

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : DE TECHNOLOGIE
Département : GENIE DES PROCEDES
Domaine : SCIENCES ET TECHNOLOGIE
Filière : GENIE DES PROCEDES
Spécialité : GENIE CHIMIQUE

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème :

**Dimensionnement d'un tamis moléculaire et échangeur
nécessaire à la décarbonatation du gaz de synthèse
d'ammoniac au niveau Fertial Annaba**

Présenté par : *Rachedi Nihad*

Saddoud Amina

Encadrant : *ZABAT Nacéra*

Professeur Université d'ANNABA

Jury de Soutenance :

KHATACHE Nawal	Docteur	Université d'ANNABA	Président
ZABAT Nacéra	Professeur	Université d'ANNABA	Encadrant
GUECHI EL Khamsa	Professeur	Université d'ANNABA	Examineur

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier « **ALLAH** » le tout puissant pour nous avoir donné la foi et la force, d'avoir éclairé notre route et de nous guider dans le meilleur et le bon chemin.

En second lieu, nous tenons à remercier Madame « **Zabat Nacéra** » professeur au département de génie des procédés de l'université de Badji Mokhtar Annaba, pour son encadrement, ses conseils, ses directives et sa confiance qui nous ont permis de mener à bien notre travail.

Nous remercions tous les enseignants de département Génie des procédés pour leurs rôles importants dans notre formation et au développement de notre parcours scientifique.

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

Nous profitons également de cette opportunité pour exprimer notre gratitude envers tous les ingénieurs et techniciens du complexe Fertial, en particulier l'unité d'ammoniac, ainsi que ceux qui nous ont soutenus et contribué de près ou de loin à la réalisation de cette tâche.

Nous exprimons notre gratitude envers nos chers « **Familles** » pour leur soutien moral et financier, ainsi que pour leur courage à surmonter toutes les difficultés rencontrées tout au long de nos années d'études.

Dédicace

Avec tous mes sentiments de respect. Avec l'expérience de ma reconnaissance, je dédie ma remise de diplôme et ma joie

À ma chère mère et mon cher père

Qui n'ont jamais cessé de prier pour moi, de me soutenir et de m'épauler afin que je puisse atteindre mes objectifs.
Je remercie également

Mes sœurs

Pour leur soutien et leurs conseils précieux tout au long de mes études

À mes amies

Les plus chères pour leur soutien et leur aide dans les moments difficiles

À toute ma famille

À mon binôme

Pour son soutien moral sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet

À tous mes collègues de promotion de 2^{ème} année master génie chimique

À tout ce qui ont participé à ma réussite et à tous qui m'aiment.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

À mes très chers parents

Qui m'ont soutenu moralement et financièrement, et de tendresse qu'Allah nous les garde durant toute ma vie

À mes très chers frères et ma sœur

Pour tous les encouragements

Et à toute la famille

À mes amies

À tous ceux qui m'ont soutenu et ont cru en mes capacités

À tous les membres de ma promotion de génie des procédés génie chimique 2023/2024.

AMINA

Résumé

L'ammoniac est une molécule courante et largement produite dans les industries chimiques. Sa production nécessite la purification du gaz contenant du dioxyde de carbone (CO₂), qui est éliminé dans l'unité de décarbonation du complexe de Fertial Annaba par phénomène d'absorption par solution d'amines MEA (monoéthanolamine).

Cependant, l'utilisation de cette méthode présente à la fois des avantages et des inconvénients pour le rendement global de la production. Afin d'améliorer ce processus, il a été proposé de remplacer l'absorption par adsorption de CO₂ à l'aide de tamis moléculaires (zéolite). Cette transition vise à offrir plus d'avantages tout en réduisant les inconvénients associés à la méthode précédente.

Mots clés : Ammoniac ; CO₂ ; décarbonation ; absorption ; MEA ; adsorption ; tamis moléculaire.

ملخص

الأمونيا جزئي شائع ويتم إنتاجه على نطاق واسع في الصناعات الكيميائية. ويتطلب إنتاجه تنقية الغاز المحتوي على ثاني أكسيد الكربون والذي يتم التخلص منه في وحدة إزالة الكربون بمجمع فرتيال عنابة عن طريق ظاهرة الامتصاص بواسطة محلول أمين (احادي ايثانول امين).

ومع ذلك، فإن استخدام هذه الطريقة له مزايا وعيوب بالنسبة لمردود الإنتاج الإجمالي. ومن أجل تحسين هذه العملية، تم اقتراح استبدال الامتصاص بامتزاز ثاني أكسيد الكربون باستخدام المناخل الجزيئية (الزيوليت). ويهدف هذا التحول إلى توفير المزيد من الفوائد مع تقليل العيوب المرتبطة بالطريقة السابقة.

الكلمات المفتاحية : الأمونيا؛ ثاني أكسيد الكربون؛ إزالة الكربون؛ الامتصاص؛ احادي ايثانول امين؛ الامتزاز.

Abstract

Ammonia is a common molecule and widely produced in chemical industries. Its production requires the purification of gas containing carbon dioxide (CO₂), which is eliminated in the decarbonation unit of the Fertial Annaba complex by absorption phenomenon by MEA amine solution (monoethanolamine).

However, using this method has both advantages and disadvantages for overall production yield. In order to improve this process, it has been proposed to replace the absorption by CO₂ adsorption using molecular sieves (zeolite). This transition aims to provide more benefits while reducing the disadvantages associated with the previous method.

Keywords: Ammonia; CO₂; decarbonation; absorption; MEA; adsorption; molecular sieve.

Sommaire

Introduction générale		
Chapitre I	Présentation de l'unité Fertial-Annaba.	Page
I.1	Historique	2
I.2	Présentation du Fertial (SPA)	2
I.3	Situation géographique	3
I.4	Production de l'entreprise	4
I.5	Objectif de l'entreprise	4
Chapitre II	Synthèse d'ammoniac.	Page
II.1	Généralités	6
II.2	Propriétés physico-chimique	6
II.3	Domaines d'utilisation de l'ammoniac	7
II.4	Les risques de l'ammoniac	7
II.4.1	Sur la santé humaine	7
II.4.2	Sur l'environnement	8
II.5	Principe de ce procédé	8
II.6	Matières premières et leur préparation	8
II.7	Description du procédé	9
II.7.1	Compression et désulfuration du gaz naturel	10
II.7.2	Reforming	11
II.7.3	Conversion de CO en CO ₂ (réaction de shift) (104-D)	13
II.7.4	Décarbonatation (extraction du gaz carbonique) (101-E)	14
II.7.5	Méthanisation (106-D)	18
Chapitre III	Les phénomènes de décarbonatation, l'absorption par MEA et l'adsorption par tamis moléculaire	Page
III.1	Introduction	19
III.2	Les procédés de décarbonatation	19
III.2.A	La décarbonatation par absorption	19
III.2.A.1	Les types d'absorption	20
III.2.A.2	Les alcanolamines	21
III.2.A.3	Critères de sélection d'un solvant chimique	22
III.2.A.4	Mécanisme d'absorption MEA	23

III.2.A.5	La colonne d'absorption (colonne à plateaux)	24
III.2.B	La décarbonatation par adsorption	27
III.2.B.1	Les types d'adsorption	28
III.2.B.2	Mécanisme d'adsorption	28
III.2.B.3	Les adsorbants (les zéolites)	29
III.2.B.4	Les origines des zéolites	30
III.2.B.5	Les utilisations des zéolites	31
III.2.B.6	Les adsorbants (colonne à lit fixe)	31
III.2.B.7	Techniques de désorption (régénération de l'adsorbant)	32
Chapitre IV	Problématique et dimensionnement des équipements	Page
IV.1	Introduction	34
IV.1.1	Dégradation de la MEA	34
IV.1.2	Problème de corrosion	34
IV.1.3	Problème de moussage	35
IV.1.4	Arrêt de l'unité et intervention	36
IV.2	Présentation graphique	37
IV.3	Calcul la masse du tamis	38
IV.3.1	Calcul la masse moléculaire moyenne du gaz	39
IV.3.2	Calcul débit massique totale du gaz	40
IV.3.3	Calcul débit massique du CO ₂	40
IV.3.4	Calcul débit molaire du CO ₂	41
IV.3.5	Calcul la pression d'entrée du gaz à la colonne d'adsorption	41
IV.3.6	Calcul le volume du lit	43
IV.3.7	Calcul la hauteur du lit	43
IV.4	Calcul débit d'azote utilisé pour la régénération du tamis	43
IV.4.1	Calcul de la chaleur de condensation (ΔH_v) du CO ₂	43
IV.4.2	Calcul de la chaleur absorbée par le lit (Q_{lit})	44
IV.4.3	Calcul la chaleur spécifique moyenne d'azote (C_{pN2moy})	44
IV.5	Calcul la perte de charge à travers le lit	45
IV.5.1	Calcul la vitesse du gaz de procédé	45
IV.5.2	Calcul le facteur de friction $F_c = f(Re)$	46
IV.5.3	Calcul la masse volumique d'azote	46

IV.6	Dimensionnement des échangeurs utilisés	47
IV.6.1	Calcul des surfaces d'échanges	48
IV.6.2	Calcul de la chaleur spécifique(C_{p_g}) du gaz de procédé dans l'échangeur 110-CA	49
IV.6.3	Détermination de la température de sortie du fluide (azote de régénération) dans l'échangeur 110-CA	50
IV.6.4	Calcul de flux de chaleur cédé par le fluide chaud (ϕ)	51
IV.6.5	Calcul la surface d'échange de l'échangeur 110-CA	51
IV.6.6	Calcul de la chaleur spécifique ($C_{p_{gsyn}}$) du gaz de synthèse dans l'échangeur 114-C	52
IV.6.7	Détermination de la température de sortie du fluide froid (azote de régénération) dans l'échangeur 114-C	53
IV.6.8	Calcul de flux de chaleur cédé par le fluide chaud (ϕ)	54
IV.6.9	Calcul la surface d'échange de l'échangeur 114-C	54
Chapitre V	Etude économique	Page
V	Etude économique	56
V.A	Ancien procédé	56
V.A.1	Calcul la consommation d'MEA	56
V.A.2	Calcul la consommation en électricité	56
V.A.3	Cout des arrêts	57
V.B	Nouveau procédé	59
V.B.1	Prix d'achat d'azote	59
V.B.2	Prix d'achat le tamis moléculaire	59
V.B.3	Prix d'achat des colonnes	60
V.B.4	Comparaison entre les frais (ancien procédé) et le prix d'achat du procédé proposé	60
Conclusion générale		61
Références bibliographiques		62

Liste des figures

Figures	Titres des figures	Page
Figure I.1	Situation géographique d'ASMIDAL-ANNABA	3
Figure I.2	Organigramme de Fertial –ANNABA	5
Figure II.1	Molécule d'ammoniac	6
Figure II.2	Schéma de procédé d'ammoniac	10
Figure II.3	Compression et désulfuration du gaz naturel	11
Figure II.4	Reforming primaire et secondaire	13
Figure II.5	Conversion de CO en CO ₂ (réaction de Shift) (104-D)	14
Figure II.6	Purification du gaz (extraction du gaz carbonique)	14
Figure II.7	Section de régénération de la solution MEA	17
Figure II.8	Section de méthanisation	18
Figure III.1	Schéma descriptif de différentes méthodes de décarbonatation	19
Figure III.2	Structure moléculaire des différents alcanolamines	22
Figure III.3	Colonne à plateau à courant croisés	25
Figure III.4	Le trop-plein et le déversoir	25
Figure III.5	Les différents types de régimes de fonctionnement des colonnes à plateaux.	26
Figure III.6	Les principaux types de plateaux à courant croisés	26
Figure III.7	Description schématique de l'adsorption et désorption	27
Figure III.8	Adsorption sur un matériau microporeux	29
Figure III.9	Structure générale des zéolites	30
Figure III.10	Structure de la cage sodalite ou β avec prisme	30
Figure III.11	Structure de la cage α avec prisme hexagonale.	30
Figure III.12	Adsorbent avec zéolite	32
Figure III.13	Présentation graphique des méthodes de désorption	33
Figure IV.1	Corrosion des échangeurs de Fertial Annaba	35
Figure IV.2	Le moussage dans le plateau de la colonne.	35
Figure IV.3	Décarbonatation du GP et régénération du tamis moléculaire (procédé proposé)	36
Figure IV.4	Présentation graphique de la quantité de CO ₂ à l'entrée de l'absorbent	37
Figure IV.5	Présentation graphique de la quantité de CO ₂ à la sortie de l'absorbent	38
Figure IV.6	Comparaison des deux procédés (section conversion de shift)	47
Figure IV.7	Comparaison des deux procédés (section de méthanisation)	47

Liste des tableaux

Tableaux	Titre des tableaux	Page
Tableau I.1	Production des différents produits fabriqués	4
Tableau I.2	Pays importateurs de produits FERTIAL	4
Tableau II.1	Propriétés physico-chimique de l'ammoniac	6
Tableau III.1	Les avantages et les inconvénients des solvants	23
Tableau III.2	Les propriétés de MEA	24
Tableau III.3	Caractéristiques des différents tamis moléculaire et leurs applications	31
Tableau IV.1	Les valeurs réelles et design de la quantité de CO ₂ absorbée par MEA	37
Tableau IV.2	Le débit volumique réel du gaz à l'entrée de l'absorbeur pour 3 jours.	39
Tableau IV.3	Fraction molaire et massique des constituants du gaz de procédé à l'entrée de l'adsorbeur	39
Tableau IV.4	Variation de la quantité de CO ₂ adsorbée avec la température pour différents types de tamis	42
Tableau IV.5	Chaleurs spécifiques du gaz de procédé à l'entrée de l'adsorbeur	49
Tableau IV.6	Chaleurs spécifiques de l'azote nécessaire à la régénération de 110-C	50
Tableau IV.7	Fractions massiques et molaires et chaleurs spécifique du gaz de synthèse à la sortie de méthanateur.	52
Tableau IV.8	Chaleurs spécifiques de l'azote nécessaire à la régénération de 114-C	53
Tableau IV.9	Modifications sur les échangeurs utilisés	54
Tableau V.1	Consommation d'MEA avec les prix d'achat pour les trois années	56
Tableau V.2	Consommation d'électricité (MW) pour trois années	56
Tableau V.3	Prix unitaires d'électricité (KW/h) pour les trois années	57
Tableau V.4	Cout de la consommation en électricité pour les trois années	57
Tableau V.5	Les valeurs du dollar (\$) en (DA) pour les trois années	58

Liste des tableaux

Tableau V.6	Le manque à gagner des quantités d'ammoniac non produite pour les trois années	58
Tableau V.7	Prix unitaire des différentes matières	59
Tableau V.8	Comparaison des prix entre les deux procédés	60



Liste des symboles

C_nH_m	Formule des hydrocarbures
Cr₂O₃	Oxyde de chrome
Al₂O₃	Oxyde d'alumine
SiO₂/SiO₄	Oxyde de silice
AlO₂/AlO₄	Oxyde d'alumine
NaOH	Hydroxyde de sodium
NaCl	Chlorure de sodium
HCl	Acide chlorhydrique
H₂S	Sulfure d'hydrogène
CH₄	Méthane
H₂	Hydrogène
N₂	Azote
Ar	Argon
He	Hélium
Ppm	Partie par million
Nm³	Normaux mètre cube
Nm	Nano mètre
Å	Angstrom
GP	Gaz de procédé
Co-Mo	Cobalt-Molybdène
ZnO	Oxyde de zinc
NiO	Oxyde de Nickel
CuO	Oxyde de cuivre
Fe₂O₃	Oxyde de Fer
MEA	Mono Ethanol Amine
HTS	High température section
LTS	Low température section
EM	Entrée méthanisateur
SM	Sortie méthanisateur
EC	Entrée convertisseur
SC	Sortie convertisseur
h	Heure
B	Four
J	Compresseur
C	échangeur
D	Réacteur
F	Séparateur
E	Absorbeur

Introduction générale

Introduction générale

L'industrie chimique est un secteur vital de l'économie, car elle produit une large gamme de produits chimiques essentiels à de nombreux aspects de la vie moderne. Il s'agit de la conversion des matières premières en produits finaux par des procédés chimiques avec un contrôle précis et une surveillance exacte de la température, de la pression, du niveau et du débit.

L'ammoniac est la seconde molécule la plus produite par les industries chimiques. Au niveau du complexe Fertial Annaba cette molécule clé est réalisée à partir d'azote de l'air et d'hydrogène issu du gaz naturel suivant le procédé de Haber-Bosch pour la production des engrais phosphatés et d'azotés.

Dans le procédé de fabrication d'ammoniac, il existe le craquage primaire et secondaire permettant d'obtenir respectivement l'hydrogène et l'azote. Cette dernière opération a pour conséquence de produire d'importantes quantités de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde de carbone (CO₂) qui constituent un poison pour les catalyseurs utilisées dans les différentes réactions, De plus, une teneur de 1% en CO₂ provoquerait une augmentation de température dans les réacteurs de 75°C, conduisant ainsi à des perturbations très graves dans le procédé. A cet effet, ces composés doivent être éliminés. Le CO₂ produit dans la section de craquage, est éliminé par l'opération de décarbonatation qui est basée sur l'absorption de CO₂ par une solution d'amine appelée monoéthanolamine utilisée comme solvant. Cependant, ce solvant pose de nombreux défis tels que (processus de régénération gourmand en énergie, décomposition du MEA et caractère corrosif des solutions de MEA) qui affectent directement le réacteur de synthèse et le rendement de production d'ammoniac.

Le but de cette étude est de remplacer la solution de MEA par un tamis moléculaire (zéolite) qui se fait par phénomène d'adsorption et donne une bonne décarbonatation du gaz de procédé avec plus d'avantages que d'inconvénients notamment en ce qui concerne la corrosion des équipements. Pour cela, on travaille sur le dimensionnement des équipements nécessaires liés à cette section.

Notre étude est structurée en cinq chapitres :

- Le premier chapitre présente l'unité Fertial Annaba.
- Le deuxième chapitre expose la synthèse d'ammoniac avec la description du procédé de fabrication.
- Le troisième chapitre explique les phénomènes de décarbonatation, l'absorption par MEA et l'adsorption par tamis moléculaire.
- Le quatrième chapitre est consacré à la problématique et dimensionnement des équipements.
- Le cinquième chapitre concerne l'étude économique liée aux équipements.

Enfin, on termine par une conclusion générale.

Chapitre I
Présentation de l'unité
Fertial-Annaba

I.1. Historique

L'entreprise économique FERTIAL ex (ASMIDAL) est issue de la restructuration de la SONATRACH, le 1 septembre 1984.

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

- Existence d'une infrastructure importante caractérisée par la proximité des installations portuaires (3 kilomètres) et les moyens de communication rapide.
- Des utilités proches (eau de mer, eau de barrage...)
- Les centrales thermiques d'EL HADJAR et d'ANNABA (énergie électrique)
- Proximité des gisements de mine ries (phosphate) à 300 Km au sud de ANNABA (djebel de ONK) a pour principales missions la production, la commercialisation et la distribution de :
 - L'ammoniac
 - Les engrais phosphatique
 - Les engrais azotiques

L'aube de l'indépendance, la situation du secteur de l'industrie des produits chimiques montrait une faiblesse notable dans les capacités de production installées qui se limitait de petites unités de fabrication vétustes.

C'est pourquoi la SONATRACH (société mère) a mis en œuvre une stratégie de développement globale connu à sa création, en 1972 sous le nom du COMPLEX D'ENGRAIS PHOSPHOTES DE BONE (CEPB) puis ASMIDAL en septembre 1984, aujourd'hui FERTIAL.

FERTIAL, fertilisant d'algérien est une société issue d'un partenariat signé en aout 2005 entre le groupe ASMIDAL et le groupe espagnol VILAR MIR.

Cet ensemble industriel qui a une importance majeure dans le développement du pays, a répondu dans les faits à stratégie de croissance ébauchée probablement aux décisions en 1966 sur la nationalisation des ressources minières du pays et leur valorisation. En 1977, a été une année charnière dans la vie de l'entreprise « SONATRACH-CEPB », a vu sa restriction avec le délestage des activités secondaires et recentrage sur son métier de base à son savoir la fabrication de l'ammoniac et des engrais.

La réalisation su complexe des engrais phosphates et azotés de ANNABA entre dans le cadre de la politique du développement de l'industrie pétrochimique et principalement la promotion de l'agriculture algérienne qui représente un outil indispensable dans l'indépendance du pas.

Elle utilise des technologies modernes avec des processus de fabrication complexe propres de chaque produit .Ces processus assurent un rôle fonctionnel de haut niveau.

I.2. Présentation du FERTIAL (SPA)

FERTIAL en tant que EPE/SPA a été créée le 01/03/2001. Le 04/08/2005 FERTIAL a été organisée sous la forme d'une société par (SPA) : 66% groupe espagnol VILAR

MIR, 34% ASMIDAL-FERTIAL-ALGERIE qui représente un capital social de 17.697.000.000,00DA sa durée de vie est de 99 ans. Il y a deux pôles industriels

- **Plateforme ANNABA** : complexe fabriquant des engrais phosphatés, azotés et de l'ammoniac (NH_3 :1000T/J et 1000T /J de nitrate d'ammonium).
- **Plateforme ARZEW** : complexe fabriquant des engrais azoté et de l'ammoniac (NH_3 :1000T/J et 1500T/J de nitrate d'ammonium).

Elle est dirigée par une direction et emploie environs 800 travailleurs. Dans le complexe, il a lieu de distinguer deux zones : la zone sud qui comprend les anciens ateliers dont le démarrage remonte à 1972 « engrais phosphatés » et la zone nord « engrais azotés » qui comprend les ateliers dit nouveaux et le démarrage remonte à 1982 [1].

- **Zone sud « engrais phosphatés »** : composé de trois ateliers principaux :
 1. Atelier d'engrais : NPK et UAN liquide
 2. Atelier super simple phosphate : SSP
 3. Centrale utilités 1
- **Zone nord « engrais azotés »** : cette zone comprend également cinq ensembles :
 - 1- Atelier acide nitrique
 - 2- Atelier nitrate d'ammonium
 - 3- Atelier d'ammoniac
 - 4- L'installation de manutention et de stockage
 - 5- Central utilités 2

I.3. Situation géographique

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

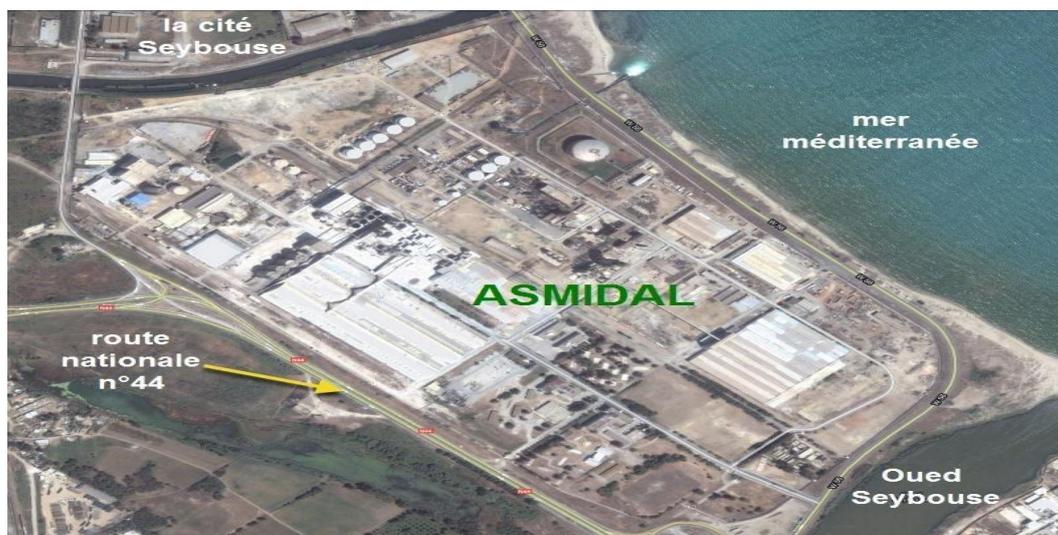


Figure I.1 : Situation géographique d'ASMIDAL-ANNABA.

I.4. Production de l'entreprise

Tableau I.1 : Production des différents produits fabriqués.

Unités	Capacité (tonne/ an)	Capacité (tonne/jour)
Engrais phosphaté (NPK)	550000	1000
Super simple phosphate (SSP)	42000	1200
Ammoniac (NH₃)	330000	1000
Acide nitrique (HNO₃)	264000	800
Nitrate d'ammonium (NH₄NO₃)	330000	1000

Le tableau ci-dessous résume les pays concernés par l'exportation des produits de FERTIAL.

Tableau I.2 : Pays importateurs de produits FERTIAL [2].

Production	Pays
NH ₃	Espagne, France, Italie, Grèce, Belgique, Cuba
Nitrate	Tunisie, Maroc
UAN	France, Espagne, USA
SSP	Maroc, Grèce, France, Italie, Brésil

I.5. Objectif de l'entreprise

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

- Promouvoir et développer l'industrie des engrais et des produits phytosanitaires.
- Exploiter, gérer et rentabiliser les moyens humains, matériels et financiers dont elle dispose.
- Satisfaire les besoins du marché national et international.
- Favoriser l'épanouissement de l'esprit d'imagination et l'initiative et faire appel aux moyens locaux.

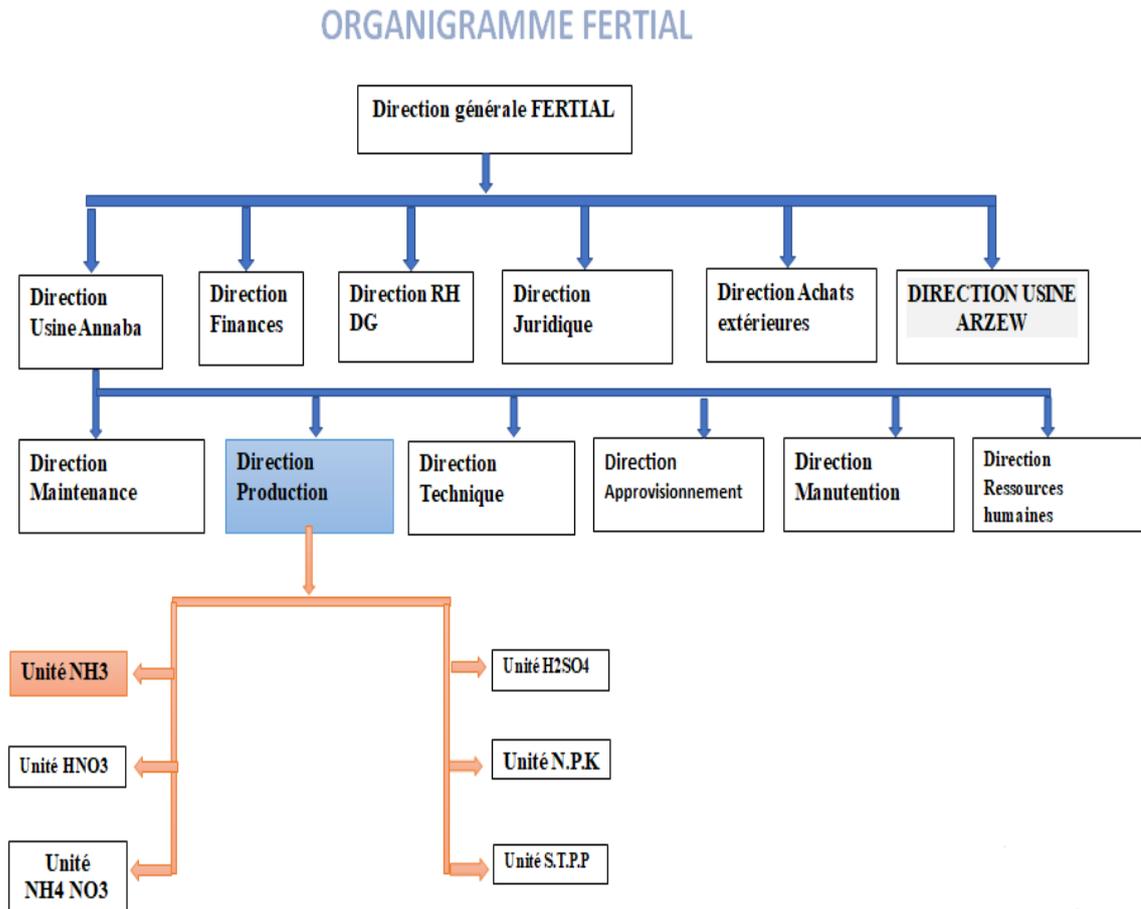


Figure I.2: Organigramme de Fertil –ANNABA.

Chapitre II
Synthèse d'ammoniac

II.1. Généralités

La structure de la molécule d'ammoniac NH_3 est celle d'une pyramide trigonale, l'azote occupant le centre avec des distances interatomiques N-H de 1.015 Å, H-H de 1.645 Å et des angles de liaison de 107° [3]. En fait, l'atome d'azote monte et descend entre ce sommet de la pyramide et celui de la pyramide opposée, traversant ainsi la base triangulaire des atomes d'hydrogène. Cette oscillation s'effectue 24 milliards de fois par seconde (24 GHz) [4].

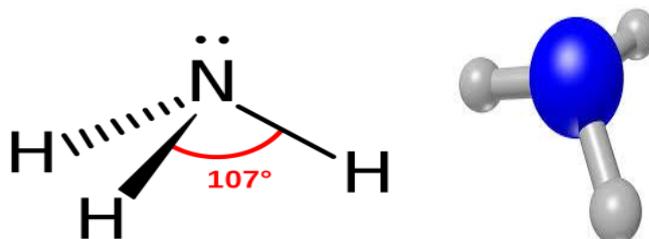


Figure II.1 : Molécule d'ammoniac

Dans les conditions normales, l'ammoniac est un gaz incolore, toxique, très basique, léger et dangereux, il est inflammable à $T=651^\circ\text{C}$, son odeur très désagréable et piquante. Il est industriellement produit par le procédé Haber-Bosch à partir de diazote et de dihydrogène. C'est l'un des composés les plus synthétisés au monde, utilisé comme réfrigérant et pour la synthèse de nombreux autres composés [5].

II.2. Propriétés physico-chimique

Les propriétés physicochimiques de l'ammoniac sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimique de l'ammoniac [6].

Formule brute	NH_3
Synonymes	Ammoniac anhydre, ammoniac
Masse molaire	17,03 g/mol
PH en solution aqueuse à 1%	11,7
Point de fusion	$-77,7^\circ\text{C}$
Point d'ébullition	$-33,4^\circ\text{C}$ (à 101,3 kPa)
Pression de vapeur	101,3 kPa à 25°C
Densité de vapeur relative	0,6 (air =1)
Solubilité dans l'eau à 20°C	Totalement soluble : 529 g/L
Solubilité dans les solvants organiques	Soluble dans l'alcool, acétone, chloroforme
Densité du liquide	$0,6386\text{ g/cm}^3$ (à 0°C , 101,3 kPa)
Densité du gaz	$0,7714\text{ g/L}$ (à 0°C , 101,3 kPa)
Chaleur de vaporisation	$23,4\text{ kJ/mol}$ à -33°C

II.3. Domaines d'utilisation de l'ammoniac

L'ammoniac est utilisé dans divers domaines en raison de ses propriétés chimiques polyvalentes. Voici quelques-uns des principaux domaines d'utilisation de l'ammoniac:

- **Industrie des engrais :**

L'ammoniac est largement utilisé comme matière première dans la production d'engrais azotés tels que l'urée, le nitrate d'ammonium et le sulfate d'ammonium. Ces engrais sont essentiels pour améliorer la fertilité des sols et favoriser la croissance des plantes.

- **Industrie chimique :**

L'ammoniac est un précurseur important dans la fabrication de nombreux produits chimiques, notamment les acides nitrique et sulfurique, les plastiques, les explosifs, les colorants, les textiles et les produits pharmaceutiques.

- **Nettoyage et désinfection :**

L'ammoniac est un ingrédient commun dans de nombreux nettoyants ménagers et commerciaux en raison de ses propriétés nettoyantes et désinfectantes. Il est souvent utilisé pour nettoyer les surfaces, les sols, les vitres et les salles de bains.

- **Traitement de l'eau :**

L'ammoniac est utilisé dans le traitement de l'eau potable et des eaux usées pour éliminer les contaminants tels que les chloramines. Il peut également être utilisé pour réduire la toxicité des métaux lourds dans l'eau.

II.4. Les risques de l'ammoniac

Les risques de l'ammoniac sur l'environnement et la santé humaine sont significatifs et doivent être pris en compte lors de son utilisation, de sa manipulation et de son entreposage. Voici quelques-uns des principaux risques associés à l'ammoniac :

II.4.1. Sur la santé humaine

- **Irritations respiratoires :**

L'inhalation d'ammoniac peut provoquer des irritations des voies respiratoires, des yeux, du nez et de la gorge [7]. Cela peut entraîner des symptômes tels que des toux, des difficultés respiratoires, et des brûlures.

- **Problèmes pulmonaires :**

Une exposition prolongée ou à des concentrations élevées d'ammoniac peut endommager les poumons [8], entraînant des conditions telles que la bronchite chronique ou la pneumonie chimique.

- **Réactions allergiques :**

Certaines personnes peuvent développer des réactions allergiques à l'ammoniac, ce qui peut entraîner des symptômes tels que des éruptions cutanées, des démangeaisons et des difficultés respiratoires.

II.4.2. Sur l'environnement

- **Pollution de l'air :**

Les émissions d'ammoniac dans l'air peuvent contribuer à la formation de particules fines et de smog, ce qui peut avoir un impact sur la qualité de l'air et la santé respiratoire des populations locales [9].

- **Eutrophisation des eaux :**

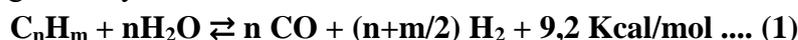
Le ruissellement d'ammoniac dans les cours d'eau, les lacs et les rivières peut entraîner une augmentation de la concentration de nutriments dans l'eau, favorisant ainsi la croissance excessive d'algues et d'autres plantes aquatiques. Cela peut perturber les écosystèmes aquatiques et réduire la biodiversité [10].

II.5. Principe de ce procédé

Le procédé a été acheté par la BASF (Badsiche und Anilin Soda Fabrik) qui a confié à Karl Bosch qui porte le nom de procédé Haber-Bosch. La première usine de production catalytique d'ammoniac a démarré en 1913 à Oppau en Allemagne. Ce procédé chimique qui permet de synthétiser de l'ammoniac NH_3 à partir de diazote N_2 et de dihydrogène H_2 en présence d'un catalyseur à base de fer à haute pression et haute température [5]. La production d'hydrogène s'effectue principalement par reformage à la vapeur d'eau du gaz naturel puis la conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. Ensuite le gaz de synthèse est purifié de tous les composés oxygénés avant d'être introduits dans le réacteur de synthèse d'ammoniac.

Les principales réactions sont :

- Reformage de l'hydrocarbure :



- Conversion de l'oxyde de carbone :



- Synthèse de l'ammoniac :



II.6. Matières premières et leur préparation

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

- **Eau :** Deux types d'eau sont utilisés :

L'eau de barrage est utilisée comme eau industrielle pour produire la vapeur au niveau des chaudières de récupération, l'eau de mer est traitée dans la centrale 2 de façon à

éliminer les impuretés qui peuvent influencer sur la marche normale des appareils parce qu'elle sert au refroidissement.

- **Vapeur d'eau :** La majeure partie de la vapeur est produite sur place comme suit :
 - 21 T/h dans les chaudières de récupération 101-C, 102-C et 103-C.
 - 107 T/h dans la chaudière auxiliaire 105-B.

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

- **Air :**

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

- **Gaz naturel :**

Le gaz naturel est la source essentielle d'hydrogène destiné à la synthèse d'ammoniac. Il est ramené du port à une pression minimale de 19 bars et à une température de 42°C, il passe d'abord par le séparateur 116-F pour éliminer tout liquide entraîné. Le gaz sec sortant par le haut est divisé en deux parties : gaz naturel combustible sert à produire de l'énergie thermique au niveau des brûleurs du four 101-B dans les préchauffeurs 102-B, 103-B et dans la chaudière auxiliaire 105-B, gaz naturel de conversion sert à produire l'hydrogène et le CO au niveau des tubes catalytiques [11].

II.7. Description du procédé

- Préparation de matières brutes d'alimentation :
 - a) Compression et désulfuration du gaz naturel
 - b) Reforming primaire et secondaire
 - c) Conversion de CO et CO₂
- Purification du gaz de synthèse :
 - a) Extraction du gaz carbonique
 - b) Méthanisation
- Synthèse d'ammoniac :
 - a) Compression du gaz de synthèse purifié
 - b) Synthèse et réfrigération de l'ammoniac
 - c) Stockage et distribution du produit

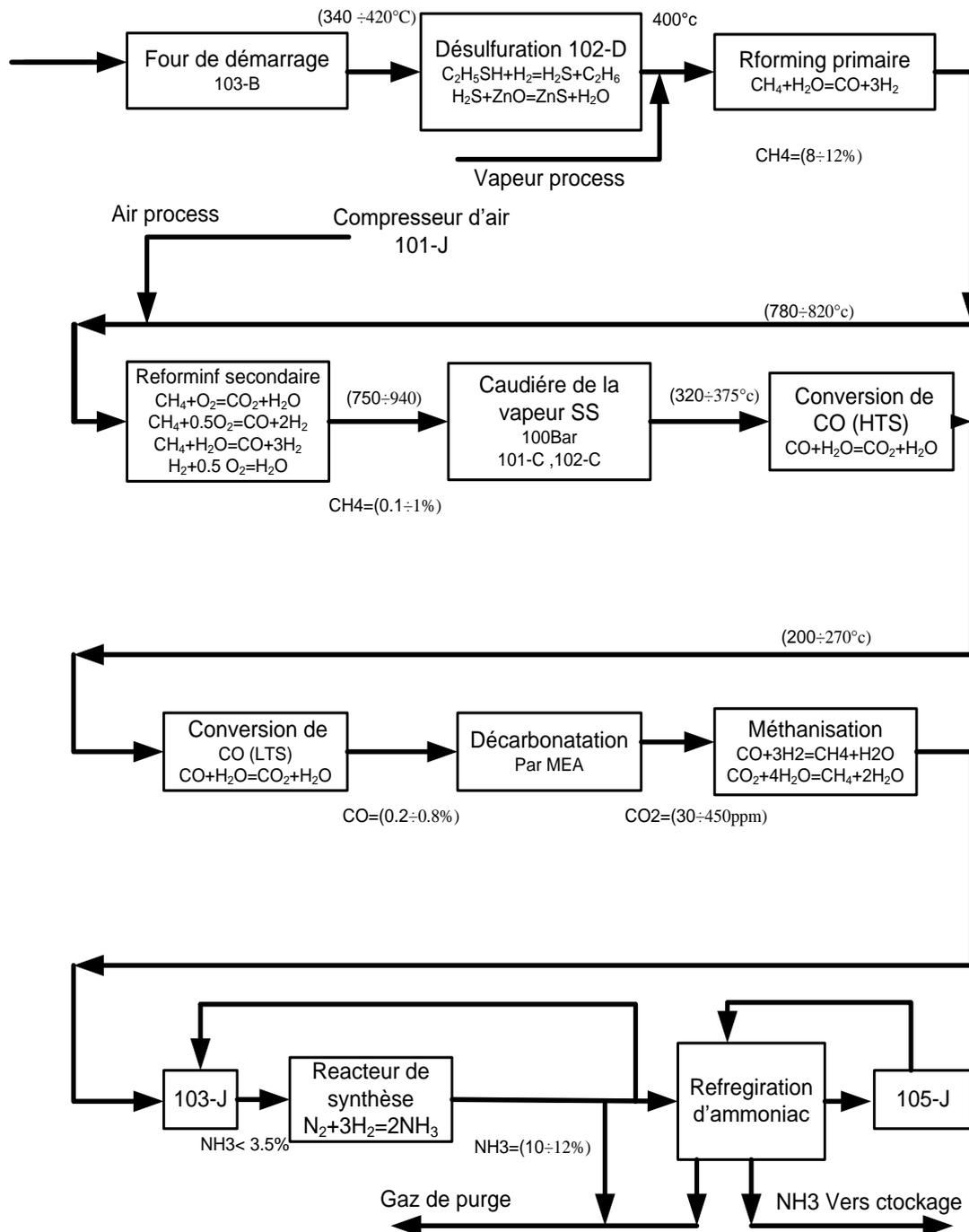


Figure II.2 : Schéma de procédé d'ammoniac.

II.7.1. Compression et désulfuration du gaz naturel

Le gaz naturel d'alimentation de l'unité d'ammoniac, peut contenir des composés de soufre qui agissent comme polluants pour le nickel et le cuivre, métaux lesquels se basent les catalyseurs. Pour assurer une durée raisonnable et prolongée de ces catalyseurs, il est nécessaire que la teneur en soufre dans le gaz d'alimentation soit inférieur **0.5 ppm**. Le gaz naturel arrivant à une pression de **19 bars** et une température de **42 °C**, est ce comprimé dans le compresseur de gaz naturel **102-J**

jusqu'à **41 bars** après élimination de toute trace de liquide entraîné par le gaz dans le séparateur **116-F**. Le gaz est ensuite préchauffé jusqu'à **399 °C**, puis envoyé au réacteur de désulfuration **102-D** pour éliminer toute trace de soufre. Le réacteur est constitué de 2 lits catalytiques fixes où s'effectuent les réactions de désulfuration suivantes:

- Premier lit : Ce lit transforme les composés de soufre en (H_2S) par le catalyseur cobalt molybdène CO-MO selon les réactions suivantes :



- Deuxième lit: Ce lit est formé d'un catalyseur à base d'oxyde de zinc (ZnO) qui joue le rôle de l'adsorbeur du composé sulfureux.



Dans cette opération, la teneur en soufre est réduite de **1 ppm** à **0,25 ppm**. À la sortie de la désulfuration le gaz contient moins de **0.50 ppm** de soufre, et il est disponible pour l'alimentation du reforming.

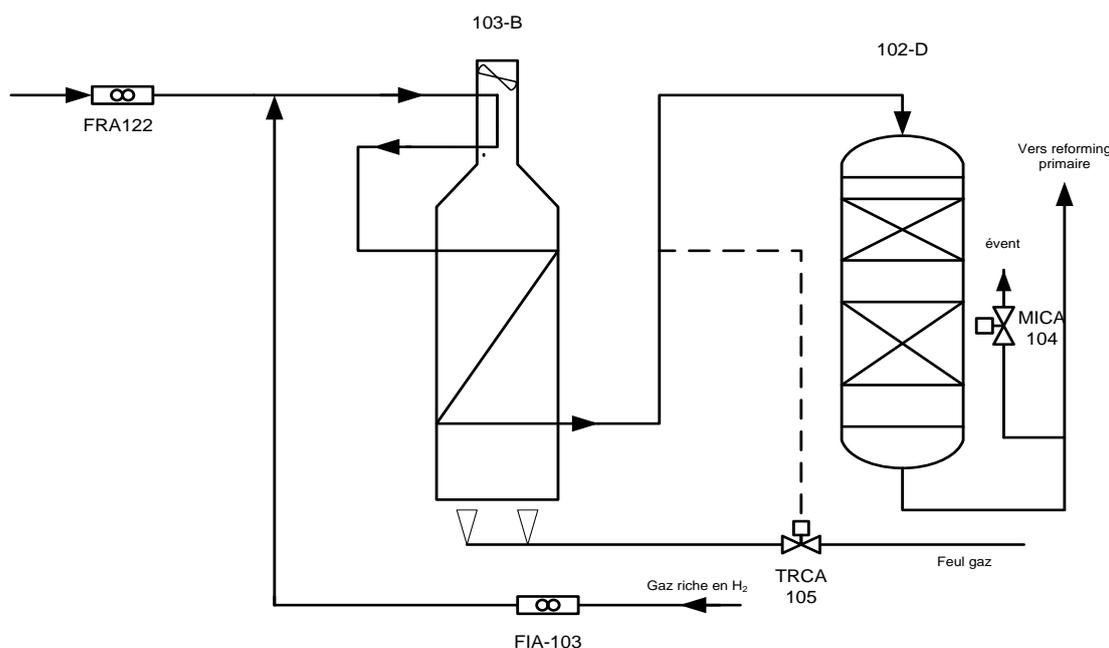


Figure II.3 : Compression et désulfuration du gaz naturel.

II.7.2. Reforming

Pour favoriser le reforming, il faut surtout travailler à haute température, et à basse pression en présence de la vapeur d'eau. Le reformage se fera donc dans un four chauffé par un combustible. Le reformage est constitué de deux parties :

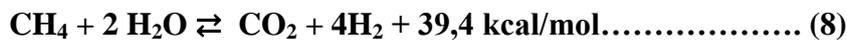
a) Reforming primaire (101-B)

Le gaz désulfuré est mélangé avec de la vapeur à moyenne pression **40 bars**, il est ensuite préchauffé dans le faisceau chaud de la zone de convection par les gaz de carneau jusqu'à **524 °C** avant d'être distribué dans les **378 tubes** (**9** rangées chaque

rangée contient **42** tubes) du four de reforming primaire. Dans ces tubes remplis d'un catalyseur à base de nickel s'effectuent les réactions suivantes: [12]



La réaction globale est donc :

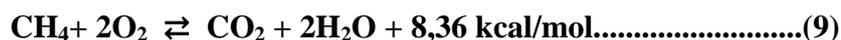


La chaleur nécessaire pour les réactions endothermiques qui ont lieu est fournie par **200 brûleurs** distribués dans **10 rangés** qui utilisent comme combustible le gaz naturel de combustion, en utilisant comme carburant l'oxygène de l'air. A la sortie des tubes, le gaz partiellement reformé (**9,58% à 10% en CH₄**) est collecté dans des collecteurs de sortie puis remonte à travers les colonnes montantes pour arriver à la ligne de transfert avec une température de **847 °C**. Le gaz est ensuite envoyé dans le réacteur du reforming secondaire.

a) Reforming secondaire (103-D)

Le reforming secondaire reçoit le gaz effluent du primaire, plus d'air de process pour apporter le N₂ nécessaire pour la synthèse de l'ammoniac. Le gaz entrant avec une température d'environ **822 °C** et contenant (**9,58% à 10% de CH₄ non converti**), va subir un reforming plus poussé dans le réacteur **103-D**. L'air du procédé qui provient du compresseur d'air **101-J** et la vapeur supplémentaire sont préchauffés à **468 °C** dans la section de convection du four de reforming primaire et entrant dans la chambre de combustion de **103-D**, où ils se combinent avec le gaz, favorisant ainsi un deuxième reforming à travers deux lits catalytiques fixes: [13]

- Premier lit : de volume de 5,03m³ et contenant Cr₂O₃/Al₂O₃



- Deuxième lit:



Le catalyseur utilisé est à base d'oxyde de nickel (NiO) de 24,31 m³ de volume. Ces réactions produisent un complément de CO, CO₂ et H₂, l'introduction de l'azote de l'air permet en outre d'obtenir le rapport H₂/N₂ nécessaire pour le gaz de synthèse. L'effluent contenant **0.33%** de **CH₄** est refroidi dans deux chaudières de récupération **101-C** et **102-C** jusqu'à **371 °C** avant de passer dans la section de conversion.

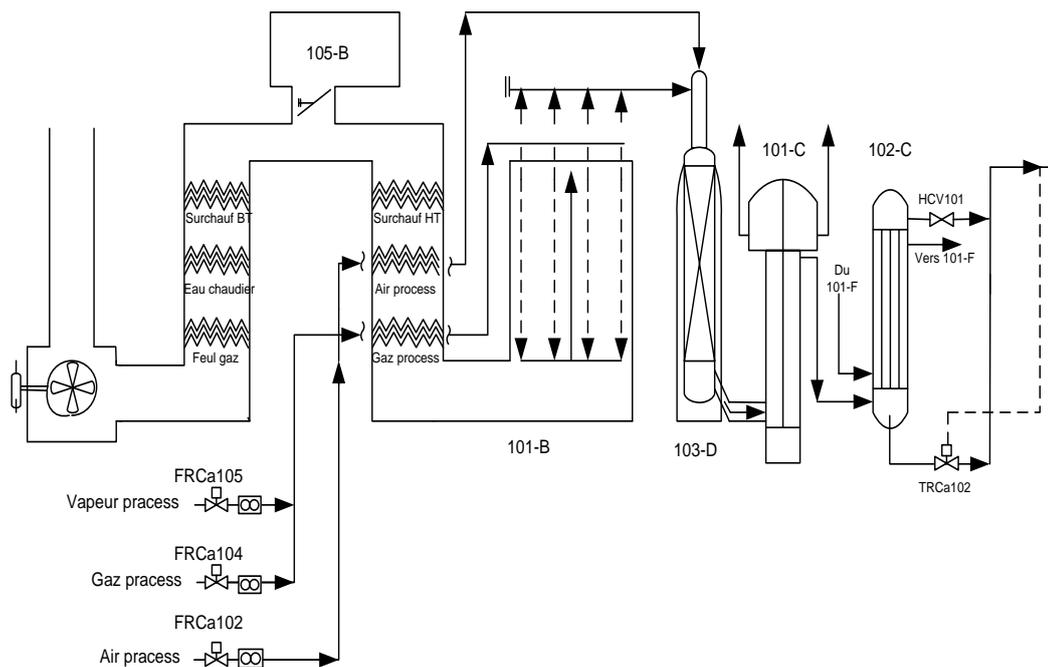


Figure II.4 : Reforming primaire et secondaire.

II.7.3. Conversion de CO en CO₂ (réaction de Shift) (104-D)

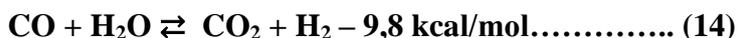
Dans cette section on mène la conversion de la plus grande quantité du CO contenu dans le gaz, qui en présence d'un catalyseur, réagit avec la vapeur d'eau, pour être transformé en H₂ et CO₂.

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



Le catalyseur utilisé est à base de Fe₂O₃, Cr₂O₃/Al₂O₃ de 58,3 m³ de volume. Les produits de la réaction sortant avec une température de **431 °C**, sont refroidis dans les deux chaudières de récupération **103-C** et **104-C** jusqu'à **242 °C** et introduits dans la section LTS [14].

- La deuxième section (LTS) : dans laquelle la teneur en CO est réduite de **3,11%** à **0,5%** en utilisant deux lits de catalyseurs: 1er lit utilise un adsorbant (ZnO) pour éliminer le soufre et le 2ème lit utilise un catalyseur à base de CuO, ZnO/Al₂O₃.



L'effluent sortant avec une température de **254 °C** et une pression de **27,3 bars** est refroidi jusqu'à **177 °C** par les condensats provenant du séparateur **102-F**, ensuite jusqu'à **63 °C** dans les rebouilleurs **105-CA** et **105-CB** par la solution de MEA pauvre, avant son introduction dans la section de décarbonatation.

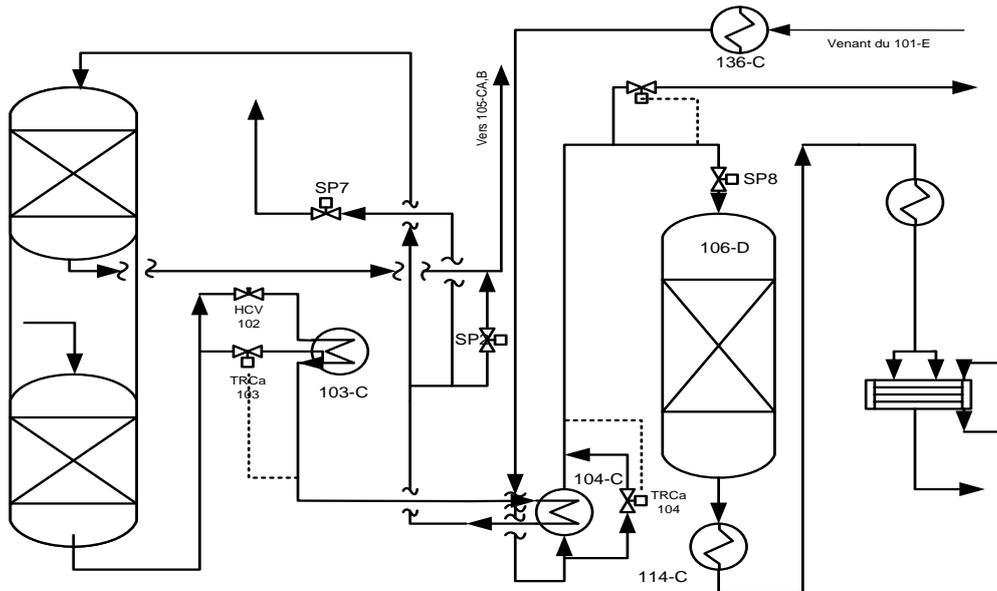


Figure II.5 : Conversion de CO en CO₂ (réaction de Shift) (104-D).

Ces étapes sont responsables de la présence d'importantes teneurs en (18.15%) CO₂ qu'il faut éliminer avant la section de la production de l'ammoniac.

II.7.4. Décarbonation (extraction du gaz carbonique) (101-E)

Le gaz de processus qui sort de la conversion passe ensuite vers la section de décarbonation où il est nécessaire d'éliminer le CO₂ par une solution aqueuse appelée l'MEA (Monoéthanolamine) pour but de réduire la teneur de CO₂ de 18,15% à 0,01% dans l'absorbeur 101-E en utilisant la MEA à 20% en poids dans une colonne d'absorption 101-E.

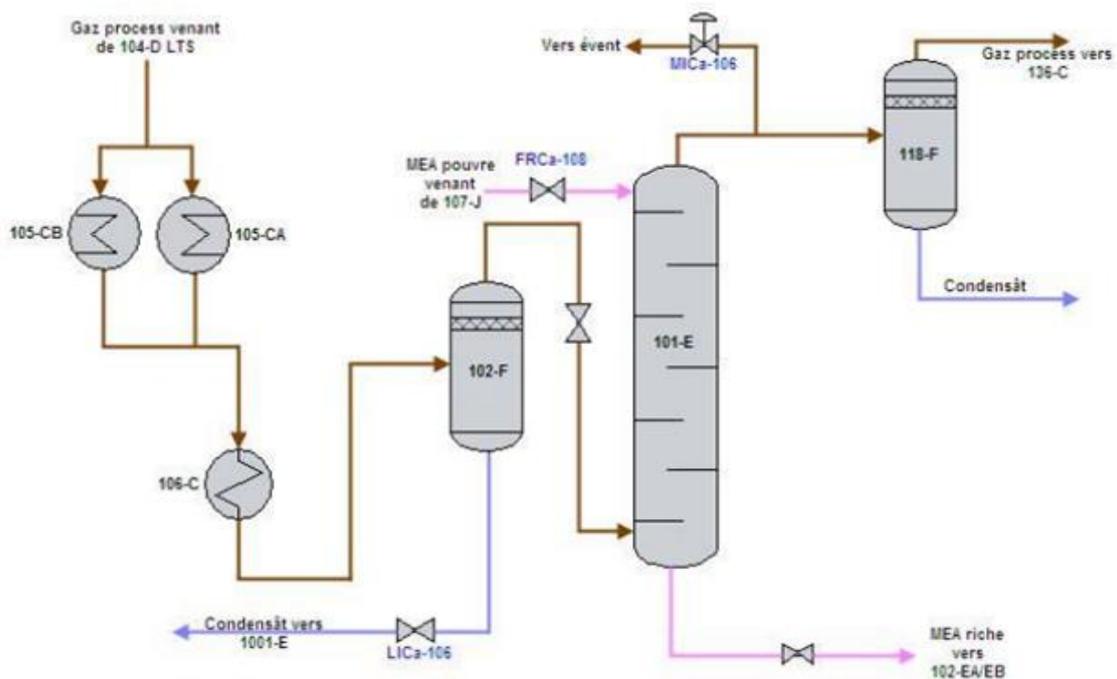
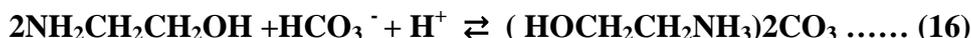
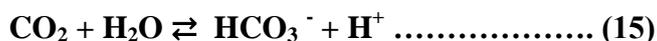


Figure II.6 : Purification du gaz (extraction du gaz carbonique).

Tout d'abord le gaz riche en CO_2 entre par le bas de la colonne garnie de 20 plateaux perforés où s'effectue l'absorption à contre courants en présence des réactions suivantes :



Le gaz ainsi appauvri en CO_2 sort par le haut de la colonne **101-E** et entre dans le méthanateur après passage à travers le séparateur **118-F**.

La **MEA** riche en CO_2 provenant de la base de l'absorbeur est régénérée dans deux strippeurs à 17 plateaux **102-EA** et **102-EB**. Chaque strippeur est équipé d'un condenseur de tête **110-CA** et **110-CB**, de deux rebouilleurs **105-CA** et **111-CA** pour le strippeur **102-EA** et **105-CB** et **111-CB** pour le strippeur **102-EB**, et d'un vaporisateur de **MEA** **113-C**[13].

Le CO_2 sortant du haut du strippeur, passe dans le condenseur **110-C** pour condenser la solution de **MEA** entraînée. Cette dernière est recyclée à partir du bac de reflux **103-F** et le CO_2 est évacué à l'atmosphère.

Dans cette section de décarbonatation on distingue deux circuits principaux :

a) Circuit d'absorption de CO_2

L'extraction du gaz carbonique suivant un procédé d'absorption par la solution de **MEA** de concentration **20%**, s'effectue dans une colonne de 20 plateaux qui s'appelle la colonne d'absorption ou l'absorbeur **101-E**. Cet absorbeur est composé principalement des parties suivantes :

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

Le gaz de processus venant du convertisseur de shift à basse température **104-D** LTS (**254 °C**) est refroidi par un débit de condensats venant de la pompe **106-J** jusqu'à **177 °C**, il passe ensuite dans la calandre des rebouilleurs **105-CA/CB** où la température

diminue jusqu'à **127 °C**, puis à **63 °C** dans les tubes d'échangeur **106-C** par échange de chaleur avec l'eau.

Le gaz de processus entre par le bas de l'absorbeur **101-E** après passage par un séparateur **102-F** ; la pression est de **26,7 bars**. Le solvant **MEA** pauvre régénéré est introduit par le haut de l'absorbeur, préalablement refroidi par deux échangeurs qui sont les échangeurs de chaleur pour solvant riche/solvant pauvre **109-CA1/2** et **109-CB1/2** et le refroidisseur de solvant pauvre **108-C**, qui diminue la température jusqu'à **46 °C** (la pression est de **30 bars**), le solvant pauvre absorbe progressivement le CO_2 présent dans le gaz de processus selon les réactions (15 et 16).

La pression élevée et la température basse favorisent la réaction. La solution sort par le bas de l'absorbeur comme solvant riche avec une pression de **26,4 bars** et une température de **74 °C**. Le gaz traité sort du sommet de l'absorbeur **101-E** avec une température de **46 °C**. La teneur en CO_2 est réduite de **18,15%** jusqu'à **100 ppm (0,01%)**[14]. Le gaz entre ensuite dans le séparateur **118-F** pour la récupération de la **MEA** entraînée par le gaz de processus. Après la séparation, le gaz quitte la section de décarbonatation vers la section de méthanisation.

b) Circuit de régénération de la solution MEA

La solution de l'**MEA** riche en CO_2 qui sort en bas de l'absorbeur est régénérée dans deux strippeurs **102-EA/EB**. Chaque strippeur a pour rôle d'extraire le CO_2 contenu dans le solvant suivant un procédé de désorption réalisé à basse pression et haute température. Chaque strippeur est composé principalement des parties suivantes :

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

La solution de **MEA** riche sortant à **74 °C** du fond de l'absorbeur **101-E** passe par les échangeurs **109-CA1/2** et **109-CB1/2** pour être réchauffée jusqu'à **99 °C** avec la **MEA** pauvre sortant du fond des strippeurs **102-EA/EB**. Une partie du débit de solvant est déviée vers le filtre 105L avant de rejoindre le circuit principal.

Après avoir été rejoint par un courant de condensat de reflux, le débit de **MEA** riche est de nouveau divisé dans les strippeurs **102-EA/EB** au-dessous du premier plateau. Les produits de tête des strippeurs à **99 °C** et **0,5 bar** passent par les tamis et entrent dans les échangeurs **110-CA/CB**. Un débit d'eau de mer refroidit les vapeurs jusqu'à

60 °C condensant la MEA entraînée, ainsi que la vapeur de stripping. Les débits de MEA venant de 110-CA/CB sont réunis avant de passer au ballon de reflux d'où le CO₂ passe à l'atmosphère. Le condensat du fond de 103-F à 60 °C est refoulé par les pompes 108-J/JS jusqu'aux strippeurs.

La solution de MEA riche descend à travers les plateaux contactant la vapeur d'eau et de MEA leur cédant son contenu de CO₂. La chute de pression à l'entrée des strippeurs sert aussi à dégager le CO₂ par l'effet de « flash ». La solution de MEA passe du plateau de soutirage aux rebouilleurs 105-CA/CB et 111-CA/CB pour être réchauffée jusqu'à 118 °C par échange de chaleur avec le gaz de processus. La vapeur des rebouilleurs entre aux strippeurs sous le plateau de soutirage.

Les débits de la solution de MEA régénérée sortant du fond des strippeurs à 118 °C et 0,77 bars se réunissent avant de passer aux échangeurs 109-CA1/2 et 109-CB1/2. Une proportion de MEA pauvre est dirigée vers le vaporisateur 113-C. Dans cet appareil, la MEA est réchauffée jusqu'à 138 °C par échange avec la vapeur pour évaporer la MEA tout en laissant les produits lourds au fond du vaporisateur.

Le circuit principal de la MEA pauvre est divisé pour entrer dans les échangeurs 109-CA1/2 et 109-CB1/2 pour être refroidi de 118 °C à 92 °C par échange avec la MEA riche sortant de l'absorbeur 101-E. Le débit passe ensuite aux échangeurs 108-C1/C2 et échange avec l'eau de mer qui sera refroidi jusqu'à 46 °C avant d'arriver aux pompes 107-J (A/B/) de la MEA. La solution de la MEA à 46 °C est refoulée jusqu'au premier plateau de l'absorbeur 101-E.

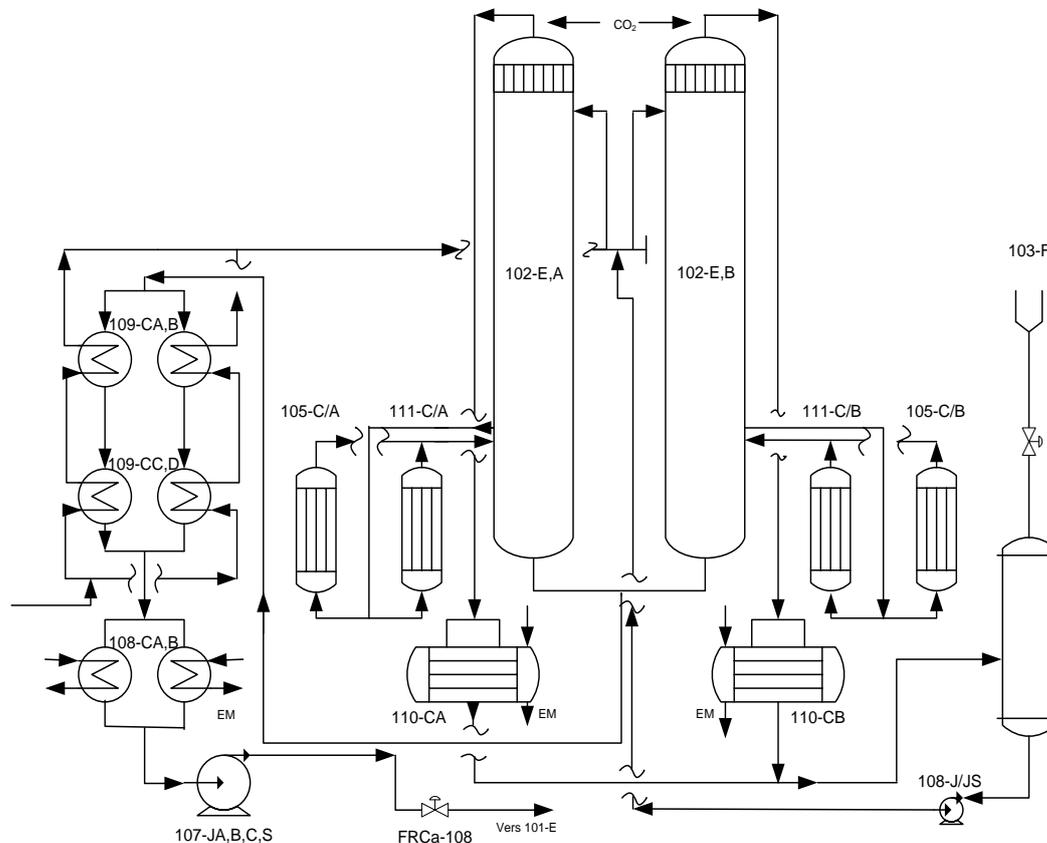
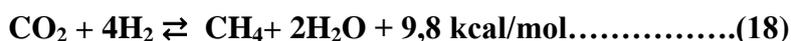


Figure II.7 : Section de régénération de la solution MEA.

II.7.5. Méthanisation (106-D)

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

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



Le catalyseur utilisé est l'oxyde de nickel $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Le gaz de synthèse sortant du méthanateur contient de l'hydrogène et de l'azote dans un rapport **3/1** et environ **1,34%** de gaz inerte composé de CH_4 , Ar et He. Le gaz du méthanateur chauffé à une température de **359 °C** par la chaleur libérée par la réaction, va subir un refroidissement progressif dans les échangeurs **114-C**, **115-C** et **142-C**, jusqu'à **38 °C**, puis il est envoyé vers le ballon de séparation **104-F** pour séparer l'eau formée dans le gaz de synthèse [1].

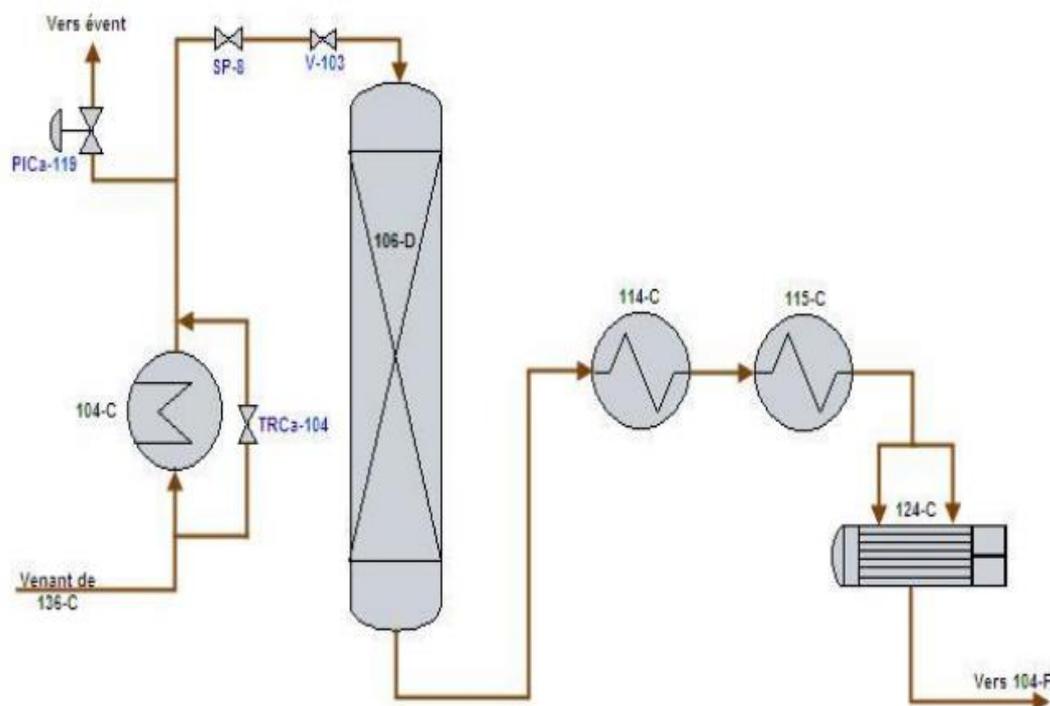


Figure II.8 :Section de méthanisation.

Chapitre III
Les phénomènes de
décarbonatation,
l'absorption par MEA et
l'adsorption par tamis
moléculaire

III.1. Introduction

Ce chapitre présentera une explication approfondie des phénomènes de décarbonatation afin de faciliter la distinction entre l'étape actuelle qui repose sur l'absorption du CO₂ par la solution d'amine MEA et la solution proposée qui repose sur l'adsorption du CO₂ par tamis moléculaire.

III.2. Les procédés de décarbonatation

Il y a plusieurs procédés de décarbonatation comme membrane, l'adsorption et l'absorption, cette dernière divisée à deux procédés physique et chimique.

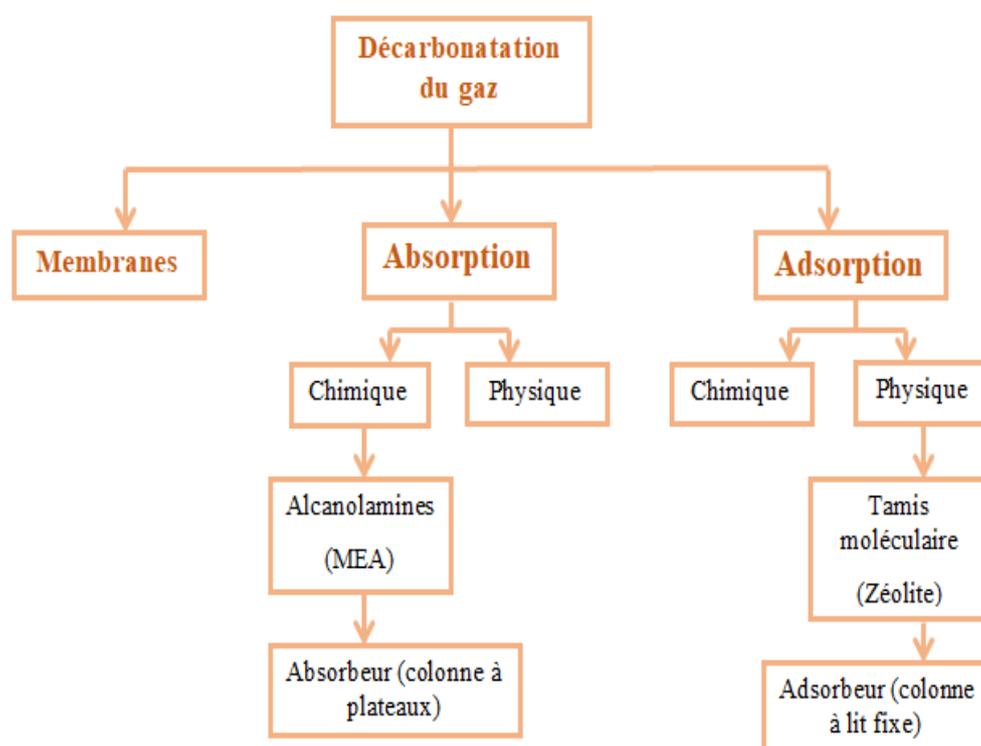


Figure III.1 : Schéma descriptif de différentes méthodes de décarbonatation.

III.2.A. La décarbonatation par absorption

L'absorption est un mécanisme fondamental en génie chimique et des procédés, permettant des échanges de matière entre une phase gazeuse et une phase liquide, parfois ce transfert de matière est accompagné d'un transfert de chaleur et jouant un rôle crucial dans diverses applications industrielles et environnementales.

Cette opération est principalement utilisée pour purifier un flux gazeux ou pour récupérer un constituant présent dans un mélange gazeux.

Cette opération présente certaines analogies, en ce qui concerne la nature des processus et de l'appareillage utilisé, avec d'autres opérations de transfert de matière telles que les extractions et la distillation. Les opérations ont pour caractéristique commune que le transfert du soluté d'une phase à l'autre a lieu par des phénomènes

de diffusion exigeant un bon contact entre les phases. Dans l'absorption, les gaz diffusent principalement dans le sens gaz-liquide et très peu dans le sens inverse.

On distingue les termes du phénomène d'absorption :

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

Pour garantir l'efficacité du processus d'absorption, certaines données doivent être prises en compte, notamment :

- **Surface de contact** : Une plus grande surface de contact entre la phase gazeuse et la phase liquide favorise l'absorption en permettant un meilleur transfert de masse.
- **Température** : Une température plus basse est généralement favorable à l'absorption, car elle peut réduire la chaleur de dissolution et améliorer l'efficacité du processus.
- **Composition du liquide absorbant** : Le choix du liquide absorbant est crucial, car certaines substances ont une meilleure capacité d'absorption que d'autres pour des gaz spécifiques.
- **Pression** : La pression peut également influencer l'absorption en modifiant les conditions de solubilité du gaz dans le liquide.

III.2.A.1. Les types d'absorption

a. Absorption physique

Lors de l'absorption gaz-liquide sans réaction chimique, le soluté est transféré à travers l'interface de la phase gazeuse vers la phase liquide, puis dissolution dans la phase liquide, sans donner lieu à une réaction chimique.

Dans ce type d'opération le constituant absorbé ne réagit pas avec le solvant. La concentration à l'équilibre du constituant absorbé dépend fortement de la pression partielle dans la phase gazeuse [15].

b. Absorption chimique

Les procédés d'absorption chimique sont basés sur la réaction exothermique du solvant avec le courant du gaz pour éliminer le CO₂ avec une entité basique présente dans ce solvant. La plupart des réactions chimiques sont réversibles, dans ce cas, la

matière réactive élimine le CO₂ dans le contacteur à pression élevée et de préférence à basse température. La réaction est alors inversée par un procédé d'extraction endothermique à haute température et à basse pression.

Les solvants chimiques communément utilisés pour décarbonatation du CO₂ sont des solutions aqueuses d'amines. Les amines les plus utilisées sont les alcanolamines [16].

III.2.A.2. Les alcanolamines

Les solutions d'Alcanolamines sont les plus 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 tel le CO₂ [17].

Les amines peuvent être classées en trois groupes :

- **Primaires (R₁NH₂):**

Ce sont des amines très réactives avec les gaz-acides et permettent des séparations de grande pureté (ex: la Monoéthanolamine « MEA », l'Hexylamine « HA » et 1,4-butanediamine « BDA »).

- **Secondaires (R₁R₂NH) :**

Elles sont moins réactives que les amines primaires et ne sont donc à utiliser que pour des objectifs moins exigeants en termes de pureté (ex: la Diéthanolamine « DEA » et la Diisopropanolamine « DIPA »).

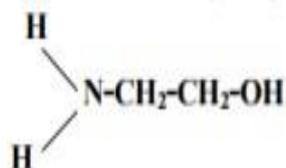
- **Tertiaires (R₁R₂R₃N) :**

Ces amines sont encore moins réactives que les amines secondaires mais leur capacité d'absorption est plus grande (ex: la Méthyldiéthanolamine « MDEA » et la Triéthanolamine « TEA », 2-(diéthylamino)-éthanol « DEEA »).

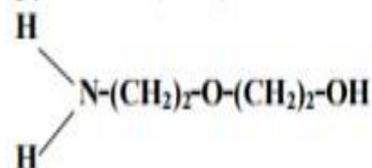
Les préfixes "mono", "di" ou "tri" caractérisent le degré de substitution autour de l'atome d'azote. Ainsi, "R" désignant le groupement fonctionnel HOCH₂CH₂ [18].

Les amines primaires :

Monoethanolamine(MEA)

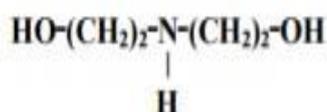


Diglycolamine(DGA)

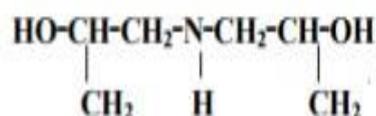


Les amines secondaires :

Diethanolamine(DEA)

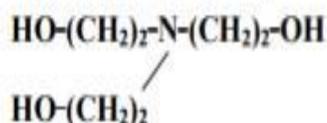


Diisopropanolamine(DIPA)



Les amines tertiaires :

Triethanolamine (TEA)



Methyldiethanolamine (MDEA)

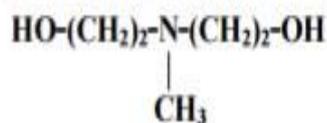


Figure III.2 : Structure moléculaire des différents alcanolamines.

III.2.A.3. Critères de sélection d'un solvant chimique

Le but recherché est d'éliminer le CO₂ de gaz naturel, plusieurs choix sont possibles. Dans ce cas, quelques caractéristiques du solvant sont à prendre en considération :

- Le pouvoir solvant ou la solubilité de gaz, afin de disposer d'un taux d'absorption élevé, et ainsi d'utiliser une plus petite quantité de solvant.
- La volatilité, car une pression de vapeur basse est souhaitée pour éviter la perte de solvant avec le gaz saturé.
- La viscosité, puisqu'un solvant moins visqueux est préféré dans le but d'éviter l'engorgement et la chute de pression dans le dispositif de pompage.
- La corrosivité, afin d'éviter des matériaux très chers.
- La stabilité chimique notamment face aux impuretés de l'effluent, à savoir essentiellement l'oxygène, les SO_x et les NO_x.
- La régénérabilité et la possibilité de récupération.
- Le solvant ne doit pas présenter de risque pour la santé et la sécurité.
- La sélectivité du solvant vis-à-vis du dioxyde de carbone, par rapport aux hydrocarbures présents dans le gaz naturel.
- Être peu cher ou régénérable à faible coût [19].

Tableau III.1 : Les avantages et les inconvénients des solvants [20].

Amine	Avantages	Inconvénients
MEA	<ul style="list-style-type: none"> • Coût faible • Produits de dégradation peuvent être enlevés par l'utilisation d'un récupérateur. • Forte réactivité • Faible absorption des hydrocarbures 	<ul style="list-style-type: none"> • Non sélective • Dégradation irréversible en présence de COS, CS₂ • Produits de dégradation sont corrosifs. • Besoins énergétiques élevés durant la régénération. • Pression de vapeur élevée
DGA	<ul style="list-style-type: none"> • Débit de circulation plus faible que celui de la MEA. • Produits de dégradation peuvent être enlevés par l'utilisation d'un récupérateur • Forte réactivité. • Capture partielle de COS et CS₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • Non sélective. • Solubilité élevée des hydrocarbures. • Produits de dégradation sont corrosifs. • Besoins énergétiques élevés durant la régénération. • Cout élevée du solvant
DEA	<ul style="list-style-type: none"> • Moins corrosive que la MEA • Pression de vapeur plus faible que celle de la MEA • Résistance à la dégradation par COS et CS₂ • Besoins énergétiques moins élevés que MEA 	<ul style="list-style-type: none"> • Réactivité plus faible que MEA • Débit de circulation plus élevé que MEA • Coût du solvant plus important que MEA
DIPA	<ul style="list-style-type: none"> • Certaine sélectivité. • Besoins énergétiques relativement modérés. 	<ul style="list-style-type: none"> • Cout relativement élevé. • Dégradation par COS et CS₂
MDEA	<ul style="list-style-type: none"> • Sélectivité élevée. • Faible corrosivité et volatilité. 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût le plus élevé. • Réactivité la plus faible.

III.2.A.4. Mécanisme d'absorption MEA

L'MEA est un composé organique de formule chimique NH₂CH₂CH₂OH qui est à la fois une amine primaire par son groupe amine (-NH₂) et un alcool primaire par son groupe hydroxyle (-OH). À l'instar des autres amines, la monoéthanolamine se comporte en base faible.

Tableau III.2 : Les propriétés de MEA [21].

Nom	Monoéthanolamine
Synonymes	2-aminoéthanol, éthanolamine, MEA
Odeur	Est similaire à celle de l'ammoniac
Apparence	Liquide incolore, inflammable, corrosif, visqueux, soluble dans l'eau.
Formule	C_2H_7NO
Masse molaire	61.0831g/mol
T° fusion	10°C
T° ébullition	170°C
Densité	1.018g/cm ³
Pression de vapeur à 20°C	50 Pa
PH à 20°C	12.5
Viscosité à 25°C	24

Dans le cadre de l'élimination du CO₂ provenant de processus industriels par la MEA (monoéthanolamine), l'ion bicarbonate joue un rôle dans la captation du CO₂ des flux gazeux.

La réaction du CO₂ ne peut intervenir qu'après la dissolution du CO₂ dans l'eau pour former un ion bicarbonate. Le bicarbonate est ensuite soumis à une réaction acido-basique avec l'amine pour donner la réaction globale d'élimination (voir les réactions 15 et 16). L'ion bicarbonate est donc un intermédiaire clé dans le processus de captage du CO₂ par le MEA. Il se forme lorsque le CO₂ réagit avec le MEA et est ensuite reconverti en CO₂ lorsque le complexe MEA-CO₂ est chauffé pour libérer le CO₂ [22].

III.2.A.5. La colonne d'absorption (colonne à plateaux)

Le terme colonne à plateaux, colonne d'absorption ou absorbeur 101-E désigne un type d'équipement utilisé dans les procédés chimiques pour les opérations de transfert de masse entre une phase liquide et une phase gazeuse.

Ces colonnes sont constituées d'une colonne verticale dans laquelle le liquide s'écoule de haut en bas, tandis que le gaz ou la vapeur entre par le bas et sort par le haut. À l'intérieur de la colonne, il y a des plateaux ou des plaques qui forcent le liquide à s'écouler horizontalement d'avant en arrière, permettant à la vapeur de passer à travers les trous des plateaux. Cette conception augmente la surface de contact entre les phases liquide et gazeuse.

Les plateaux peuvent être classés en deux grandes catégories :

a. Les plateaux "à courants croisés"

Le liquide s'écoule horizontalement sur chaque plateau et donc perpendiculairement au gaz. Le liquide passe d'un plateau vers l'autre par gravité.

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.

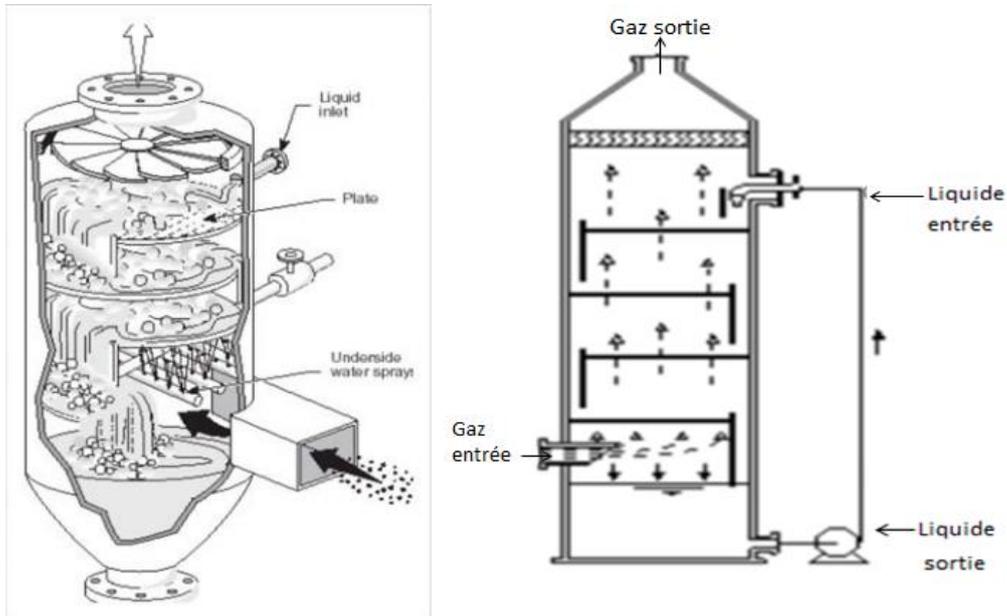


Figure III.3 : Colonne à plateau à courant croisés.

Dans ces colonnes à plateaux à courant croisés, les trop-pleins et les déversoirs jouent des rôles spécifiques pour assurer le bon fonctionnement du système et l'efficacité du processus de séparation liquide-gaz. Les trop-pleins assurent l'écoulement du liquide entre les plateaux, tandis que les déversoirs maintiennent un niveau constant de liquide sur le plateau [15].

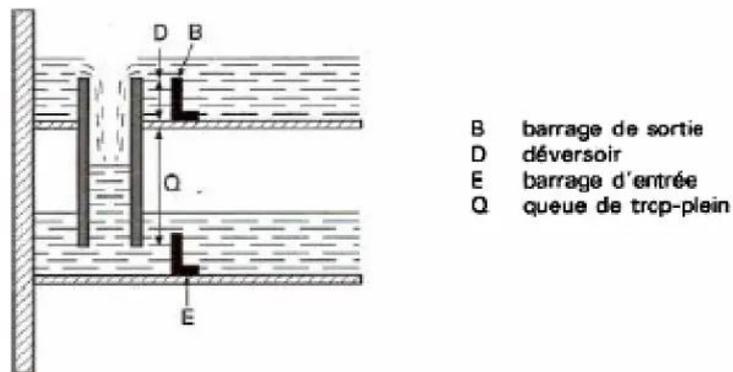


Figure III.4 : Le trop-plein et le déversoir.

En fixant le débit du liquide introduit en tête de colonne et en augmentant progressivement le débit du gaz, on peut observer les différents régimes de fonctionnement de ce type de colonnes :

- Régime de bullage (bubble flow) : À faible débit de gaz, le gaz forme des bulles dans le liquide et le plateau ne se charge pas, le liquide passe par certains trous et le gaz par les autres.
- Régime de pulsation : À des débits de gaz plus élevés, le plateau se charge jusqu'à un certain niveau puis se décharge.
- Régime des bulles : La phase gazeuse est dispersée en fines bulles dans la phase liquide continue. C'est le régime de fonctionnement normal des plateaux, sauf que les bulles sont plus fines et le mélange se fait de façon plus turbulente. Une couche de mousse peut se former à la surface du liquide.
- Régime de gouttes : Aux vitesses de gaz élevées et faibles débits de liquide, on observe une inversion des phases avec la phase gazeuse devenant continue et la phase liquide s'écoulant en gouttes [23].

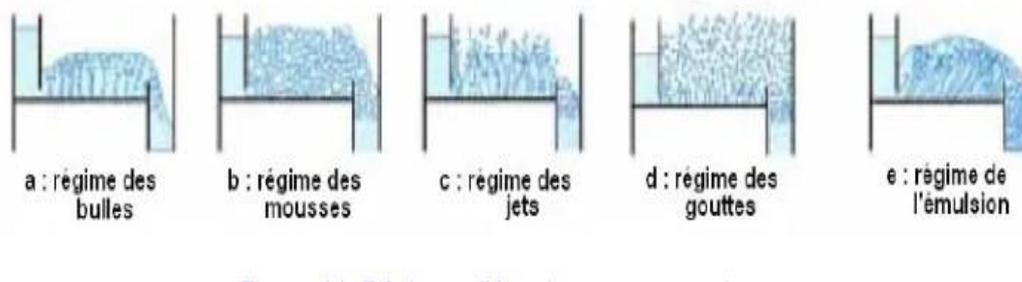


Figure III.5 : Les différents types de régimes de fonctionnement des colonnes à plateaux.

Il existe différents types de plateaux qui varient selon les producteurs. Le choix du plateau dépend principalement du débit du liquide, de la souplesse d'utilisation souhaitée et du coût de l'installation.

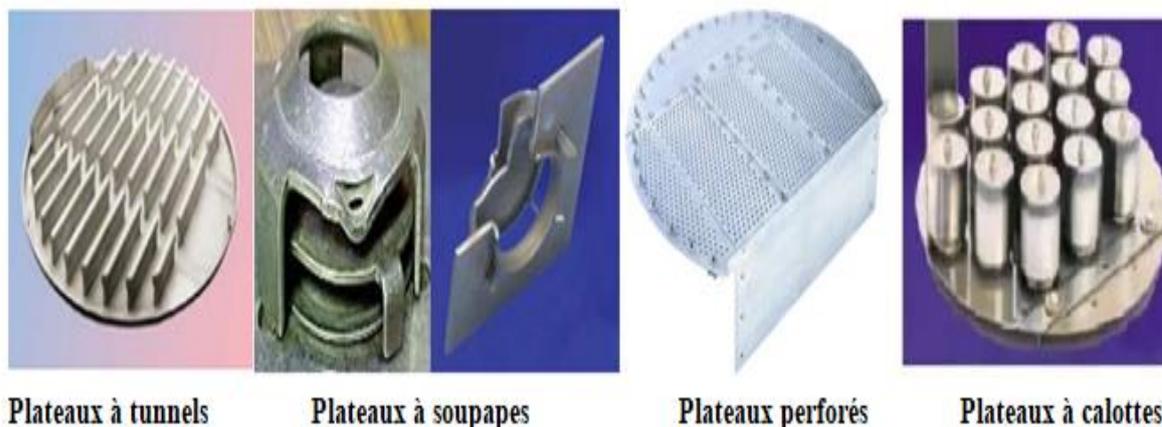


Figure III.6 : Les principaux types de plateaux à courant croisés.

b. Les plateaux "à contre-courants"

Ce sont des plateaux perforés, dont les trous sont suffisamment gros pour permettre le passage simultané du liquide vers le bas et la vapeur vers le haut. Ce sont caractérisés par l'absence de trop-plein et sont composés par deux zones :

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

III.2.B. La décarbonatation par adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les atomes d'un corps se fixent à la surface d'une autre substance généralement solide.

L'adsorption est définie comme étant un enrichissement d'un constituant ou une augmentation de la densité d'un fluide au voisinage d'une interface. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé (adsorbant) et le fluide qui va s'adsorber (l'adsorbat). L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de surface de deux phases non miscibles.

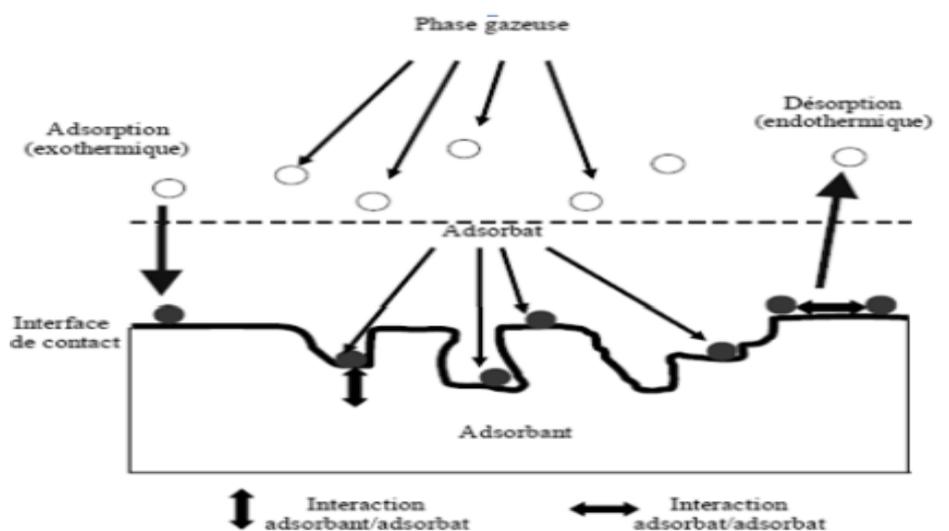


Figure III.7 : Description schématique de l'adsorption et désorption.

Les interactions entre adsorbant et adsorbat sont le plus souvent de nature électrostatique, donc faible et réversible [24].

La quantité d'un gaz adsorbée par un solide dépend de nombreux facteurs, notamment :

- **Facteurs liés à l'adsorbant**
 - **Surface de l'adsorbant** : La surface des pores peut être fonctionnalisée, permettant la formation de liaisons hydrogène, ou posséder une structure ionique créant un champ électrique intense.
 - **Structure de l'adsorbant** : La surface externe et interne engendrée par le réseau de pores et cavités joue un rôle important
 - **Taille des particules** : Une diminution de la taille des particules augmente la surface spécifique et facilite la pénétration de l'adsorbat dans les pores.
 - **Surface spécifique** : Une grande surface spécifique permet d'atteindre un effet d'adsorption important.
 - **Distribution des diamètres des pores** : La porosité, notamment la présence de micropores, méso pores et macro pores, influence l'adsorption.
- **Facteurs liés à l'adsorbat**

- **Température** : L'adsorption physique est favorisée à basse température, tandis que l'adsorption chimique nécessite des températures plus élevées.
- **Pression** : L'adsorption augmente avec la pression [25].
- **Nature du gaz** : Les gaz plus légers et volatils sont généralement plus facilement adsorbés.
- **Masse moléculaire** : Les molécules de faible masse moléculaire se déplacent plus rapidement et ont plus de chances d'être adsorbées.
- **Polarité** : L'adsorbant et l'adsorbat doivent avoir une polarité voisine pour une bonne adsorption.
- **Structure moléculaire** : Une structure moléculaire complexe de l'adsorbat peut limiter le remplissage des pores.

III.2.B.1. Les types d'adsorption

a. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waal et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 KJ.mol^{-1} ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [26].

b. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 KJ.mol^{-1} . Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile.

III.2.B.2. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [27].

- **Le transfert de matière externe** : Transfert extra granulaire de la matière elle correspond au transfert du soluté (adsorbat) à travers le film fluide vers la surface extérieure des grains.
- **Diffusion de surface** : Les molécules adsorbées sur les parois des pores peuvent migrer en passant d'un site actif à un autre. Donc les particules de fluide (soluté) pénètrent dans les pores.
- **Le transfert de matière interne** : Les molécules migrent à l'intérieur des pores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain.

Elle correspond à la réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

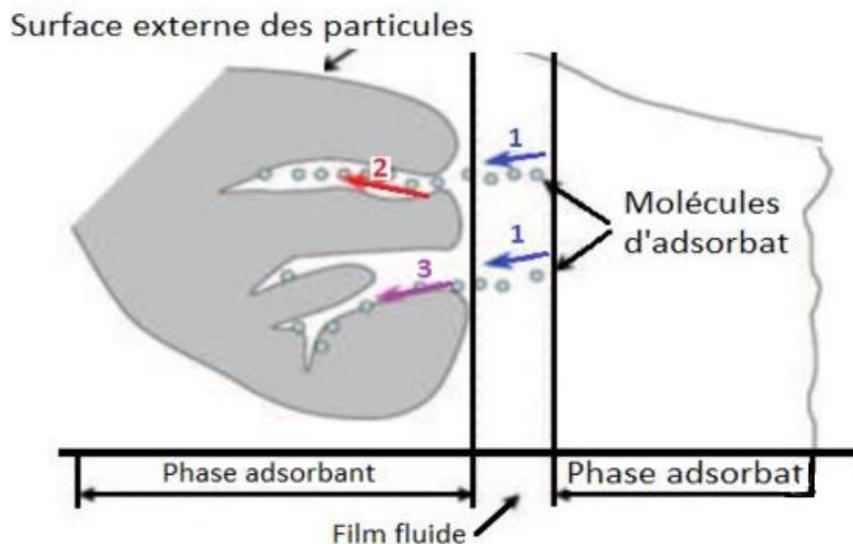


Figure III.8 : Adsorption sur un matériau microporeux [28].

III.2.B.3. Les adsorbants (les zéolites)

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une grande surface spécifique par unité de masse, permettant de maximiser les quantités adsorbées.

Différents types d'adsorbants sont disponibles, tels que le charbon actif, les alumines activées, le gel de silice, les argiles activées et les zéolites [29].

Dans les domaines industriels, pharmaceutiques et de laboratoire, les tamis moléculaires, aussi connus sous le nom de zéolites, sont largement employés afin de filtrer un liquide ou un gaz en éliminant des molécules et des composés particuliers.

Les zéolites sont des matériaux micropores cristallins, il s'agit plus souvent d'alumine-silicates et de structure complexe tridimensionnelle constitués d'enchainements de tétraèdres TO_4 ou " T " représente les éléments aluminium, silicium..., qui constituent les unités structurales primaires du réseau cristallin [30].

Ces derniers se connectent entre eux par les atomes d'oxygène en respectant la règle de " Loewen Stein 14 ", cette microporosité ordonnée et régulière engendre des canaux et des cages répartis de manière périodique au sein du solide [31]. Sa formule chimique se rapportant à une maille élémentaire :



- **n** : étant la valeur du cation.
- **x, y** : des nombres entiers avec y/x égale ou supérieur à 1.
- **w** : le nombre des molécules d'eau par maille.

l'industrie pétrolière en particulier). Il peut fabriquer des structures zéolitiques naturellement inconnues, qui maximisent l'efficacité d'opération pour lesquelles elles sont destinées. La recherche sur la synthèse des zéolites est importante, et encouragée par la croissance du marché. Elles ne nécessitent comme matière première que de la silice et de l'alumine, qui sont parmi les composants minéraux terrestres les plus abondants. Le potentiel de production des zéolites synthétiques est donc presque illimité.

b. Les zéolites naturelles

Elles se sont formées en plusieurs centaines ou milliers d'années, là où les roches et les cendres volcaniques ont réagi avec des eaux souterraines alcalines, ou dans les couches de dépôts organiques de bassins superficiels. Elles sont très rarement pures (plus ou moins contaminées par d'autres minéraux métalliques, du quartz ou d'autres zéolites). Les zéolites naturelles sont impropres à beaucoup d'applications industrielles où l'uniformité et la pureté sont essentielles. Des zéolites ont même été trouvées sur Mars [32].

III.2.B.5. Les utilisations des zéolites

Les zéolites sont utilisées dans de nombreux domaines, et cela varie en fonction de divers facteurs, tels que le type et la taille des pores de la zéolite, afin de satisfaire les besoins spécifiques de chaque domaine d'application.

Tableau III.3 : Caractéristiques des différents tamis moléculaire et leurs applications[5].

Adsorbant	Zéolite 3A	Zéolite 4A	Zéolite 5A	Zéolite 10A	Zéolite 13X	Zéolite X ou Y
Diamètres des micropores (Å)	3	4	5	10	10	8-10
Application	Séchage et purification des gaz inertes	Adoucissement du gaz naturel		Elimination du CO ₂ du gaz naturel	Séparation de gaz	Pré traitement du gaz naturel (adsorption du CO ₂ , H ₂ S)

III.2.B.6. Les adsorbants (colonne à lit fixe)

Les procédés industriels de séparation par adsorption sont généralement conçus autour d'un ou plusieurs lits fixes appelé colonnes d'adsorption de solide adsorbants sous forme de granulés, maintenue fixe dans une colonne. Ce procédé comporte au minimum deux colonnes, l'une étant en adsorption, l'autre en désorption. Les colonnes d'adsorption sont souvent de forme cylindrique, verticales et comportent des plateaux perforés sur lesquels repose l'adsorbant.

Le tout étant percolé par un fluide contenant plusieurs composants que l'on cherche à séparer. Ce type d'adsorption est semblable à notre solution proposée pour le procédé de décarbonatation.

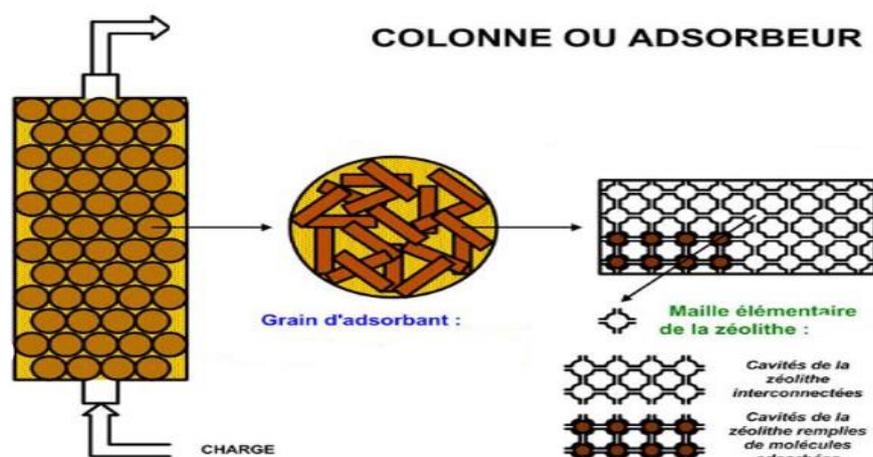


Figure III.12 : Adsorbent avec zéolithe.

Les colonnes d'adsorption en lit fixe présentent effectivement de nombreux avantages, mais elles ne sont pas exemptes de défauts. Ces colonnes offrent une meilleure tenue mécanique des adsorbants par rapport aux adsorbants liquides, permettent la régénération de l'adsorbant, sont simples à concevoir et moins coûteuses, et offrent une meilleure cinétique d'adsorption avec des techniques comme l'adsorption en lit fluidisé ou par injection directe. Cependant, elles ont des inconvénients tels qu'une capacité d'adsorption dynamique généralement inférieure à la capacité statique, la nécessité de prévoir au moins deux lits en parallèle pour une régénération continue, le risque d'érosion ou d'obstruction de l'adsorbant par les particules dans le flux gazeux, et des difficultés de condensation et de récupération de l'adsorbat lors de la désorption par gaz chaud [25].

III.2.B.7. Techniques de désorption (régénération de l'adsorbant)

L'adsorption physique est un phénomène réversible exothermique et est suivie d'une étape de désorption ou de régénération endothermique qui consiste à récupérer le dioxyde de carbone fixé par l'adsorbant. Il peut être accompli de l'une des manières suivantes :

- a. **Augmentation de la température (TSA - Température Swing Adsorption)** : Cette méthode consiste à chauffer l'adsorbant pour libérer les composés adsorbés. Le lit est généralement balayé avec un gaz chaud tel que de l'air ou l'azote pour faciliter la désorption du composé. Cette méthode est efficace pour régénération du dioxyde de carbone [33].
- b. **Diminution de la pression totale (PSA - Pressure Swing Adsorption)** : Cette méthode implique la modification de la pression partielle du composé adsorbé dans la phase gazeuse pour favoriser sa désorption de l'adsorbant. En ajustant la pression, le composé adsorbé peut être libéré et récupéré [34].
- c. **Stripping par inerte** : Cette méthode consiste à réduire la pression partielle du composé adsorbé sans nécessairement modifier la pression totale ou la température. Elle est souvent utilisée pour purger les gaz inertes des vides

laissés dans l'absorbeur après la désorption. Le gaz de purge peut être le produit raffiné lui-même. Cette technique est souvent combinée avec les méthodes TSA et PSA.

- d. Désorption par un composé adsorbable :** Dans cette méthode, les substances adsorbées sont déplacées de l'adsorbant en les remplaçant par un autre composé qui a une plus grande affinité pour l'adsorbant. Cette méthode est utilisée lorsque les composés adsorbés sont fortement liés à l'adsorbant.

La figure ci-dessous montre qu'une diminution de la quantité adsorbée peut être obtenue, soit en augmentant la température, soit en diminuant la pression partielle de l'adsorbé, ou encore par une combinaison de ces moyens.

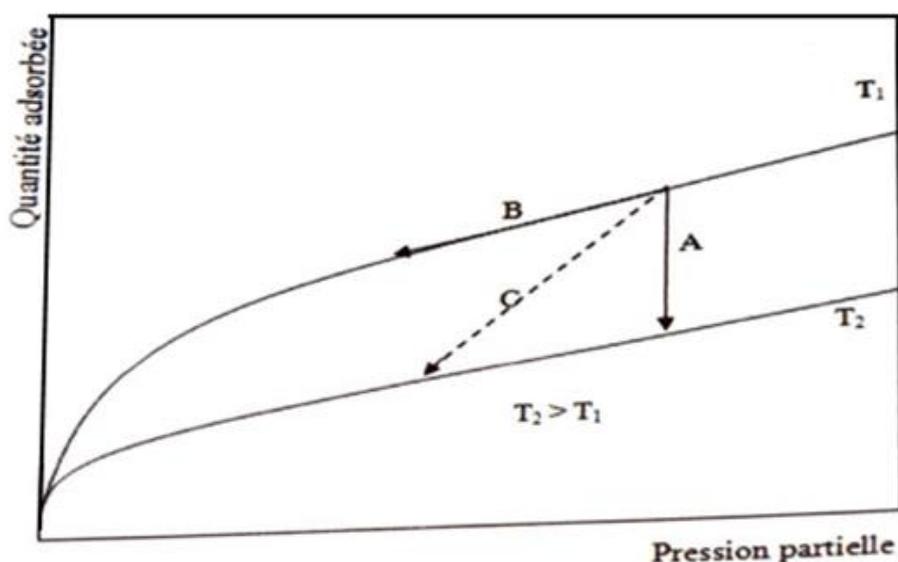


Figure III.13 : Présentation graphique des méthodes de désorption[33].

- A : Régénération par augmentation de la température (TSA).
- B : Régénération par diminution de la pression (PSA).
- C : Régénération par combinaison TSA, PSA.

Chapitre IV

*Problématique et
dimensionnement des
équipements*

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la partie calcul de notre étude. Au cours de notre stage pratique qui a été réalisé dans l'unité d'ammoniac de la Société Fertial Annaba, notamment dans la section décarbonatation, où nous avons vu les perturbations dans cette section et les nombreux problèmes liés à l'utilisation du MEA tel que : la corrosion, le moussage, la dégradation de la MEA, problème d'absorption, consommation de l'énergie. Tout d'abord, nous commençons à détailler ces différents problèmes, afin d'élucider et mieux comprendre la problématique de cette étude. Ensuite, nous allons entamer la partie calcul des équipements intervenant à la résolution de ce problème.

IV.1.1. Dégradation de la MEA

Les causes de la dégradation de la MEA sont nombreuses et les produits de dégradation contribuent à une perte importante de la MEA et réduisent l'efficacité des unités de décarbonatation. Les causes sont les suivantes :

a. Dégradation thermique

Lorsque la MEA est exposée à des températures élevées, elle se dégrade par décomposition thermique. Les rebouilleurs à chauffage direct rencontrent ce problème lorsque les températures de fond sont élevées. La décomposition est relativement sensible dans la plage de température allant de 130°C à 180°C.

b. Dégradation par formation des produits non régénérables

- Réaction avec le CO₂

En plus de la réaction de la MEA avec le CO₂ où elle forme des produits régénérables. La MEA réagit aussi avec le CO₂ de façon irréversible. Les réactions sont très lentes et très complexes.

- Réaction avec l'oxygène

La MEA s'oxyde rapidement au contact de l'air pour donner des produits organiques corrosifs et pouvant également initier le moussage [35].

IV.1.2. Problème de corrosion

La corrosion représente le principal défi dans les unités de décarbonatation et a suscité une attention particulière. L'expérience a montré qu'une augmentation de la charge en gaz acide entraîne une augmentation de la corrosion. Cela dépend aussi de plusieurs facteurs tel que la nature des produits de dégradation de la MEA, concentration de la solution de la MEA dans les colonnes, ainsi que de la nature du métal utilisé (colonne, conduite...etc) [36].

Lorsque l'eau de mer est utilisée dans les échangeurs 108-CA/CB pour refroidir l'MEA, cela entraîne une corrosion localisée par piqûre en raison de la présence excessive de chlorures. Les tubes peuvent être perforés par cette corrosion, ce qui entraîne une contamination de la solution d'MEA par l'eau de mer, ce qui entraîne une

diminution de la concentration de la solution d'MEA pauvre et une décarbonation médiocre du gaz, ce qui justifie la présence de l'échangeur 113-C.



Figure IV.1 : Corrosion des échangeurs de Fertil Annaba.

IV.1.3. Problème de moussage

La mousse est un système micro hétérogène qui se compose d'une phase gazeuse dispersée et d'un milieu liquide.

Formule de Laplace :
$$P = \frac{2S}{R}$$

Cette formule représente la corrélation entre la pression du gaz dans la bulle (P), son rayon (R) et la tension interphasique (S). En cas de surpression de la pression du gaz dans la bulle par rapport à la pression extérieure (Pext) [37].

À une température de 20 °C, la tension superficielle de la MEA est de 48,8 ergs/cm², tandis que celle de l'eau est de 72,6 ergs/cm². Selon Laplace, les solutions aqueuses de MEA sont moussantes, même si elles sont sans impuretés. Pour cette raison, l'augmentation de la concentration de la solution de la MEA encourage le moussage d'une part et accroît les pertes de la MEA d'autre part [38].

Il est conseillé d'exécuter des opérations à des concentrations aussi faibles que possible, afin d'obtenir une solution de MEA à une tension superficielle plus élevée.

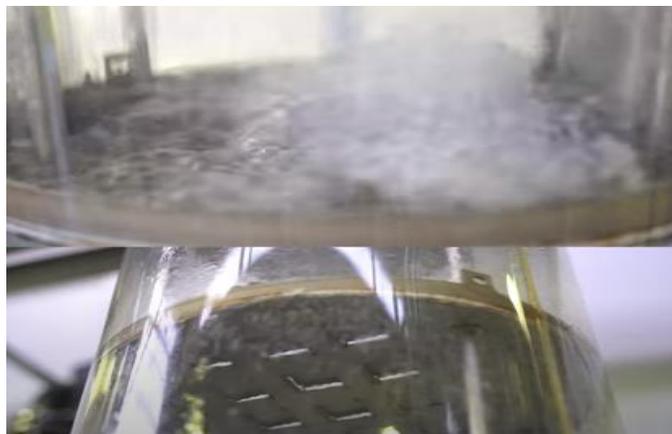


Figure IV.2 : Le moussage dans le plateau de la colonne.

IV.1.4. Arrêt de l'unité et intervention

Le processus de synthèse est perturbé par les différents arrêts causés par la corrosion causée par l'utilisation de la solution d'MEA, ce qui entraîne de grandes pertes dans la production (manque à gagner). De plus, les interventions dans la section de décarbonatation sont très nombreuses et coûteuses.

Ces problèmes peuvent avoir des répercussions néfastes sur le traitement ultérieur du gaz et donc sur le rendement global de l'unité et sur des pertes économiques et par conséquent un fonctionnement instable pouvant conduire à fermeture générale de l'unité. Pour cela nous avons proposé de remplacer l'absorption du dioxyde de carbone par MEA par l'adsorption à l'aide de tamis moléculaire (zéolite de type 10A).

Cette étude va comporter alors les points suivants :

- Présentation graphique du déséquilibre de la quantité de dioxyde de carbone absorbée par MEA.
- Détermination de la masse du tamis nécessaire pour adsorber la quantité totale de CO_2 dans le gaz de procédé.
- Calcul de la hauteur du tamis.
- Calcul du débit d'azote utilisé pour la régénération du tamis.
- Calcul de la perte de charge à travers le lit.
- Calcul les surfaces d'échanges des échangeurs utilisés pour chauffer le gaz inerte (N_2) nécessaire à la régénération, et refroidir le gaz de procédé.

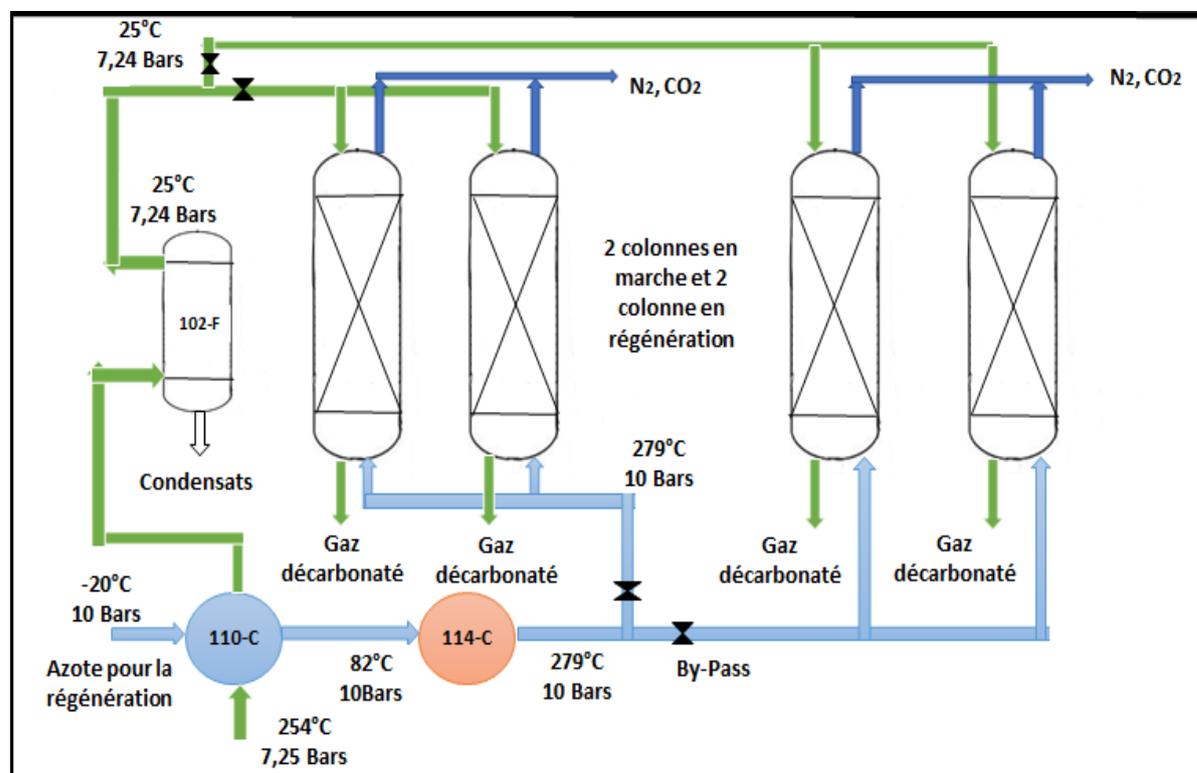


Figure IV.3 : Décarbonatation du GP et régénération du tamis moléculaire (procédé proposé).

IV.2. Présentation graphique

Tableau IV.1 : Les valeurs réelles et design de la quantité de CO₂ absorbée par MEA.

Les jours	Sortie LTS (entrée l'absorbeur 101E) (%)		Entrée méthanateur (sortie l'absorbeur 101E) (ppm)	
	Réelle	Design	Réelle	Design
23/02/2024 (1 ^{er} -j)	17,10	18,15	650	100
25/02/2024 (2 ^{ème} -j)	18,77	18,15	721	100
28/02/2024 (3 ^{ème} -j)	18,86	18,15	251	100
29/02/2024 (4 ^{ème} -j)	17,07	18,15	222	100
03/03/2024 (5 ^{ème} -j)	17,20	18,15	1400	100
04/03/2024 (6 ^{ème} -j)	17,51	18,15	425	100
05/03/2024 (7 ^{ème} -j)	17,18	18,15	381	100
06/03/2024 (8 ^{ème} -j)	17,74	18,15	766	100
07/03/2024 (9 ^{ème} -j)	17,52	18,15	1500	100

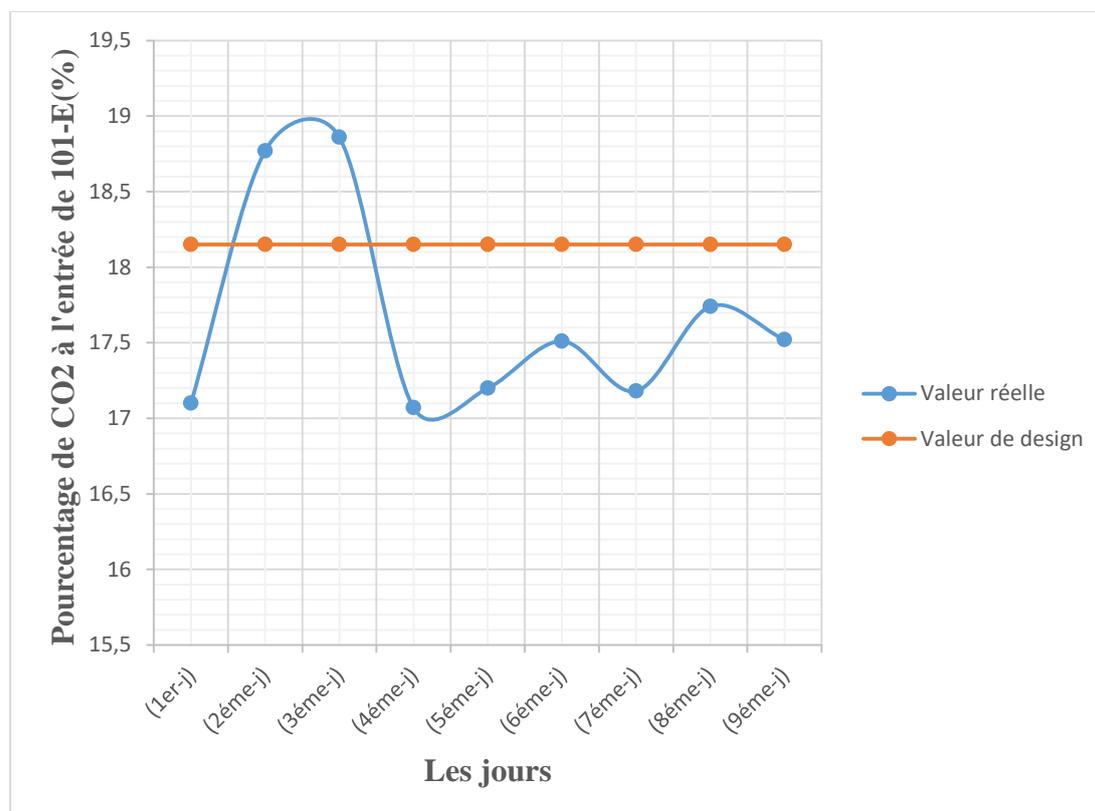


Figure IV.4 : Présentation graphique du pourcentage du CO₂ à l'entrée de l'absorbeur.



Figure IV.5 : Présentation graphique de la quantité de CO₂ à la sortie de l'absorbeur.

- **Discussion**

Les graphiques représentent une comparaison des valeurs réelles et du design de la quantité de dioxyde de carbone à l'entrée et à la sortie de la colonne d'absorption (101E) pour certains jours lors de notre formation pratique.

On constate des déséquilibres importants dans le pourcentage de CO₂ absorbé par la solution aqueuse utilisée (MEA). Prenons également un exemple au jour (28/02/2024) : Lors de l'insertion de la colonne, le pourcentage de CO₂ était de 18,86% au lieu de 18,15%, et ce jour-là également à la sortie, on constate qu'il était 251 ppm au lieu de 100 ppm. Cette hausse de la concentration en gaz acide entraîne une augmentation de la corrosion des équipements.

Ces déséquilibres conduisent directement à un défaut d'efficacité finale de l'ammoniac.

L'une des raisons les plus importantes de ces déséquilibres est la nature de l'amine (MEA) qui est corrosif ainsi que sa concentration, car les ingénieurs utilisent dans ce procédé un rapport de concentration de 13% au lieu de 18% à 20%. Ainsi, la solution devient plus aqueuse et n'absorbe pas le dioxyde de carbone gazeux dans une grande mesure. De plus, la mousse présente dans les plateaux de la colonne d'absorption obstrue l'écoulement de la solution MEA, qui absorbera le dioxyde de carbone gazeux.

IV.3. Calcul de la masse du tamis

Au cours de notre période de stage, nous avons pris le débit volumique réel du gaz à l'entrée de l'absorbeur pendant divers jours, comme indiqué dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.2 : Le débit volumique réel du gaz à l'entrée de l'absorbeur pour 3 jours.

Dates	28-02-2024	29-02-2024	01-03-2024
Débit	Q = 40794 Nm ³ /h	Q = 41566 Nm ³ /h	Q = 41224 Nm ³ /h

Le choix du débit a été fait pour ce jour (28-02-2024) car les autres jours, l'unité était en panne.

On va convertir en débit molaire comme suit :

- 1 m³ = 10²⁷ Nm³
- Q_t = 40794 Nm³ Q_t = 40794m³
- 1m³ = 10³ L Q_t = 40794 × 10³ L
- 1 mol = 22,4 L Q_t = $\frac{40794 \times 10^3}{22,4} = 1821160,714$ (mol/h).

Débit molaire : $\dot{n}_t = 1821160,714$ (mol/h) = 1821,160714 (Kmol/h).

On convertir on débit massique pour calculer la masse moléculaire à partir des fractions massiques :

$$W_i = \frac{Y_i \cdot M_i}{\sum Y_i \cdot M_i}$$

Y_i : Fraction molaire.

M_i : Masse molaire.

W_i : Fraction massique.

Tableau IV.3 : Fraction molaire et massique des constituants du gaz de procédé à l'entrée de l'adsorbeur (voir tableau n°01 d'annexe n°01).

Constituants	Masse molaire (g/mol)	Fraction molaire	Fraction massique
H ₂	2	0,6097	0,081612165
N ₂	28	0,1918	0,371236966
CO	28	0,005	0,009369936
CO ₂	44	0,1815	0,534488067
CH ₄	16	0,003	0,00321255
He	4	0,0003	0,0000803138

AN :

$$W_{CO_2} = \frac{0,1815 \times 44}{(0,6097 \times 2) + (0,1918 \times 28) + (0,005 \times 28) + (0,1815 \times 44) + (0,003 \times 16) + (0,0003 \times 4)}$$

$$W_{CO_2} = 0,534488067$$

IV.3.1. Calcul la masse moléculaire moyenne du gaz

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

\dot{M}_{GP} : Masse moléculaire moyenne du gaz.

W_i : Fraction massique.

M_i : Masse molaire.

$$M_{GP} = (0,081612165 \times 2) + (0,371236966 \times 28) + (0,009369939 \times 28) + (0,534488067 \times 44) + (0,00321255 \times 16) + (0,0000803138 \times 4)$$

$$\dot{M}_{GP} = 34,3894146 \text{ (g/mol)} = 34,3894146 \text{ (Kg/Kmol)}.$$

IV.3.2. Calcul débit massique totale du gaz

$$\dot{m}_t = \dot{n}_t \times \dot{M}_{GP}$$

\dot{m}_t : Débit massique totale du gaz.

\dot{n}_t : Débit molaire totale du gaz.

\dot{M}_{GP} : Masse moléculaire moyenne du gaz.

$$\dot{m}_t = 1821,160714 \times 34,3894146$$

$$\dot{m}_t = 62628,65085 \text{ (Kg/h)}.$$

Afin de réduire la hauteur du lit à la hauteur des équipements déjà en place, il est possible d'utiliser la colonne d'absorption 101-E ou les strippeurs 102-EA/EB en coopération, nous divisons le débit molaire par deux, ceci dans le but d'éviter l'achat d'autres colonnes supplémentaires.

Débit molaire totale du gaz :

$$\dot{n}_t = \frac{182116,714}{2}$$

$$\dot{n}_t = 91058,357 \text{ (mol/h)}.$$

Débit massique totale du gaz :

$$\dot{m}_t = \frac{62628,65085}{2}$$

$$\dot{m}_t = 31314,32543 \text{ (Kg/h)}.$$

IV.3.3. Calcul débit massique du CO₂

$$\dot{m}_{CO_2} = \dot{m}_t \times W_{CO_2}$$

\dot{m}_{CO_2} : Débit massique du CO₂.

\dot{m}_t : Débit totale du gaz.

W_{CO_2} : Fraction massique du CO₂.

$$\dot{m}_{CO_2} = 31314,32543 \times 0,534488067$$

$$\dot{m}_{CO_2} = 16737,13327 \text{ (Kg/h)}.$$

IV.3.4. Calcul débit molaire du CO₂

$$\dot{n} = \frac{\dot{m}_{CO_2}}{M_{CO_2}}$$

\dot{n}_{CO_2} : Débit molaire du CO₂.

\dot{m}_{CO_2} : Débit massique du CO₂.

M_{CO_2} : Masse molaire du CO₂ (44g = 0,044 Kg).

$$\dot{n}_{CO_2} = \frac{16737,13327}{0,044}$$

$$\dot{n}_{CO_2} = 380389,3924 \text{ (mol/h)}.$$

Les isothermes d'adsorption des différents types de tamis (4A, 5A, 13X, 10A) sont utilisées pour déterminer la masse nécessaire du tamis moléculaire-zéolithe pour adsorber la quantité totale de CO₂ présente dans le gaz du procédé.

Selon ces courbes d'isothermes (**voir annexe n°02**) il est observé que :

- ✚ Augmentation de la quantité adsorbée → Augmentation de la pression partielle du CO₂ → Diminution de température.

Ainsi, la pression partielle maximale du CO₂ a été utilisée sur ces isothermes, qui égale à 1000 mm Hg.

IV.3.5. Calcul la pression d'entrée du gaz à la colonne d'adsorption

$$\text{On a : } P_{CO_2} = 1000 \text{ mm Hg} = \frac{1000}{760} = 1,315789474 \text{ (bar)}.$$

$$\text{A partir la loi de Dalton: } P_{CO_2} = P_t \times Y_{CO_2}$$

P_{CO_2} : Pression partielle du CO₂.

P_t : Pression totale du gaz.

Y_{CO_2} : Fraction molaire du CO₂.

$$P_t = \frac{P_{CO_2}}{Y_{CO_2}}$$

$$P_t = \frac{1,315789474}{0,1815} = 7,249528782 \text{ (bar)}.$$

Selon les isothermes d'adsorption, les quantités de CO₂ adsorbées pour 100 Kg de tamis moléculaire (zéolithe) sont calculées dans ce tableau ci-dessous :

Tableau IV.4 : Variation de la quantité de CO₂ adsorbée avec la température pour différents types de tamis.

Type de tamis	Température (°C)	Masse CO ₂ /100Kg de tamis	Masse du tamis (Kg)
4A	0	18,2125	367596,5957
	10	17,5	382563,0285
	20	16,875	396732,0296
5A	0	19,375	345540,8
	25	18,75	357058,8266
13A	0	23,125	289507,1567
	10	21,875	306050,4228
	20	21,025	318423,4482
10A	0	25,625	261262,5561
	25	23,125	289507,1568

Selon le tableau suivant, il est évident que la température est inversement liée à la quantité d'adsorbée, ce qui indique qu'il s'agit d'un phénomène exothermique. La quantité de CO₂ adsorbé est grandement influencée par le diamètre des pores. En augmentant, la quantité adsorbée augmente également. La teneur en CO₂ par 100 kg de tamis est plus élevée pour les tamis (13X et 10A) à des températures variées (0 °C et 25 °C).

- 13X : $\begin{cases} 0\text{ }^{\circ}\text{C} = 23,125 \\ 25\text{ }^{\circ}\text{C} = 25,625 \end{cases}$
- 10A : $\begin{cases} 0\text{ }^{\circ}\text{C} = 25,625 \\ 25\text{ }^{\circ}\text{C} = 23,125 \end{cases}$

Cependant, les températures basses perturbent le processus, donc nous travaillons à une température de 25 °C pour le tamis 10A et une masse de CO₂ /100 Kg du tamis de 23,125.

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

Donc la masse de CO₂ par poste est :

$$M_t = \dot{m}_{\text{CO}_2} \times 4$$

$$M_t = 16737,13327 \times 4$$

$$M_t = 66948,53308 \text{ (Kg)}.$$

Donc la masse du tamis nécessaire pour adsorber cette masse est :

$$m_{\text{TM}} = \frac{M_t \times 100}{23,125} = \frac{66948,53 \times 100}{23,125}$$

$$m_{\text{TM}} = 289507,1568 \text{ (Kg)}.$$

IV.3.6. Calcul du volume du lit

$$V_{\text{lit}} = \frac{m_{TM}}{\rho_{TM}}$$

V_{lit} : Volume du lit (m^3).

M_{TM} : Masse du tamis moléculaire (Kg).

ρ_{TM} : Masse volumique du tamis 10A (Kg/m^3).

$$V_{\text{lit}} = \frac{289507,1568}{700}$$

$$V_{\text{lit}} = 413,582 \text{ (m}^3\text{)}.$$

IV.3.7. Calcul de la hauteur du lit

$$H_{\text{lit}} = \frac{V_{\text{lit}}}{S_c}$$

H_{lit} : Hauteur du lit (m).

V_{lit} : Volume du lit (m^3).

S_c : Section du l'adsorbeur (m^2).

$$H_{\text{lit}} = \frac{413,582}{14,61}$$

$$H_{\text{lit}} = 28,308 \text{ (m)}.$$

Selon ces résultats, on constate que la hauteur du lit est plus basse que celle à la hauteur des strippeurs ($H_{\text{st}} = 29,565 \text{ m}$), ce qui nous permet d'économiser deux colonnes en utilisant celle déjà sur place.

IV.4. Calcul du débit d'azote utilisé pour la régénération du tamis

Dans la colonne, on évalue le débit massique d'azote en se basant sur le bilan thermique.

Pour cela, il faudra tenir compte de la quantité de chaleur absorbée par le lit ainsi que de la quantité de chaleur d'adsorption.

$$\dot{m}_{N_2} = \frac{\text{Chaleur de condensation (adsorption)}\Delta H_v + \text{chaleur absorbée par le lit } Q_{\text{lit}}}{C_{pN_2 \text{ moy}} \times \Delta T_{N_2}}$$

IV.4.1. Calcul de la chaleur de condensation (ΔH_v) du CO_2

$$\Delta H_v = R \times T_c \left[7.08 \times \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{0.354} + 10.95 \times W \times \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{0.456} \right]$$

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

R : Constante des gaz parfaits ($R=2 \text{ cal/mol.k}$).

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

W : constante (w=0,293).

T : Température d'entrer du CO₂ (T =298 k).

$$\Delta H_v = 2 \times 304,1 \left[7,08 \times \left(1 - \frac{298}{304,1} \right)^{0,354} + 10,95 \times 0,293 \times \left(1 - \frac{298}{304,1} \right)^{0,456} \right]$$

$$\Delta H_v = 1407,42539 \text{ (Cal/mol)}.$$

On convertir en (Kcal/h) on multiple par le nombre de mole du CO₂ (débit molaire du CO₂).

$$\Delta H_v = \Delta H_v \times \dot{n}_{CO_2}$$

$$\Delta H_v = 1407,42539 \times 380389,3924$$

$$\Delta H_v = 535369689 \text{ (Cal/h)}.$$

$$\Delta H_v = 535369,689 \text{ (Kcal/h)}.$$

IV.4.2. Calcul de la chaleur absorbée par le lit (Q_{lit})

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

m_{TM} : Masse su tamis en (kg).

C_{p_{lit}} : 0,19 (Kcal/Kg.k).

Δθ : (θ₁-θ₂) en (k).

θ₁ : Température d'entré d'azote.

θ₂ : Température de sortie d'azote.

$$\Delta\theta = (552 - 253) = 299 \text{ (k)}.$$

$$Q_{lit} = 289507,1568 \times 0,19 \times 299$$

$$Q_{lit} = 16446901,58 \text{ (Kcal)}.$$

IV.4.3. Calcul la chaleur spécifique moyenne d'azote (C_{p_{N2moy}})

$$C_{p_{N_2}} = \sqrt[2]{C_{p_{N_2e}} \times C_{p_{N_2s}}}$$

C_{p_{N2e}} : Capacité calorifique à la température d'entré.

C_{p_{N2s}} : Capacité calorifique à la température de sortie.

Pour calculer les Cp d'azote on utilise la formule illustrée dans le tableau (**voir annexe n°02**).

$$T_e = -20 \text{ }^\circ\text{C} = 253 \text{ k}.$$

$$T_s = 279 \text{ }^\circ\text{C} = 552 \text{ k}.$$

$$C_{p_{N_2e}} = [31,15 + (-0,01357 \times T) + (0,0000268 \times T^2) + (-0,00000011 \times T^3)]$$

Alors : $CP_{eN_2} = 29,25409415$ (Cal/mol.k).

$CP_{sN_2} = 29,97526451$ (Cal/mol. k).

$Cp_{N_2moy} = 29,612484$ (Cal/mol. k).

On convertir en (Kcal/Kg.k) avec ($M_{N_2} = 28$).

$$Cp_{N_2moy} = \frac{29,612484}{28}$$

$Cp_{N_2moy} = 1,057588714$ (Kcal/Kg.k).

Alors :

$$\dot{m}_{N_2} = \frac{535369,689 + 16446901,58}{1,057588714 \times 299}$$

$\dot{m}_{N_2} = 53704,141434$ (Kg/h).

Parce qu'on travaille avec deux colonnes en marche et deux colonnes en régénération donc le débit d'azote total nécessaire est :

$$\dot{m}_{N_2 \text{ total}} = \dot{m}_{N_2} \times 2 = 53704,1414 \times 2$$

$\dot{m}_{N_2 \text{ total}} = 107408,2828$ (Kg/h).

IV.5. Calcul la perte de charge à travers le lit

Nous allons déterminer la perte de charge à travers le lit en utilisant la formule suivante :

$$\Delta p = \frac{F_C \times G^2 \times \beta \times H_{lit}}{D_P \times \rho_{N_2}}$$

ΔP : Perte de charge (bar).

F_C : Facteur de friction.

D_P : Diamètre effective des particules de tamis moléculaires (3×10^{-3}).

β : Coefficient caractérisant la forme du tamis ($\beta = 0,304$).

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

G : La vitesse du gaz en (Kg/m^2h).

ρ_{N_2} : Masse volumique du gaz en (Kg/m^3).

IV.5.1. Calcul la vitesse du gaz de procédé

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

$$G = \frac{53704,1414}{14,61 \times 3600}$$

$$G = 1,021068929 \text{ (Kg/m}^2\text{.s)}.$$

IV.5.2. Calcul le facteur de friction : $F_c = f(\text{Re})$

La formule de Reynolds :

$$\text{Re} = \frac{D_p \times G}{\mu}$$

μ : viscosité dynamique d' N_2 en centpoise à 552 k qui égale à 534,2°F.

D'après (**Figure n°01 d'annexe n°03**) on trouve : $\mu = 0,028 \times C_p$

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

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

$$\text{Re} = \frac{(3 \times 10^{-3}) \times (1,021068929)}{0,000028}$$

$$\text{Re} = 109,4002424.$$

On détermine le facteur de friction à partir (**Figure n°02 d'annexe n°03**) :

On trouve : $F_c = 14,22$.

IV.5.3. Calcul la masse volumique d'azote

$$\rho_{\text{N}_2} = \frac{P \times M_{\text{N}_2}}{R \times T}$$

P : Pression d'azote ($P = 10 \text{ Bar} = 10 \times 10^5 \text{ Pa}$).

M_{N_2} : Masse volumique d'azote (28×10^{-3}) = 0,028 (Kg/mol).

R : Constante du gaz parfait ($R = 8,32 \text{ (J/mol.k)}$).

T : Température de sortie ($T_s = 552 \text{ k}$).

$$\rho_{\text{N}_2} = \frac{10^6 \times 0,028}{8,32 \times 552}$$

$$\rho_{\text{N}_2} = 6,09671126 \text{ (Kg/m}^3\text{)}.$$

Donc : La perte de charge à travers le lit :

$$\Delta p = \frac{(14,22) \times (1,021068929)^2 \times (0,304) \times (28,304)}{(3 \times 10^{-3}) \times (6,09671126)}$$

$$\Delta P = 6974,51857 \text{ (Kg/m. S}^2\text{)} = 6974,51857 \text{ (Pa)}.$$

On convertir en bar :

$$\Delta p = \frac{6974,51857}{10^5} = 0,06974 \text{ (bar)}.$$

Il est intéressant de noter que cette diminution de charge ne dépasse pas 0,5 bar, ce qui explique la meilleure application du phénomène d'adsorption par notre tamis moléculaire.

IV.6. Dimensionnement des échangeurs utilisés

Dans cette section, nous allons évaluer les zones de transfert de chaleur afin de refroidir le gaz de procédé et le gaz de synthèse, tout en réchauffant l'azote requis pour la régénération. Cela pour préserver les échangeurs déjà en place et éviter toute modification susceptible de perturber le processus. Cela nous aidera également à économiser de l'énergie thermique.

Ainsi, nous allons utiliser l'échangeur 110-CA pour la décarbonatation et l'échangeur 114-C pour la méthanisation, qui servent à chauffer l'azote de régénération.

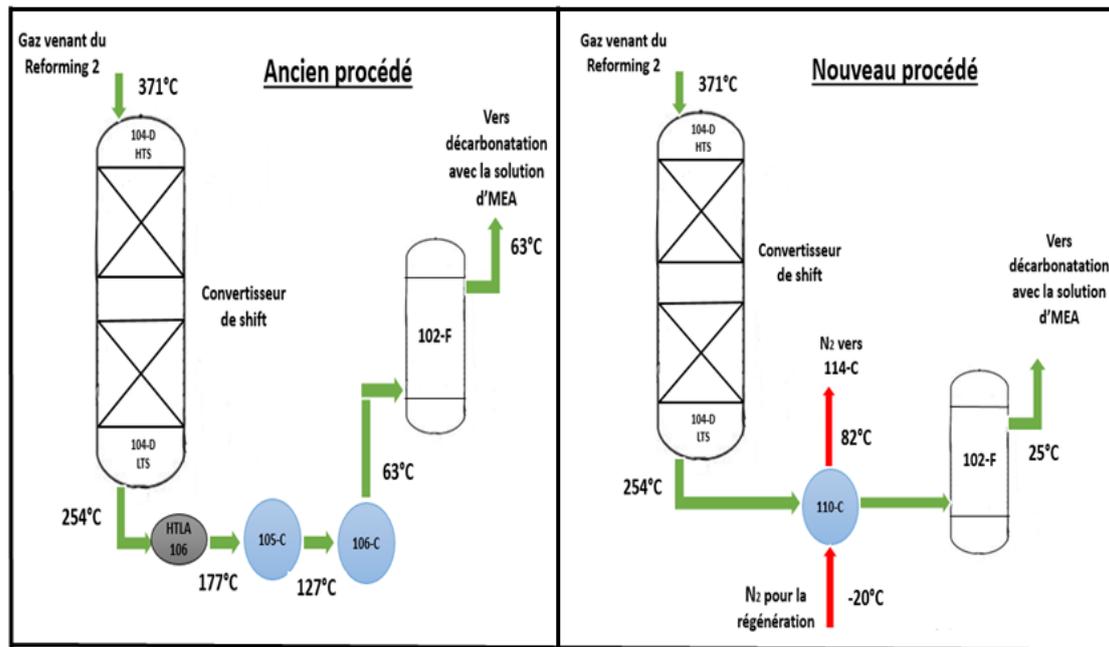


Figure IV.6 : Comparaison des deux procédés (section conversion de shift).

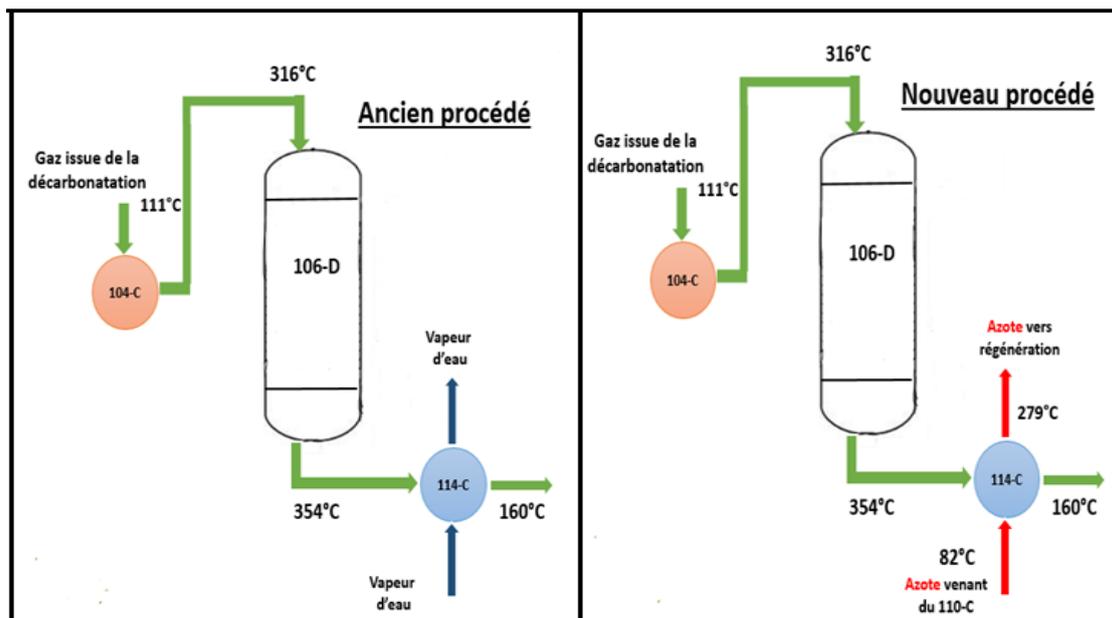


Figure IV.7 : Comparaison des deux procédés (section de méthanisation).

IV.6.1. Calcul des surfaces d'échanges

a. Pour un échangeur de type 1-1

$$\Phi' = S \times \Delta\theta'_{DTLM} \times U'$$

Φ' : La quantité de chaleur cédée par le fluide chaud lors de son passage dans l'échangeur en (Kcal/h).

U' : Coefficient globale de transfert de chaleur en (Kcal/m². h.°C).

S' : Surface d'échange en (m²).

$\Delta\theta'_{DTLM}$: La température moyenne logarithmique en (°C), est calculée comme suit :

$$\Delta\theta'_{DTLM} = \frac{\Delta\theta'_s - \Delta\theta'_e}{\ln \frac{\Delta\theta'_s}{\Delta\theta'_e}}$$

Le calcul de $\Delta\theta'_{DTLM}$ s'effectue avec un fonctionnement à contre-courant car cette valeur devient plus élevée ainsi que la quantité de chaleur transférée.

$\Delta\theta'_e$: Représente l'écart de température entre le fluide chaud à la sortie et le fluide froid à l'entrée de l'échangeur en (°C) calculé à partir de la formule suivante :

$$\Delta\theta'_e = (\theta_2 - \theta'_1)$$

θ_2 : La température de sortie de fluide chaud (gaz de procédé).

θ'_1 : La température d'entrée du fluide froid (gaz inerte N₂).

$\Delta\theta'_s$: Représente l'écart de température entre le fluide chaud à l'entrée et le fluide froid à la sortie de l'échangeur en (°C) calculé à partir de la formule suivante :

$$\Delta\theta'_s = (\theta_1 - \theta'_2)$$

θ_1 : La température d'entrée de fluide chaud (gaz de procédé).

θ'_2 : La température de sortie de fluide froid (gaz inerte N₂).

b. Pour un échangeur de type 2-1 :

$$\Phi = S \times \Delta\theta_{DTLM} \times U \times \lambda$$

La même formule du premier type d'échangeur, mais on ajoute λ qui est un facteur de correction de $\Delta\theta_{DTLM}$.

Et le flux de chaleur ϕ est calculé à partir de la formule suivante :

$$\phi = \dot{m}t \times C_{p_g} \times \Delta T_g$$

ϕ : La quantité de chaleur cédée par le fluide chaud lors de son passage dans l'échangeur en (Kcal/h).

C_{pg} : La chaleur spécifique du gaz de procédé en (Kcal/Kg.k).

ΔT_g : l'écart de la température entre l'entrée et la sortie du gaz de procédé en (k).

Pour calculer les surfaces d'échanges nous calculons les flux de chaleurs (Φ) à partir des chaleurs spécifiques (C_{pg}).

IV.6.2. Calcul de la chaleur spécifique (C_{pg}) du gaz de procédé dans l'échangeur 110-CA

Il s'agit d'un échangeur de type (2-1) avec deux passes sur le tube et une passe sur la calandre. Le gaz est à une température d'entrée de 254°C et sort à 25°C du côté du tube. La température de pénétration de l'azote côté calandre sera de -20 °C.

Les tableaux suivants regroupent les différentes chaleurs spécifiques des différents composants de notre gaz.

Tableau IV.5 : Chaleurs spécifiques du gaz de procédé à l'entrée de l'adsorbent.

Constituants	Masse molaire M_i (g/mol)	Fraction massique (W_i)	$C_{pg T_e}$ (Cal/mol.k)	$C_{pg T_s}$ (Cal/mol.k)	$C_{pg moy}$ (Cal/mol.k)	$C_{pg moy}/M_i$ (Kcal/Kg.k)
H ₂	2	0,081612165	7,04687	6,86138	6,953506	3,476753
N ₂	28	0,371236966	29,831752	29,194988	29,511653	1,053988
CO	28	0,009369936	7,2324	6,9576	7,093669	0,253345
CO ₂	44	0,534488067	11,080056	8,955042	9,961042	0,226387
CH ₄	16	0,00321255	11,4005	8,767	9,997409	0,624838
He	4	0,0000803138	4,97	4,97	4,97	1,2425

Les différentes formules utilisées pour le calcul des chaleurs spécifiques (**voir tableau n°02 d'annexe n°01**) :

Calcul effectué pour : $T_e = 254^\circ\text{C} = 527\text{k}$; $T_s = 25^\circ\text{C} = 298\text{k}$

$$C_{p_{H_2}} = 6,62 + 0,00081 \times T$$

$$C_{p_{H_2 T_e}} = 6,62 + (0,00081 \times 527)$$

$$C_{p_{H_2 T_e}} = 7,04687 \text{ (Cal/mol.k)}$$

$$C_{p_{H_2 T_s}} = 6,62 + (0,00081 \times 298)$$

$$C_{p_{H_2 T_s}} = 6,86138 \text{ (Cal/mol.k)}$$

$$C_{p_{moy}} = \sqrt{(C_{p_{gT_e}} \times C_{p_{gT_s}})}$$

$$C_{p_{moy}} = \sqrt{(7,04687 \times 6,86138)}$$

$$C_{p_{moy}} = 6,953506 \text{ (Cal/mol.k)}$$

On convertir en (Cal/Kg.k) :

$$C_{p_{gmoy}} = C_{pg moy} / M_i$$

$$Cp_{gmoy} = 6,953506 / 2$$

$$Cp_{gmoy} = 3,476753 \text{ (Kcal/Kg.k).}$$

$$\text{Alors : } Cp_g = \sum Cp_{gmoy} \times Wi$$

$$Cp_g = (3,476753 \times 0,081612165) + (1,053988 \times 0,371236966) + (0,253345 \times 0,009369936) + (0,226387 \times 0,534488067) + (0,624838 \times 0,00321255) + (1,2425 \times 0,0000803138)$$

$$Cp_g = 0,80050674 \text{ (Kcal/Kg. k).}$$

- La température d'azote est dans l'intervalle $[-20 \text{ °C} ; 82 \text{ °C}]$, on peut poser 3 différentes températures de sortie à ce intervalle pour calculer la chaleur spécifique d'azote.

Tableau IV.6 : Chaleurs spécifiques de l'azote nécessaire à la régénération de 110-CA.

Constituant	Mi(g/mol)	Wi	Cp_{gTe} (Cal/mol.k)	Cp_{gTs} (Cal/mol.k)	Cp_{gmoye} (Cal/mol.k)	Cp_{gmoye}/Mi (Kcal/Kg.k)
N ₂ régénération à (82 °C)	28	1	29,254094	29,217992	29,236037	1,0441442
N ₂ régénération à (80 °C)	28	1	29,254094	29,215454	29,234768	1,044099
N ₂ régénération à (70°C)	28	1	29,254094	29,204594	29,229334	1,043905

$$\text{Alors : } Cp_{N_2} = (1,0441442 + 1,044099 + 1,043905) / 3$$

$$Cp_{N_2} = 1,0440494 \text{ (Kcal/Kg. k).}$$

IV.6.3. Détermination de la température de sortie du fluide (azote de régénération) dans l'échangeur 110-CA

Bilan thermique :

$$\dot{m}_t \times Cp_g \times \Delta T_g = \dot{m}'_{N_2} \times Cp_{N_2} \times \Delta T_{N_2}$$

Cp_g : Chaleur spécifique du gaz de procédé.

Cp_{N_2} : Chaleur spécifique de l'azote.

\dot{m}_t : Débit massique du gaz destiné à la régénération.

$$\Delta T_g = T_e - T_s$$

$$\Delta T_{N2} = t_e - t_s$$

Donc :

$$62628,65085 \times 0,80050674 \times (527 - 298) = 107408,2828 \times 1,0440494 \times (T_s - 253)$$

$$11480836,48 = 112139,55 (T_s - 253)$$

$$102,37991 = T_s - 253$$

$$T_s = 102,37991 + 253$$

$$T_{SN2} = 355,37991 \text{ (k)} = 82,37991 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

IV.6.4. Calcul de flux de chaleur cédé par le fluide chaud (ϕ)

$$\phi = \dot{m}_t \times C_{p_g} \times \Delta T_g$$

$$\phi = 62628,65085 \times 0,80050674 \times (527 - 298)$$

$$\phi = 11480836,48 \text{ (Kcal/h)}.$$

IV.6.5. Calcul la surface d'échange de l'échangeur 110-CA :

$$\phi = S \times \Delta \theta_{DTLM} \times U \times \lambda$$

$$\text{Donc : } S = \frac{\phi}{\Delta \theta_{DTLM} \times U \times \lambda}$$

S : Surface d'échange.

λ : Facteur de correction.

U : Coefficient global de transfert de chaleur de l'échangeur 110-CA, U = 755 Kcal/m².h.°C.

$\Delta \theta_{DTLM}$: La moyenne logarithmique des différences de température à contre-courant.

$$\text{Alors : } \Delta \theta_e = (254 - 82) = 172 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$\Delta \theta_s = (25 - (-20)) = 45 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$\Delta \theta_{\Delta TLM} = \frac{\Delta \theta_s - \Delta \theta_e}{\ln\left(\frac{\Delta \theta_s}{\Delta \theta_e}\right)} = \frac{45 - 172}{\ln\left(\frac{45}{172}\right)}$$

$$\Delta \theta_{\Delta TLM} = 94,7173108 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

- **Facteur de correction $\lambda = f(P, R)$:** Les deux rapports P et R.

$$\mathbf{P} = \frac{ts - te}{Te - te} ; \mathbf{R} = \frac{Te - Ts}{ts - te}$$

Te : Température entre de gaz.

Ts : Température sortie de gaz.

te : Température entre d'azote.

ts : Température sortie d'azote.

Les températures doivent être converties en degré fahrenheit (°F).

$$\text{Gaz : } T_e = 254 \text{ (}^\circ\text{C)} \times 1,8 + 32 \quad ; \quad T_e = 489,2 \text{ (}^\circ\text{F)}.$$

$$T_s = 25 \text{ (}^\circ\text{C)} \times 1,8 + 32 \quad ; \quad T_s = 77 \text{ (}^\circ\text{F)}.$$

$$\text{Azote : } T_e = -20 \text{ (}^\circ\text{C)} \times 1,8 + 32 \quad ; \quad T_e = -4 \text{ (}^\circ\text{F)}.$$

$$T_s = 82 \text{ (}^\circ\text{C)} \times 1,8 + 32 \quad ; \quad T_s = 179,6 \text{ (}^\circ\text{F)}.$$

$$P = \frac{179,6+4}{489,2+4} \quad ; \quad P = 0,372.$$

$$R = \frac{489,2-77}{179,6+4} \quad ; \quad R = 2,245.$$

D'après (**Figure n°03 d'annexe n°03**) on peut tirer le facteur de correction : $\lambda = 0,55$.

Alors la surface d'échange nécessaire est :

$$S = \frac{11480836,48}{94,7173108 \times 755 \times 0,55}$$

$$S = 291 \text{ (m}^2\text{)} < 293 \text{ (m}^2\text{)}.$$

Cette surface est approximativement la surface de l'échangeur 110-CA utilisé dans l'ancien procédé, elle peut donc être exploitée.

IV.6.6. Calcul de la chaleur spécifique ($C_{p_g \text{ syn}}$) du gaz de synthèse dans l'échangeur 114-C

Il s'agit d'un échangeur de type (1-1). Le gaz entre dans le tube atteint une température de 359°C et sort à 160°C. L'azote entre dans la calandre à une température de 82°C. Il sera employé pour régénérer les tamis dans les deux colonnes.

Tableau IV.7 : Fractions massiques et molaires et chaleurs spécifique du gaz de synthèse à la sortie de méthanateur.

constituants	Mi (g/mol)	Fraction molaire (Yi)	Fraction massique (Wi)	$C_{p_g T_e}$ (Cal/mol.k)	$C_{p_g T_s}$ (Cal/mol.k)	$C_{p_g \text{ moye}}$ (Cal/mol.k)	$C_{p_{g \text{ moy}}} /$ Mi (Kcal/Kg.k)
H ₂	2	0,7399	0,17309627	7,13192	6,97073	7,050864	3,525432
N ₂	28	0,2467	0,80800094	30,501528	29,405885	29,948697	1,069596
CH ₄	16	0,01	0,01871564	12,608	10,3195	11,406501	0,712906
He	4	0,0004	0,00018716	4,97	4,97	4,97	1,2425
CO et CO ₂	-	≤ 10 ppm	-	-	-	-	-

Calcul effectué pour : $T_e = 359^\circ\text{C} = 632\text{k}$; $T_s = 160^\circ\text{C} = 438\text{k}$

$$C_{p_{g \text{ syn}}} = \sum C_{p_{g \text{ moy}}} \times W_i$$

$$C_{p_{g \text{ syn}}} = (3,525432 \times 0,17309627) + (1,069596 \times 0,80800094) + (0,712906 \times 0,01871564) + (1,2425 \times 0,00018716)$$

$$C_{p_{g \text{ syn}}} = 1,488048741 \text{ (Kcal/Kg.k.)}$$

- La température d'azote est dans l'intervalle $[82^\circ\text{C} ; 279^\circ\text{C}]$, on peut poser 3 différents températures de sortie à ce intervalle pour calculer la chaleur spécifique d'azote.

Tableau IV.8 : Chaleurs spécifiques de l'azote nécessaire à la régénération de 114-C.

constituants	Mi (g/mol)	Wi	$C_{p_{gT_e}}$ (Cal/mol.k)	$C_{p_{gT_s}}$ (Cal/mol.k)	$C_{p_{g \text{ moye}}}$ (Cal/mol.k)	$C_{p_{g \text{ moy}}}/M_i$ (Kcal/Kg.k)
N ₂ régénération à (279°C)	28	1	29,217992	29,975265	29,594206	1,056936
N ₂ régénération à (270°C)	28	1	29,217992	29,922310	29,568054	1,056002
N ₂ régénération à (269°C)	28	1	29,217992	29,916514	29,565190	1,055899

$$C_{p_{N_2}} = (1,056936 + 1,056002 + 1,055899) / 3$$

$$C_{p_{N_2}} = 1,056279 \text{ (Kcal/Kg.k.)}$$

IV.6.7. Détermination de la température de sortie du fluide froid (azote de régénération) dans l'échangeur 114-C

Bilan thermique :

$$\dot{m}_{\text{syn}} \times C_{p_{g \text{ syn}}} \times \Delta T_{g \text{ syn}} = \dot{m}_{N_2} \times C_{p'_{N_2}} \times \Delta T'_{N_2}$$

\dot{m}_{syn} : Débit massique du gaz de synthèse à la sortie du méthanateur.

\dot{m}_{N_2} : Débit massique du gaz d'azote pour la régénération, $\dot{m}_{N_2} = 75476,62 \text{ (Kg/h)}$.

$C_{p_{g \text{ syn}}}$: Chaleur spécifique du gaz de synthèse à la sortie du méthanateur.

$C_{p'_{N_2}}$: Chaleur spécifique de l'azote.

$$\Delta T_{g \text{ syn}} : T'_e - T'_s$$

$$\Delta T'_{N_2} : t'_e - t'_s$$

Donc :

$$75476,62 \times 1,488048741 \times (632 - 433) = 107408,2828 \times 1,056279 \times (t'_s - 355)$$

$$22350264,98 = 113453,1135 (t'_s - 355)$$

$$197,0000143 = (t'_s - 355)$$

$$t'_s = 552,00000143 \text{ (k)}.$$

$$\text{Alors : } t'_{sN_2} = 552,00000143 \text{ (k)} = 279,0000143 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Selon le fournisseur, la régénération peut être effectuée à une température de 280°C.

IV.6.8. Calcul de flux de chaleur cédé par le fluide chaud (ϕ')

$$\phi' = \dot{m}_{\text{syn}} \times C_{p_{g \text{ syn}}} \times \Delta T_{g \text{ syn}}$$

$$\phi' = 75476,62 \times 1,488048741 \times (632 - 433)$$

$$\phi' = 22350264,98 \text{ (Kcal/h)}.$$

IV.6.9. Calcul la surface d'échange de l'échangeur 114-C

$$\phi' = S' \times \Delta\theta'_{\Delta TLM} \times U'$$

$$\text{Alors : } S' = \frac{\phi'}{\Delta\theta'_{\Delta TLM} \times U'}$$

U' : Coefficient global de transfert de chaleur de l'échangeur 114-C ($U = 388 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$).

$\Delta\theta'_{\Delta TLM}$: La moyenne logarithmique des différences de température à contre-courant.

$$\text{Alors : } \Delta\theta'_e = (359 - 279) = 80 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

$$\Delta\theta'_s = (160 - 82) = 78 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

$$\Delta\theta'_{\Delta TLM} = \frac{\Delta\theta'_s - \Delta\theta'_e}{\ln\left(\frac{\Delta\theta'_s}{\Delta\theta'_e}\right)} = \frac{78 - 80}{\ln\left(\frac{78}{80}\right)}$$

$$\Delta\theta_{\Delta TLM} = 78,9957041 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Donc la surface d'échange nécessaire est :

$$S' = \frac{22350264,98}{78,9957041 \times 388}$$

$$S = 729 \text{ (m}^2\text{)}.$$

Cette surface est plus grande que la surface de l'échangeur 114-C (465m²) utilisé dans l'ancien procédé, et en raison de la disponibilité de l'espace, nous avons proposé d'acheter un nouvel échangeur.

Tableau IV.9 : Modifications sur les échangeurs utilisés.

Echangeur	Fluide coté tube	Fluide coté calandre	Surface d'échange (m ²)
110-CA	Eau de mer	CO ₂ +MEA	293
110-CA modifié	Gaz de procédé	Azote	291
114-C	Gaz de synthèse	Vapeur d'eau	465
114-C modifié	Gaz de synthèse	Azote	729

Au vu des résultats obtenus, nous remarquons que :

- La surface calculée est tout à fait compatible avec la surface de l'échangeur 110-CA utilisé dans l'ancien procédé, par contre pour l'échangeur 114-C ce n'est pas la même donc nous achèterons un autre échangeur.
- En utilisant l'azote comme liquide de refroidissement, tous les problèmes de corrosion causés par la solution MEA et l'eau de mer dans les échangeurs sont évités.
- Nous évitons les pannes causées par la corrosion qui peuvent perturber le processus à tout moment, réduisant ainsi la production d'ammoniac.

Chapitre V
Etude économique

V. Etude économique

Dans cette partie, nous examinerons le coût de revient du procédé de décarbonatation à l'aide d'un tamis moléculaire et le comparerons aux coûts supplémentaires liés à l'ancien procédé de décarbonatation.

Les frais de l'ancien procédé proviennent de :

- Quantité d'électricité nécessaire pour le fonctionnement de la pompe 106-J.
- Coût de la consommation excessive de la solution de MEA en raison de sa corrosivité.
- Coût des arrêts.

Le coût du procédé proposé tient compte de :

- Coût du tamis moléculaire à base de zéolite pour quatre colonnes.
- Coût de deux colonnes supplémentaires nécessaires au fonctionnement.
- Coût de la quantité d'azote nécessaire à la régénération.
- Coût d'un nouvel échangeur.

V.A. Ancien procédé

V.A.1. Calcul de la consommation d'MEA

Le prix unitaire de 1 litre de MEA = 600 DA

Prix = Consommation annuelle de MEA × 600 DA

Tableau V.1 : Consommation d'MEA avec les prix d'achat pour les trois années.

Consommation d'MEA			
Prix \ année	2021	2022	2023
Consommation (L)	91200	61160	10880
Prix (DA)	54720000	36696000	6528000

V.A.2. Calcul de la consommation en électricité

Tableau V.2 : Consommation d'électricité (MW) pour trois années.

Consommation d'électricité dans unité d'ammoniac			
Année	2021	2022	2023
Consommation(MW)	5368,00	7990,500	6218,3
Consommation d'électricité dans toute l'industrie			
Année	2021	2022	2023
Consommation(MW)	81588,975	89499,350	63337,352

Tableau V.3 : Prix unitaires d'électricité (KW/h) pour les trois années.

Prix unitaires d'électricité (KW/h)			
Année	2021	2022	2023
Prix du(KW/h) en DA	2,40	2,48	2,50

La pompe 106-J consomme 7,5 (KW/h)

Consommation 106-J en (KW/an) = Consommation 106-J en (KW/h) \times 24 h \times 335j

○ AN pour l'année 2021 :

Consommation 106J = 7,5 \times 24 \times 335

Consommation 106J = 60300 (KW/an).

Prix unitaire (KW/an) = 2,40 \times 24 \times 335

Prix unitaire (KW/an) = 19296 (DA).

Prix de consommation annuel = 60300 \times 19296

Prix de consommation annuel = 1163548800 (DA).

Tableau V.4 : Coût de la consommation en électricité pour les trois années.

Coût de la consommation en électricité				
pompe	Prix	Prix en 2021 (DA)	Prix en 2022 (DA)	Prix en 2023 (DA)
106-J		1163548800	1202333760	1212030000

V.A.3. Coût des arrêts

Les causes pour lesquelles les arrêts dans la section de décarbonatation se produisent :

- Les échangeurs manquent d'eau de mer.
- Procédure de réalisation des colonnes d'absorption et des strippeurs.
- Travaux sur les pompes d'MEA.
- Les échangeurs 109-CB1/2 rencontrent un problème de corrosion.
- Fuite dans la tremp HTIA-106.
- Le remplissage des trous des plateaux de la colonne d'absorption avec du bouchage.
- Une panne survient dans le four 101-B, plus précisément dans les tubes catalytiques (le catalyseur est devenu une poudre et s'est déposé au bout du tube, ce qui empêche le passage du gaz). Cela entraînera des problèmes dans toutes les parties de l'unité d'ammoniac.

Prix de vente d'une 1 tonne NH₃ = 430 dollars.

Tableau V.5 : Les valeurs du dollar (\$) en (DA) pour les trois années.

Année	2021	2022	2023
La valeur de 1(\$) en (DA)	137,7	138,02	134,40

Pour calculer le manque à gagner il faut d'abord calculer la quantité d'ammoniac non produite comme suit :

Calcul de la quantité d'ammoniac non produite :

- AN pour année 2021 :

$$\text{Quantité d'ammoniac non produite} = \frac{3865 \times 1000}{24}$$

$$\text{Quantité d'ammoniac non produite} = 161041,66 \text{ tonnes.}$$

$$\text{Manque à gagner} = 161041,66 \times 430 = 69247913,8 (\$)$$

$$\text{Manque à gagner} = 69247913,8 \times 137,7$$

$$\text{Manque à gagner} = 9535437730 \text{ (DA).}$$

Tableau V.6 : Le manque à gagner des quantités d'ammoniac non produite pour les trois années.

Année	2021	2022	2023
Les heures d'arrêts totaux (h)	3865	5254	6666
Quantité d'ammoniac non produite (tonne)	161041,66	218916,66	277750
Manque à gagner (DA)	9535437730	$1,29 \cdot 10^{10}$	$1,60 \cdot 10^{10}$

D'après cette étude économique nous résumons que :

- ✚ L'ancien procédé utilise également de la vapeur d'eau, qu'il reçoit gratuitement de (Centrale 2) de la société de Ferial Annaba.
- ✚ Nous allons utiliser la moyenne des trois années :

$$\text{Moyenne} = (\text{cout 2021} + \text{cout 2022} + \text{cout 2023})$$

- MEA : 32648000 (DA).
- Electricité : 1192637520 (DA).
- Manque à gagner : $1,2812 \cdot 10^{10}$ (DA).

- ✚ Le montant total de l'ancien procédé est :

Totale = (MEA + Electricité + Manque à gagner)

$$\text{Totale} = 32648000 + 1192637520 + 1,2812 \cdot 10^{10}$$

$$\text{Totale} = 14037000000 \text{ (DA)} = 1,4037 \cdot 10^{10} \text{ (DA)}.$$

V.B. Nouveau procédé

Tableau V.7 : Prix unitaire des différentes matières.

Matière	Prix unitaire (DA)
Azote	1 m ³ = 20
Tamis moléculaire	1 Kg = 185
Colonne	1 colonne = 210000000
Echangeur	19807362,077

V.B.1. Prix d'achat d'azote

On doit d'abord connaître le débit volumique d'azote pour déterminer son prix :

$$Q_{N_2} = \frac{\dot{m}_{N_2}}{\rho_{N_2}}$$

Q_{N_2} : Débit volumique d'azote en (m³/h).

\dot{m}_{N_2} : Débit massique totale d'azote (Kg/h).

ρ_{N_2} : Masse volumique du gaz en (Kg/h).

$$Q_{N_2} = \frac{107408,2828}{6,09671126}$$

$$Q_{N_2} = 17617,41342 \text{ (m}^3\text{/h)}.$$

Alors le prix d'achat d'azote :

$$\text{Le prix} = \frac{17617,41342 \times 20}{1}$$

$$\text{Le prix d'azote} = 352348,27 \text{ (DA)}.$$

V.B.2. Prix d'achat le tamis moléculaire

La masse nécessaire du tamis a été déterminée :

$$m_{TM} = 289507,1568 \text{ (Kg)}$$

Dans ce procédé on utilise 4 colonnes pleines de tamis moléculaire, donc on multiplie la masse de tamis par quatre :

$$m_{TM4} = m_{TM} \times 4$$

$$m_{TM4} = 1158028,627 \text{ (Kg)}.$$

$$\text{Prix d'achat du tamis} = 1158028,627 \times 185$$

Prix d'achat du tamis = 214235296 (DA).

V.B.3. Prix d'achat des colonnes

Le procédé proposé nécessite deux nouvelles colonnes :

Prix unitaire de 2 colonnes = Prix unitaire d'une colonne \times 2

Prix unitaire de colonnes = 210000000 \times 2

Prix unitaire de 2 colonnes = 420000000 (DA).

De là, nous résumons que :

✚ Le montant total de nouveau procédé est :

Totale = (prix d'achat d'azote + prix d'achat du tamis moléculaire + prix d'achat des colonnes + prix d'échangeur)

Totale = 352348,27 + 214235296 + 420000000 + 19807362,077

Totale = 654395006,347 (DA).

V.B.4. Comparaison entre les frais (ancien procédé) et le prix d'achat du procédé proposé

Tableau V.8 : Comparaison des prix entre les deux procédés.

Cout	L'ancien procédé	Procédé proposé	Gain
Prix (DA)	14037000000	654395006,347	13382604993.6

Il est intéressant de noter que l'utilisation du procédé actuel, avec les coûts supplémentaires de production tels que (MEA, vapeur d'eau, électricité, coûts des arrêts), nous permet d'investir dans ce nouveau procédé avec un bénéfice supplémentaire de 654395006,347 (DA).

Le nouveau procédé nous permet d'éviter les problèmes suivants:

- La corrosion des échangeurs utilisant de la solution d'MEA ou de l'eau de mer entraîne des perturbations dans le processus de décarbonatation.
- La consommation excessive de la solution d'MEA entraîne un coût.
- Coût de la pompe 106J qui transporte les condensats vers la trempe HTIA-106 utilisée pour le refroidissement.
- Conséquences environnementales causées par la présence d'MEA dans l'air ou la mer.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce mémoire est le résultat des recherches réalisées pendant notre stage pratique à l'unité Fertial Annaba.

Nous avons pour mission d'analyser les problèmes qui peuvent affecter la production d'ammoniac.

Tout d'abord, nous avons réalisé une étude afin d'identifier les divers problèmes rencontrés dans la section de décarbonatation, afin de maintenir une production d'ammoniac de 1000 tonnes par jour tout en préservant les équipements du procédé, sans pour autant consommer de la matière première, à savoir la vapeur d'eau, l'électricité et le MEA.

Ensuite, nous avons réalisé nos calculs concernant la substitution de la méthode d'absorption par MEA par la méthode l'adsorption sur tamis moléculaire.

Selon les calculs effectués, il a été observé que la modification de la méthode d'absorption par MEA peut résoudre divers problèmes qui perturbent la production d'ammoniac tels que le refroidissement du gaz de synthèse lors de la section de décarbonatation, Aussi, la corrosion des échangeurs entraîne une consommation excessive de la solution d'MEA, ce qui permet également d'éviter l'utilisation des pompes et des rebouilleurs qui utilisent de manière continue la vapeur d'eau et l'électricité. Il est possible d'éviter les effets néfastes de la solution MEA qui est rejetée dans l'atmosphère.

Le dimensionnement des équipements qu'on a fait, nous a permis de trouver des résultats satisfaisants dont voilà les principaux :

Masse tamis moléculaire = 1158028,627(Kg) et surface d'échangeur = 729(m²).

Selon nos calculs, il est évident que l'utilisation de la zéolite 10A pour la décarbonatation est idéale pour ce type d'opération, tout en évitant de dépenser trop d'argent pour la consommation de l'MEA, tout en économisant de l'énergie thermique électrique et les frais d'arrêt, ce qui entraîne des pertes financières considérables sans impact sur le processus de fabrication.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] : Site web de Fertial, www.Fertial.DZ.
- [2] : Manuel Creusot-Loire entreprise-kELLOG France sonatrach ammoniac Annaba.
- [3] : <https://fr.scribd.com/document/542582947/Chapitre-II-CMI-2021>.
- [4] : <https://new.societechimiquedefrance.fr/produits/ammoniac/>.
- [5] : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Ammoniac>.
- [6] : A.ANEUR et K.CHENINE « Evaluation et modélisation de la conversion de CO et CO₂ au niveau du réacteur high température shift (HTS) ».Mémoire de master académique. Université Abdel Hamid Ibn Badis-Mostaganem, 2021.
- [7] : https://www.cchst.ca/oshanswers/chemicals/chem_profiles/ammonia.html.
- [8] : <https://www.iloencyclopaedia.org/fr/contents/part-x-96841/food-industry/overview-and-health-effects?amp;start=220%27&start=190>.
- [9] : G.HUSSON « Etude de la pollution par l'ammoniac ».Thèse. Université Libre de Bruxelles, 2022.
- [10] : <https://youmatter.world>.
- [11] : Manuel opératoire, technologique de KELLOG, 1975 volume 1, 2, 3 ; édition KELLOG, France.
- [12] : KIRK OTHMER "Encyclopedia of Chemical Technology" 24 volumes ; third édition, WILEY-INTERSCIENCE, 1979.
- [13] : R.PERRIN, J.-P.SCHARFF "Chimie industrielle" Tomes 1 et 2 ; éditions Masson, 1993.
- [14] : MAC KETTA "Encyclopedia of Chemical Processing and Design" 19 volumes ; édition Marcel Dekker, 1976.
- [15] : <https://fr.scribd.com/document/474207454/TP-Absorption>.
- [16] : C.GUERRI et S.KHELLOU « Récupération de CO₂ rejeté vers l'atmosphère au niveau de la section décarbonatation d'une unité de traitement de gaz naturel ». Mémoire de master. Université Kasdi Marbah Ouargla, 2013.
- [17] : C.DEXHAMPS « Etude de la capture de CO₂ par absorption physique dans les systèmes de production d'électricité basés sur la gazéification du carbon intégrée à un cycle combiné ». Thèse de doctorat. Ecole des Mines de Paris, 2004.
- [18] : K.MEKBEL « Absorption du CO₂ par une amine ». Mémoire de master. Ecole Nationale Polytechnique, 2015.
- [19] : A.TOUBAL et K.RIGUET « Contribution à la réduction d'entraînement de la monoéthanolamine dans la colonne de décarbonatation ». Mémoire de fin d'études. Université d'Annaba, 2002.
- [20] : Absorption avec réaction chimique, Technique de l'ingénieur.

- [21] : Notice technique, Badische aniline sodafabrik AG, Monoéthanolamine pure. 1968.
- [22] : <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24003832/>.
- [23] : J.C.CICILE "Distillation, Absorption, Colonnes à plateaux" Technique de l'ingénieur, J2622.
- [24] : R.PAPIN "Absorption" Technique de l'ingénieur, J2730, J2731.
- [25] : S.MARSTEAU " Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail" ; ED 4263, Institut National de Recherche et de Sécurité.
- [26] : A.KHALFAOUI « Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : application aux peaux d'orange et de banane ». Thèse de doctorat. Université Mentouri- Constantine, 2012.
- [27] : C.M.CREANGA « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique ». Thèse de doctorat. Université de Toulouse, 2007.
- [28] : A.DABROUSKI, P.PODKOSCIELNY, Z.HUBICKI, M.BARCZAK "Adsorption of Phenolcompounds by activatedcarbon" Chemosphere 58, 2005.
- [29] : S.MOREAU "Absorption et environnement" ENS, 2003
- [30] : N.YAHIAOUI « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxy pàtit et charbon actif ». Mémoire de Magister. Université de Tizi Ouzou, 2012.
- [31] : GENERAL SOURCES OF INFORMATION, U.S.Geological Survey Publication; Zeolite in sedimentary rocks .ch.in United States Mineral Resources, Professionals, Paper 820 ,1973.
- [32] : CLAIRE, FIALIPS, volume 178, 74-83, 1 STNOV, 2005.
- [33] : M.CLAUSSE « Etude d'un procédé d'adsorption TSA à chauffage et refroidissement indirects ». Thèse de Doctorat. Conservatoire Nationale des Arts et Métiers, 2003.
- [34] : L.MING-SUN, F.MEUNIER, G.BARON "Adsorption procédés et applications", Technique de l'ingénieur, J2731, 2022.
- [35] : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610211002281>.
- [36] : <https://www.camfil.com/fr-fr/infos/electronique-optique/effets-de-la-corrosion>.
- [37] : J.BRUCHON « Etude de la formation d'une structure de mousse par simulation directe de l'expansion de bulles dans une matrice liquide polymère ».Thèse de Doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004.
- [38] : P.LEPRINCE "Procédés de transformation" ; édition TECHNIP, 1998.

Annexes

Annexe n°1 : Représente les tableaux.

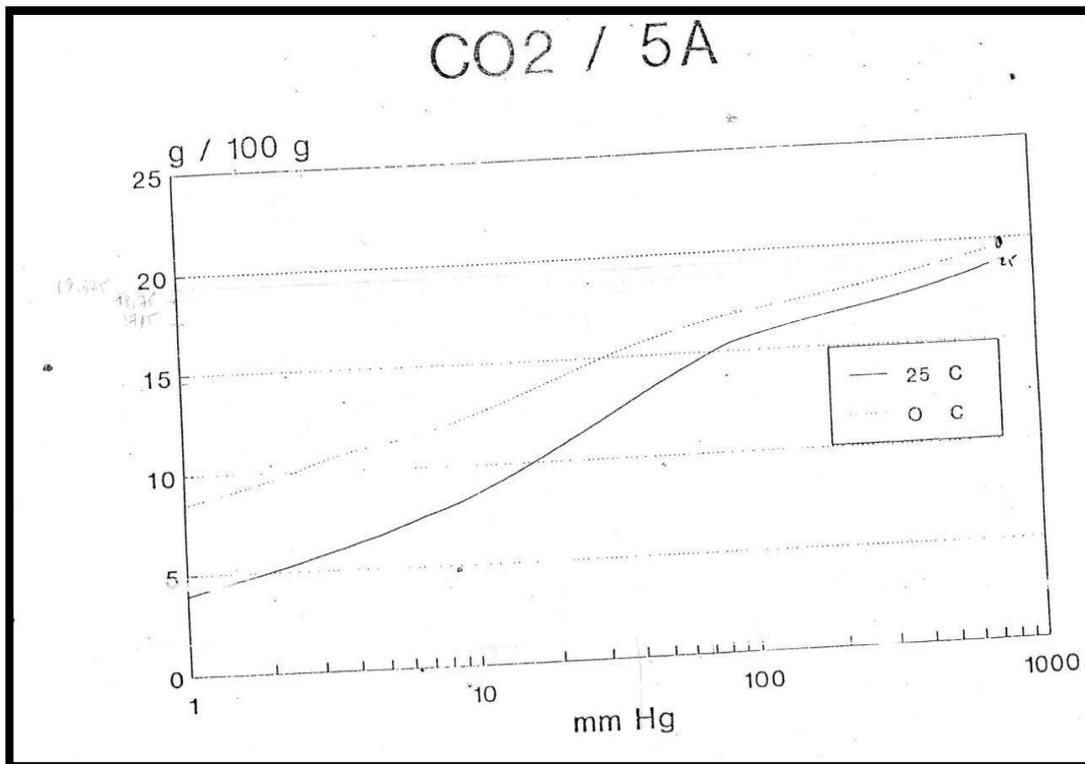
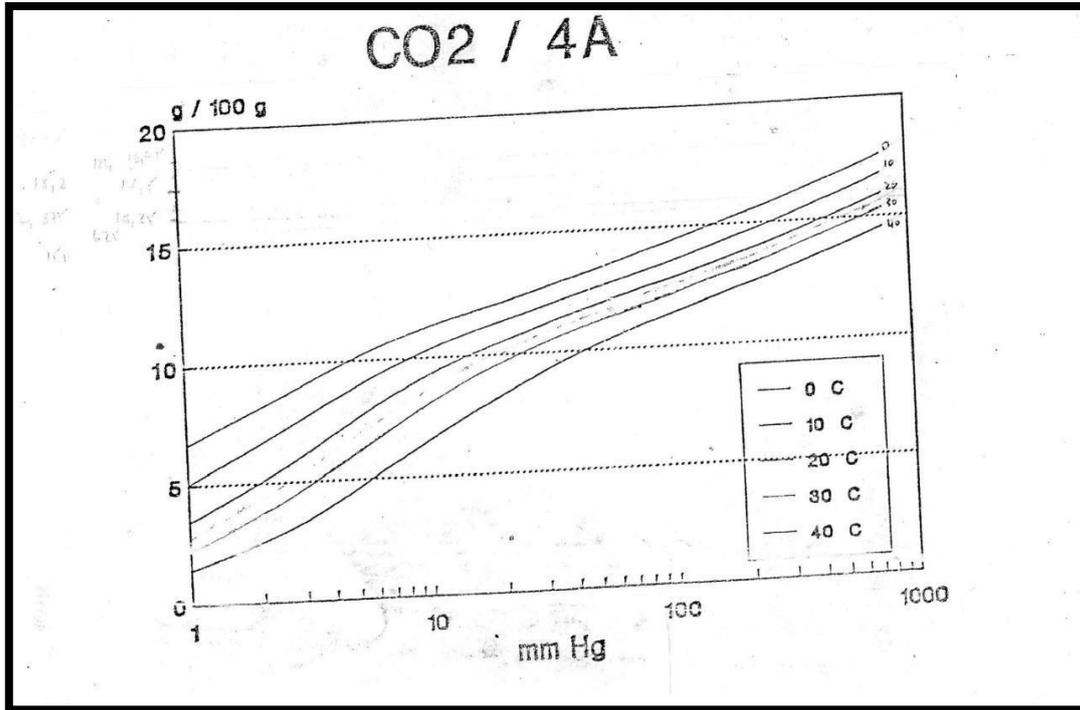
Tableau n°01 : Design d'analyses chimiques d'unité NH₃.

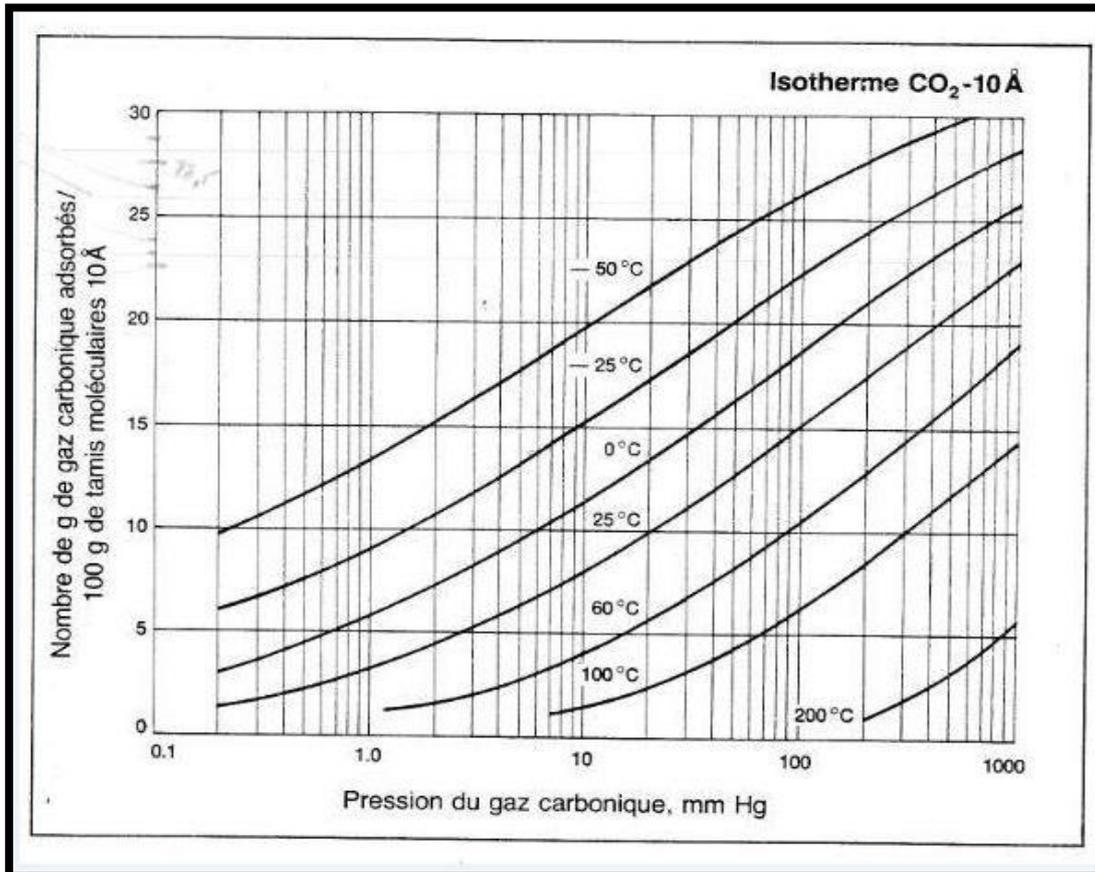
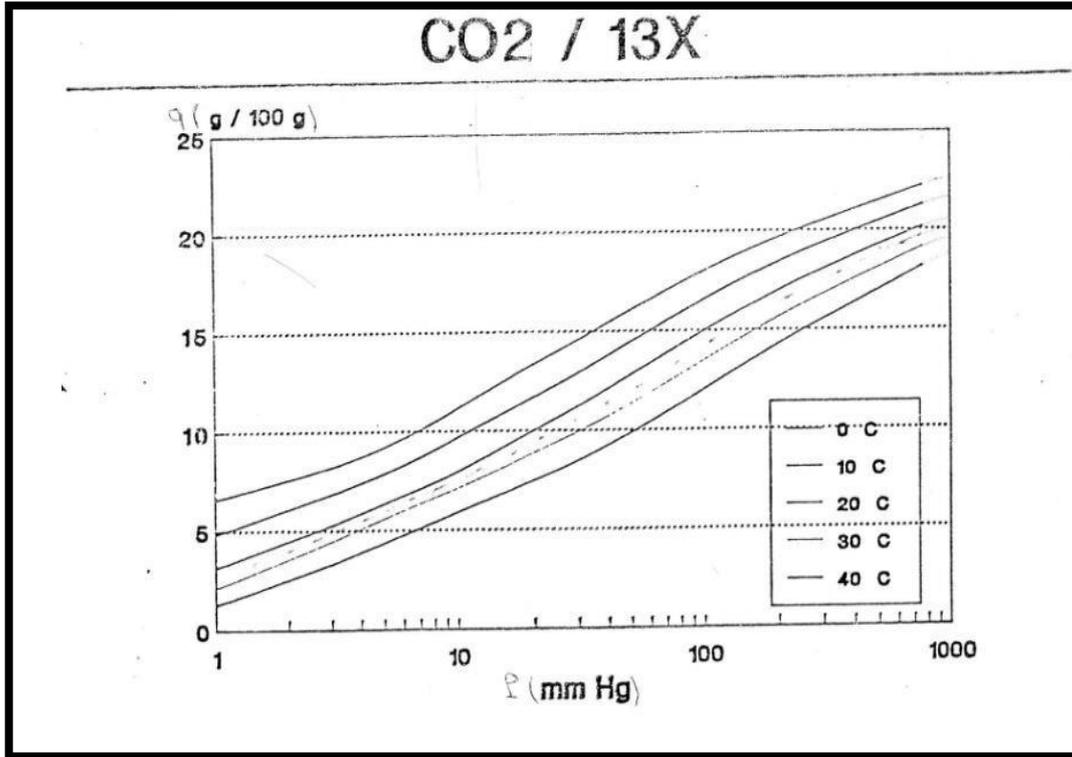
Réf	Reforming		Conversion de SHIFT		Méthanisation	
	Primaire	secondaire	HTS	LTS	Entrée	Sortie
	Design	Design	Design	Design	Design	Design
% H ₂	68,03	56,13	59,96	60,97	74,48	73,99
% N ₂	1,59	22,27	20,33	19,81	24,20	24,67
% CH ₄	9,63	0,33	0,30	0,30	0,36	1,00
% CO	10,18	12,96	3,11	0,50	0,61	10,00ppm
% CO ₂	10,57	8,00	16,02	18,15	100 ppm	10.00ppm
% He	0.05	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04

Tableau n°02 : Equation des chaleurs spécifiques des différents constituants du gaz GP et de synthèse.

Constituants	Formule du Cp (Cal/mol.k)
H ₂	$C_p = 6,62 + 0,00081 \times T$
N ₂	$C_p = 31,15 - 0,01357 \times T + 0,0000268 \times T^2 - 0,000000011 \times T^3$
CO	$C_p = 6,6 + 0,0012 \times T$
CO ₂	$C_p = 10,34 + 0.00274 \times T - 195500 / T^2$
CH ₄	$C_p = 5,34 + 0,0115 \times T$
He	$C_p = 4,97$

Annexe n°02: Représente les différents types d'isothermes d'adsorption (4A, 5A, 13X, 10A).





Annexe n° 03 : Représente les figures.

Figure n°01 : Viscosité dynamique d' N_2 en centpoise en fonction de la température.

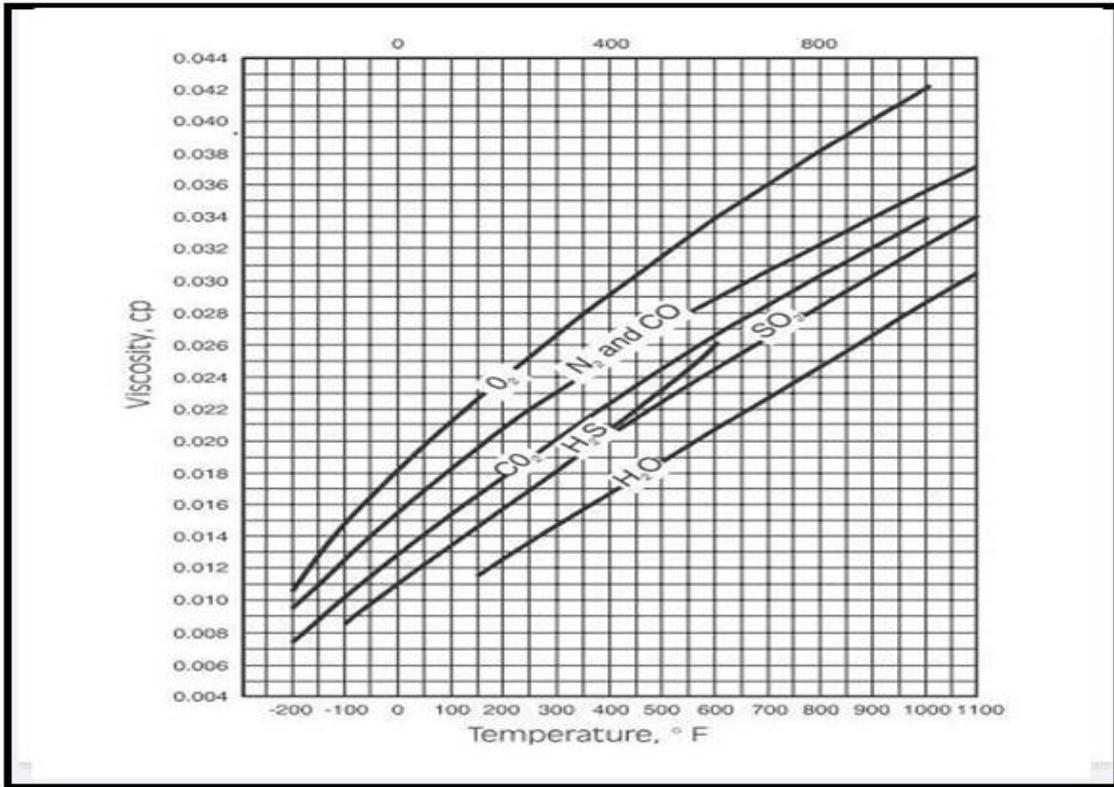


Figure n°02 : Coefficient de friction (F_c) en fonction de nombre de Reynolds (Re).

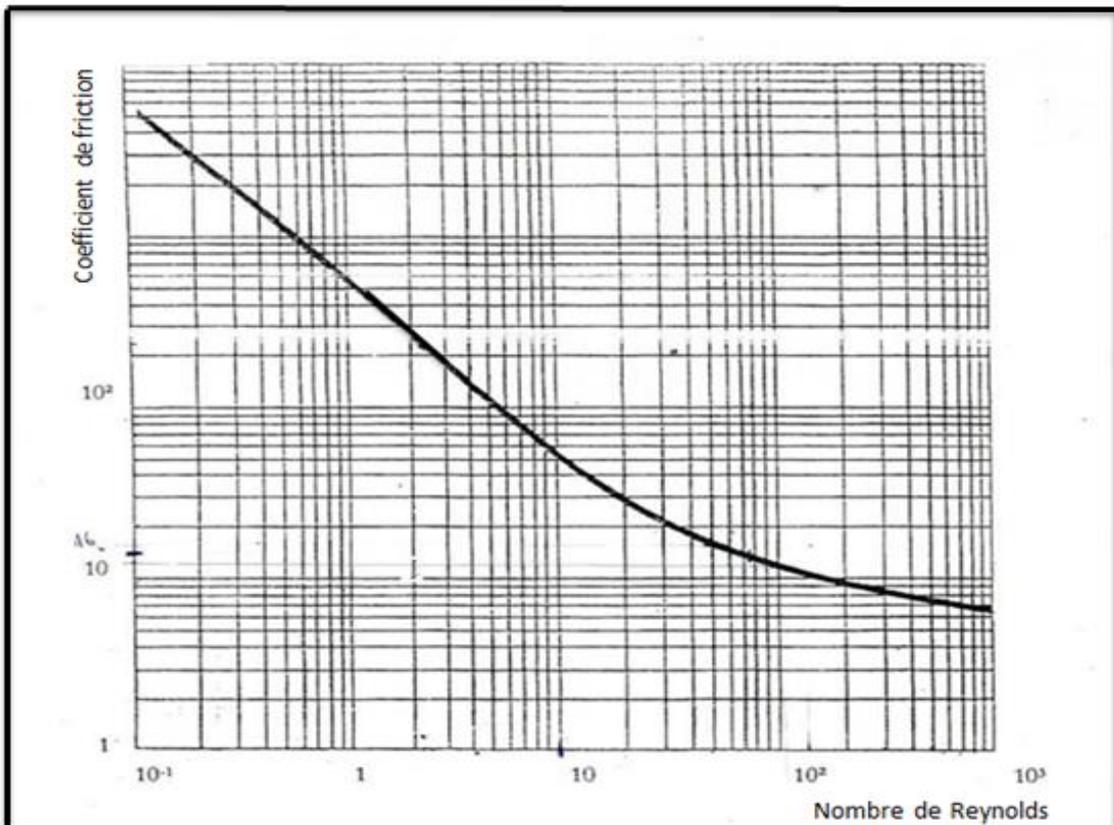


Figure n°03 : Facteur de correction en fonction de la température (°F), R et P pour les échangeurs de types (1-2).

