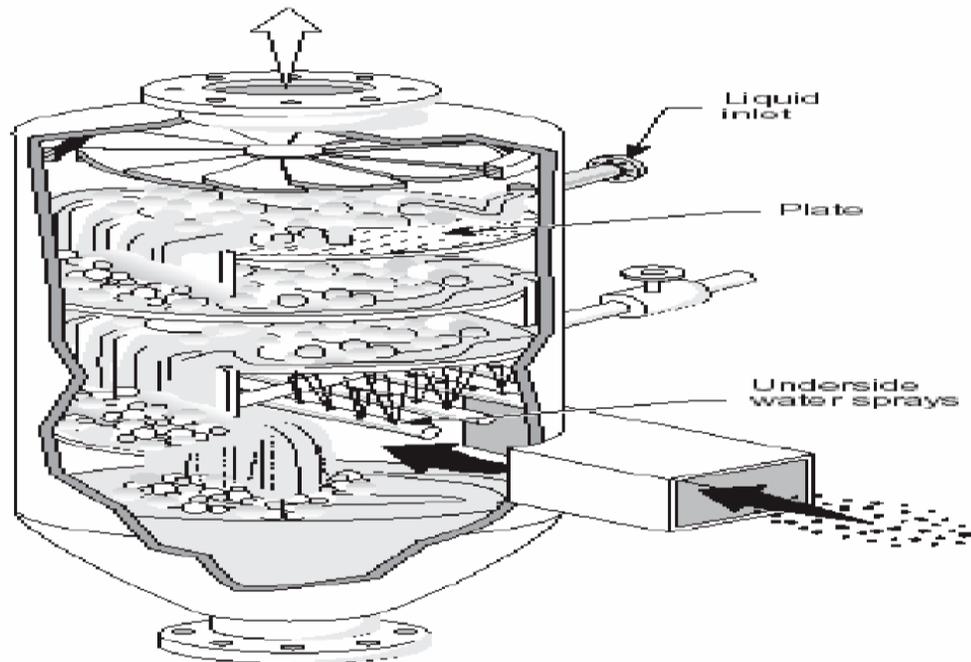
##### 1. Principe de fonctionnement

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 2 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 et ils ont une plus grande échelle de fonctionnement. Ils peuvent fonctionner avec des débits de liquide très faibles.

Un des inconvénients de ce type de colonnes est 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 doivent en effet être suffisamment grand pour assurer un bon écoulement du liquide des plateaux supérieurs aux plateaux inférieurs. De plus, du gaz peut passer par ce trop-plein.

### II.5.2.2. Différents types de plateaux à courants croisés avec trop plein

Il en existe des nombreux types de plateaux, dont les suivants :

Les plateaux perforés, à calottes.

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

##### 1. Description

C'est le modèle le plus ancien ; il se rencontre encore dans les industries pétrolières ou chimiques. Il est constitué d'une plaque perforée, chaque trou étant muni d'une cheminée ; celle-ci sert à guider une calotte dont la fixation est assurée par une tige et un contre-écrou.

Une centaine de formes différentes de calottes ont été imaginées et conduisent à des efficacités de contact plus ou moins bonnes. Une certaine quantité de liquide est maintenue sur le plateau grâce à un déversoir qui assure l'écoulement du liquide vers le plateau inférieur [9].

Les calottes, souvent de forme cylindrique mais parfois hexagonale ou carrée, sont disposées verticalement sur le plateau. Pour accroître la surface de contact entre les phases.

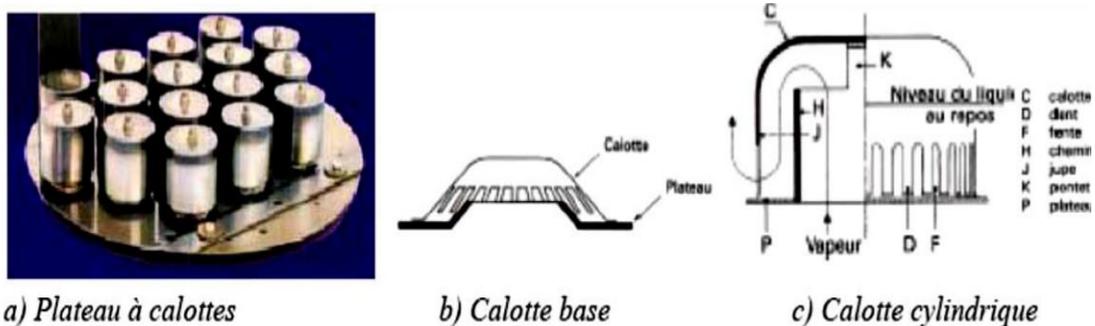


Figure II.3. Plateaux à calottes.

### 2. Domaine d'application

Les plateaux à calottes recommandés notamment pour un fonctionnement à très faible débit, la distillation sous vide et lorsque des temps de séjour prolongés sur le plateau sont nécessaires en raison de réactions chimiques lentes.

### 3. Avantages/inconvénients

. Ces plateaux réduisent le risque de drainage et favorisent un mélange optimal entre les phases gaz et liquide.

. De plus, le temps de contact entre le gaz et le liquide est plus long par rapport aux autres types de plateaux, leur efficacité est presque équivalente à celle des plateaux à soupapes.

Bien que les plateaux à calotte présentent de nombreux avantages, ils ont également quelques inconvénients potentiels tels que :

Le coût : Les plateaux à calotte peuvent être plus coûteux à fabriquer que d'autres types de plateaux.

Nettoyage difficile : En raison de leur forme complexe, le nettoyage des plateaux à calotte peut être plus difficile donc le fonctionnement de ces calottes est sensible au risque de bouchage qui peut être provoqué par corrosion.

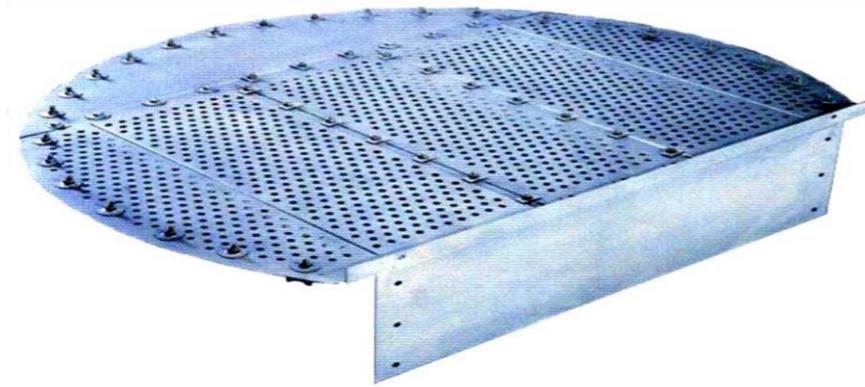
## b. Plateaux perforés (déversoirs)

### 1. Description

Les plateaux perforés sont conçus de manière très simple : leur seul élément fonctionnel est constitué de trous répartis sur toute leur surface.

L'épaisseur de ces plateaux varie en fonction de la résistance mécanique requise pour le bon fonctionnement de la colonne, et elle est généralement proportionnelle au diamètre des trous.

Ces plateaux sont utilisés dans la colonne d'absorption 101-E de l'unité d'ammoniac de FERTIAL-ANNABA.



**Figure II.4.** Plateau perforé.

### 2. Principe de fonctionnement

Ces plateaux gèrent le flux liquide de manière tout à fait classique à l'aide de déversoirs ; par contre, le passage de la vapeur est assuré par de simples perforations dans les plaques formant l'aire active [9].

Ce type basé sur la différence de pressions de part et d'autre d'un plateau. Cette différence de pression ce qui maintient le liquide sur celui-ci et permet au gaz de passer à travers les trous du plateau. Les bulles se forment dès la surface du plateau lorsque le gaz traverse le liquide, créant ainsi un brouillard composé de petites gouttes alors qu'elles remuent à travers le liquide.

### 3. Avantages/inconvénients

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

- coût moins chers que les autres technologies ;
- leur simplicité ;
- leur faible perte de charge car le gaz passe directement à travers le liquide ;
- Une capacité de débit de gaz plus élevée par rapport aux plateaux à calottes.

Cependant ils présentent quelques inconvénients :

- Un manque de souplesse : À faible débit de gaz, il existe un risque que le liquide s'écoule à travers les trous, ce qui réduit l'efficacité de ce type de plateau.

- Une sensibilité aux défauts de planéité : tous les plateaux doivent donc être parfaitement horizontaux pour éviter un phénomène de pleurage dans les zones inférieures de la colonne.
- Il est essentiel que la phase gaz atteigne à vitesse constante et de façon homogène pour maintenir une couche de mousse stable.

Ce simple bilan des avantages et des inconvénients suggère que l'utilisation de ce type de plateau est limitée à des applications très spécifiques. Bien que peu utilisé, ce type de plateau a été largement étudié et son dimensionnement est bien maîtrisé par exemple disponible dans cette étude (colonne d'absorption 101-E dans l'unité de décarbonations).

### II.5.2.3. Les plateaux à contre - courant sans trop plein

#### Description

Les plateaux à contre-courant se composent principalement de deux parties :

- zone implantée d'orifices pour faciliter l'écoulement du gaz et du liquide ;
- zone périphérique.

Contrairement aux plateaux traditionnels, ils ne possèdent pas de trop-plein. Au lieu de cela, ils utilisent des ouvertures telles que des trous et des fentes pour permettre à la fois au gaz de monter et au liquide de descendre.

Ces plateaux peuvent être équipés de deux types spécifiques : ceux sans déversoir et ceux avec turbogrid.

### II.5.2.4. Différents types de plateaux à contre - courant sans trop plein

#### a. Plateaux perforés sans déversoir

Ces plateaux ne sont constitués que de simple plaques perforées et donc de construction peu onéreuse. Liquide et vapeur s'écoulent à contre-courant par les mêmes orifices [4].

Dans le cas des plateaux perforés sans déversoirs, les trous sont plus grands que dans les plateaux avec déversoir.

#### b. Plateaux Turbogrid

Ce type de plateau a été conçu par Shell. Son concept repose sur des barreaux de taille égale, disposés parallèlement et à intervalles réguliers, formant un plancher horizontal ajouré.

### II. 5.3. Les colonnes à garnissages [12]

#### Description et principe de fonctionnement

S'agit d'une colonne équipée d'un plateau support et de distributeurs de fluides et remplie de garnissage [Copigneaux, 1993]. Ces garnissages, de types très divers, sont le plus fréquemment mis en place en vrac, d'une manière aléatoire, mais parfois aussi d'une manière ordonnée pour les gros anneaux Raschig ou Pall ou, plus récemment, disposés et assemblés selon un plan précis quand il s'agit de garnissages structurés préparés en cylindres ou en blocs pré dimensionnés.

Le liquide ruisselle par gravité le long du garnissage après avoir été distribué au moyen d'un dispositif situé au sommet de la colonne.

Le gaz circule généralement à contre-courant du liquide, quoique des réalisations à co-courant ou à courants croisés soient utilisées.

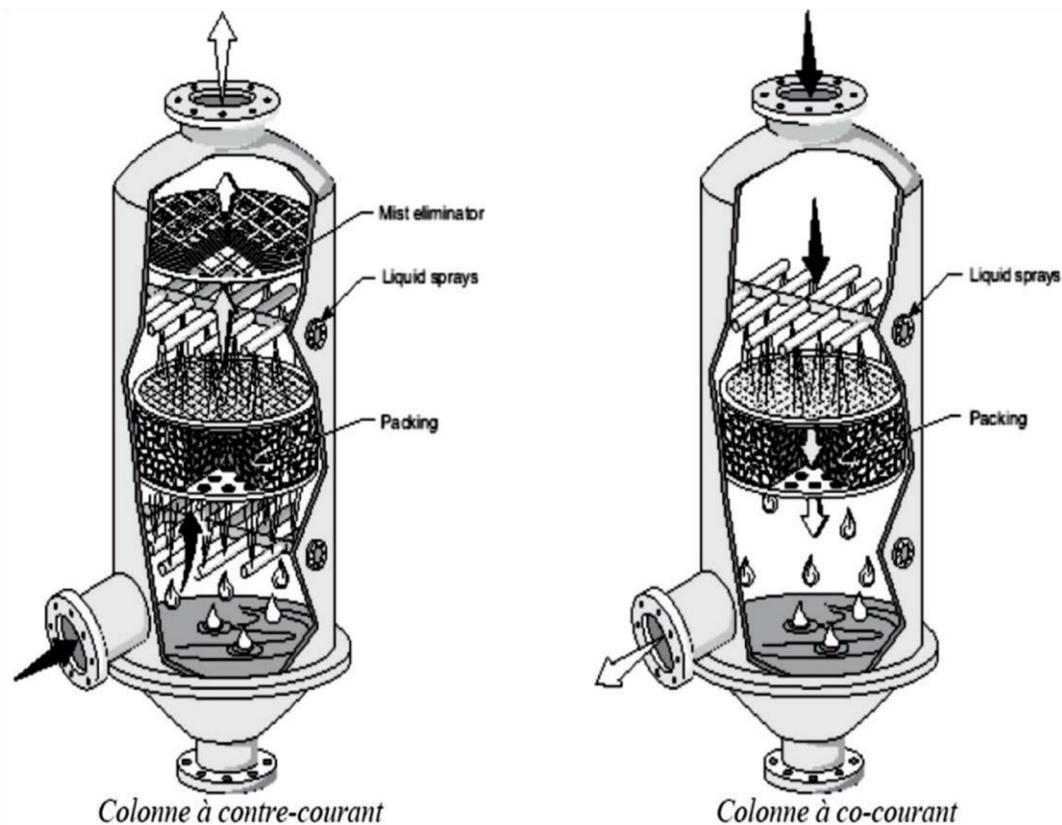


Figure II.5. Colonne à garnissage.

### ✓ **Caractéristiques de fonctionnement**

Les colonnes à garnissage à contre-courant ou à co-courant sont finalement caractérisées par les points suivants :

- Bien adaptées aux colonnes de faible diamètre (< 0,40 m);
- Faible taux de rétention liquide;
- Manque de souplesse, en particulier dans le cas de l'écoulement des fluides à contre-
- Écoulement relativement proche du piston:
- Assez bon transfert de masse;
- Transfert thermique difficile;
- Peu conseillées en présence de solides;
- Bien adaptées aux milieux corrosifs;
- Performances sensibles à la qualité de la distribution;
- Construction assez simple et peu coûteuse en investissement, fonctionnement et entre- tien.

### ✓ **Éléments d'une colonne à garnissage [14]**

Techniquement, une colonne à garnissage comporte les équipements suivants :

Des tronçons de garnissage (de 0.3 à 10m de hauteur selon le diamètre de la colonne), en vrac ou structuré ;

- Des grilles support pour les différents tronçons de garnissage ;
- Des collecteurs permettant de récupérer l'ensemble du liquide descendant du tronçon supérieur ;
- Des distributeurs permettant d'assurer une redistribution du liquide sur la surface du garnissage, au niveau de l'alimentation ou du reflux mais également entre deux tronçons.

## **II.5.4 Différents types de garnissage [15]**

### **II.5.4.1. 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 :

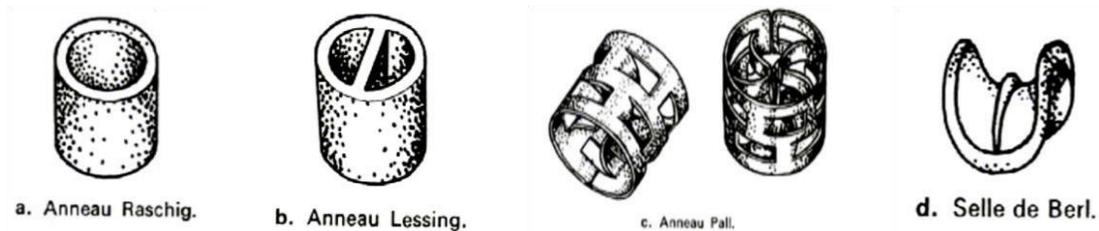
#### **• Les anneaux**

- **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 parabololoïde hyperbolique avec Renforcement des arrêtes et adjonction de nervures.

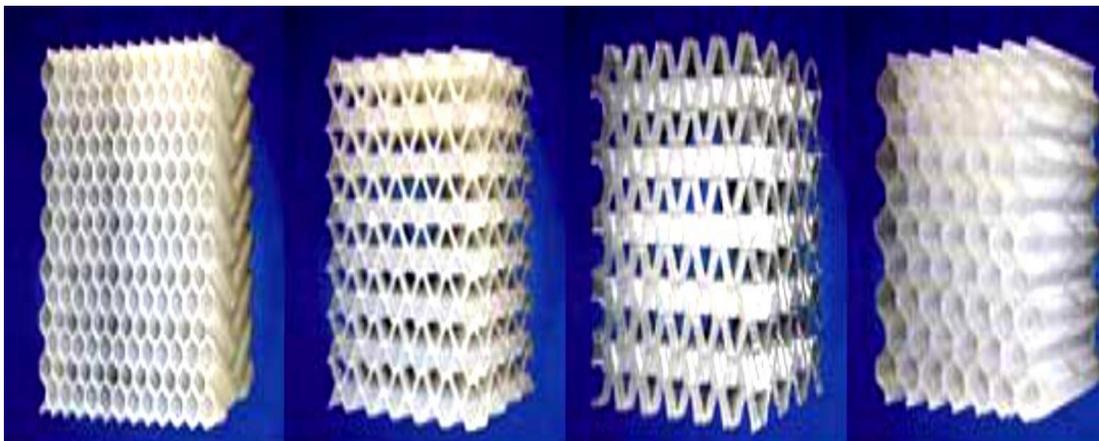


**Figure II.8.** Différents types de garnissages.

### II.5.4.2. Les garnissages structurés GS [16]

Les garnissages structurés sont des assemblages complexes de tôles pliées formant un matelas.

Garnissage structuré, Ils offrent une très grande efficacité (3 à 5 plateaux au mètre), allié à une grande capacité et offrant une faible perte de charge, Ils sont généralement en métal, mais peuvent être en plastique ou en céramique.



**Figure II.9.** Le garnissage structuré plastique.

### ✓ Les avantages et les inconvénients de la colonne à garnissage [17]

#### • 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.

- La faible rétention du liquide peut être aussi un avantage, principalement si l'absorbant est sensible à la température.

#### • 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

### II.1. Différents types des solvants

Le processus d'adsorption utilise une variété de solvants.

#### III.1.1. Solvants chimiques [18]

Les solvants dits « chimiques » mettent en œuvre une réaction chimique de type acide-base pour capter le CO<sub>2</sub>.

Les plus connus et les plus utilisés sont les solvants aqueux contenant une alcanolamine (plus couramment appelée « amine »).

Ces composés possèdent une fonction amine qui leur confère un caractère basique leur permettant de réagir avec le CO<sub>2</sub> (acide). Cette réaction est réversible, la régénération du solvant nécessitant un apport de chaleur pour briser la liaison chimique et libérer le CO<sub>2</sub>. Ce type de solvant, très largement utilisé dans l'industrie (notamment pour la décarbonatation du gaz naturel, le traitement du gaz de synthèse...).

- ✦ Mono et diéthanolamine (MEA et DEA),
- ✦ Diéthanolamine (MDEA),

De nombreux solvants chimiques régénérables autres que les alcanolamines qui viennent d'être présentées sont disponibles pour l'absorption du CO<sub>2</sub>.

On peut mentionner, entre autres ; Le carbonate de potassium (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) en solution aqueuse avec additifs (amines...), très utilisé pour le traitement du gaz de synthèse.

#### III.1.2. Solvants physiques [1]

Le premier solvant physique historique est l'eau, mais les gaz acides ont une trop faible solubilité dans l'eau pour que ce solvant puisse être efficace.

Le méthanol et le Carbonate de propylène sont les plus anciens solvants commercialisés.

Les solvants physiques les plus connus et les plus commercialisés 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 :  $\text{CH}_3\text{OH}$  ;
- ✦ **Purisol** : N-Méthyl-2-Pyrrolidone (NMP), de formule chimique :  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$  ;
- ✦ **Fluor** : Carbonate de propylène (PC), de formule chimique :  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ .

### III.1.3. Solvants mixtes (physico-chimiques) [18]

L'idée de base des solvants mixtes « hybrides » est d'associer dans un même produit un solvant chimique (une amine) et un solvant physique, afin de tirer profit des caractéristiques complémentaires de ces deux types de composés.

Le procédé Sulfinol, licencié par Shell Global Solutions, est aujourd'hui le principal procédé commercial par solvant mixte. Il met en œuvre un mélange aqueux d'alcanolamine (solvant chimique) et de sulfolane (tétra- hydrothiophene-1,1 dioxyde) (solvant physique).

### III.2. Choix de solvant [8]

Différents solvants sont sélectionnés en fonction des conditions appropriées d'absorption du  $\text{CO}_2$  selon les caractéristiques suivantes :

- Haute capacité d'absorption du  $\text{CO}_2$ .
- Stabilité chimique particulière dans les impuretés des effluents à savoir l'oxygène.
- Solubilité : sélectivité de l'absorbât, la plus grande possible.
- Faible volatilité car la vapeur est faible pour éviter de perdre le solvant avec le gaz.
- Faible viscosité (augmentation de la vitesse d'absorption, écoulement plus rapide) puisqu'un solvant moins visqueux est préféré dans le but d'éviter l'engorgement et la chute de pression dans le dispositif de pompage.
- Peu corrosif pour les matériaux.
- Non inflammable Peu altérable.
- Bas point de congélation.
- Prix peu élevé.

### III.3. Généralités sur les solvants d'amines [19]

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 au moins un groupement hydroxyle ( $-OH$ ) et un groupement amine ( $-N$ ) ; le groupement hydroxyle augmente la solubilité dans l'eau et diminue la pression de vapeur de la solution aqueuse et le groupement amine fournit l'alcalinité nécessaire en solution aqueuse pour assurer l'absorption des gaz acides  $H_2S$  et de  $CO_2$ .

### III.3.1. Les type d'amines

Parmi les différents types d'amines existantes, toutes n'ont pas la même réactivité vis-à-vis du  $CO_2$ . On distingue ainsi les amines primaires, secondaires et tertiaires, selon le degré de substitution de l'atome d'azote :

#### a. Amine primaire [18]

Comme la monoéthanolamine (MEA) et la diglycolamine (DGA) sont très réactives avec le  $CO_2$ , mais le sont également avec les impuretés ( $SO_2$ ,  $NO$ ,  $O_2$ ) présentes dans les fumées. Elles sont également plus corrosives et sensibles à la dégradation.

#### b. Amine secondaire [20]

Les amines secondaires Diéthanolamine DEA et Diisopropanolamine DIPA étant de moins fortes bases sont moins réactives par rapport aux amines primaires et sont utilisées pour des applications moins exigeantes en termes de séparation.

#### c. Amine tertiaire [20]

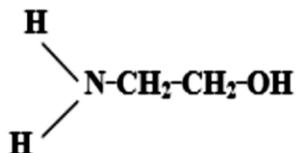
Les amines tertiaires Méthyldiéthanolamine MDEA et Triéthanolamine TEA sont des bases plus faibles. Elles réagissent plus rapidement avec l' $H_2S$  qu'avec le  $CO_2$ , et sont utilisées pour leur sélectivité.

Leur capacité d'absorption est nettement plus élevée que celle des amines primaires et secondaires.

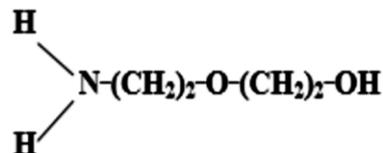
Les structures de ces dernières sont présentes dans la figure ci-dessous :

**Les amines primaires :**

*Monoethanolamine (MEA)*

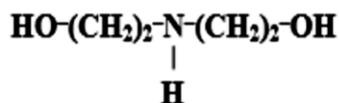


*Diglycolamine (DGA)*

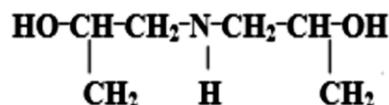


**Les amines secondaires :**

*Diethanolamine (DEA)*

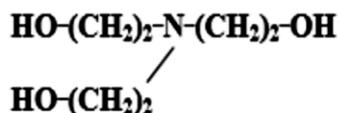


*Diisopropanolamine (DIPA)*

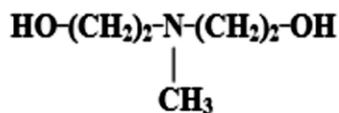


**Les amines tertiaires :**

*Triethanolamine (TEA)*



*Methyldiethanolamine (MDEA)*



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

**III.3.2. La solution aqueuse MEA**

La monoéthanolamine (MEA) est une amine organique primaire hautement réactive, avec un groupe éthanol attaché à un atome d'azote.

Elle réagit rapidement avec les gaz acides, permettant ainsi des séparations de grande qualité en termes de pureté des produits séparés. Cependant, sa capacité d'absorption du dioxyde de carbone est relativement faible, et elle réagit de manière irréversible avec le sulfure de carbone (CS) et le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>), produisant des produits de dégradation.

Le MEA est le solvant de référence pour la capture du dioxyde de carbone émis par les fumées à pression atmosphérique en raison de sa cinétique réactionnelle rapide favorisant l'absorption. Cependant, sa régénération thermique nécessite une grande quantité d'énergie et il est particulièrement corrosif pour les solutions ayant une concentration supérieure à 20 % en masse.

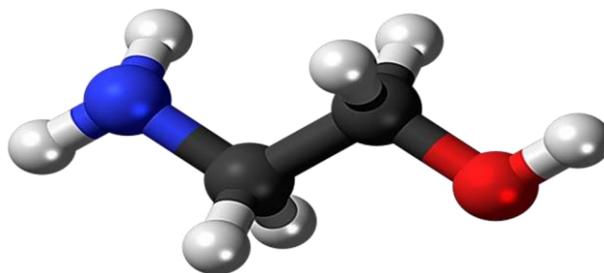


Figure III.2. Structure chimique 3D de MEA.

### III.3.3.1. Les propriétés physico-chimiques de MEA [15]

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	 <b>Danger et corrosif</b>

### III.3.3.2 Utilisations [21]

La MEA est utilisée dans différents domaines, et on peut citer :

- ✓ Absorbante des gaz acides (notamment  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{CO}_2$ ), pour l'épuration de gaz Naturel, de cokéfaction, de raffinerie, et les sels formés sont hydrosolubles et Dissociables par la chaleur.

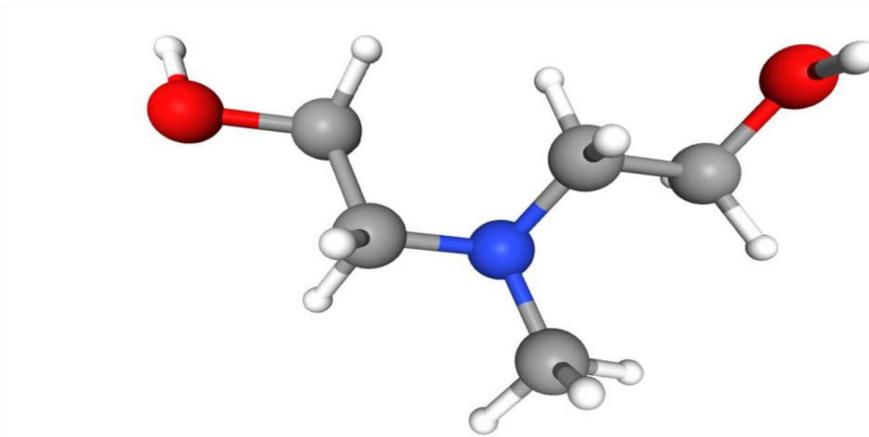
- ✓ Matière première pour la préparation d'agents tensio-actifs, de savons ou D'émulsifiants pour lubrifiants, produits d'entretien, cosmétiques ...

Matière première pour la préparation des catalyseurs pour résines synthétiques, de Plastifiants, et des produits pharmaceutiques.

### III.3.3. La solution aqueuse MDEA

La méthyl-diéthanolamine (MDEA), N-méthyle-diéthanolamine, est un amine organique tertiaire dont la formule chimique est  $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ , est devenue essentielle sur le marché du traitement du gaz en raison de sa haute sélectivité pour le  $\text{H}_2\text{S}$  par rapport au  $\text{CO}_2$  dans les flux de gaz contenant ces deux gaz.

Les solutions de MDEA offrent le chargement le plus élevé par rapport à d'autres amines primaires ou secondaires, ce qui réduit la fréquence de circulation. De plus, le MDEA nécessite moins de chaleur pour la régénération en raison de sa faible réactivité avec le  $\text{H}_2\text{S}$  et le  $\text{CO}_2$ , ce qui se traduit par les pertes de chaleur spécifiques les plus basses.



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

### III.3.3.1. Les propriétés physico-chimiques de MDEA [15]

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 <sub>5</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
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.3.3.2. Utilisations [21]

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

Lorsque le CO<sub>2</sub> est le seul contaminant gazeux, on fait appel au MDEA activé.

### III.4. Le dioxyde de carbone [19]

Le dioxyde de carbone, communément appelé gaz carbonique ou anhydride carbonique, est un composé chimique composé d'un atome de carbone et de deux atomes d'oxygène et dont la formule brute est CO<sub>2</sub>.

Dans les conditions normales de température et de pression, le dioxyde de carbone est un gaz incolore, inodore et à la saveur piquante.



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

Le dioxyde de carbone est toxique pour le catalyseur et n'est pas nécessaire au processus de réaction.

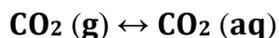
### III.5. Captage du CO<sub>2</sub> par des solutions d'amines [22]

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

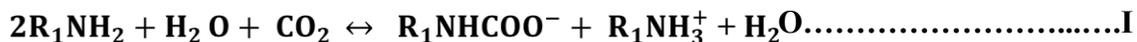
Dans ce qui suit nous noterons les amines primaires (MEA) sous la forme R<sub>1</sub>NH<sub>2</sub>



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.

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

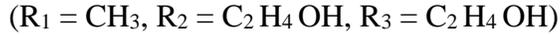
---

Le carbamate peut être ensuite hydrolysé et former l'ion hydrogénocarbonate par la réaction suivante :



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

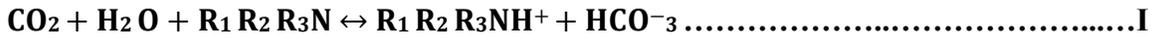
Dans ce qui suit nous noterons les amines tertiaires (MDEA) sous la forme R<sub>1</sub>R<sub>2</sub> R<sub>3</sub>N,



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 [19]

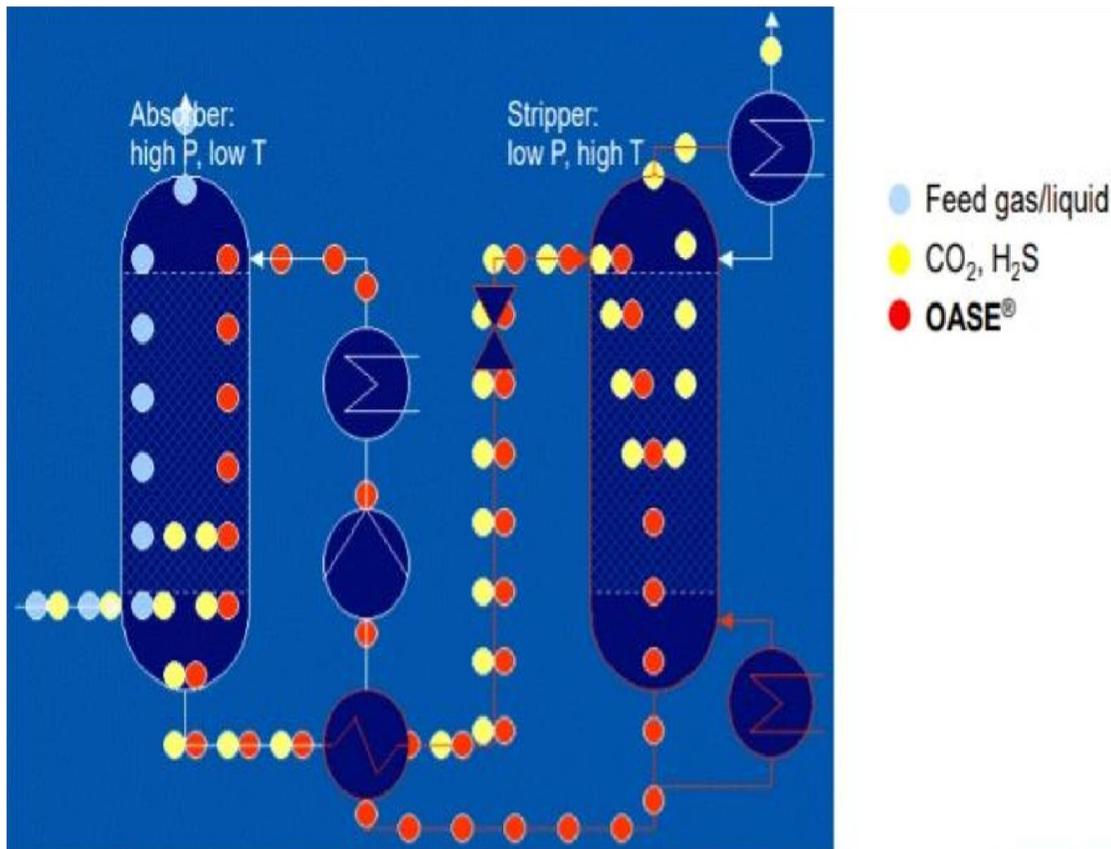
Les réactions entre la MEA et les gaz acides sont réversibles et peuvent être modulées en ajustant la température du système, toutefois, il est crucial de noter que la dégradation de la solution s'accélère considérablement à des températures élevées.

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

Dans la colonne de régénération, les réactions avec le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{H}_2\text{S}$  sont inversées en chauffant généralement la MEA riche.

Le dispositif de régénération d'amine comprend une colonne munie de 17 plateaux pour éliminer efficacement le  $\text{CO}_2$  de l'amine.

Le  $\text{CO}_2$  est extrait de l'amine par évaporation, grâce à la chaleur fournie par les rebouilleurs.



**Figure III.5.** Transfert de  $\text{CO}_2$  vers le solvant dans la section de décarbonatation.

#### III.7. Les avantages et les inconvénients des différentes amines utilisés dans le procédé d'absorption [15]

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

À l'échelle industrielle, la décarbonatation est un processus essentiel dans la fabrication de l'ammoniac. C'est une étape de purification des gaz qui vise à éliminer les impuretés et les gaz acides tels que le CO et le CO<sub>2</sub>, nocifs pour les catalyseurs.

Les problèmes courants dans cette section ont pour origine le recours à des solvants inadaptés, notamment : la corrosion des équipements, la formation de mousse, la dégradation chimique, les problèmes d'absorption et la consommation excessive d'énergie. Ces problèmes peuvent entraîner l'arrêt de la production d'ammoniac ou réduire son efficacité, entraînant ainsi des coûts de maintenance accrus.

### IV.2. But de travail

Le but principal de cette étude est de comparer deux solvants d'amines, le MEA et le MDEA, ainsi que d'évaluer la possibilité de changer de solvant. Nous avons également effectué des calculs pour plusieurs paramètres afin de comparer les performances des deux solvants, notamment :

- Débit de solvant minimum  $L_s$  min ;
- Débit de solvant réel  $L_s$  ;
- Rapport molaire de CO<sub>2</sub> dans le solvant à la sortie ;
- Débit massique totale de liquide à l'entrée ;
- l'Erreur entre deux solvants ;
- Comparaison des résultats obtenus.

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

Les problèmes rencontrés dans la section de décarbonatation comprennent plusieurs aspects :

#### IV.3.1. Problème de corrosion

Dans les installations de séparation, les zones à concentration élevée en gaz acides et à température élevée sont les plus exposées à la corrosion.

La forte corrosivité des amines primaires, comme la MEA, est attribuable à l'absorption incomplète du  $\text{CO}_2$ , qui reste sous forme d'ion carbamate  $\text{MEACOO}^-$  dans la solution régénérée. Ces ions carbamates et les ions de sels stables agissent de manière indirecte sur la corrosion.

Les amines primaires sont significativement plus corrosives que les amines secondaires, tandis que l'utilisation d'amines tertiaires est avantageuse en raison de leur moindre corrosivité.

La corrosion est le principal problème rencontré dans les unités utilisant la monoéthanolamine (MEA) pour la décarbonatation. Son étendue dépend de divers facteurs tels que :

- 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.



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

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

### IV.3.1.1. Impact de corrosion

- Favorise le moussage et perte effective d'amine.
- Érosion au niveau des pipes et des pompes.
- Accumulation de produits de corrosion dans les équipements de transfert de chaleur.
- Augmentation des coûts de filtration en raison du remplacement fréquent des filtres.
- Réduction du pouvoir calorifique du gaz naturel.

Les inhibiteurs utilisés pour prévenir la corrosion des équipements de l'unité d'ammoniac de la complexe FERTIAL-ANNABA sont : Acwacure 395.

### IV.3.2. Problème de moussage

Le moussage de la solution MEA entraîne des pertes onéreuses en raison de son entraînement dans les courants de gaz et de vapeurs.

Cela affecte directement le rendement des unités de traitements notamment en réduisant le contact adéquat entre la vapeur et le liquide, et en perturbant la répartition correcte des solutions dans la colonne d'absorption.

Le moussage est également la cause du mauvais entre le gas et la solution, ce qui réduit la vitesse d'évacuation du CO, et provoque une régénération pauvre. En général, le moussage se remarque en premier lieu par une hausse de pression différentielle dans l'absorbeur.

La formation de la mousse se produit par :

- Les solides finement divisés en suspension.
- Les acides organiques dans la circulation gazeuse.
- Les hydrocarbures dissous.
- La dégradation du MEA, et les produits réactifs.
- L'eau d'appoint avec teneur élevée en produits chimiques inorganiques.
- Une turbulence excessive et des vitesses élevées de contact liquide-vapeurs.
- Les différents types d'additifs comme les inhibiteurs de corrosion.

Le meilleur moyen d'éviter le moussage est d'assurer un fonctionnement rationnel du système, un bon fonctionnement du régénérateur, une filtration adéquate pour empêcher les impuretés dans le système, ainsi que des débits et des températures appropriés pour les courants gazeux prédominants.

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

La prévention du phénomène de moussage peut être réalisée de plusieurs manières, notamment :

- 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.

L'unité d'ammoniac de la complexe FERTIAL-ANNABA utilise des produits antimousses comme : le **Méthanol** pour éviter le phénomène de moussage.

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

La réaction de la MEA avec le CO<sub>2</sub> entraîne une consommation élevée d'énergie lors de la régénération du solvant (pour séparer le CO<sub>2</sub>). Étant donné sa faible capacité d'absorption, cela exige un débit important.

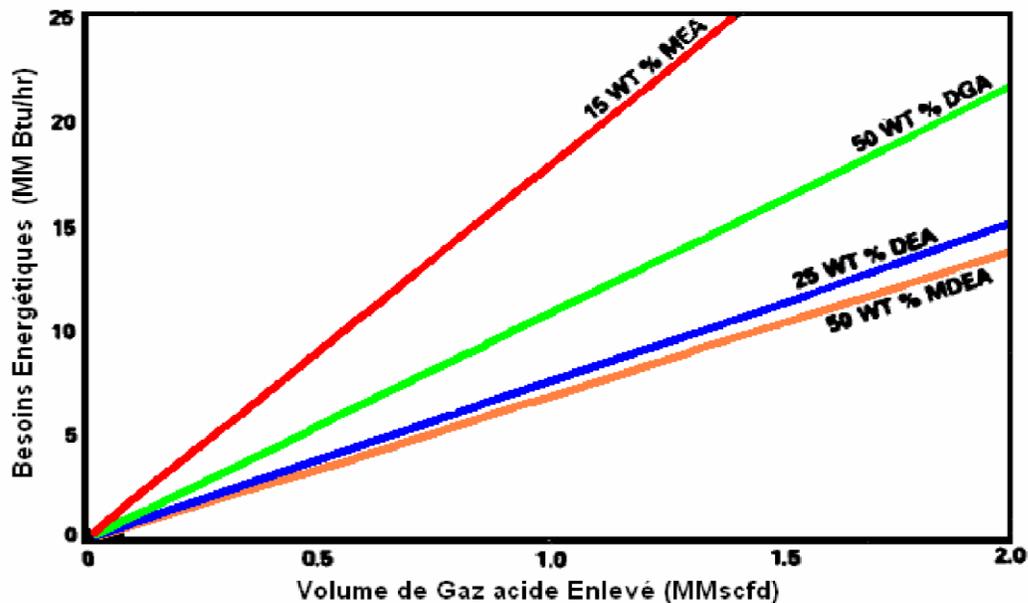


Figure IV.2. Besoins énergétiques des différentes amines.

#### IV.3.4. Problème de dégradation chimique

Le contact de la MEA avec le gaz acide  $\text{CO}_2$  conduit à une série de réactions, parfois irréversibles, produisant des sous-produits difficiles à éliminer comme les acides carboniques, les carbonates et les bicarbonates. Ces réactions peuvent altérer les propriétés de la MEA, réduisant ainsi son efficacité dans les processus industriels tels que la capture du  $\text{CO}_2$ .

La dégradation nécessite souvent un ajout régulier de solvant pour maintenir les performances du système.

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

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

	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{CO}_2$	$\text{COS}$	$\text{O}_2$
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 (ces pertes peuvent être causés par le contact avec l'air, des hautes températures de rebouilleur), ou par fuites mécaniques et évaporation d'amine qui est due à une élévation de la tension de la vapeur de la MEA, la température et la concentration de la MEA.

#### IV.3.6. Problème d'absorption

Le monoéthanolamine MEA a une capacité faible d'absorption de  $\text{CO}_2$ , (1 Kmol de MEA → absorbe 0,35 Kmoles de  $\text{CO}_2$ ) pour les concentrations [15 - 25] % massique, relativement à d'autres solvants.

De plus l'utilisation de ces amines entraîne des problèmes de corrosion entraînant d'énormes pertes en matériel.

#### IV.4. Calcul des 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 (résultats du 26.03.2024).

Constituants du gaz	Composition à l'entrée (% molaire)	design	Composition à la sortie (%molaire)	Design
H <sub>2</sub>	62.66	60.97	75.59	74.48
N <sub>2</sub>	19.67	19.81	23.72	24.20
CH <sub>4</sub>	0.33	0.30	0.39	0.36
CO	0.25	0.50	0.30	0.61
CO <sub>2</sub>	19.96	18.15	548(ppm) = 0.0548	0.01
Ar	0.24	0.24	0.29	0.29
He	0.03	0.03	0.04	0.04

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  $CO_2$  dans le gaz de process.

$P_{CO_2}$  : Pression partielle du  $CO_2$  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

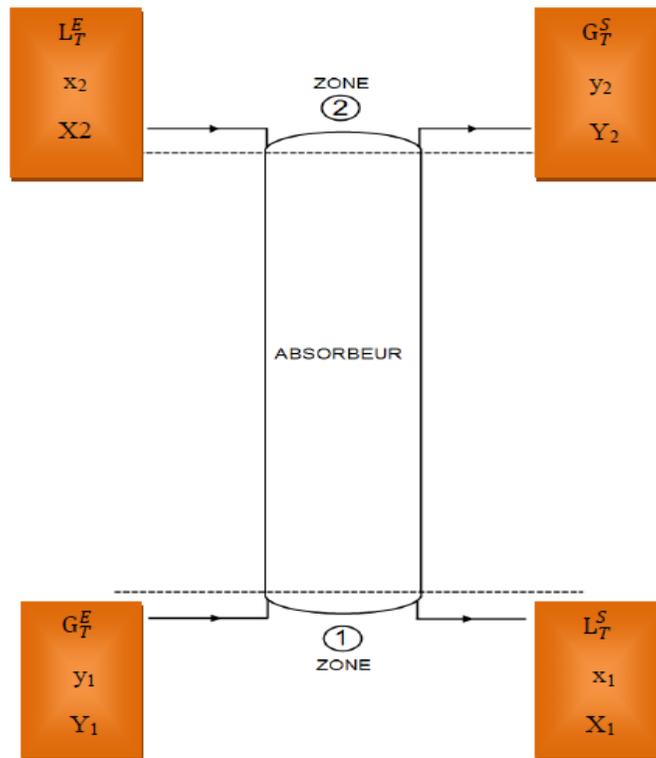


Figure IV.3. Schéma simplifié de l'absorbeur.

**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  $CO_2$  dans le gaz process à la sortie.

$x_1$  : Fraction molaire de  $CO_2$  dans le liquide à l'entrée.

$x_2$  : Fraction molaire de  $CO_2$  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 :  $G_V + L_S x_2 = G_V y_2 + L_S x_1$

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  $Y_1$  :

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

$$Y_1 = \frac{0.1996}{1 - 0.1996} \quad \text{Donc : } Y_1 = 0.2493$$

➤ Rapport molaire  $Y_2$  :

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

$$Y_2 = \frac{0.0005}{1 - 0.0005} \quad Y_2 = 0.0005$$

**b. Détermination du débit de solvant minimum  $LS_{\min}$**

Pour la détermination du débit de solvant  $LS_{\min}$ , 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 CO<sub>2</sub> dans le solvant recerclé).

D'après la **Figure IV.5**, on trouve :  $X_1^* = 0.76$

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

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

En sachant que :

$$G_V = G_T^E (1 - Y_1) = 6692.191 (1 - 0.2493) = 5023.82778 \text{ Kmol/h}$$

En aura :  $G_V = 5023.82778 \text{ Kmol/h}$

$$\text{Donc, } LS_{\min} = G_V \frac{Y_1 - Y_2}{X_1^* - X_2} = 5023.82778 \frac{0.2493 - 0.0005}{0.76 - 0.2} = 2232.0149 \text{ Kmol/h}$$

Donc :  $LS_{\min} = 2232.0149 \text{ Kmol/h}$

### 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 :

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

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

On trouve :  $L_s = 1,4 \cdot 2232.0149 = 3124.8208 \text{ Kmol/h}$

Donc :  $L_s = 3124.8208 \text{ Kmol/h}$

### 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.

$$L_s = G_v \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} \Rightarrow (X_1 - X_2) = \frac{G_v}{L_s} (Y_1 - Y_2)$$

$$X_1 = \frac{G_v}{L_s} (Y_1 - Y_2) + X_2 = \frac{5023.82778}{3124.8208} (0.2493 - 0.0005) + 0.2 = 0.59$$

$$X_1 = 0.59$$

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

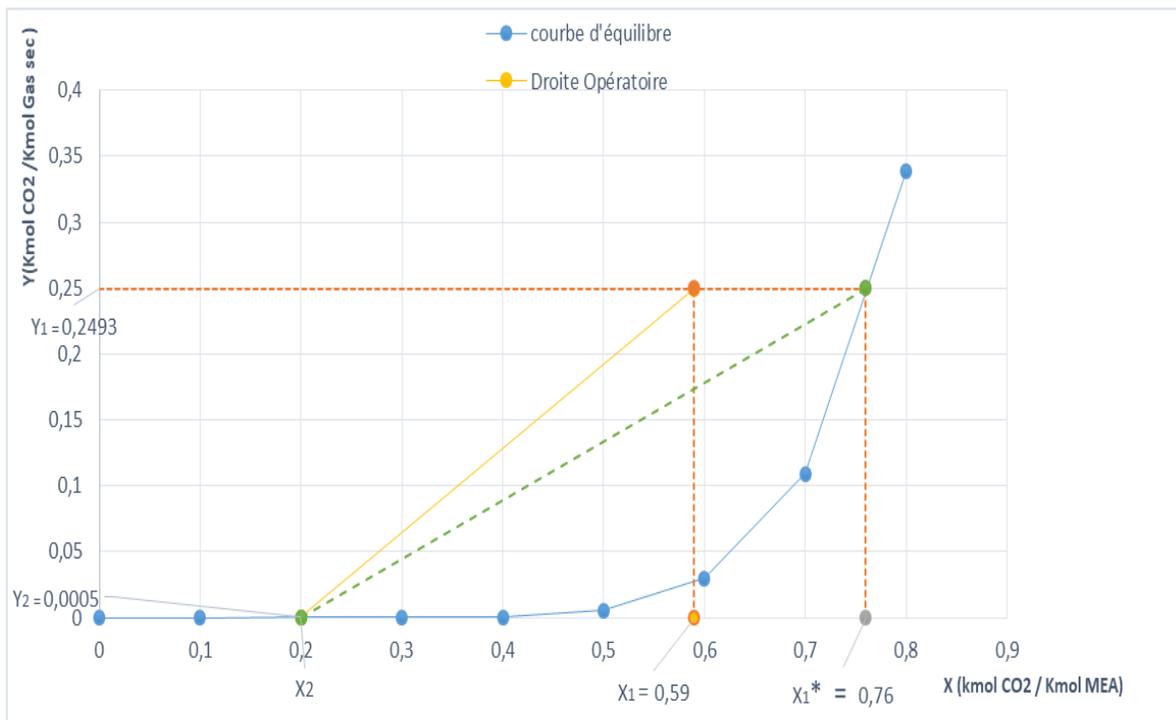


Figure IV.4. La courbe d'équilibre et la droite opératoire du système MEA (20%) - CO<sub>2</sub>

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

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

L<sub>SM</sub> : Débit massique réel de solvant.

L<sub>M</sub> : Débit massique de la solution MEA à 20% (sans soluté).

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

Où M<sub>MEA</sub> est masse molaire de la MEA, soit  $M_{MEA} = 61,08 \text{ Kg/Kmol}$  Avec ces valeurs, on trouve :

$$L_{SM} = 3124,8208 \cdot 61,08 = 190864,0594 \text{ Kg/h}$$

C'est à dire :

$$L_M = \frac{L_{SM}}{0,2} = \frac{190864,0594}{0,2} = 954320,297 \text{ Kg/h}$$

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

$$L^{E_{M_{CO_2}}} = L_S \times X_2 \times M_{CO_2} \text{ (où } M_{CO_2} = 44 \text{ Kg /Kmol)}$$

On aura :

$$L^{E_{M_{CO_2}}} = 3214,8208 \times 0,2 \times 44 = 27498,4230$$

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

$$L^{E_{M_T}} = L^{E_{M_{CO_2}}} + L_M$$

C'est à dire :

$$L^{E_{M_T}} = 27498,4230 + 954320,297 = 981818,72 \text{ Kg/h}$$

➤ Perte de solvant

L'erreur entre le débit massique totale de liquide (le solvant MEA) à l'entrée à l'absorbeur  $L^{E_{M_T}}$  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 :

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

$$\text{Erreur} = 1 - \frac{921213}{981818.72}$$

$$\text{Erreur} = 0,0617, \text{ Soit } \mathbf{6.17\%}$$

#### 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	Composition à l'entrée (% molaire)	Design	Composition à la sortie (%molaire)	Design
H <sub>2</sub>	61.73	60.97	75.43	74.48
N <sub>2</sub>	19.70	19.81	23.04	24.20
CH <sub>4</sub>	0.30	0.30	0.35	0.36
CO	0.20	0.50	0.22	0.61
CO <sub>2</sub>	15	18.15	50(ppm) = 0.005	0.005
Ar	0.24	0.24	0.29	0.29
He	0.03	0.03	0.04	0.04

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  $Y_1$  :

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

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

➤ Rapport molaire  $Y_2$  :

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

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

**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 :  $X_1^* = 0,77$

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 recerclé).

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

$$\text{Donc, } L_{S \min} = G_V \frac{Y_1 - Y_2}{X_1^* - X_2} = 5511,6885 \frac{0,1764 - 0,00005}{0,77 - 0,05} = 1349,9809 \text{ Kmol/h}$$

Donc :  $L_{S \min} = 1349,9809 \text{ Kmol/h}$

### 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 :

$$1,3 L_s \text{ min} < L_s < 1,5 L_s \text{ min}$$

On prend :  $L_s = 1,4 L_s \text{ min}$

On trouve :  $L_s = 1,4 \cdot 1349,9809 = 1889.9732 \text{ Kmol/h}$

Donc :  $L_s = 1889.9732 \text{ Kmol/h}$

### 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.

$$L_s = G_v \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} \Rightarrow$$

$$(X_1 - X_2) = \frac{G_v}{L_s} (Y_1 - Y_2)$$

$$X_1 = \frac{G_v}{L_s} (Y_1 - Y_2) + X_2 = \frac{5511.6885}{1889.9732} (0.1764 - 0.00005) + 0.05 = 0.56$$

$$X_1 = 0.56$$

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

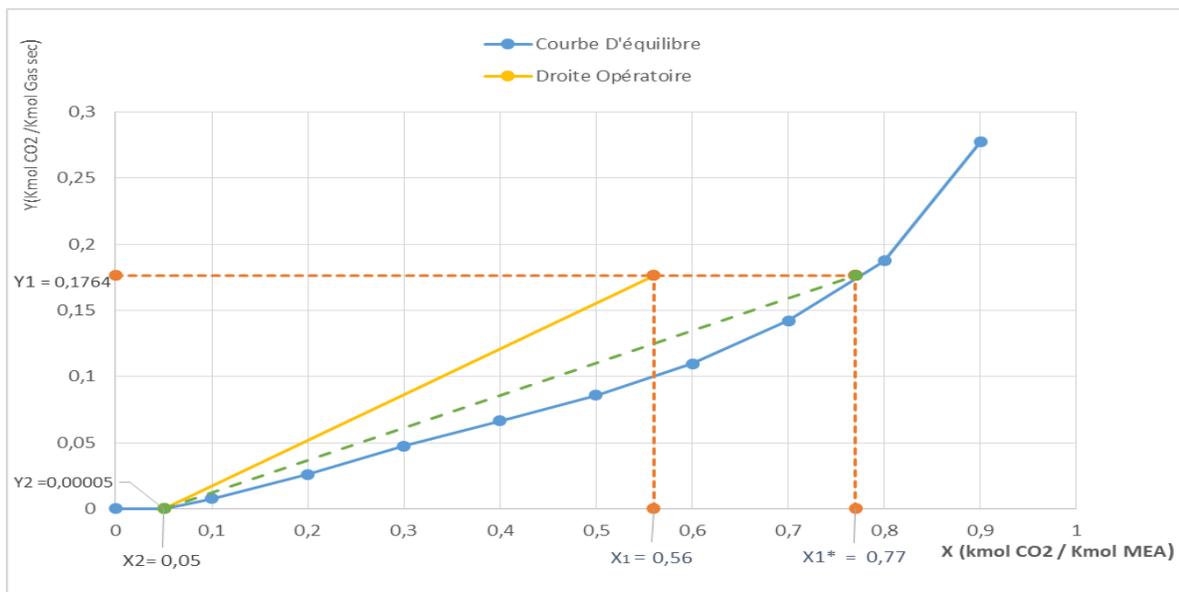


Figure IV.5. La courbe d'équilibre et la droite opératoire du système MDEA (40%) - CO<sub>2</sub>.

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 :

$$L_{SM} = 1889.9732 \cdot 119.17 = 225228.1062 \text{ Kg/h}$$

C'est à dire :

$$L_M = \frac{L_{SM}}{0.4} = \frac{225228.1062}{0.4} = 563070.2655 \text{ Kg/h}$$

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

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

$$L_{MCO_2}^E = 1889.9732 \times 0.05 \times 44 = 4157.9410$$

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 :

$$L_{MT}^E = 4157.9410 + 563070.2655 = 567228.2065 \text{ Kg/h}$$

➤ 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 Kg/h.**

L'erreur sur les deux valeurs est égale à :

$$\text{Erreur} = 1 - \frac{552026.7229}{567228.2065}$$

Erreur = 0,0267 Soit **2.67%**

#### IV.5. Résultats et Discussion

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 <sub>1</sub>	0,2493	0,1764
Rapport molaire de CO <sub>2</sub> dans le gaz de process à la sortie	Y <sub>2</sub>	0,0005	0,00005
Rapport molaire de CO <sub>2</sub> dans le solvant recirculé	X <sub>2</sub>	0,2	0,05
Rapport molaire de CO <sub>2</sub> dans le solvant à l'équilibre	X <sub>1</sub> <sup>*</sup>	0,76	0,77
Débit du gaz vecteur	G <sub>v</sub>	5023,8277	5511,6885
Débit de solvant minimum (Kmol/h)	L <sub>s min</sub>	2232,0149	1349,9809
Débit de solvant réel (Kmol/h)	L <sub>s</sub>	3124,8208	1889,9732
Rapport molaire de CO <sub>2</sub> dans le solvant à la sortie	X <sub>1</sub>	0,59	0,56
Débit massique totale de liquide à l'entrée (Kg/h)	L <sub>MT</sub> <sup>E</sup>	981818,7205	567228,2065
Débit massique réel de liquide à l'entrée de l'absorbeur (Kg/h)	L <sub>MR</sub> <sup>E</sup>	921213	552026,7229
Perte de solvant		<b>6,17 %</b>	<b>2,76 %</b>

D'après les résultats des calculs on trouve que :

Le MDEA est généralement considéré comme plus efficace que MEA pour la capture du CO<sub>2</sub>, ce qui signifie que:

- ✓ Le rapport molaire de CO<sub>2</sub> dans le gaz de process à l'entrée et à la sortie de l'absorbeur : contenant MEA aurait un rapport molaire de CO<sub>2</sub> plus élevé que celui contenant MDEA dans les mêmes conditions. Cependant, d'autres facteurs tels que les conditions opératoires et la conception de l'installation peuvent également influencer cette différence.
- ✓ Le rapport molaire de CO<sub>2</sub> dans le solvant recirculé X<sub>2</sub> et le rapport molaire de CO<sub>2</sub> dans le solvant à la sortie X<sub>1</sub> dépend de l'efficacité de l'absorption du CO<sub>2</sub> par le solvant. Par conséquent, les rapports dans le cas de MDEA contiendraient probablement moins de CO<sub>2</sub> par rapport à celui contenant MEA. Cela signifie que le solvant à la sortie contenant MDEA aurait tendance à retenir plus efficacement le CO<sub>2</sub> par rapport au solvant contenant MEA.
- ✓ Dans le cas de MDEA, le rapport molaire de CO<sub>2</sub> dans le solvant à l'équilibre serait généralement plus élevé que celui du MEA. Cela est dû à la capacité d'absorption supérieure de MDEA par rapport à MEA, qui entraîne une réduction plus importante de la concentration de CO<sub>2</sub> dans le solvant à l'équilibre. En d'autres termes, le solvant contenant MDEA aurait tendance à absorber et à retenir plus de CO<sub>2</sub> que celui contenant MEA dans des conditions similaires.
- ✓ Le débit de solvant minimum, dans le contexte de l'absorption de CO<sub>2</sub>, fait référence à la quantité minimale de solvant nécessaire pour capturer efficacement une certaine quantité de CO<sub>2</sub> du gaz de process, ce qui signifie que le débit de solvant minimum nécessaire pourrait être plus bas lorsque MDEA est utilisé par rapport à MEA pour atteindre le même taux de capture de CO<sub>2</sub>.
- ✓ Le débit de solvant réel, dans le contexte de l'absorption de CO<sub>2</sub>, se réfère à la quantité réelle de solvant nécessaire pour traiter le gaz de process et capturer le CO<sub>2</sub>. le débit de solvant réel pourrait être potentiellement plus faible lorsque MDEA est utilisé par rapport à MEA pour obtenir le même taux de capture de CO<sub>2</sub>

- ✓ La différence dans le débit massique total de liquide à l'entrée et dans le débit massique réel de l'absorbeur entre MEA et MDEA, En général, MDEA étant plus efficace que MEA pour la capture du CO<sub>2</sub>, le débit massique total de liquide à l'entrée pourrait être potentiellement plus faible lorsque MDEA est utilisé par rapport à MEA pour obtenir le même taux de capture de CO<sub>2</sub>.
  
- ✓ La perte de solvant, dans le contexte de l'absorption de CO<sub>2</sub>, fait référence à la quantité de solvant qui est perdue ou épuisée lors du processus. Cette perte peut être due à divers facteurs tels que l'évaporation, la réaction chimique et l'entraînement avec le gaz. En général, MDEA est souvent associé à des pertes de solvant moins importantes que MEA en raison de sa plus grande stabilité thermique et de sa moindre tendance à l'évaporation. Par conséquent, la perte de solvant pourrait être potentiellement plus faible dans le cas de MDEA par rapport à celui de MEA.

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 offre une grande flexibilité, pouvant être utilisé pour éliminer efficacement des traces de CO<sub>2</sub>, de H<sub>2</sub>S et de composés sulfuriques, même à des concentrations très faibles.

- **Non corrosivité**

La non-corrosivité du MDEA est marquée par sa stabilité thermique et chimique, éliminant ainsi le besoin de passivation des métaux lourds, d'inhibiteurs de corrosion ou d'agents anticorrosion.

Son utilisation évite les problèmes de corrosion, d'érosion, de formation de mousse, de pannes d'équipement et d'autres problèmes qui pourraient compromettre la sécurité des installations.

- **Consommation d'énergie**

La consommation énergétique du MDEA est nettement inférieure à celle d'autres solvants en raison de son excellente capacité d'absorption. Cela se traduit par une réduction

Significative de la circulation de solvant nécessaire pour absorber les composants du gaz acide, ce qui signifie moins d'énergie requise pour régénérer le solvant.

- **L'absorption**

Le Méthyldiéthanolamine MDEA a une forte capacité d'absorption de CO<sub>2</sub>, absorbant 0,55 Kmol de CO<sub>2</sub> pour chaque 1 Kmol de MDEA, ce qui est plus élevé que d'autres solvants dans la plage de concentrations [40 – 50] % massique. Cette solution est également non corrosive, réduisant ainsi les pertes de matériel.

En comparaison, le Monoéthanolamine ne diminue la concentration de CO<sub>2</sub> que jusqu'à 100 ppm, tandis que le MDEA peut le faire jusqu'à 50 ppm.

- **Faible absorption d'hydrocarbures**

Le Méthyl diéthanolamine (MDEA) est reconnu pour son faible taux d'absorption des hydrocarbures présents dans le gaz d'alimentation, et pour sa capacité de sélectivité envers le 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 décarbonatation.

Paramètre	MEA	MDEA
Corrosion	Corrosive	Non corrosive
Toxicité	Toxique	Non toxique
Taux de CO <sub>2</sub> résiduel	100 ppm	50 ppm
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 considérablement plus faible, par rapport au pourcentage de perte de solvant MEA selon nos calculs.

✓ Nous recommandons également l'utilisation combinée du solvant MDEA avec l'activateur de pipérazine (PZ) pour améliorer sa vitesse de réaction, sa capacité d'absorption et son affinité pour le CO<sub>2</sub> (aMDEA activée de BASF). Cette combinaison présente de nombreux avantages, notamment :

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

# **Conclusion générale**

Ce mémoire représente le fruit de nos travaux réalisés pendant notre stage pratique au sein de l'unité d'ammoniac FERTIAL-ANNABA.

Tout d'abord, nous avons donné un bref aperçu de l'unité Fertail-Annaba ainsi qu'une description détaillée des différentes étapes de formation de  $\text{CO}_2$  lors de la production d'ammoniac. Ensuite, nous avons décrit la section de décarbonatation.

Notre étude a conduit au remplacement de la solution MEA par la solution MDEA dans la colonne de décarbonatation.

Ce changement offre plusieurs avantages, notamment une réduction de la corrosion dans les équipements de la section de décarbonatation et une teneur en  $\text{CO}_2$  après absorption de 50 ppm. Comparée à la MEA, la solution MDEA nécessite moins d'énergie et présente un pouvoir d'absorption excellent, ce qui permet une plus grande capacité d'épuisement et réduit le taux de circulation du solvant nécessaire pour absorber le  $\text{CO}_2$ . Un taux de circulation plus faible signifie une consommation moindre de vapeur à moyenne pression.

# **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1] C. Descamps, « étude de la capture du  $\text{CO}_2$  par absorption physique dans les systèmes de production d'électricité de bases sur la gazéification du charbon intégrée à un cycle combine », Ecole Nationale supérieure des Mines de Paris, 2004.
- [2] Service technique, brochure ASMIDAL d'Annaba ; Algérie.
- [3] <https://www.adresse-algerie.com/annuaire/spa-societe-des-fertisant-dalgerie-fertial/>
- [4] Site de l'Agence algérienne de presse
- [5] Ch. Tellier, « L'ammoniaque dans l'industrie », J. Rothschild, Deuxième édition, paris 1867.
- [6] Manuel opératoire, technologie de KELLOG ; 1975, volume 01, 02,03, édition KELLOG. France.
- [7] Laouedj, N. Cours Opérations Unitaires, Université des sciences et de la technologie Mohamed-boudiaf-Oran2018.
- [8] [https://staff.univ-batna2.dz/sites/default/files/beicha\\_abdellah/files/chapitre\\_i\\_absorption\\_et\\_stripping\\_-\\_operations\\_unitaires\\_1.pdf](https://staff.univ-batna2.dz/sites/default/files/beicha_abdellah/files/chapitre_i_absorption_et_stripping_-_operations_unitaires_1.pdf)
- [9] P. Trambouze, « Le raffinage du pétrole », 4 Matériels et équipements, p 471 paris, 1999.
- [10] INERIS BADORIS – Document de synthèse relatif à une Barrière Technique de Sécurité (B.T.S.) Colonne d'abattage à garnissage Décembre 2004.
- [11] C. Roizard, G. Wild, J. Charpentier. Absorption avec réaction chimique, Opérations unitaires, Génie de la réaction chimique, 1983.
- [12] P. Trambouze, J. Paul euzen. « Les réacteurs chimiques de la conception à la mise en œuvre », paris 2002.
- [13] INERIS DRA- PREV – décembre 2004 – 46059/tox\_proc\_colonnes à plateaux\_0.doc
- [14] A. Bahloul. « Polycopié de cours Opérations Unitaires », Université 8 Mai 1945 Guelma, 2013.
- [15] F. Mezrigui, S. Mahmoudi. Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme Master en génie chimique, thème « Absorption de  $\text{CO}_2$  de la section de décarbonatation », Université Badji Mokhtar Annaba.
- [16] <http://processs.free.fr/Pages/VersionWeb.php?page=326>

- [17] INERIS DRA- PREV – décembre 2004 – 46059/tox\_proc\_colonnes à garnissage\_0.doc
- [18] F. Lecomte, P. Broutin, E. Lebas, “Le captage du CO<sub>2</sub> des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre”, paris, 2009.
- [19] N.Laouid, H.Hadji. Mémoire De Fin D'étude En Vue De L'obtention Du Diplôme de Master en Génie de raffinage, thème « Etude de performance d'une unité de décarbonatation d'un complexe de gaz naturel », Université d'El Oued, 2019.
- [20] A.Benhamidat, Mémoire de Master en Génie Chimique, thème « Etude comparative de la décarbonatation du gaz de Tinhert par la DGA, DEA, MDEA et MDEA/PZ », Ecole Nationale Polytechnique, 2017.
- [21] S.Boussalem, S.Hamoudi, M.Bachir, N. Laib Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de LICENCIE Spécialité Raffinage, Thème Décarbonatation du gaz naturel 2012/2013
- [22] 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.

# **Annexes**

## 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

أوقف المحرك

مأخذ أرضي  
Mise à la Terre Obligatoire

**EN CAS D'ACCIDENT**

Mettre en sécurité la zone d'intervention

- Formuler les vannes cuves et citernes
- Ne pas inhaler les vapeurs (corrosif)
- Attaquer le feu avec l'extincteur le plus proche.

تأمين منطقة التدخل

- وضع فتاح التنفس المخصص للأمونياك
- إغلاق صمامات الخزان
- في حالة بداية حريق استعمال المطفاة الأقرب

في حالة وقوع حادث

**EN CAS D'ACCIDENT**

■ Contacte avec les yeux et la peau :

- Laver abondamment pendant 15Min mini
- Enlever les vêtements souillés
- Consulter un médecin.

■ Ingestion :

- Ne pas faire vomir
- Rincer la bouche si le sujet est conscient

■ Inhalation:

- Retirer la victime de la zone contaminé
- Mettre au repos dans tous les cas
- Consulter un medecin.

في حالة ملامسة الأمونياك للعين و البشرة

- اغسل بالماء 15 دقيقة على الأقل
- اخلع الثياب المبللة ذات الإتصال بالأمونياك
- اتصل بطبيب العمل

في حالة ابتلاع الأمونياك

- لا تعتمد التقيء
- مضمض الفم بالماء إذا كان الشخص في حالة وعي

في حالة استنشاق الأمونياك

- استخرج الضحية من المنطقة الملوثة
- وضع الضحية في حالة استرخاء

في حالة وقوع حادث متعلق بالأشخاص

**EN CAS DE DÉVERSEMENT**

■ En cas de déversement:

- Mettre en sécurité la zone d'intervention.
- Transfert d'ammoniac à la zone d'amendement d'acidité
- Empêcher le produit de pénétrer dans les égouts et les cours d'eaux

في حالة تسرب الأمونياك على الأرض:

- تأمين منطقة التدخل
- نقل الأمونياك إلى مكان تعديل الحموضة
- عدم ترك الأمونياك المتسرب بالتهبال بقنوات صرف المياه

في حالة وقوع تسرب للأمونياك

NUMEROS D'URGENCES

PCS : 3014 / 3016 . FIXE : 038 59 40 15

أرقام الاستعجالات

**Annexe 02 : Image réelle de l'absorbeur 101-E.**



**Annexe 03 : Les strippers 102-EA/EB.**



**Annexe 04 : Bac de stockage de MEA 114-F.**



**Annexe 05 : Back de stockage de MEA 115-F**



## Annexe 06 :

UNITES ENERGETIQUES						°C °F	1°C = 1 K (yK = 273,15 + x °C) (xK = 273,15 + 5/9 [x °F - 32])
Température			degré Celsius degré Fahrenheit				
Energie (travail ou chaleur)	joule	J	m <sup>2</sup> .kg.s <sup>-2</sup> (newton mètre)	erg calorie (thermo-chimique) calorie IT kilocalorie wattheure kilowattheure thermie chevalheure British Thermal Unit	erg cal cal kcal Wh kWh th cvh BTU	10 <sup>-7</sup> J 4,1840 J 4,1868 J 4184 J 3 600 J 3,6.10 <sup>6</sup> J 4,18.10 <sup>6</sup> J 2,648.10 <sup>6</sup> J 1,055.10 <sup>3</sup> J	
Quantité de rayonnement ionisant absorbé par unité de masse				rad		10 <sup>-2</sup> J.kg <sup>-1</sup>	
Puissance	watt	W	m <sup>2</sup> .kg.s <sup>-3</sup> (joule par seconde)	cheval-vapeur frigorie par heure	cv	735,5 W 1,161 W (enlevés)	
Entropie			m <sup>2</sup> .kg.s <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> (joule par kelvin)	clausius	Cl	4,18 J.K <sup>-1</sup>	

## Annexe 07 :

Tableau .1. Données d'équilibre de la solution de MEA 20% avec le CO<sub>2</sub>

Rapport molaire X (mol CO <sub>2</sub> /mol MEA)	Pression partielle du CO <sub>2</sub> P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (kPa)	Rapport molaire du CO <sub>2</sub> Y (mol CO <sub>2</sub> /mol MEA)
0	0	0
0,1	0,015	0,0000057
0,2	0,077	0,0000292
0,3	0,266	0,0001008
0,4	0,988	0,0003744
0,5	13,64	0,0051995
0,6	76,87	0,0299224
0,7	259,9	0,1091971
0,8	668,49	0,3390344

## Annexe 08 :

Tableau .2. Données d'équilibre de la solution de MDEA 40% avec le CO<sub>2</sub>

Rapport molaire X (mol CO <sub>2</sub> /mol MDEA)	Pression partielle du CO <sub>2</sub> P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (bars)	Rapport molaire du CO <sub>2</sub> Y (mol CO <sub>2</sub> /mol MEA)
0	0	0
0,05	0	0
0,1	0,2	0,0076
0,2	0,67	0,026
0,3	1,2	0,0476
0,4	1,64	0,0666
0,5	2,1	0,0866
0,6	2,61	0,1098
0,7	3,28	0,1421
0,8	4,17	0,1876
0,9	5,73	0,2775

## Annexe 09 : Le méthanol antimousse.



