

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA  
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة بلجي مختار – عنابة

Faculté : TECHNOLOGIE  
Département : GENIE DES PROCEDES  
Domaine : SCIENCE ETTECHNIQUE

Filière : GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GENIEDES PROCEDES DEL'ENVIRONNEMENT

## Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

**Thème:**

**Etude et simulation d'une unité de décarbonatation de gaz  
de process au niveau de Fertial -Annaba-**

Présenté par : *SOUADKIA BADRI*  
*KADDOUR NASREDDINE*

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

**Jury de Soutenance :**

KERMICHE Messaoud	Dr.	BADJIMokhtar—Annaba-	Président
TOUBAL Abdelaziz	Professeur	BADJIMokhtar—Annaba-	Encadrant
SAOUDI Fethi	MAA	BADJIMokhtar—Annaba-	Examineur

Année Universitaire : 2022-2023

## *Dédicace*

*A la plus belle créature que Dieu a créée sur terre à cette source de tendresse, de patience et de générosité, A ma très chère maman! Pour toutes ses sacrifices, son amour, sa tendresse, son soutien et ses prières tout au long de mon étude.*

*A mon cher père qui peut être fier et trouve ici le résultat des longues années de sacrifices. Merci pour tes conseils qui ont toujours guidé mes pas vers la réussite .Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit. Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.*

*A mes chères frères : pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.*

*A ma sœur : BOUABDI ABIR*

*A tous les étudiants de la promotion 2022/2023 ; Option : Génie des procédés de l'environnement*

*A tous mes enseignants depuis mes premières années d'études. A tous ceux qui me sont chers.*

*Merci d'être toujours là pour moi.*

## **REMERCIEMENT**

*En premier lieu, nous remercions Allah, le tout puissant pour son aide, et pour le courage qu'il nous a attribué afin de pouvoir réaliser ce modeste travail de fin d'étude.*

*Nous tenons à exprimer mes sincères remerciements à notre encadreur **Pr TOBAL ABDELAZIZ** qui a bien voulu nous soutenir, nous orienter, nous guider et nous aider au cours de l'étude et de la préparation de ce mémoire.*

*Nous tenons à présenter notre vif remerciement à tous les membres de jury qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce travail.*

*Enfin, nous remercions nos très chers parents, qui ont toujours été là pour nous, «Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous nous aviez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance ».*

*Merci infiniment à nos familles pour leur soutien et leur encouragement.*

*Merci à tous*

### Liste des abréviations

**MEA** : monoéthanolamine

**DEA** : Diéthanolamine

**DGA** : DiGlycolAmine

**DEA** : MéthylDiEthanolAmine M

**T**: turbine

**MDE** : MéthylDiEthanolAmine

**PPM** : Partie par million

**F**: four

**g/l** : gramme par litre

### Liste des figures

**Figure I.1.** Structure de la molécule d'ammoniac.

**Figure I.2.** Compression et désulfuration du gaz naturel.

**Figure I.3.** Reforming primaire et secondaire.

**Figure I.4.** Conversion de CO en CO<sub>2</sub> (réaction de Shift).

**Figure I.5.** Purification du gaz (extraction du gaz carbonique).

**Figure I.6.** Compression du gaz de synthèse purifié.

**Figure I.7.** Synthèse et réfrigération de l'ammoniac.

**Figure II.1.** Différentes méthodes pour la capture du dioxyde de carbone.

**Figure II.2.** Séparation par membrane.

**Figure II.3.** Les étapes du procédé d'adsorption

**Figure II.4.** Structure des amines utilisées dans les procédés d'absorption des gaz acides.

**Figure II.5.** Circuit de régénération de la solution MEA.

**Figure II.6.** Circuit du condensat de process.

**Figure III.1** Organigramme des étapes de simulation

**Figure III.2.** Le choix de model thermodynamique

**Figure III.3.** Les paramètres de l'absorbeur

**Figure III.4.** La configuration de procède de décarbonatation

**Figure III.5.** Teneur en CO<sub>2</sub> dans le gaz traité en fonction de la concentration en MEA

**Figure III.6.** Teneur en CO<sub>2</sub> dans le gaz traité en fonction de la concentration en MEA

**Figure III.7.** Teneur en CO<sub>2</sub> dans le gaz traité en fonction de la concentration en MEA.

### Liste des tableaux

**Tableau I.1.** Les propriétés physico- chimique de l'ammoniac.

**Tableau III.1.** La composition du gaz d'alimentation.

**Tableau II.2.** Les conditions opératoires.

**Tableau III.3.** Résultats de simulation pour une concentration initiale de CO<sub>2</sub> dans le gaz d'alimentation égale à 0.035.

**Tableau III.4 :** Résultats de simulation pour une concentration initiale de CO<sub>2</sub> dans le gaz d'alimentation égale à 0.041.

**Table des matières**

REMERCIEMENTS

DEDICACES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE

**CHAPITRE I : DESCRIPTION BIBLIOGRAPHIQUE SUR  
L'AMMONIAC**

Introduction

    Généralités sur l'ammoniac

Définition

Caractéristique de l'ammoniac

Propriétés physico-chimiques de l'Ammoniac

Utilisation

    Description du procédé de production de l'ammoniac au niveau de FERTIAL

Préparation de matières brutes d'alimentation

Purification des gaz

Synthèse de l'ammoniac

**CHAPITRE II : GENERALITE SUR LE PROCEDES  
DEDECARBONATATION**

Introduction

**II.1.**Le but de l'unité de décarbonatation

**II.2.**Les procédés de décarbonatation

**II.3.**Les procédés de décarbonatation

    Décarbonatation par membrane

    Décarbonatation par adsorption

    Décarbonatation par absorption

Description de l'unité de décarbonatation de gaz de process

    Circuit d'absorption deCO<sub>2</sub>

    Circuit de régénération de la solution MEA

Circuit de refroidissement des vapeurs deCO<sub>2</sub>

Circuit du condensat de procès

Conclusion

### **CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE**

Introduction

Présentation du logiciel de simulation Aspen HYSYS

Les procédures de simulation par HYSYS

L'utilisation de logiciel HYSYS

Les étapes d'utilisation du logiciel HYSYS :

Le choix du modèle thermodynamique :

Le choix de la composition du gaz

Les conditions opératoires

La configuration du procédé de décarbonatation

Résultats et Discussions

Conclusion

### Introduction générale

L'Algérie, en utilisant sa richesse en gaz, a choisi une stratégie de développement de complémentarité entre l'industrie et l'agriculture par la création d'usines de production de fertilisants par des procédés à base d'ammoniac. Au cours du procédé de fabrication de l'ammoniac, la section de décarbonatation du gaz a pour but de réduire la teneur de CO<sub>2</sub>.

La décarbonatation est un procédé d'élimination des gaz acides (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S et d'autres composants soufrés) à partir de gaz est souvent désignée comme procédé d'adoucissement de gaz traité, qui vise à réduire la teneur en dioxyde de carbone. Plus spécifiquement en dioxyde de carbone «CO<sub>2</sub>»; aussi appelé gaz carbonique, est un gaz incolore, inerte et toxique. Le CO<sub>2</sub> est l'un des principaux gaz à effet de serre, il possède une durée de vie dans l'atmosphère d'environ 100 ans.

L'opération de décarbonatation se base sur le phénomène d'absorption, dans ce travail on a appliqué l'absorption chimique en utilisant l'amine MEA comme absorbeur, la simulation a été fait par le logiciel ASPEN HYSYS, les résultats obtenus par ce dernier montre que l'unité diminue le teneur de CO<sub>2</sub> a des très faibles quantités (moins de 2%).

Ce travail, qui entre dans le cadre d'un projet de fin d'étude de master en génie d'environnement, a consisté en l'étude de ce problème durant un stage réalisé au complexe FERTIAL.

Le tapuscrit est divisé en 02 parties :

- La première partie de notre travail est divisée en deux chapitres où nous présenterons dans le premier chapitre une mise au point bibliographique sur les généralités de l'ammoniac, ainsi que le procédé de production de l'ammoniac. Dans le deuxième chapitre nous présenterons une description détaillée de l'unité de décarbonatation ainsi que les solvants mise en jeu et son utilité pour l'épuration du gaz process.
- deuxième chapitre est consacré à l'aperçu sur la modélisation et la simulation d'élimination du dioxyde de carbone contenu dans le gaz par le solvant chimique MEA : présentation de logiciel et la description des étapes de la simulation.

Enfin, une conclusion générale reprendra les points essentiels de notre travail.

Les références bibliographiques sont placées à la fin du tapuscrit.

## Introduction

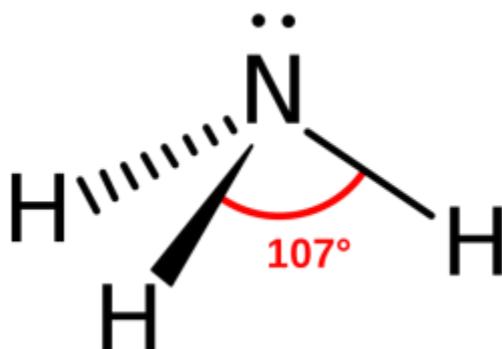
L'ammoniac est l'un des produits chimiques les plus utilisés par l'industrie pour la production d'engrais, d'explosifs et de polymères [1]. Il est utilisé dans beaucoup des domaines scientifiques et industriels et présente une source économique importante pour son fabricant. La fabrication de l'ammoniac nécessite des matières premières telles que l'air comme source d'azote, méthane comme source d'hydrogène et vapeur d'eau.

A partir de ce chapitre nous nous sommes intéressés à une description bibliographique sur l'ammoniac ainsi traite la méthode de l'obtention de l'ammoniac de la façon générale et par la méthode du reformage de KELLOGG réalisé au niveau de Fertial ; préparé l'ammoniac à partir d' $H_2$  et d' $N_2$ .

## Généralités sur l'ammoniac

### Définition

L'ammoniac est un composé chimique, de formule  $NH_3$ . Dans les conditions de température et de pression ordinaire, c'est un gaz qui est produit industriellement en grande quantité par différents procédés, c'est une molécule qui a la forme d'une pyramide (Figure I.1) ; l'atome d'azote (N) occupe le sommet et les trois atomes d'hydrogène (H) occupent les trois coins de la base triangulaire équilatérale [2].



**Figure I.1.** Structure de la molécule d'ammoniac.

L'ammoniac est un composé inorganique caractérisable par son odeur âcre. Il peut être trouvé sous forme gazeuse ou dissous en solution aqueuse (ammoniaque  $NH_4OH$  ou ion ammonium  $NH_4^+$ ). L'ammoniac est formé de manière naturelle au cours du cycle de l'azote ou bien par hydrolyse de l'urée selon l'équation (1) [3].



### Caractéristique de l'ammoniac

L'ammoniac  $\text{NH}_3$  existe naturellement sous forme de gaz dans les conditions normales de température et de pression (C.N.T.P.) et se liquéfie facilement à une légère surpression. Il est produit par la décomposition de matières organique, soluble dans l'eau, toxique avec une forte odeur piquante, inflammable, incolore, basique avec une densité de 0,77g/l (gramme par litre) soit plus léger que l'air et hygroscopique [4].

### Propriétés physico-chimiques de l'Ammoniac

Les principales propriétés physico-chimiques sont données au tableau ci-dessous :

**Tableau I.1.** Les propriétés physico- chimique de l'ammoniac [5].

<b>Densité relative (eau= 1)</b>	0,7 à -33°C Densité de vapeur (air = 1) : 0,6
<b>Masse molaire</b>	17,03 g/mol INRS
<b>Aspect</b>	C'est un gaz légèrement coloré à température ambiante
<b>pH en solution aqueuse à 1%</b>	11,7 > 6
<b>Point de fusion</b>	-77,7 °C
<b>Point d'ébullition</b>	- 33,4 °C (à 101,3 KPa)
<b>Limites d'explosivité</b>	16-27 % en volume en air à 0 °C
<b>Température auto inflammation</b>	651 °C
<b>Pression de vapeur</b>	101,3 KPa à 25 °C
<b>Densité de vapeur relative</b>	0,6 (air =1)
<b>Solubilité dans l'eau à 20°C</b>	Totalement soluble, e.g. 529 g/l
<b>Solubilité dans les solvants organiques</b>	Soluble dans l'alcool, acétone, Chloroforme
<b>Densité du liquide</b>	0,6386 g/cm <sup>3</sup> (à 0°C, 101,3 KPa)
<b>Enthalpie standard de formation à 25 °C</b>	-16.22 kJ/mol
<b>Entropie standard à 25 °C, 101.3 KPa</b>	192.731 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

<b>Enthalpie libre de formation Gaz à 25 °C, 101.3 KPa</b>	-16.391 kJ/mol
<b>Pouvoir calorifique brut, PCS</b>	2.543 KJ/g

### Utilisation [6]

- L'ammoniac est soit converti en engrais solides (urée, nitrate d'ammonium, phosphate, sulfate), soit directement appliqué sur les sols arables.
- L'utilisation industrielle de l'ammoniac est d'environ 15% de la production de plastiques et de fibres, comme les polyamides, les résines urée-formaldéhyde-phénol, les résines à base de mélamine, les polyuréthanes et le poly acrylonitrile.
- La fabrication d'explosifs, d'hydrazine, d'amines, d'amides, nitriles et autres composés organiques azotés, qui servent d'intermédiaires pour les teintures et les produits pharmaceutiques.
- Dans le secteur de l'environnement, l'ammoniac est utilisé dans divers procédés pour éliminer le SO<sub>2</sub>, des gaz de combustion des centrales électriques à combustibles fossiles. Le sulfate d'ammonium qui en résulte est vendu comme engrais.
- L'ammoniac est utilisé dans un grand nombre d'unités de réfrigération industrielles et commerciales et d'installations de climatisation.

### Description du procédé de production de l'ammoniac au niveau de FERTIAL

L'installation est conçue pour la production de 1000 tonnes d'ammoniacque liquide par journée (production de l'ammoniac liquide), en utilisant comme matières première (le gaz naturel, la vapeur d'eau et l'air), ce procédé est désigné par la méthode du reformage de KELLOG à haute pression.

Le procédé se déroule dans l'ordre suivant: [7] [8] [9]

- Préparation des matières brutes d'alimentation.
  - Compression et désulfuration du gaz naturel.
  - Reforming primaire et secondaire.
  - Conversion de Shift.
- Purification des gaz.
  - Extraction du CO<sub>2</sub>.
  - Méthanisation.

- Synthèse de l'ammoniac.
  - Compression gaz de synthèse purifié.
  - Synthèse et réfrigération de l'ammoniac.
  - Stockage et distribution du produit.

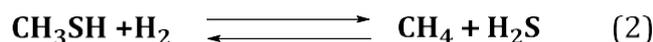
### Préparation de matières brutes d'alimentation

#### Opération de désulfuration

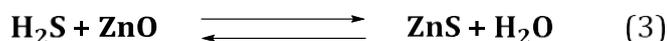
Le gaz naturel d'alimentation de l'unité d'ammoniac, peut contenir des composés de soufre qui agissent comme polluants pour le nickel, le cuivre et les métaux sur lesquels se basent les catalyseurs de synthèse. Pour assurer une durée raisonnable et prolongée de ces catalyseurs, il est nécessaire que la teneur en soufre dans le gaz d'alimentation soit inférieur 0,5 ppm.

Le gaz naturel d'alimentation arrive à une pression minimum de 19 bars effectifs et une température maximum de 42°C. Avant la désulfuration, le gaz naturel passe par un séparateur 116-F et sa pression est ensuite portée à 41 bars effectif au moyen d'un compresseur 102-J. Le gaz est ensuite réchauffée dans le préchauffeur 103-B jusqu'à environ 399 °C, avant de passer au réacteur de désulfuration 102-D pour éliminer toute trace de soufre. Celui-ci est composé d'un lit de catalyseur de cobalt - molybdène et un lit d'oxyde de zinc.

- Le premier lit à base de cobalt molybdène (Co-Mo) : transforme les composés de soufre en H<sub>2</sub>S pour la réaction suivante :



- Deuxième lit à base d'oxyde de zinc (ZnO) : joue le rôle de l'adsorbeur du composé sulfureux suivant cette réaction :



A la sortie de la désulfuration, la teneur en soufre est réduite à 0, 50 ppm ou moins. Et il est disponible pour l'alimentation du reforming.

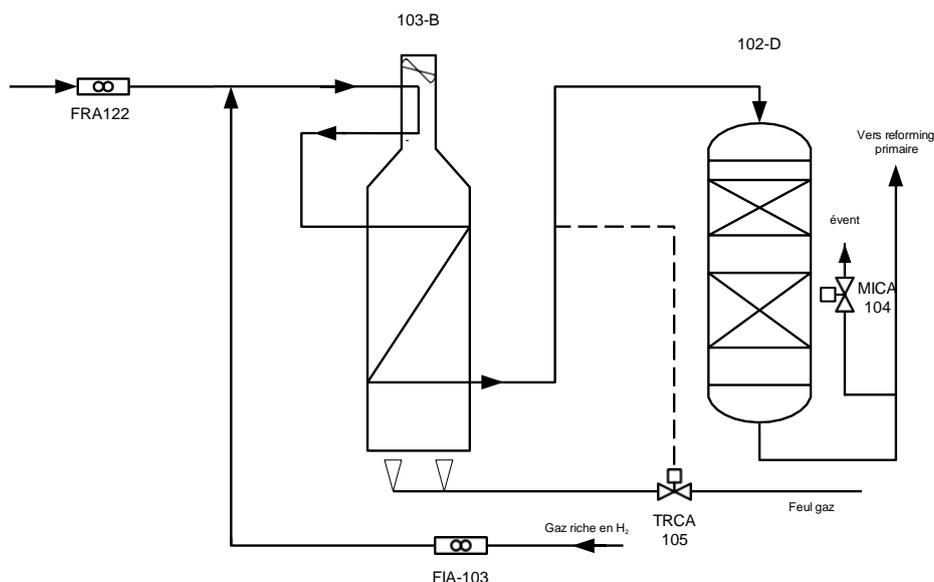


Figure I.2. Compression et désulfuration du gaz naturel.

### Opération de reforming de gaz avec la vapeur

- **Reforming primaire**

Le gaz désulfuré est mélangé avec de la vapeur d'eau à une pression moyenne de 40 bars effectif, dans un rapport vapeur/carbone normal pour les conditions de travail est environ 3,3/1. Puis préchauffé dans le faisceau chaud de la zone de convection par les gaz de carneau jusqu'à 522°C avant d'être distribué dans les 378 tubes du four 101-B.

Ces tubes sont remplis de catalyseur à base d'oxyde de nickel où s'effectuent les réactions suivantes:



La réaction globale est donc :



La réaction globale étant endothermique, 200 Brûleurs sont prévus pour assurer l'apport d'énergie nécessaire à la réaction qui s'effectue à une température de 822 °C.

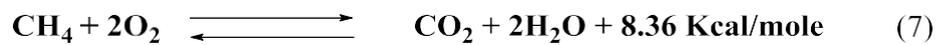
A la sortie des tubes, le gaz partiellement reformé (9,58% en CH<sub>4</sub>) est collecté dans des collecteurs de sortie ensuite remonte à travers les colonnes montantes pour arriver à la ligne

de transfert avec une température de 847°C, puis le gaz est envoyé dans le réacteur du reforming secondaire.

- **Reforming secondaire**

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

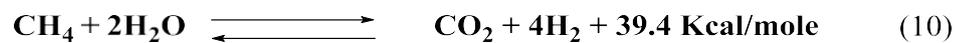
- Premier lit : de catalyseur ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ )



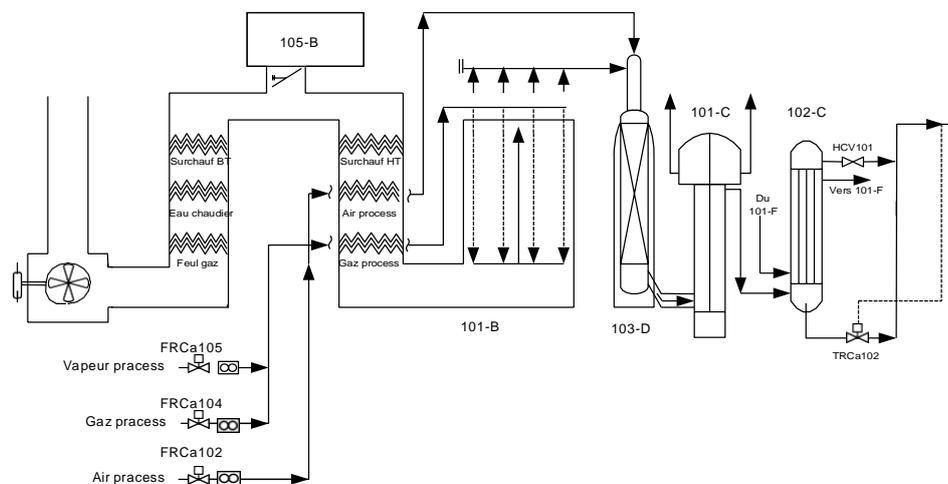
- Deuxième lit : de catalyseur à base d'oxyde de Nickel (NiO)



- La réaction globale est :



L'effluent contenant 0.33% de  $\text{CH}_4$  est refroidi dans deux chaudières de récupération 101-C et 102-C jusqu'à 371°C avant de passer dans la section de conversion de shift dans lequel le CO est converti en  $\text{CO}_2$  avec une production moléculaire équivalente d'hydrogène. La teneur en CO à la sortie se situe aux environs de 0,58 (gaz sec).



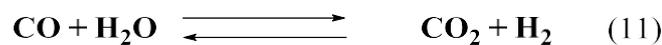
**Figure I.3.** Reforming primaire et secondaire.

**Opération de conversion de CO**

Cette réaction se déroule dans le réacteur 104-D, où la quantité de CO va être convertie en CO<sub>2</sub> en raison de la difficulté d'éliminer le CO par la solution de monoéthanolamine.

Le mélange gaz-vapeur est envoyé au convertisseur de shift pour transformer la majeure partie du CO en CO<sub>2</sub>. Dans cette section la teneur de CO est réduite de 12,96% à 0.5%. Cette conversion est menée en deux étapes convertisseur est un réacteur catalytique constitué de deux sections superposées :

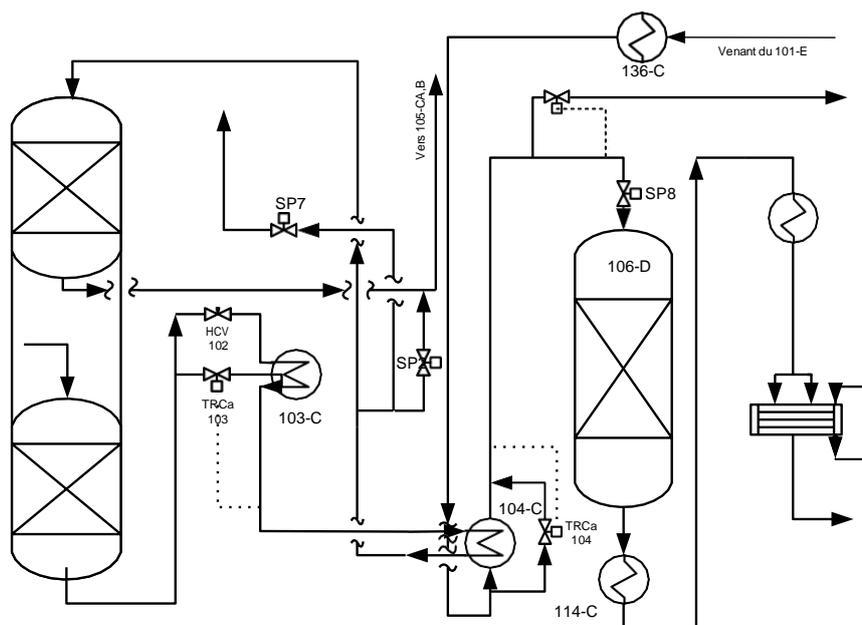
- **Section HTS** : section à haute température (371 °C), elle est conçue pour réduire la teneur de CO de 12,96% à 3,11%, le catalyseur utilisé est à base de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, selon la réaction suivante :



- **Section LTS** : section basse température (242 °C), dans ce réacteur les 3,11% de CO vont être convertis jusqu'à 0,5% en utilisant deux lits :
- 1er lit : on utilise un adsorbant (ZnO) pour éliminer les traces de soufre encore présent (0,25 ppm), suivant cette réaction :



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



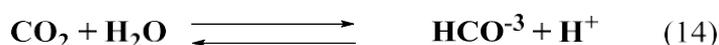
**Figure I.4.** Conversion de CO en CO<sub>2</sub> (réaction de Shift).

**Purification des gaz**

**Section de décarbonatation (élimination de CO<sub>2</sub>)**

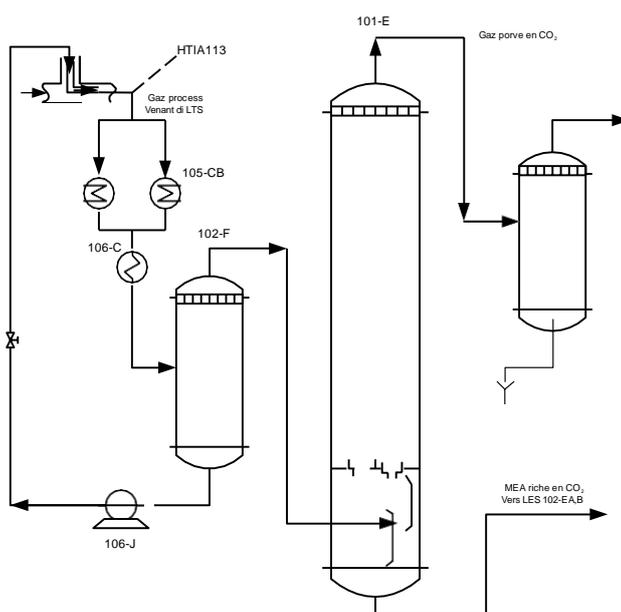
Dans cette partie, le gaz de procédé venant du séparateur 102-F à une température de 63°C est traité pour extraire le gaz carbonique et une faible quantité résiduelle d'oxyde de carbone et produire un gaz de synthèse riche en hydrogène et en azote nécessaire à la réaction de synthèse. La décarbonatation a pour but de réduire la concentration de CO<sub>2</sub> de 18,5% à 0,01% (100 ppm) en utilisant la MEA à 20% en poids. Le gaz riche en CO<sub>2</sub> entre par le bas de la colonne garnie de 20 plateaux perforés et le liquide par le haut (contre-courant).

L'absorption se réalise selon les réactions suivantes :



Le gaz ainsi appauvri en CO<sub>2</sub> sort par le haut de la colonne 101-E et entre dans le méthanateur après passage dans le séparateur 118-F. Le MEA riche en CO<sub>2</sub> provenant de l'absorbeur est régénérée dans deux stripeurs 102-EA et 102-EB. Chaque stripeur est équipé d'un condenseur de tête 110-CA/CB, et d'un rebouilleur de MEA 111-CA/CB.

Le CO<sub>2</sub> sortant par les hauts des stripeurs passe dans les condenseurs 110-C pour condenser la solution de MEA entraînée, cette dernière est recyclée à partir du bac de reflux 103-F, le CO<sub>2</sub> est évacué vers l'atmosphère.

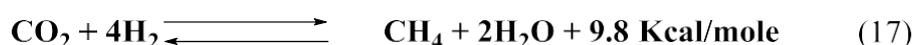
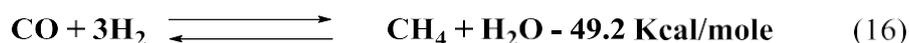


**Figure I.5.** Purification du gaz (extraction du gaz carbonique).

### Opération de méthanisation

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

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



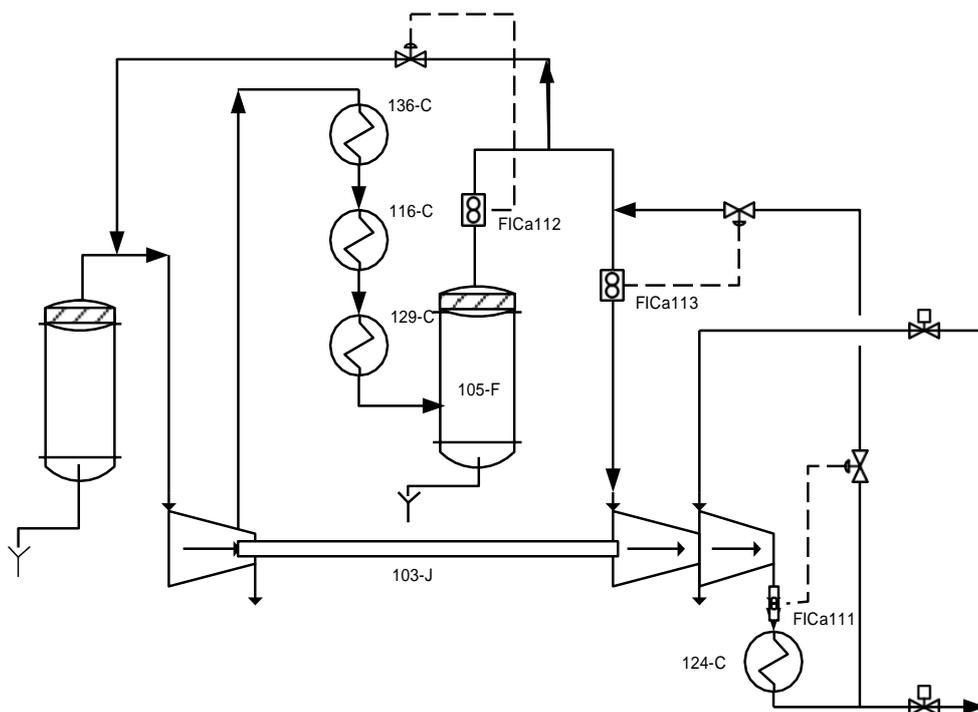
Le catalyseur utilisé est l'oxyde de nickel NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le gaz de synthèse sortant du méthanateur contient de l'hydrogène et de l'azote dans un rapport de 3/1 et environ 1,34% de gaz inerte composé Ar, He et de CH<sub>4</sub>.

Le gaz du méthanateur est chauffé à une température de 359°C par la chaleur libérée par la réaction. Il va subir un refroidissement progressif dans l'échangeur 114-C par la vapeur d'eau, puis dans l'échangeur 115-C par l'eau déminéralisée et enfin dans l'échangeur 142-C par l'eau douce jusqu'à 38°C. Il sera ensuite envoyé vers le ballon de séparation 104-F pour éliminer l'eau formée dans le gaz de synthèse.

### Synthèse de l'ammoniac

La synthèse de l'ammoniac au sein de l'unité Fertial-Annaba passe par 3 étapes essentielles : la compression des gaz, la synthèse et réfrigération de l'ammoniac et le stockage du produit comme suit :

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



**Figure I.6.** Compression du gaz de synthèse purifié.

Synthèse et réfrigération de l'ammoniac Après une série de refroidissements et une séparation dans le séparateur 106-F le gaz de synthèse est chauffé dans les deux échangeurs 120-C puis dans 121-C jusqu'à 144°C. Il est introduit au niveau de la partie inférieure du réacteur de synthèse qui est formé d'une enveloppe à haute pression et contenant une section catalytique et un échangeur de chaleur 122-C. Le gaz de synthèse entrant à une température de 144°C et une pression de 148 bars effectif remonte par l'espace annulaire entre l'enveloppe du catalyseur et l'enveloppe extérieure de l'appareil. Il passe ensuite par l'échangeur 122-C pour être réchauffé par les gaz sortant du quatrième lit et redescend à travers les quatre lits catalytiques à base d'oxyde de fer Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de différents volumes (9,16 ; 11,94 ; 17,83 et 25,25 m<sup>3</sup>) dans le but de produire de l'ammoniac tout en évitant l'augmentation de la température vue que la réaction est exothermique ce qui peut déplacer l'équilibre dans l'autre sens. La réaction de synthèse est la suivante :



Une charge froide est injectée au niveau de chaque lit à différente pression selon la hauteur du lit. Le gaz à 12% de NH<sub>3</sub> remonte à travers une colonne placée au centre du réacteur et passe dans l'échangeur 122-C.

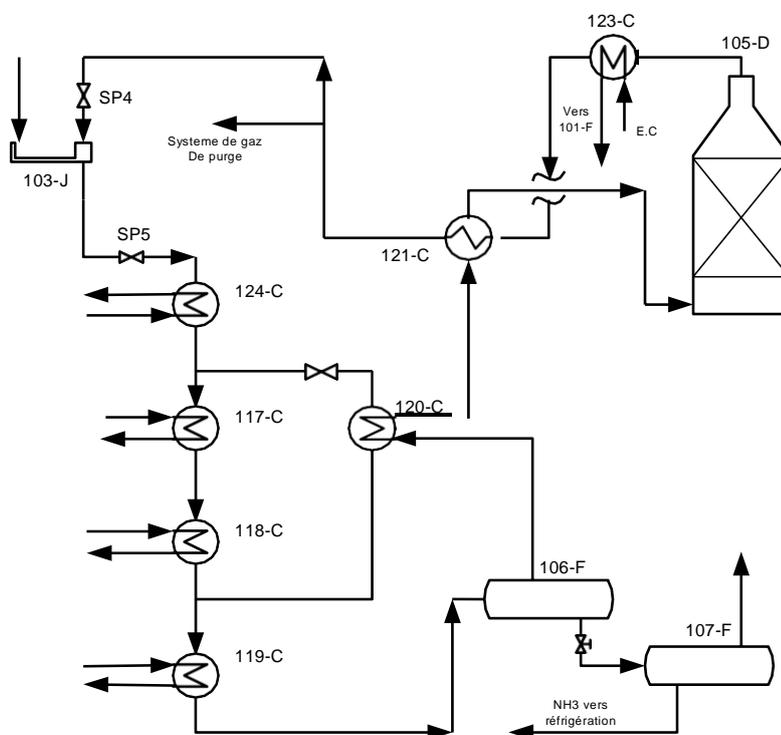
Le gaz sortant du convertisseur est ensuite refroidi dans deux échangeurs 123-C par la vapeur d'eau et 121-C par le gaz de synthèse jusqu'à 43°C et il est ensuite divisé en deux parties :

- La première partie est recyclée vers le deuxième étage du compresseur 103-J.
- La deuxième partie est refroidie dans les échangeurs 139-C et 125-C jusqu'à  $-23^{\circ}\text{C}$

L'ammoniac liquide sera récupéré dans le séparateur 108-F. Les gaz incondensables sortants des deux séparateurs sont utilisés comme combustibles dans le reforming primaire, et le liquide est refroidi d'avantage jusqu'à  $-33,3^{\circ}\text{C}$  avant d'être acheminé vers le bac de stockage T-101.

Les vapeurs d'ammoniac provenant du séparateur 112-F sont comprimées dans le compresseur 105-J ensuite refroidis par échange à l'eau de mer 127-CA/CB, l'ammoniac ainsi condensée et accumulées dans le ballon 109-F où les gaz inertes sont enlevés après passage à travers l'échangeur 126-C. le  $\text{NH}_3$  liquide du fond de 109-F est détendu dans le ballon de flash 110-F jusqu'à 5,9 bars (effectif) et  $13,3^{\circ}\text{C}$ . Le liquide du fond du ballon 110-F traverse les échangeurs 117-C, 126-C et 129-C pour refroidir les charges chaudes qui les traversent. Les vapeurs produites dans 117-C retournent au ballon 111-F avec la charge liquide du ballon 110-F où elles seront détendues jusqu'à 2,2 bars effectif et  $-7,2^{\circ}\text{C}$ .

Les gaz issus de la détente passent dans le premier étage du compresseur 105-J alors que le liquide est divisé en deux parties. Une partie refroidie les gaz de synthèse dans l'échangeur 118- C et l'autre partie est détendue jusqu'à 0 bars effectif et  $-33,3^{\circ}\text{C}$  dans le ballon 112-F avant d'être pompée vers le bac de stockage T-101.



**Figure I.7.** Synthèse et réfrigération de l'ammoniac.

### I.2.3.3. Stockage de l'ammoniac

Le  $\text{NH}_3$  liquide arrivant de la section de réfrigération avec une température de  $-33,3^\circ\text{C}$  et une pression de 0 bar effectif alimente le bac de stockage par sa partie supérieure sous forme de pluie pour liquéfier une partie des vapeurs dégagées. La partie non liquéfiée est comprimée dans le premier étage des compresseurs K101A, K101B et K101C jusqu'à 3,15 bars effectif ensuite refroidie jusqu'à  $-2^\circ\text{C}$  dans le ballon d'aspiration 101V par contact avec le  $\text{NH}_3$  liquide. Les gaz sortant de 101-V sont comprimés dans le deuxième étage des compresseurs 101-A, 101-B et 101-C puis condensés par l'eau de mer dans les condenseurs 103-A et 103-B. Ils sont ensuite dirigés vers le réservoir de recette de  $\text{NH}_3$  102-V avec 13,8 bars (effectif) et  $38^\circ\text{C}$  avant de passer dans le ballon 101-V où ils sont détendus jusqu'à 3 bars et  $-2^\circ\text{C}$ . Le liquide dans le ballon 101-V sera utilisé comme agent de refroidissement des gaz en provenance du premier étage des compresseurs 101-A, 101-B et 101-C, après avoir été détendu l' $\text{NH}_3$  liquide est renvoyé vers le bac T-101.

### Conclusion

Dans cette première approche, nous avons présenté un aperçu bibliographique sur l'ammoniac, ses propriétés physiques et chimiques ainsi que ses différentes utilisations, et comme nous l'avons vu la synthèse d'ammoniac est une fois de plus l'un des procédés le plus important en chimie industrielle.

### Introduction

La décarbonatation est un procédé qui vise à réduire la teneur en dioxyde de carbone, plus spécifiquement en dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  ; aussi appelé gaz carbonique, est un gaz incolore, inerte et toxique.

Au cours du procédé de fabrication de l'ammoniac, la section de décarbonatation du gaz a pour but de réduire la teneur de  $\text{CO}_2$ , qui est un poison du catalyseur du réacteur de synthèse dans le procédé de fabrication d'ammoniac donc il faut éliminer le dioxyde de carbone. L'opération d'élimination de  $\text{CO}_2$  consiste à absorber le  $\text{CO}_2$  dans la colonne d'absorption par une solution de monoéthanolamine (MEA).

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à une description détaillée de l'unité de décarbonatation, les solvants mise en jeu et son utilité pour l'épuration du gaz process.

### Le but de l'unité de décarbonatation [10]

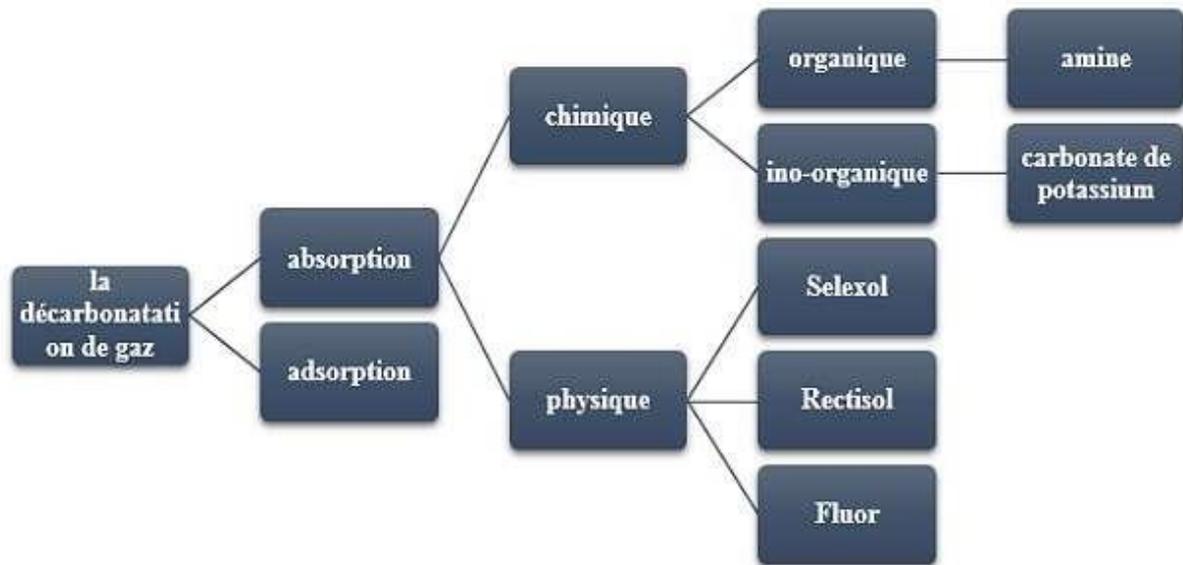
Enlever le  $\text{CO}_2$  d'une partie du gaz d'alimentation de l'unité de façon qu'après traitement et mélange avec le gaz non-traité, le mélange gazeux réponde aux spécifications de teneur en  $\text{CO}_2$ . Faire circuler le solvant d'amine pauvre dans l'absorbeur du  $\text{CO}_2$  et de régénérer l'amine riche sortant de l'absorbeur.

On fait la décarbonatation pour éviter :

- La corrosion des pipelines en présence de l'eau.
- Le givrage à des basses températures.
- La diminution du pouvoir calorifique du gaz

### Les procédés de décarbonatation

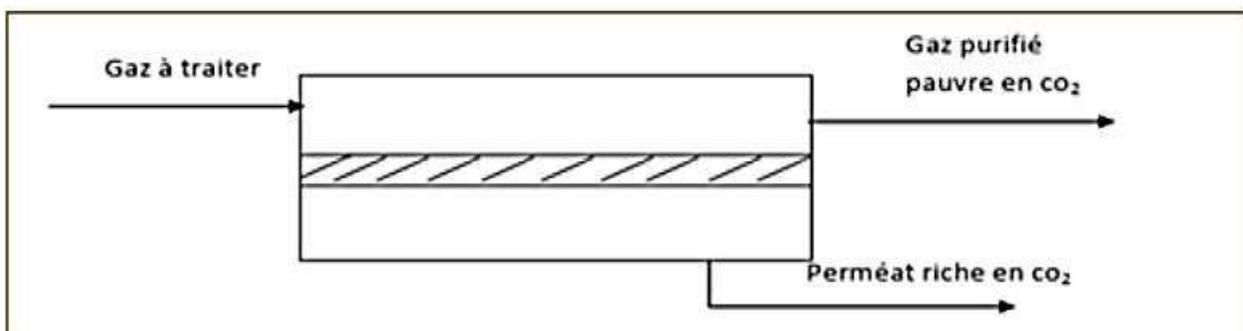
Les principales techniques pour séparer le  $\text{CO}_2$  des gaz de production sont basées sur les procédés d'adsorption, les procédés membranaires et les procédés d'absorption (chimique ou physique) (**Figure II.1**).



**Figure II.1.** Différentes méthodes pour la capture du dioxyde de carbone.

### Décarbonatation par membrane [11]

La séparation par membrane est déjà appliquée industriellement pour réaliser la décarbonatation du gaz naturel. Ces unités ne sont utilisées que pour de petites capacités. Le schéma de principe d'une opération de séparation par membrane est représenté sur la **figure II.2**. Pour que la séparation soit efficace, la membrane doit être très perméable vis-à-vis de dioxyde de carbone, qui passe à travers la membrane sous l'effet de la pression et très peu perméable vis-à-vis du méthane.

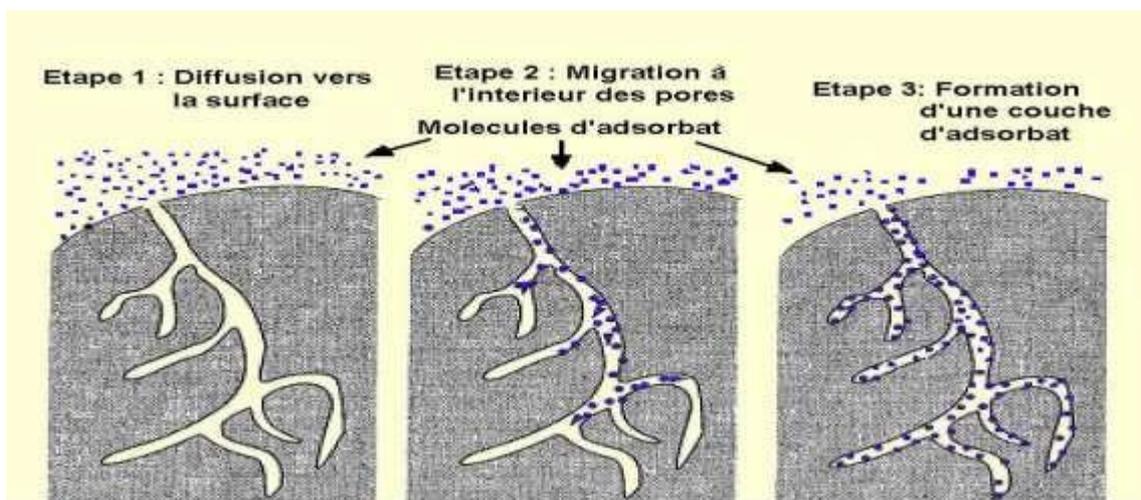


**Figure II.2.** Séparation par membrane.

### Décarbonatation par adsorption

Procédé d'adsorption consiste à capter les gaz acides par un adsorbant solide. Les procédés d'élimination se fait soit par réaction chimique ou par liaison ionique du solide des particules

avec le gaz acide. Utilisent couramment des procédés d'adsorption, l'oxyde de fer, l'oxyde de zinc et le procédé tamis moléculaire (zéolite). L'adsorbant est généralement caractérisé par une structure microporeuse qui retient sélectivement les composants à séparer, une fois le lit de la colonne d'adsorption est saturé par le gaz acide, ce dernier est retiré au cours de la régénération par l'écoulement du gaz non corrosif chaud à travers le lit. Parmi les procédés d'adsorption; le tamis moléculaire est le plus approprié pour l'enlèvement de la petite concentration de  $\text{CO}_2$  à partir du gaz naturel. Le tamis fait usage de la zéolite cristalline synthétique solide pour éliminer les impuretés du gaz. La molécule de gaz polaire comme  $\text{H}_2\text{S}$  forme une liaison ionique faible avec le site actif [12]. (Figure II.3)



**Figure II.3.** Les étapes du procédé d'adsorption

### Décarbonatation par absorption [13]

L'absorption consiste à dissoudre un soluté contenu dans un mélange gazeux, à l'aide d'un solvant liquide dans lequel ce soluté est soluble. Bien que leur mise en œuvre donne lieu à de nombreuses variantes, les procédés par absorption comportent tous deux étapes essentielles une phase d'absorption, au cours de laquelle le gaz est mis en contact avec un solvant, le plus souvent à contre-courant à l'intérieur d'un absorbeur, aussi appelé contacteur ou colonne d'absorption, doté d'équipements internes (plateaux, garnissages) destinés à promouvoir le contact entre le gaz et le solvant. Le  $\text{CO}_2$  présent dans le gaz est sélectivement retenu par le solvant (injecté en tête d'absorbeur). Le solvant chargé en  $\text{CO}_2$  (solvant riche) est récupéré en fond d'absorbeur, les gaz épurés en  $\text{CO}_2$  sortant en tête. Une phase de régénération du solvant, au cours de laquelle le  $\text{CO}_2$  est extrait du solvant riche (désorption) en modifiant les conditions de pression et/ou de température (pressions basses, températures élevées) au

niveau de séparateurs de détente ou dans un régénérateur (aussi appelé colonne régénération). Le solvant régénéré (solvant pauvre) est recyclé vers l'absorbeur. Le type de solvant utilisé définit les caractéristiques premières d'un procédé d'absorption.

On distingue ainsi les procédés par solvants chimiques, physiques et mixtes. Le soluté ou absorbât est le gaz (ou la vapeur) contenu dans le gaz porteur, que l'on doit extraire par dissolution dans le liquide. Le diluant ou inerte est le gaz (ou vapeur) mélangé au soluté. Il est souvent insoluble ou peu soluble dans le solvant.

Le mélange gaz entrant la colonne est appelé souvent : gaz riche.

Le gaz dépourvu plus ou moins complètement du soluté est appelé : gaz épuisé.

### Les types d'absorption

On peut définir deux types d'absorption physique et chimique:

#### L'absorption chimique

Elle correspond à la dissolution d'un soluté dans un liquide avec formation d'un composé chimique plus ou moins stable.

Généralement les procédés industriels d'épuration d'effluents liquide et gazeux, mettent souvent en œuvre une réaction chimique en phase liquide. Si on considère un système gaz-liquide contenant un gaz absorbé A qui réagit de façon réversible ou irréversible avec un réactif B dissous dans le liquide. Le composé A est transféré de la phase gaz vers la phase liquide où il se dissout et réagit avec B, en présence du catalyseur C.



#### L'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.

### Les absorbeurs [14]

Selon le système considéré, notamment en fonction des vitesses caractéristiques de transfert, de transport ou de réaction, l'absorbeur devra être choisi soit en fonction de ses performances du point de vue transfert de matière soit en fonction du volume de liquide mis en jeu. En conséquence, les absorbeurs utilisés dans l'industrie ont des formes très diverses:

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

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

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

L'absorption est réalisée dans ces absorbeurs, le plus souvent, à contre-courant (étages multiples ou à contact continu), par introduction du gaz à la base et du solvant à la partie supérieure, le gaz diluant étant recueilli en tête tandis que la solution est soutirée à la partie inférieure.

### But et performances des absorbeurs [15]

Les absorbeurs ont tous pour but de réaliser le meilleur échange de matière entre une phase liquide et une phase gazeuse en contact. Ils doivent donc être équipés de dispositifs internes qui, d'une part, favorisent la dispersion de la phase gazeuse dans la phase liquide, plus particulièrement provoquent la plus grande surface d'aire interfaciale, et d'autre part, permettent la séparation de la phase gazeuse et de la phase liquide.

Les performances globales des absorbeurs, rendement et sélectivité, dépendent des phénomènes mis en jeu, à savoir :

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

- Les cinétiques des réactions chimiques (schémas réactionnels, constantes cinétiques, ordres de réactions).

### Différents types des solvants [16]

Du point de vue action sur le soluté, on distingue trois grandes familles de solvants :

#### Solvants chimiques

Ces solvants réagissent chimiquement avec le soluté par des réactions équilibrées. Ces réactions d'absorption sont favorisées par une forte pression et une basse température, le solvant pouvant ensuite être régénéré en inversant ces conditions. Parmi les solvants chimiques les plus répandus il faut citer :

- Les solutions aqueuses d'amine.
- Les solutions de carbonate de potassium.
- L'eau.

#### Solvants physiques

Ces solvants permettent l'absorption par dissolution des solutés, sans réaction chimique. Ceci est basé sur la différence de solubilité des solutés qui leurs confère une propriété d'absorption sélective. Ils sont en général employés pour le traitement des gaz de synthèse, mais peu, voire pas du tout, appliqués en raffinerie.

#### Solvants mixtes

Ces solvants sont des mélanges d'un solvant physique et d'un solvant chimique. Le plus connu est le « sulfinol » développé par SHELL, qui est un mélange de sulfolane et d'une éthanol-amine (MDEA). L'utilisation des solvants mixtes en raffinerie reste limitée.

### Critères de sélection d'un solvant chimique [17]

Le but recherché est d'éliminer le CO<sub>2</sub> 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.

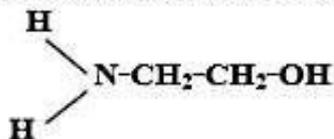
- La viscosité, puisqu'un solvant moins visqueux est préféré dans le but d'éviter l'engorgement et la chute de pression dans le dispositif de pompage.
- La corrosivité, afin d'éviter des matériaux très chers.
- La stabilité chimique notamment face aux impuretés de l'effluent, à savoir essentiellement l'oxygène, les SOx et les NOx.
- 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.
- Etre peu cher ou régénérable à faible coût.

### Les alcanolamines

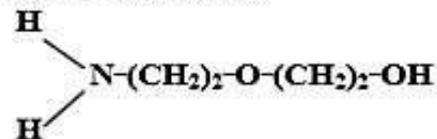
Les solutions d'alcanolamines sont les plus couramment utilisées dans les procédés d'absorption des gaz acides. Le gaz réagit chimiquement avec l'absorbant liquide pour former des complexes plus ou moins faiblement liés. La structure moléculaire des alcanolamines contient au moins un groupement hydroxyle (-OH) et un groupement amine (-N) ; le groupement hydroxyle augmente la solubilité dans l'eau et diminue la pression de vapeur de la solution aqueuse et le groupement amine fournit l'alcalinité nécessaire en solution aqueuse pour assurer l'absorption des gaz acides H<sub>2</sub>S et de CO<sub>2</sub>. MonoEthanolAmine MEA et la DiGlycolAmine DGA, amines primaires, la DiEthanolAmine DEA, amine secondaire, et la MéthylDiEthanolAmine MDEA et triéthanolamine TEA amine tertiaire sont les amines les plus utilisées. La MEA est l'amine la plus réactive avec un groupe éthanol lié à l'atome d'azote, elle réagit rapidement avec les gaz acides, et permet des séparations de grande qualité en terme de puretés de produits séparés. Cependant sa capacité d'absorption du dioxyde de carbone est relativement faible. Elle réagit irréversiblement avec le sulfure de carbone et le disulfure de carbone, CS et CS<sub>2</sub>, en produits de dégradation. Les amines secondaires étant de moins fortes bases sont moins réactives et sont utilisées pour des applications moins exigeantes en termes de séparation. Les amines tertiaires sont des bases plus faibles. Elles réagissent plus rapidement avec l'H<sub>2</sub>S qu'avec le CO<sub>2</sub>, et sont utilisées pour leur sélectivité. Leur capacité d'absorption est nettement plus élevée que celle des amines primaires et secondaires (**Figure II.4**).

**Les amines primaires :**

*Monoethanolamine (MEA)*

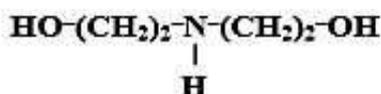


*Diglycolamine (DGA)*

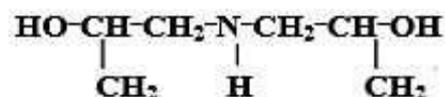


**Les amines secondaires :**

*Diethanolamine (DEA)*

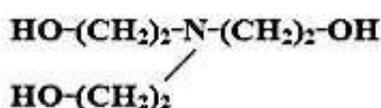


*Diisopropanolamine (DIPA)*

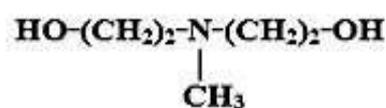


**Les amines tertiaires :**

*Triethanolamine (TEA)*



*Methyldiethanolamine (MDEA)*



**Figure II.4.** Structure des amines utilisées dans les procédés d'absorption des gaz acides.

❖ **Les amines primaires**

Ce sont des amines très réactives avec les gaz acides et qui permettent des séparations de grande pureté. Cependant leur capacité d'absorption du CO<sub>2</sub> est relativement faible ; l'absorption d'une mole de CO<sub>2</sub> nécessite deux moles d'amine le carbamate formé par la réaction entre le CO<sub>2</sub> et l'amine est très stable.

❖ **Les amines secondaires**

Elles sont moins réactives que des amines primaires et ne sont donc à utiliser que pour des objectifs moins exigeants en termes de pureté. La dégradation avec le COS et le CS<sub>2</sub> est aussi moindre que pour les amines primaires. La tension de vapeur de la DEA est assez faible, limitant les pertes par évaporation. Par contre, il existe plusieurs réactions irréversibles avec le CO<sub>2</sub>, formant des produits de dégradation corrosifs.

❖ **Les amines tertiaires**

Ces amines sont encore moins réactives que les amines secondaires mais leur capacité d'absorption est plus grande. Pour une solution aqueuse de MDEA, il faut une mole d'amine pour absorber une mole de CO<sub>2</sub>.

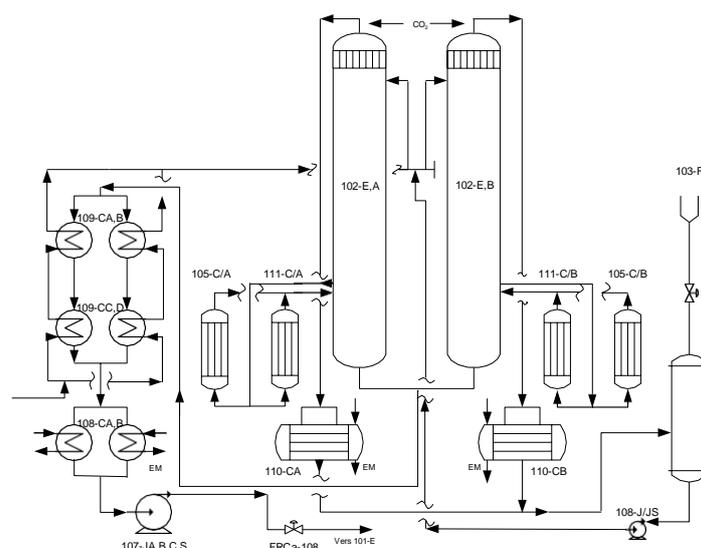
### Description de l'unité de décarbonatation de gaz de process [7] [8] [9]

Le gaz process qui sort de la conversion passe ensuite vers la section de décarbonatation où il est nécessaire d'éliminer le  $\text{CO}_2$  par une solution aqueuse appelée l'MEA, en absorbant le  $\text{CO}_2$  dans une colonne d'absorption 101-E. Dans cette section on distingue quatre circuits :

#### Circuit d'absorption de $\text{CO}_2$

Le gaz de process est amené à la température de saturation  $177^\circ\text{C}$  par injection des condensats de 102-F, Ensuite le gaz passe à travers deux rebouilleurs reliés en parallèle 105-CA/B, où il cède une partie de sa chaleur pour chauffer la solution MEA située dans le fonds des colonnes de régénération. Ici le gaz de process se refroidit jusqu'à une température approximativement  $127^\circ\text{C}$ , en passant, ensuite, par l'échangeur 106-C où il est refroidi jusqu'à  $80^\circ\text{C}$  en chauffant de l'eau déminéralisé consommée par l'unité, ce courant de gaz passe à travers un ballon séparateur 102-F avant d'entrer dans l'absorbeur, pour séparer les condensats du gaz process. Le gaz passe ensuite du bas vers le haut d'une colonne de vingt plateaux appelée absorbeur 101-E, à contre-courant avec la solution MEA de lavage, le gaz qui sort par le haut de la colonne entre dans un ballon séparateur 118-F, d'où tout liquide entraîné est séparé, le gaz passe en suite dans le méthaniseur, dont la teneur en  $\text{CO}_2$  dans le gaz à la sortie de l'absorbeur est contrôlée par le service laboratoire, dont la valeur normale est inférieure à 500ppm.

#### Circuit de régénération de la solution MEA



**Figure II.5.** Circuit de régénération de la solution MEA.

La solution MEA sort du fond de l'absorbeur (solution riche en  $\text{CO}_2$ ) à une température d'environ  $112^\circ\text{C}$  pour aller aux strippers de  $\text{CO}_2$  (deux colonnes de régénération 102-EA/B). D'où le  $\text{CO}_2$  est extrait de la MEA qui est récupéré pour être utilisé à nouveau. Le produit récupère de la chaleur dans les échangeurs 109-C, du MEA pauvre qui sort des strippers pour s'écouler par le coté tubes de deux paires d'échangeurs en parallèle, la MEA riche entre dans les strippers par le distributeur placé au-dessus de 17 plateaux, le débit vers 102-E/A est réglé par la FIC-106 et vers 102-E/B par FIC-107.

### Circuit de refroidissement des vapeurs de $\text{CO}_2$

Le gaz de tête des strippers de  $\text{CO}_2$  passe à travers les demisters des sommets de colonnes à une température de  $95^\circ\text{C}$  à  $105^\circ\text{C}$ , et sont refroidis dans 110-C/A, B jusqu'à la température d'environ  $65$  à  $78^\circ\text{C}$ , passe ensuite dans le ballon 103-F, une partie de  $\text{CO}_2$  est exporté vers des unités avoisinantes et l'autre est libéré à l'atmosphère, la pression dans le système de régénération est d'environ 250 à 360 mbar, contrôler par la PIC116, la MEA condensée retourne aux strippers, rejoint la MEA riche par les pompes 108-J/JS en aval des vannes de contrôle respectives.

### Circuit du condensat de process

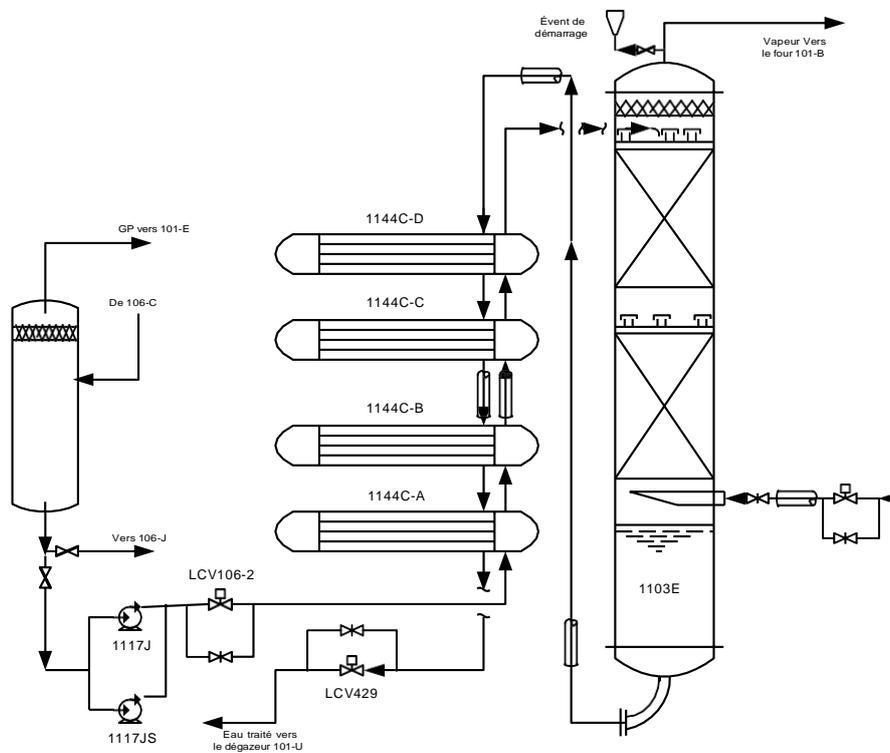


Figure II.6. Circuit du condensat de process.

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

### **Justification du choix**

On a choisi la décarbonatation par absorption chimique (solvant : solution monoéthanolamine) pour les raisons suivants :

- La concentration du CO<sub>2</sub> dans le gaz brut est relativement faible, avec la présence des hydrocarbures lourds, les amines sont considérés les plus recommandé dans ce cas-là.
- Les amines sont les moins corrosifs parmi les absorbants utilisés, ils sont parfois utilisé comme des inhibiteurs de corrosion, ils sont un peu corrosifs en présence de CO<sub>2</sub> à haut température.
- Les amines peuvent traiter le gaz de pcess jusqu'à des très faibles teneurs en CO<sub>2</sub>. Donc ils sont les plus adapté à la variation des conventions.
- Les coûts d'investissement et d'exploitation relativement faibles par rapport aux autres procédés.

### **Conclusion**

Avant de présenter les résultats de cette étude, il a été jugé nécessaire d'effectué une étude bibliographique, à travers laquelle on pouvait dans un premier temps de définir et cerner les caractéristiques essentielles des différentes configurations de la décarbonatation et notamment la décarbonatation par absorption.

### **Introduction**

La simulation est un outil utilisé dans différents domaines de l'ingénierie et de la recherche en général, permettant d'analyser le comportement d'un système avant de l'implémenter et d'optimiser son fonctionnement en testant différentes solutions et différentes conditions opératoires. Elle s'appuie sur l'élaboration d'un modèle du système, et permet de réaliser des scénarios et d'en déduire le comportement du système physique analysé.

L'objectif de ce chapitre est de fournir les résultats déterminés par la simulation d'unité d'élimination du dioxyde de carbone contenu dans le gaz naturel à différentes concentrations (3.56% - 5.41% référence) par le solvant chimique MEA. La simulation peut être définie comme l'utilisation d'un modèle mathématique pour générer une description du comportement d'un système physique (procédé).

L'avantage majeur de la simulation est la fourniture d'un bon aperçu du comportement du système réel. Cet aperçu peut être difficile de l'avoir à travers l'expérience et l'intuition seule, en particulier pour les systèmes complexes avec plusieurs variables interactives.

### **Présentation du logiciel de simulation Aspen HYSYS [18]**

Aspen HYSYS™ est un environnement de procédé de simulation conçu pour servir les techniciens et les ingénieurs de pétrole, du gaz et du raffinage. A l'aide de l'environnement d'Aspen HYSYS, on peut créer l'état d'équilibre rigoureux et les modèles dynamiques pour la conception des installations, la gestion et planification économique, analyse, amélioration et planification des projets. Par l'interface interactive d'Aspen HYSYS, on peut facilement manœuvrer des variables et la topologie de procédé d'opération unitaire.

### **Les procédures de simulation par HYSYS [18] [19]**

Les simulateurs de procédés utilisés classiquement dans l'industrie, peuvent être considérés comme des modèles de connaissance. Ils sont basés sur la résolution de bilans de masse et d'énergie, des équations d'équilibres thermodynamiques, et sont à même de fournir l'information de base pour la conception. Ils sont principalement utilisés pour la conception de nouveaux procédés (dimensionnement d'appareil, analyse du fonctionnement pour différentes conditions opératoires, optimisation), pour l'optimisation de procédés existants et l'évaluation de changements effectués sur les conditions opératoires. Avant même de parler de modèles d'opération de transformation de la matière, il faut des modèles pour prédire les propriétés physiques de la matière, c'est pourquoi ces simulateurs disposent tous d'une base

de données thermodynamiques contenant les propriétés des corps purs (masse molaire, température d'ébullition sous conditions normales, paramètres des lois de Tension de vapeur. Cette base de données est enrichie d'un ensemble de modèles thermodynamiques permettant d'estimer les propriétés des mélanges (**Figure III.1**).

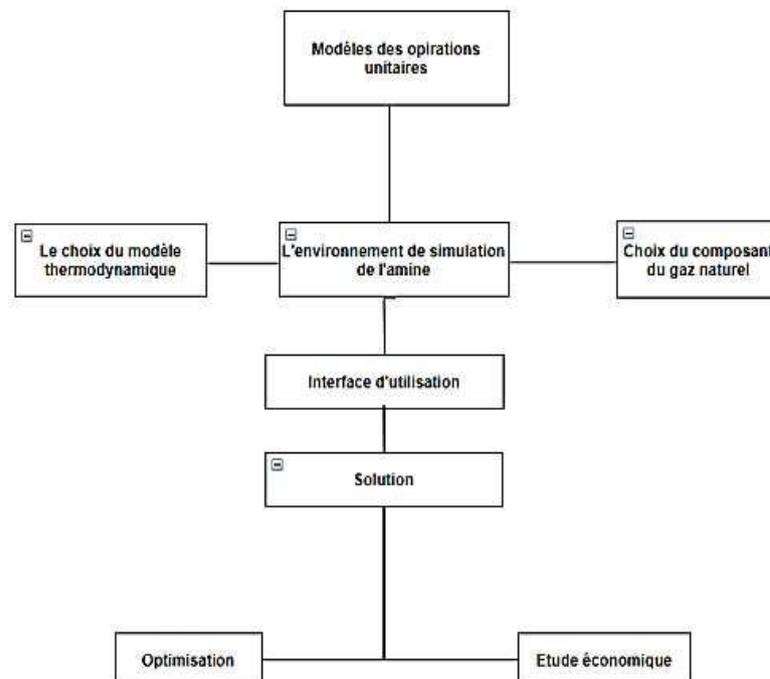
Tout simulateur industriel de procédés chimiques est organisé autour des modules suivants :

- Une base de données des corps purs et un ensemble de méthodes pour estimer les propriétés des mélanges appelés aussi modèles thermodynamiques.
- Des modules de calcul des différentes opérations unitaires contenant les équations relatives à leur fonctionnement : réacteur chimique, colonne de distillation, colonne de séparation, échangeurs de chaleur, pertes de charges, etc.

### L'utilisation de logiciel HYSYS [18]

- ✓ Engineering.
- ✓ Établissement des bilans matière et d'énergie d'un procédé industriel.
- ✓ Dimensionnement des équipements.
- ✓ Réajustement des paramètres de fonctionnement dans le cas de changement de composition de l'alimentation.
- ✓ Détermination des performances des équipements.
- ✓ Optimisation des unités de traitements.

### Les étapes d'utilisation du logiciel HYSYS



**Figure III.1.** Organigramme des étapes de simulation

### Le choix du modèle thermodynamique

Les logiciels de simulation donnent accès à plusieurs modèles thermodynamiques pour la prédiction de l'équilibre liquide vapeur, d'enthalpie et d'entropie ainsi que les propriétés de transports. La réussite de la simulation dépend du choix du modèle thermodynamique, parce que ce dernier est établi pour une classe de fluide et un domaine de conditions pression et de température recommandée. Pour les procédés de traitement du gaz, l'équation d'état de **Acid gaz – chemical solvant** est généralement le modèle recommandé. Elle contient les données pour modeler le processus de l'absorption et désorption des gaz acides.

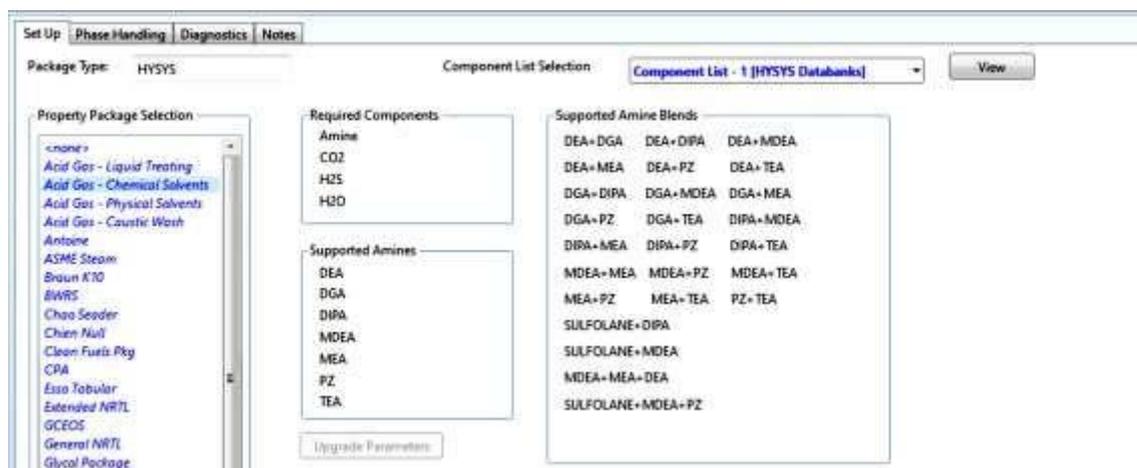


Figure III.2. Le choix du modèle thermodynamique.

### Le choix de la composition du gaz

Le simulateur Aspen HYSYS travail avec des données réelles pour cela nous avons pu relever tous les paramètres de fonctionnement de chaque appareil constituant le cycle de décarbonation du gaz naturel en termes de température, pression etc.

Tableau III.1. La composition du gaz d'alimentation.

Constituant	Fraction molaire 1	Fraction molaire 2	Fraction molaire 3
CO	0.14	0.11	0.1
CO <sub>2</sub>	0.035	0.041	0.054
CH <sub>4</sub>	0.05	0.09	0.86
N <sub>2</sub>	0.62	0.61	0.59
H <sub>2</sub>	0.155	0.159	0.17
<b>Total</b>	1	1	1

Constituant	Fraction molaire				
	H <sub>2</sub> O	0.65	0.60	0.55	0.50
MEA	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55
Total	1				

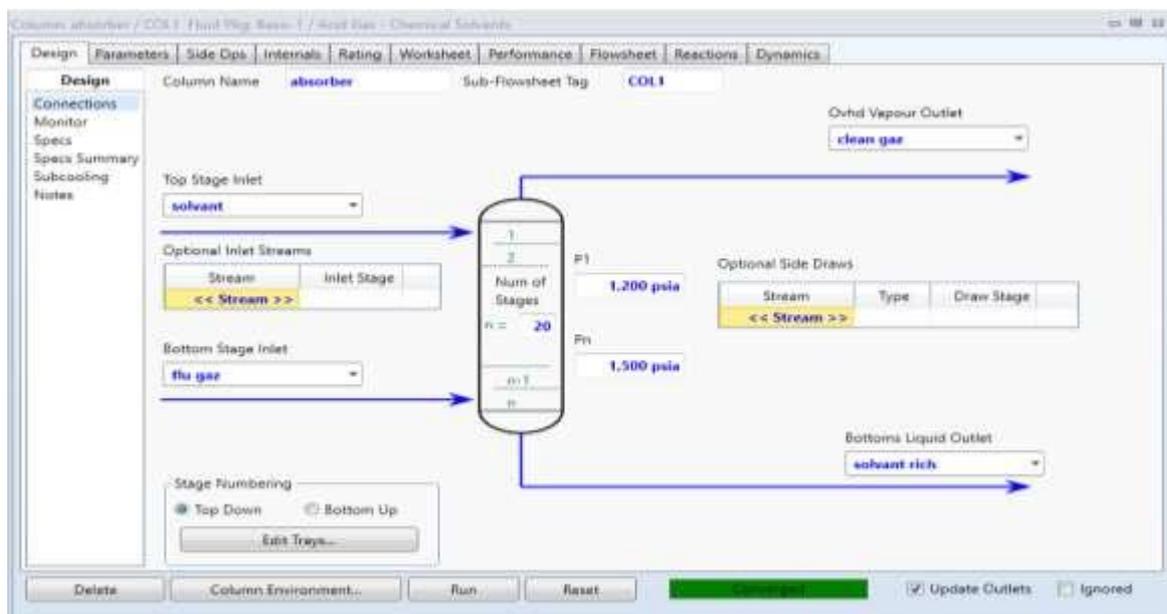
**Les conditions opératoires**

Les paramètres opératoires de gaz naturel de la zone FERTIAL sont utilisés dans la simulation par logiciel HYSYS (Tableau III.2).

**Tableau III.2.** Les conditions opératoires.

Conditions	Gaz d'alimentation	MEA pauvre
Température (°C)	65	25
Pression 1 (Bar)	1.5	1.2
Débit (kg/h)	1000	3800

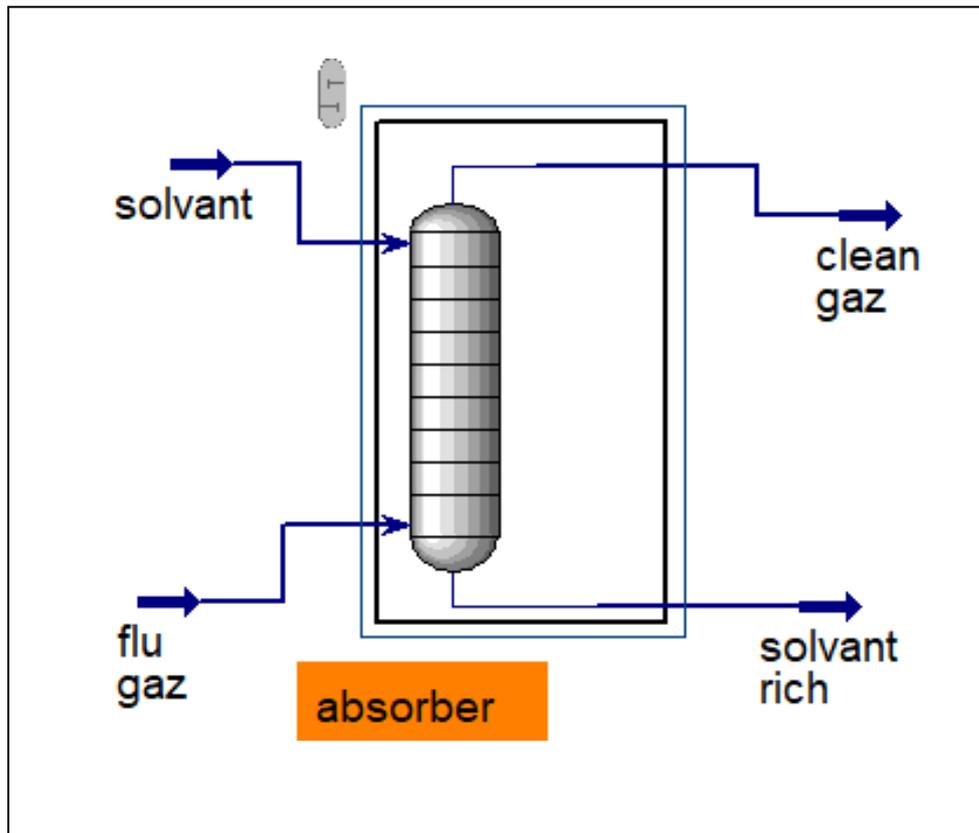
La simulation de processus de décarbonatation est basée sur le nombre des plateaux de l'absorbeur.



**Figure III.3.** Le choix du modèle thermodynamique.

Les gaz acides sont véhiculés en bas de la colonne d'absorption où ils entrent en contact à contrecourant à travers 20 plateaux à clapets avec une solution d'amine pauvre qui entre en haut de la colonne. Les gaz décarbonatés sortant du haut de l'absorbeur

### La configuration du procédé de décarbonatation



**Figure III.4.** La configuration du procédé de décarbonatation.

La simulation du procédé commence par la simulation du flux de gaz acide d'alimentation puis indication de la température de gaz, la pression et le débit et le HYSYS calcule les paramètres restants. Dans cette partie nous avons présenté un aperçu sur la simulation des procédés de décarbonatation, principe de fonctionnement des simulateurs de procédés et leur rôle dans le domaine d'engineering, ainsi qu'une brève explication sur la manière dont HYSYS procédé.

Résultats et Discussions

Cette partie de travail consiste à exposer les résultats déterminés par la modélisation de la section de décarbonation des gaz acides contenus dans le gaz naturel dans la zone industrielle FRETIAL-ANNABA à différentes concentrations massiques de solvant chimique MEA.

Concentration d'amine par rapport à la concentration de CO<sub>2</sub>

- Pour une teneur en CO<sub>2</sub> dans le gaz d'alimentation égale à 0.035:

Tableau III.3. Résultats de simulation pour une concentration initiale de CO<sub>2</sub> dans le gaz d'alimentation égale à 0.035.

Concentration de MEA (Fraction massique)	Teneur de CO <sub>2</sub> dans le Gaz traité (Fraction molaire)
0.35	0.0091
0.4	0.0091
0.45	0.0091
0.5	0.00901
0.55	0.00902

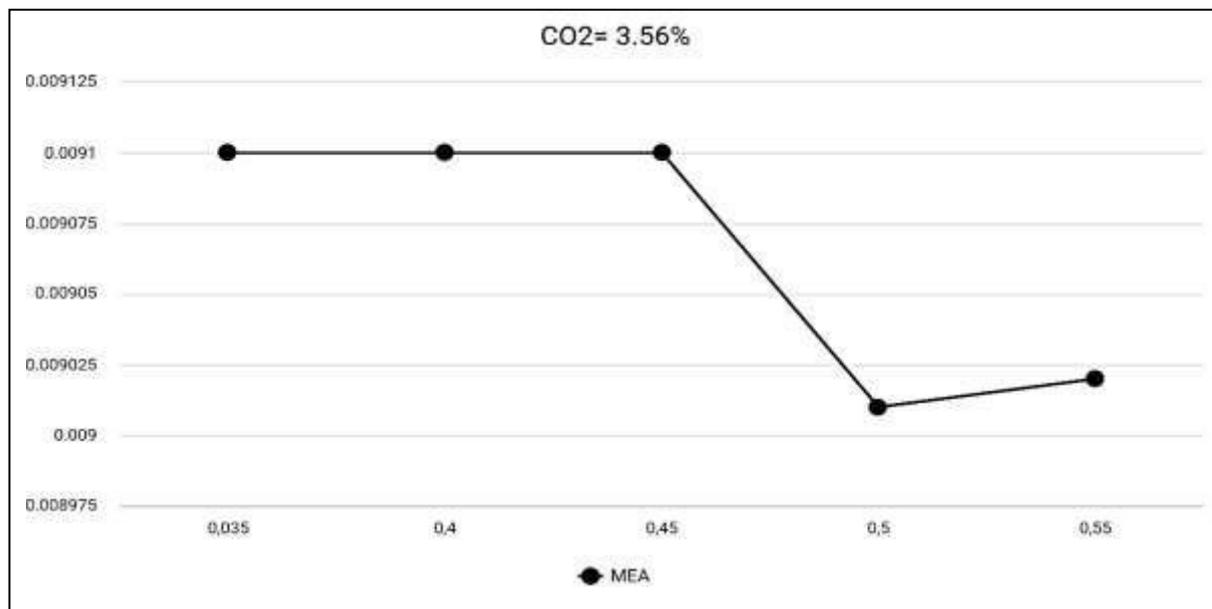


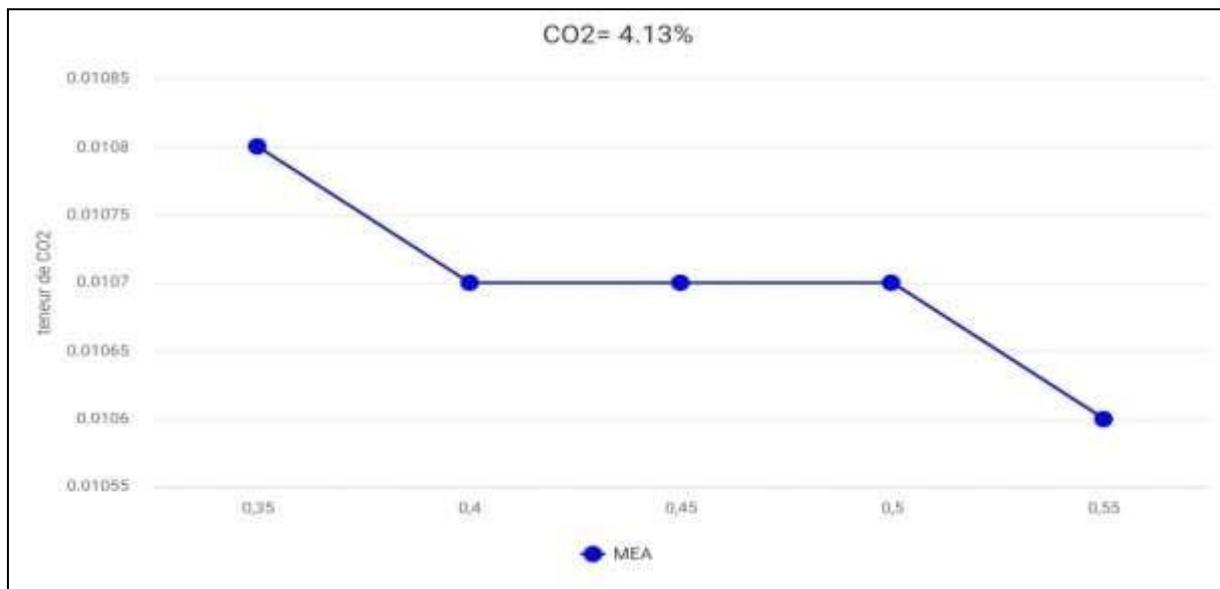
Figure III.5. Teneur en CO<sub>2</sub> dans le gaz traité en fonction de la concentration en MEA.

La **Figure III.5** représente la variation de la fraction molaire de dioxyde de carbone contenant dans le gaz traité en fonction de différentes valeurs de fraction massique de MEA. Cette courbe décroissante lorsque la fraction massique de MEA augmente et la fraction molaire du dioxyde de carbone atteint des valeurs inférieures dans le gaz traité.

- Pour une teneur initiale en CO<sub>2</sub> dans le gaz d'alimentation égale à 4.13% :

**Tableau III.4.** Résultats de simulation pour une concentration initiale de CO<sub>2</sub> dans le gaz d'alimentation égale à 0.041.

Concentration de MEA (Fraction massique)	Teneur de CO <sub>2</sub> dans le Gaz traité (Fraction molaire)
0.35	0.0108
0.4	0.0107
0.45	0.0107
0.5	0.0107
0.55	0.010602



**Figure III.6.** Teneur en CO<sub>2</sub> dans le gaz traité en fonction de la concentration en MEA.

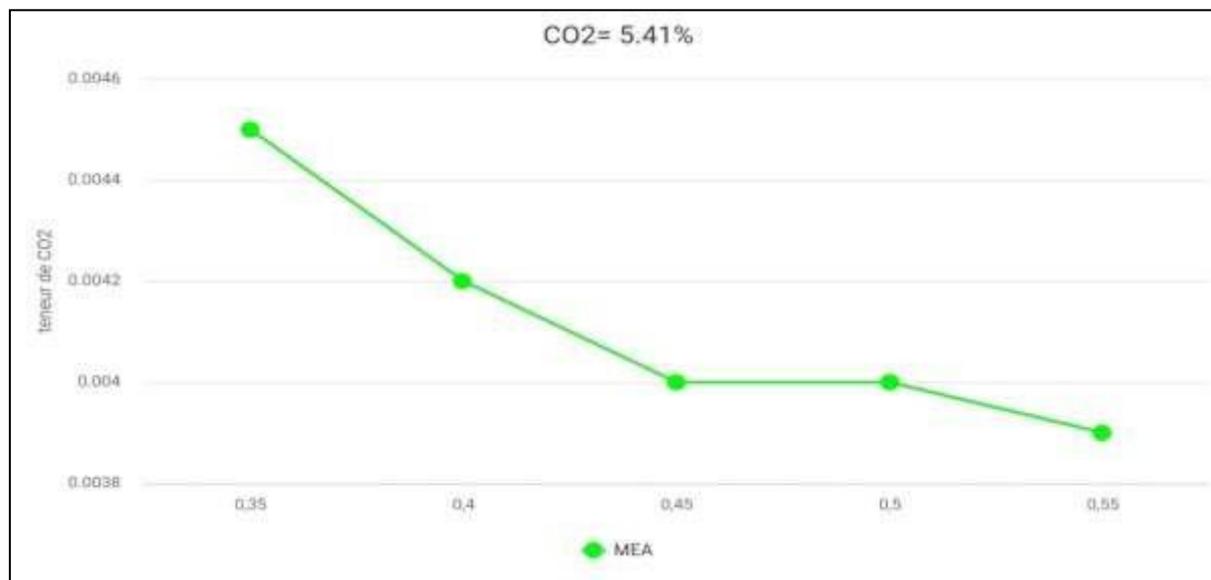
La **Figure III.6** représente la variation de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> contenu dans le gaz traité en fonction de différentes valeurs de concentration (fraction massique) de MEA.

Cette courbe est d'une forme hyperbolique, donc la valeur de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans le gaz pauvre décroît avec l'augmentation de la fraction massique de la solution de MEA.

- Pour une teneur initiale en CO<sub>2</sub> dans le gaz d'alimentation égale à 0.054:

**Tableau III.5.** Résultats de simulation pour une concentration initiale de CO<sub>2</sub> dans le gaz d'alimentation égale à 0.054.

Concentration de MEA (Fraction massique)	Teneur de CO <sub>2</sub> dans le Gaz traité (Fraction molaire)
0.35	0.0045
0.4	0.0042
0.45	0.0040
0.5	0.0040



**Figure III.7.** Teneur en CO<sub>2</sub> dans le gaz traité en fonction de la concentration en MEA.

La **Figure III.7** représente la variation de la fraction molaire de dioxyde de carbone contenu dans le gaz traité en fonction de différentes valeurs de concentration (fraction massique) de MEA.

Cette courbe est d'une forme hyperbolique, donc la valeur de fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans le gaz pauvre diminue avec l'augmentation de la fraction massique de la solution MEA.

### Conclusion

L'objectif initial de ce travail était l'étude descriptive du procédé de décarbonatation par absorption chimique à l'aide du Méthyl Éthanol Amine « MEA ». Ainsi, l'objectif final est de trouver la quantité optimale du solvant MEA pour réduire le teneur du dioxyde de carbone «CO<sub>2</sub>» dans le gaz traité à une valeur supérieur à **3%**.

Le processus de décarbonatation a été simulé avec le simulateur Aspen HYSYS. Nous avons pu étudier l'effet de la variation de la concentration d'amine dans un intervalle de 35% à 55%, sur la teneur en CO<sub>2</sub> du gaz traité (qui doit être inférieure à 2% dans le gaz doux).

A FERTIAL la concentration initiale de CO<sub>2</sub> dans le gaz à l'entrée de la section de décarbonatation varie entre 0.035 et 0.054. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de courbes avec des commentaires.

D'après ces résultats nous pouvons dire que :

- La variation de la concentration de l'amine a un grand effet sur l'absorption du CO<sub>2</sub> et la réduction de son teneur.
- Par l'augmentation de la fraction massique de MEA 35 à 55%, la teneur du CO<sub>2</sub> (fraction molaire du dioxyde de carbone) dans le gaz traité atteint des valeurs inférieures.

Donc on peut conclure que la concentration optimale du MEA pour réduire au minimum 3% les teneurs du dioxyde de carbone dans le gaz traité à la zone industriel FRETIAL est de 55% avec un débit de 3800 kg/h de solution absorbante.

### Conclusion générale

Dans le cadre de la préparation de notre projet de fin d'étude, nous nous sommes intéressées à l'étude de l'opération de décarbonatation du gaz. L'objectif a été, principalement de réduire la teneur de CO<sub>2</sub>, qui est un poison du catalyseur du réacteur de synthèse dans le procédé de fabrication d'ammoniac. A l'issue de notre étude, nous notons que le choix de cette opération dépend de nombreux paramètres tels que pression, température du gaz à traité, la composition et degré de pureté. Cette étude nous a permis d'une part de comprendre l'opération d'absorption qui vise à réduire la teneur en dioxyde de carbone par une solution de monoéthanolamine (MEA). Et d'autre part, d'éliminer les problèmes rencontrés.

Le travail mis l'accent sur la simulation d'unité d'élimination du dioxyde de carbone contenu dans le gaz naturel à différentes concentrations par le solvant chimique MEA. Aussi durant cette étude, on peut déduire que nous avons pu acquérir des résultats intéressants donnés par simulation avec le logiciel Aspen HYSYS.

En effet, les résultats obtenus montrent que par l'augmentation de la fraction massique de MEA, la teneur du CO<sub>2</sub> (fraction molaire du dioxyde de carbone) dans le gaz traité atteint des valeurs inférieures, ce qui confirme la fiabilité de ce logiciel.

La maîtrise du simulateur HYSYS, qui est un outil important, efficace et indispensable, pour l'étude de n'importe quel procédé industriel, est l'un des points positifs de notre étude.

### Bibliographie

- [1] G. Marck, Optimisation topologique des transferts de chaleur et de masse : application aux échangeurs de chaleur, Thèse doctorat, Ecole nationale supérieure des Mines de Paris, 2012.
- [2] K. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 24 volumes, Third Edition, Wiley Interscience, 1979.
- [3] B.H. Bransden, C.J. Joachain, Physics of atoms and molecules, Prentice Hall, Harlow, G.B., 2ème édition, 2003.
- [4] K. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, New York, John Wiley and sons, vol 2, 1992, pp. 638-688.
- [5] H. Benkirat, I. Hadjadji, Contrôle et simulation dynamique sous matlab de la stabilité thermique du catalyseur de convertisseur d'ammoniac FERTIAL-Annaba, Mémoire de master, Université 8 Mai 1945, Guelma, 2017.
- [6] H.S. Harned, W.J. Hamer, Journal of American Chemical Society, vol. 55, n°6, 1862, p. 2194- 2206.
- [7] Manuel opératoire, KELLOGG, Creusot Loire entreprise, SONATRACH, ammoniac, Annaba. Juillet 1975.
- [8] Site web de FERTIAL <https://www.fertial-dz.com/>.
- [9] Document interne de FERTIAL.
- [10] bp Amoco treatments Handbook/section an amine unit: 1999.
- [11] A.ROJET. Le gaz naturel production traitement et transport. Edition TECHNIP «PARIS» -1997, page 253-299.
- [12] Pierre C. Distillation. Absorption Colonnes garnies. Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : séparation Gaz-Liquide. "1993/03/10.
- [13] Rufford et al., 2012.

[14] Etat de l'art sur les colonnes d'abattage – rapport intermédiaire d'opération – Programme DRA39 – Evaluation des dispositifs de prévention et de protection utilisés pour réduire les risque sd'accidents majeurs - N. Ayrault, INERIS – MEDD – 2004.

[15] Sylve TISSOT, Annick PICHARD, “ Seuil de Toxicité Aiguë Hydrogène Sulfuré (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) “, Direction des Risques chimiques (DRC), unité d'Expertise Toxicologique de substances chimiques (ETSC), janvier 2000.

[16] Le prince P, 1998. Le raffinage de pétrole. 3eme procédé de transformation Edition Technip, France.

[17] CHRISTINE ROIZARD, GABRIEL WILD ET JEAN-CLAUDE CHARPENTIER. Absorption avec réaction chimique. Techniques de l'ingénieur, traité génie des procédés.

[18] Hysys Process Documentation.Hyprotech, Ing, AEA Groupe.Calgary.2000 (CD.ROM)]

[19] Aspen tech basis wizard. 2009. Aspen tech wizard. Aspen tech basis 7.1. Aspen plus.Manuel d'utilisation de logiciel.