



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique  
Centre Universitaire El-wancharissi de Tissemsilt



Institut de Sciences et de la Technologie  
Département de Sciences et de la Technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme  
de Master académique en

Filière : **Industries pétrochimiques**

Spécialité : **Génie de Raffinage**

Présentée par : Belmadi Samira

*Thème*

---

**Etude des Performances de l'Unité de  
Décarbonatation au Complexe Fertilisant -  
«SORFERT»**

---

Soutenu le, 08/11/2020

**Devant le Jury :**

M. Boucheta Abbes	Président	M.C.B.	CU-Tissemsilt
Mme. Mokhtar Djemila	Examinatrice	M.A.A.	CU-Tissemsilt
M. Loucif Mohamed	Examineur	M.A.A.	CU-Tissemsilt
M. CHEMRAK Mohammed Amin	Encadreur	M.C.B.	CU-Tissemsilt

**Année universitaire : 2019-2020**

## Table des matières

<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>V</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTE DES ABREVIATION .....</b>	<b>VIII</b>
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</b>	<b>1</b>

### **Chapitre I : Présentation générale du complexe SORFERT**

I.1. Introduction .....	5
I.2 Fiche technique .....	5
I.3 Situation géographique du complexe SORFERT.....	6
I.4 Les matières premières et produits finis.....	6
I.5 Diagramme fonctionnel de base.....	7
I.6 Les principales zones du complexe.....	8
I.6.1 Zone 1 (de l'ammoniac).....	8
I.6.2 Zone 2 (de l'urée) .....	8
I.6.3 Zone 3 (des utilités).....	9
I.6.3.1 Utilités et off sites.....	9
I.7 Laboratoire .....	14
I.8 Conclusion .....	14

### **Chapitre II : Généralité sur la production d'ammoniac**

II.1 Unité d'ammoniac.....	16
II.2 Description du procédé.....	16
II.2.1 Extraction de l'hélium et du mercure.....	16
II.2.2 Compression et désulfuration du gaz naturel.....	17
II.2.3 Reforming, récupération de chaleur et compression de l'air de procédé .....	18
II.2.4 Conversion du monoxyde de carbone.....	19
II.2.5 Extraction du dioxyde de carbone.....	19
II.2.6 Méthanation.....	20
II.2.7 Compression de synthèse.....	21
II.2.8 Synthèse de l'ammoniac .....	21
II.2.9 Réfrigération de l'ammoniac .....	21
II.2.10 Récupération de l'ammoniac .....	22
II.2.11 Récupération de l'Hydrogène .....	22
II.2.12 Stripper et condensats.....	22

## Chapitre III : Généralités sur l'absorption et description de l'unité décarbonatation

III.1 Introduction .....	24
III.2 Définition de dioxyde de carbone.....	24
III.3 Les types d'absorption .....	25
III.3.1 L'absorption chimique.....	25
III.3.2 L'absorption physique.....	25
III.3.2.1 Transfert de matière entre phases .....	26
III.3.2.1.1 Le concept d'équilibre .....	26
III.3.2.1.2 Modèles de présentation du transfert entre phases.....	28
III.3.2.2 La relation d'équilibre .....	29
III.4 Les absorbants chimiques.....	29
III.4.1 Les Alcanolamines .....	29
III.4.1.1 Mécanismes réactionnels.....	30
III.4.1.2 Enthalpie de réaction.....	32
III.4.1.3 Corrosion.....	32
III.5 Les absorbeurs .....	33
III.5.1 Les types d'absorbeurs.....	33
III.5.1.1 Les colonnes à garnissage.....	34
III.5.1.1.1 Description et principe de fonctionnement.....	34
III.5.1.1.2 Caractéristiques de fonctionnement.....	36
III.6 Description détaillée de procédé d'absorption de l'unité 205 .....	37
III.6.1 Méthyldiethanolamine activée pure.....	37
III.6.2 Méthyl di éthanol amine activée solution 40%.....	37
III.6.3 D'absorption chimique de L'AMDEA.....	39
III.6.4 L'avantage de L'AMDEA.....	40
III.6.4.1 Flexibilité.....	40
III.6.4.2 Non corrosivité .....	40
III.6.4.3 Non toxicité .....	41
III.6.4.4 Consommation d'énergie.....	41
III.6.4.5 Faible absorption d'hydrocarbures.....	41
III.6.4.6 Faible ajout de solvant de compensation.....	41
III.6.5 Paramètres de fonctionnement .....	41
III.6.5.1 Le taux de charge de la solution .....	41
III.6.5.2 Le taux de charge différentielle de la solution.....	41

III.6.5.3 Températures et la pression de contact.....	42
III.6.6 Procédée de l'unité de décarbonatation.....	42
III.6.6.1 La charge à traiter.....	42
III.6.6.2 Itinéraire du gaz.....	43
III.6.6.3 Cycle du solvant à base de MDEA.....	44
III.6.6.4 La charge du gaz traite.....	45
III.6.6.5 Vapeur de dioxyde carbone.....	46
III.6.6.6 Condensat de procédé.....	46

## **Chapitre IV : Généralité sur la simulation par HYSYS**

IV.1. INTRODUCTION.....	48
IV.2. Simulation.....	48
IV.2.1 Définition de simulation.....	48
IV.2.2 Modèle et simulation.....	48
IV.3. Simulateurs.....	49
IV.3.1 Définition.....	49
IV.3.2 Objectifs des simulateurs.....	49
IV.4. Types de simulation.....	49
IV.4.1 La simulation statique.....	50
IV.4.2 La simulation dynamique.....	50
IV.5. Utilisation de la simulation.....	50
IV.6. Logiciels de simulation des procédés.....	50
IV.6.1 Présentation de HYSYS.....	51
IV.7. Concepts et caractéristiques du simulateur HYSYS.....	51
IV.7.1 Concepts de base du simulateur HYSYS.....	51
IV.7.2 Environnement de simulation.....	52
IV.8. Les modèles thermodynamiques de HYSYS.....	58
IV.9. Utilisation de simulateur HYSYS.....	55
IV.10. Conclusion.....	56

## **Chapitre V : Calcul et simulation**

V.1. Simulation de l'unité 205 CO <sub>2</sub> Removal.....	58
V.1.1 Introduction.....	58
V.1.2 Problématique.....	58
V.1.3 Méthodologie adoptée.....	59

V.1.4 La composition du gaz de synthèse.....	59
V.1.5 La composition du solvant AMDEA.....	60
V.1.5.1 Le solvant régénéré.....	60
V.1.5.2 Le solvant semi-régénéré.....	61
V.1.6 Choix du modèle thermodynamique.....	61
V.1.7 La colonne d'absorption 205C001.....	61
V.1.8 La Colonne de régénération HP flash Vessel 205C002.....	62
V.2. Simulations du cas design.....	62
V.2.1 Introduction.....	62
V.2.2 Les paramètres de fonctionnement de l'absorbeur.....	63
V.2.3 Comparaison des résultats obtenus par simulation avec celles du designer.....	63
V.2.3.1 Les résultats de l'absorbeur 205C001.....	63
V.2.3.1.1 Profil de température.....	64
V.2.3.1.2 Profil de débit.....	65
V.2.3.1.3 Profil de pression.....	65
V.2.3.1.4 Profil de fraction molaire de CO <sub>2</sub> .....	66
V.2.4 Conclusion.....	66
V.3. Vérification du cas actuel.....	67
V.3.1 Les résultats de la simulation.....	67
V.3.1.1 Les résultats obtenus par simulation du cas actuel de l'absorbeur 205C001.....	67
V.3.1.1.1 Profil de température.....	68
V.3.1.1.2 Profil de débit.....	68
V.3.1.1.3 Profil de pression.....	69
V.3.1.1.4 Profil de fraction molaire de CO <sub>2</sub> .....	69
V.4. Conclusion.....	70
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>	<b>71</b>
Références.....	73
Annexe	

# Introduction générale

## Introduction générale :

L'ammoniac est un produit très demandé dans le marché mondial et constitue la matière première de la plupart des engrais azotés, d'autre part il sert aussi à fabriquer l'acide nitrique, lui-même utilisé dans la fabrication de la plupart des explosifs.

A des périodes étalées dans le temps SONATRACH a investi dans la réalisation des unités de production d'ammoniac. C'était le cas de l'unité Fertial (ex-Asmidal) construite à la fin des années 1960, avec une production de 1000 t/j, puis en 1980 la réalisation d'une seconde unité de 1000t/j au sein du même complexe. Vers la même période (1983), SONATRACH a réceptionné une unité équivalente de 1000 t/j dans la zone industrielle d'Annaba. Beaucoup plus tard, ce sont 2 nouveaux complexes de fabrication d'ammoniac et d'urée qui ont été réalisés dans la plateforme pétrochimique d'Arzew, soit le complexe SORFERT qui produit 2x2200 t/j et le complexe AOA qui produit 2x2400 t/j. L'entrée en production de toutes ces unités permettra à l'Algérie d'être le premier producteur d'ammoniac en Afrique avec plus de 11 000 t/j de  $\text{NH}_3$  et 10 500 t/j d'urée et l'un des tout premiers au monde.

Cependant les procédés de cette unité nécessite un suivi et un contrôle permanent pour assurer un meilleur rendement et une longue durée de vie.

De nos jours la simulation est devenue la méthode de modélisation des procédés industriels, la plus importante dans le monde.

La simulation est l'utilisation d'un modèle mathématique pour générer le comportement d'un procédé, L'avantage majeur de la simulation est la fourniture d'un aperçu du comportement d'un système réel, qui est difficile de l'avoir à travers l'expérience en particulier pour les systèmes complexes avec plusieurs variables.

Le logiciel de simulation Aspen HYSYS, développé par la société canadienne HYPROTECH, est spécifique pour les procédés de génie chimique, séparation biphasique et triphasique, la distillation et la transformation chimique.

Dans ce projet de fin d'études, on s'intéresse à l'amélioration et l'optimisation de l'extraction du dioxyde de carbone à partir du gaz de synthèse.

Cette étude est composée de deux parties, elles-mêmes divisées en plusieurs chapitres.

Dans le premier chapitre, nous décrivons un aperçu du complexe SORFERT.

Dans le second chapitre, nous présentons brièvement les généralités sur la production d'ammoniac.

Le troisième chapitre concerne généralités sur l'absorption et description de l'unité décarbonatation

Le quatrième chapitre décrit les généralités sur la simulation par HYSYS

Le cinquième et dernier chapitre est consacré à simulation et optimisation du procédé par HYSYS, et interprétation des différents résultats obtenus.

Nous avons achevé notre mémoire par une conclusion générale.



# Chapitre I

*Présentation générale du  
complexe SORFERT*

## I.1. Introduction

Le complexe SORFERT (SONATRACH **ORASCOM FERTILISANT**) est un site industriel pétrochimique de production d'ammoniac et urée situé dans la zone industriel d'Arzew à 40 km à l'est d'Oran, cette usine fait partie d'un partenariat entre l'entreprise algérienne SONATRACH 49 % et l'entreprise égyptienne ORASCOM construction industries 51% établie le 10 juin 2007 utilisant l'engineering de société allemand **Thyssen Krupp UHDE**, en cours de construction par ORASCOM construction industries, occupant une superficie de 37 hectares [1].

Le complexe SORFERT comprend principalement :

- Deux trains d'ammoniac liquide produisent chacun 2200 t/jour
- Une unité d'urée produit 3450 t/jour
- Une zone d'utilités assurant les besoins en électricité, en eau et en air et azote.
- Une installation de pompage d'eau de mer.
- Une zone de stockage constitué de :
  - Un bac cryogénique de stockage d'ammoniac liquide au niveau de l'installation de l'usine de 15000 m<sup>3</sup>
  - Deux bacs cryogéniques de stockage d'ammoniac liquide au niveau du port.
  - Un carreau de stockage d'urée de 100000 m<sup>3</sup>

## I.2. Fiche technique

Tableau I.1 : fiche technique du complexe SORFERT [1]

Paramètre	Valeur
Superficie	37 hectares
Construction	Orascom construction industries (OCI).
Date de construction	Février 2007
Date de démarrage	Décembre 2011
Alimentation en gaz naturel	RTO
Procédé	Thyssen Krupp Uhde
Nombre de train	<b>02 trains identiques</b> Capacité de stockage : 75.000 m <sup>3</sup> d'ammoniac liquide.
Un hangar de stockage d'urée	100000 tonnes
Température de chargement du produit d'ammoniac	-33 °C

### I.3. Situation géographique du complexe SORFERT

Le complexe SORFERT est situé dans la zone industrielle d'Arzew à l'ouest de Béthioua, à 6 Km de la ville d'Arzew et 40 km à l'est d'Oran.



Figure I.1 : vue aérienne du complexe SORFERT

### I.4. Les matières premières et produits finis

Les matières premières nécessaires au complexe des Fertilisants de SORFERT sont:

- Le Gaz Naturel provenant du RTO.
- L'Oxygène et l'Azote (Nitrogène) de l'Air Atmosphérique.
- Le Dioxyde de Carbone ( $\text{CO}_2$ ) de l'unité d'extraction de  $\text{CO}_2$ .
- La Vapeur d'Eau générée par la récupération de chaleur et produit eaux niveaux des Chaudières Autonomes.

Les produits finis majeurs du Complexe des Fertilisants de SORFERT sont:

- L'Ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) stocké à l'état liquide au site et au port.
- L'Urée ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) granulée stockée au site et expédiée par camion au port.

Afin de produire et de manipuler ces produits, un certain nombre de Systèmes de production et d'utilité de support sont requis.

Tableau I.2. La composition du GN utilisé comme la charge [1]

Composants du GN		Quantité
Eau	% mol	0
Hélium	% mol	0,18
Azote	% mol	5,57
Dioxyde de carbone	% mol	0,22
Méthane	% mol	83,38
Ethane	% mol	7,68
Propane	% mol	1,99
i-butane	% mol	0,30
n-butane	% mol	0,45
i-pentane	% mol	0,09
n-pentane	% mol	0,10
n-hexane	% mol	0,04
Mercure	µg/Nm <sup>3</sup>	50
Soufre	ppm	<10

I.5. Diagramme fonctionnel de base

Ce diagramme bloc du complexe de Production des Fertilisants de SORFERT, fait apparaitre l'inter connexion des utilités et des Off sites avec les systèmes des Unités de production de l'Ammoniac et de l'Urée [1].

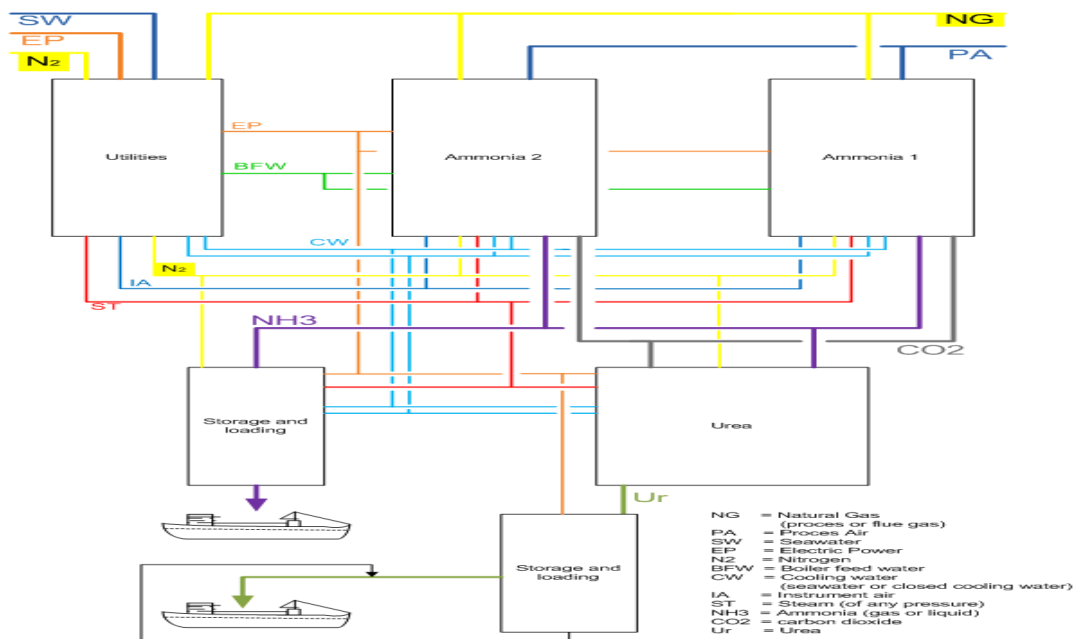


Figure I.2 : Diagramme fonctionnel de base

## I.6. Les principales zones du complexe

Le complexe SORFERT est composée de trois zones [1]:

### I.6.1. Zone 1 (de l'ammoniac)

#### ➤ Les unités et/ou systèmes de production sur le site d'ammoniac

- Extraction de l'Hélium et du Mercure du Gaz Naturel.
- Désulfurisation/Compression Du Gaz Naturel.
- Compression d'Air du Procédé.
- Reformage à la vapeur et Craquage (Vapo-Réformage).
- Conversion du CO.
- Récupération de la chaleur (Weast Heat Recovery)
- Extraction du CO<sub>2</sub>.
- Méthanation.
- Compression du Gaz de Synthèse.
- Synthèse de l'Ammoniac (NH<sub>3</sub>).
- Réfrigération.
- Récupération d'Ammoniac.
- Récupération d'Hydrogène.
- Stripper de condensat
- Dégazeurs et pompes d'Alimentation d'Eau de Chaudière (BFW).

### I.6.2. Zone 2 (de l'urée)

#### ➤ Systèmes du procédé de l'unité d'urée

- ✓ Compression du CO<sub>2</sub>
- ✓ Pompage de l'Ammoniac
- ✓ Synthèse d'urée
- ✓ Section de recirculation
- ✓ Evaporation
- ✓ Granulation
- ✓ Désorption et hydrolyse
- ✓ Vapeur et condensat

### I.6.3. Zone3 (des utilités)

Pour supporter l'outil de Production de l'Ammoniac et de l'Urée, certains services appelés communément Utilités sont nécessaires pour aider à la synthèse des produits finis;

On distingue entre autres:

- L'Eau: pour refroidir, diluer ou comme source de production de vapeur.
- Air Instrument: pour l'asservissement pneumatique des vannes d'instrumentation.
- Le gaz inerte ( $N_2$ ) pour la purge, la couverture et la bonification des circuits.

#### I.6.3.1.Utilités et off sites

##### ➤ Stockage de $NH_3$ sur site

Le stockage d'Ammoniac de l'Unité a pour vocation d'accueillir l'excédent de production des Unités d'Ammoniac. L'Ammoniac liquide est stocké à pression atmosphérique et à une température d'environ  $-32,6^{\circ}C$ , c'est-à-dire au point d'ébullition. Depuis le stockage à l'Unité, l'Ammoniac liquide est transféré au stockage côté port pour être ensuite exporté par bateau. Si nécessaire, par ex. en cas de défaillance des deux terminaux de  $NH_3$ , l'Ammoniac peut également être pompé vers l'Unité d'Urée.

##### ➤ Stockage de $NH_3$ au port

La fonction du stockage d'Ammoniac au port est aussi de stocker l'excédent de production d'Ammoniac de l'Unité après que celui-ci ait été amené par la conduite de transfert et de charger l'Ammoniac dans les navires pour exportation. L'Ammoniac liquide est stocké dans deux réservoirs à pression atmosphérique et à une température d'environ  $-32,6^{\circ}C$ , c'est-à-dire au point d'ébullition.

Les installations de chargements sont situées sur une jetée reliée à la zone de stockage par une tuyauterie d'environ 1800 m de long.

##### ➤ Système des douches de sécurité

Les douches de sécurité de l'Unité de production sont raccordées au réseau de l'eau qui alimente les douches de sécurité en eau potable. Il convient de faire circuler l'eau et de la refroidir à fin d'empêcher les hautes températures.

Les douches de sécurité côté port (stockage d'Ammoniac côté port et chargement des

navires sur la jetée) se présentent sous forme d'Unités indépendantes pour vues chacune, à leur sommet, d'un réservoir de stockage et d'un dispositif de réfrigération intégré. L'eau stockée doit être remplacée régulièrement et traitée chimiquement.

➤ **Zone de stockage d'urée d'export et chargement par camions.**

L'Urée produite dans l'Unité de granulation 027 est soit acheminée jusqu'à l'Unité de stockage en vrac 072, soit envoyée directement à l'Unité de chargement des camions 073.

En dehors de l'Unité de stockage en vrac 072, l'Urée est récupérée par un appareil de reprise à portique, puis envoyée à l'Unité de chargement de camions 073.

Dans l'Unité de chargement des camions, l'Urée est envoyée dans deux trémies tampon.

De là, le chargement peut se faire soit via les bascules de pesée par lots, soit directement à partir des trémies tampon, sans passer par les bascules de pesée par lots.

Pour éviter l'intrusion de poussière dans l'Unité de chargement des camions, un système de dépoussiérage est prévu.

➤ **Chaudières autonomes**

Les générateurs de vapeurs de l'unité produisent de vapeur haute pression surchauffée à 116 bars.

Afin de couvrir les besoins en vapeur des unités de production en fonctionnement normal ainsi qu'au démarrage, les trois chaudières autonomes sont installées pour générer de la vapeur HP alimentant les turbines à vapeur entraînant les générateurs et sont raccordées au circuit de vapeur MP.

L'eau d'alimentation de chaudière est fournie par les pompes d'eau d'alimentation à partir des évaporateurs à thermo compression de l'unité de déminéralisation.

➤ **Système d'air instrument et d'air service**

L'Unité comprend des installations de production d'air instruments et d'air service. L'air service est prélevé dans le receveur d'air instrument.

L'admission d'eau de mer, le stockage de NH<sub>3</sub> côté port et la jetée ne sont pas reliés au système d'air instrument et d'air service.

Il n'y a pas de demande d'air instrument ou d'air service pour la prise d'eau de mer. Pour l'Unité 052 (stockage de  $\text{NH}_3$  côté port et jetée), de l'azote est utilisé en lieu et place de l'air instrument et de l'air service.

### ➤ Production d'énergie

Dans les conditions normales, les turbines des générateurs produisent de l'énergie électrique et de la vapeur MP à 59bara et 22,5bara. Via l'extraction des turbines.

L'alimentation électrique peut être produite en quantité suffisante pour faire marcher l'usine indépendamment du réseau extérieur.

Un appoint de 04MW est fourni par le réseau extérieur en vue de maintenir la boucle en fonctionnement.

Le complexe comporte un système intégré pour la production de vapeur MP à 59bara et de la vapeur LP à 5,5bara. La vapeur MP est utilisée pour le dessalement thermo compression (Unité 089) et la vapeur LP pour la purge uniquement.

### ➤ Système du gaz inerte (Azote)

L'azote nécessaire au fonctionnement de l'Unité est fourni à l'état liquide et stocké dans la cuve de stockage d'azote liquide à une pression de fonctionnement de 18bars. Pour maintenir la pression du réservoir un vaporisateur est installé.

En fonctionnement normal, l'azote gazeux approvisionne les consommateurs suivants :

- Joints d'Étanchéités aux Gaz Secs des Machines Tournantes
- Gaz tampon du réservoir de solution AMDEA
- En cas d'arrêt, approvisionnement de l'Unité d'Ammoniac en gaz inerte
- Gaz de purge pour la torche de l'Unité d'Ammoniac et la zone de stockage de  $\text{NH}_3$  côté unité de production.
- Purge du ballon de détente d'eau de refroidissement en circuit fermé.
- Alimentation en azote du stockage de  $\text{NH}_3$  installés au port

L'azote de l'Unité **052** est fourni par un collecteur de distribution d'azote gazeux existant. L'azote est détendu et envoyé dans le réseau de distribution à l'intérieur de l'installation.

Au stockage côté port, l'azote est utilisé à des fins de purge et en remplacement de l'air instrument.



### ➤ **Circuit de refroidissement à l'eau de mer**

Le circuit de refroidissement à l'eau de mer sera utilisé pour le refroidissement direct pour les condenseurs de turbines, du condenseur d'Ammoniac et du refroidissement de retour du circuit fermé d'eau de refroidissement. L'Unité de refroidissement se compose principalement des tours de refroidissement, des pompes de circulation eau de mer et des échangeurs de chaleur à plaques.

Pour l'Unité SORFERT, deux Unités de refroidissement à l'eau de mer distinctes sont fournies.

L'eau de mer est alimentée comme eau d'appoint pour les tours de refroidissement dans le périmètre des installations. Afin d'éviter l'entartrage et la prolifération biologique dans les conduites d'alimentation en eau de mer, l'eau est traitée avec du bioxyde de chlore et des produits chimiques stabilisants.

### ➤ **Circuit de refroidissement en boucle fermée**

Deux circuits indépendants de refroidissement en boucle fermée alimentent en eau de refroidissement la totalité du complexe SORFERT.

A l'exception des condenseurs à l'eau de mer, tous les échangeurs de chaleur dans l'Unité de traitement et l'Unité de services font partie du circuit d'eau de refroidissement en boucle fermée. Pour le remplissage des circuits fermés, de l'eau polishée est utilisée.

Le refroidissement du circuit d'eau de refroidissement en boucle fermée est réalisé au moyen d'eau de mer dans plusieurs échangeurs de chaleur à plaques identiques

Les pompes doseuses fournissent les inhibiteurs requis pour les deux boucles.

### ➤ **Dessalement par OSMOSE inverse**

L'unité de dessalement par Osmose Inverse (RO) produira de l'eau dessalée à partir de l'eau de mer durant l'opération de démarrage quand l'unité de dessalement par thermo compression n'est pas en service.

L'eau dessalée est utilisée dans le complexe après plusieurs purifications pour alimenter la chaudière en eau déminée et comme eau polishée pour dilution des produits chimiques.

➤ **Dessalement par évaporation (thermo compression)**

L'unité de dessalement par thermo compression produira de l'eau dessalée à partir de l'eau de mer pour supporter les unités d'Ammoniac et d'Urée.

L'eau dessalée est utilisée dans les installations après plusieurs purifications comme eau d'appoint pour alimenter les chaudières et comme eau polishée pour dilution des produits chimiques.

➤ **Déminéralisation**

L'Unité est conçue pour fournir de l'eau polishée en quantité nécessaire pour l'exploitation de l'Unité d'Ammoniac/d'Urée y compris les Unités Hors site.

L'unité se compose d'une unité de déminéralisation d'eau, l'unité de polissage et l'unité de régénération et neutralisation commune pour les deux.

L'eau déminéralisée est produite à partir de condensat de procédé prétraité et d'eau de mer dessalée.

L'eau déminéralisée est stockée dans le réservoir d'eau déminéralisée.

Le traitement par le filtre échangeur d'ions à lit mélangé fournit de l'eau entièrement déminéralisée, appelée eau Polishée, à utiliser pour la génération de vapeur HP dans les chaudières autonomes.

➤ **Système d'eau anti-incendie**

Un réseau d'Eau Anti-Incendie est prévu pour alimenter en eau les systèmes pour la distribution et la protection des installations. Ce réseau comporte le réseau de conduites d'incendie, les bouches d'incendie, les moniteurs et les systèmes d'aspersion/Les sprinklers.

La capacité durée eau répond aux besoins en eau pour l'extinction d'un grand incendie à un moment donné («concept de feu unique»)

Il y a deux systèmes d'extinction d'incendie dédiés l'un au site et l'autre au port incluant la zone de stockage d'Ammoniac et la zone de chargement.

➤ **Prise d'eau de mer**

L'admission d'eau de mer fournira les différents utilisateurs du complexe des fertilisants

SORFERT par de l'eau de mer fraîche pour les besoins suivants:

- Être utiliser comme eau d'appoint pour le système de refroidissement d'eau de mer afin de compenser les pertes par évaporation du système de refroidissement d'eau de mer.
- Approvisionner l'unité de dessalement par l'eau de mer fraîche.
- L'admission d'eau de mer inclus aussi les lignes de transfert de et vers le site de production.

### **I.7. Laboratoire**

Le laboratoire joue un rôle important dans l'industrie chimique et pétrochimique. Il permet le suivie et le contrôle continu de la qualité des produits finis et intermédiaires.

### **I.8. Conclusion**

La production d'ammoniac et de l'urée constitue une opération continue qui comporte un grand nombre d'unités de fabrication intimement liées. L'industrie pétrochimique en général est désignée comme source de pollution dont les effets peuvent être considérablement réduits ou atténués par la mise en application de solutions techniques.

# Chapitre II

*Généralité sur la production de  
l'ammoniac*

## II.1 Unité d'ammoniac [1]

La description du procédé ammoniac fait référence à l'unité d'ammoniac (Train 1). L'unité d'ammoniac il (Train 2) est identique.

## II.2. Description du procédé

### II.2.1. Extraction de l'hélium et du mercure

Afin de prévenir l'accumulation de l'Hélium dans la boucle de synthèse des unités de production d'Ammoniac1 et 2, il est nécessaire d'extraire l'Hélium du gaz naturel avant d'alimenter la ligne de production.

Pour atteindre un niveau de concentration d'Hélium acceptable dans le gaz naturel, une unité d'extraction d'Hélium basée sur la séparation membranaire est installée.

Pour éviter la corrosion des matériaux de construction à base d'Aluminium, le Mercure doit être réduit dans le gaz naturel. Pour atteindre un niveau de concentration de Mercure acceptable dans le GN, un Réacteur d'extraction de Mercure est installé en aval de l'unité d'extraction d'Hélium.

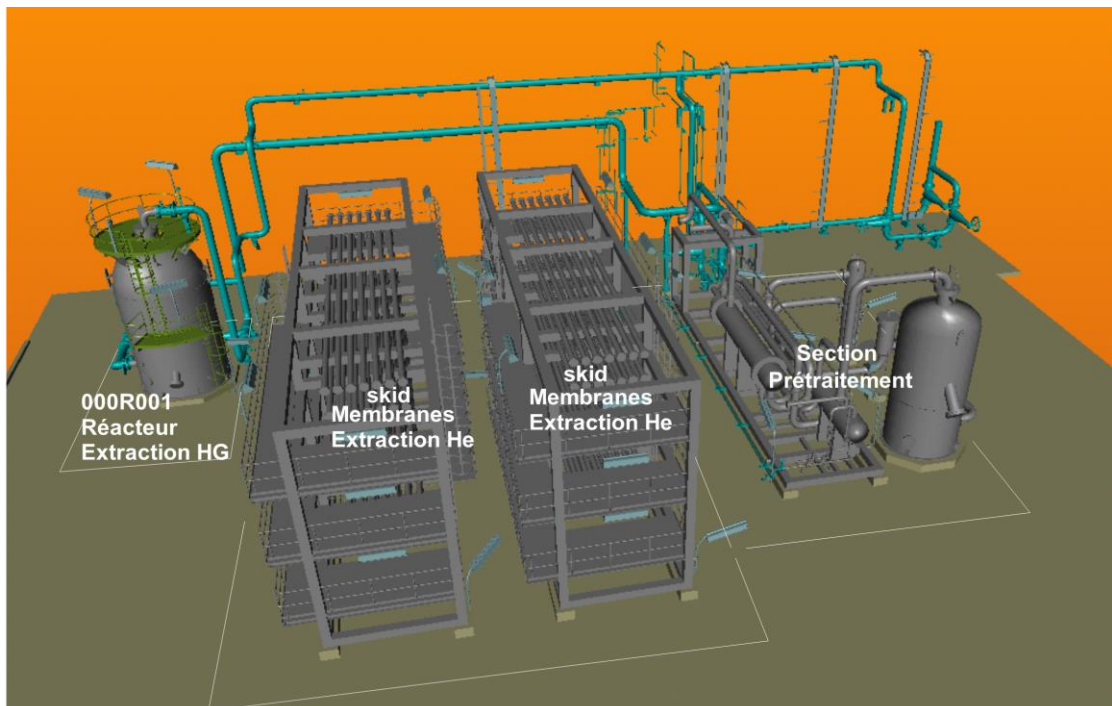


Figure II.1 : Unité d'extraction d'Hélium

**Tableau II.1.** Composition du GN après traitement dans le système Commun d'Extraction de l'Hélium

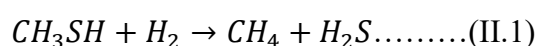
Composants	NG à L.B	Residue (Charge)	Permeate (Combustible)
Pressure, bar	42.0	40.7	2.0
Temperature, °C	30	43	43
Composition, mole- %			
Water	0.00	0.00	0.00
Helium	0.18	0.04	0.99
Nitrogen	5.57	5.41	6.49
Carbon dioxide	0.22	0.08	1.04
Methane	83.38	82.53	88.24
Ethane	7.68	8.48	3.07
Propane	1.99	2.31	0.14
i-Butane	0.30	0.35	0.01
n-Butane	0.45	0.52	0.02
i-Pentane	0.09	0.11	0.00
n-Pentane	0.10	0.12	0.00
n-Hexane +	0.04	0.05	0.00
Molecular Weight	18.8	19.1	17.5

### II.2.2. Compression et désulfuration du gaz naturel

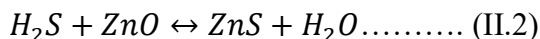
La compression du GN d'alimentation est assurée par un compresseur centrifuge 101K001.

Le GN d'alimentation peut contenir des composés soufrés agissant comme des poisons catalytiques pour le Ni et le Cu dans le reformeur primaire pour assurer une durée raisonnable des équipements :

- Hydrogénation du soufre organique combiné en présence d'un catalyseur à base de (CO/MO)



• Désulfuration en présence d'un catalyseur (ZnO) sphérique dans les réacteurs 101R002 et 101R003. L'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S) est donc adsorbé par l'oxyde de Zinc

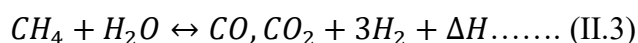


### II.2.3. Reforming, récupération de chaleur et compression de l'air de procédé

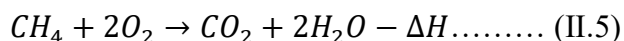
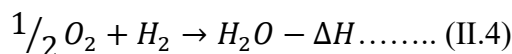
Dans le procédé du reformage à la Vapeur, les hydrocarbures sont transformés en CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> en contact avec le catalyseur à base de **Nickel (Ni)** en présence de la vapeur d'eau. Une partie de la vapeur est utilisée pour la réaction et l'excès sature le carbone libre et ajuste l'équilibre chimique.

La réaction générale est fortement Endothermique. Donc la chaleur doit être introduite dans le Procédé.

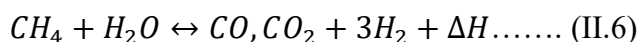
- Le Reformage à la Vapeur d'eau s'effectue à deux niveaux:
  - a) le Reformeur primaire qui constitue la première étape de Reformage. L'énergie requise pour sa performance est générée par la combustion directe d'un gaz combustible.



- b) le Reformeur secondaire, où se déroule la réaction des gaz du reformeur primaire avec ajout d'air du procédé chaud alors que le Nitrogène requis pour la synthèse du NH<sub>3</sub> est ajouté au procédé au même moment.

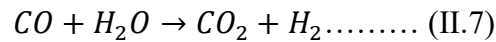


Et poursuite de la réaction



#### II.2.4. Conversion du monoxyde de carbone

Le CO du gaz de synthèse est ensuite transformé, par conversion en CO<sub>2</sub> selon la réaction suivante avec une production complémentaire d'Hydrogène



Cette conversion s'effectue en deux étapes et la différence entre les deux est la température et le catalyseur :

- HTS : haute température 430°C avec un catalyseur à base de FeO<sub>2</sub>, CrO<sub>3</sub>, avec ajout métallique à base de Cu.
- LTS : basse température 200°C avec un catalyseur à base de CuO, CrO<sub>3</sub> et Zn sur alumine.

Le gaz obtenu contient 70% de H<sub>2</sub>. Le gaz est refroidi entre les deux étapes avec l'eau de chaudière.

#### II.2.5. Extraction du dioxyde de carbone

Le CO<sub>2</sub> est extrait du gaz de conversion par un lavage à l'AMDEA activée de BASF (Oase).

Le solvant (AMDEA) réutilisable est employé pour absorber le CO<sub>2</sub> (Solvant Riche) qui sera régénéré (Solvant Pauvre et semi pauvre) pour en extraire le CO<sub>2</sub>.

L'absorption se déroule à haute pression et basse température et la régénération par détente (Flash) pour stripper la plus grande partie du CO<sub>2</sub>, et assurer ainsi une Décarbonatation poussée. L'extraction du CO<sub>2</sub> n'est pas complète, une petite partie restera.

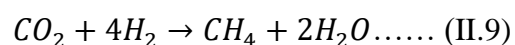
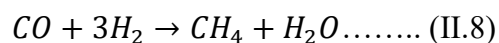




**Figure II.2 :** L'unité de décarbonation

### II.2.6. Méthanation

Les petites quantités de CO et CO<sub>2</sub> restant dans le mélange gazeux peuvent empoisonner le catalyseur de synthèse d'Ammoniac et doivent être extraites par conversion en méthane (parce qu'il est un gaz inerte) par hydrogénation dans le réacteur de Méthanation



Ces réactions peuvent se produire à une température d'environ 310°C dans un réacteur garni d'un catalyseur à base de Ni.

Après les opérations précédentes de reformage, conversion, extraction du CO<sub>2</sub> et Méthanation, le mélange gazeux obtenu ne contient pratiquement plus que de l'hydrogène et de l'azote dans les

conditions stœchiométriques, ainsi qu'un petit pourcentage de gaz inerte représentant 1,25% en volume de la quantité totale des gaz.

### II.2.7. Compression de synthèse

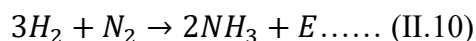
Le gaz issu de la Méthanation est débarrassé de la phase liquide (détente) pour être combiné après refroidissement avec du gaz riche en H<sub>2</sub> fourni par le système de récupération d'hydrogène. Ce flux combiné est aspiré par le compresseur de gaz de synthèse ce dernier est comprimé de 70 à 200 bars.

Cette compression est assurée dans 3 étages dotés de réfrigérant intermédiaire après chaque étage.

### II.2.8. Synthèse de l'ammoniac

L'équilibre de la Réaction de Synthèse de l'Ammoniac

L'Ammoniac est constitué du Nitrogène et de l'Hydrogène comme suit:



Les paramètres de l'équilibre Ammoniacal définissent les limites dans lesquelles la réaction peut théoriquement se dérouler à une température et une pression de l'ordre de (400°Cet200Bara). Comme la réaction de synthèse de l'Ammoniac est accompagnée par une génération de chaleur et une réduction dans le nombre de molécules, la concentration de l'Ammoniac dans des conditions d'équilibre augmente avec une température décroissante et un accroissement de pression.

Due à des considérations économiques et sécuritaires, le Réacteur équipé d'un Catalyseur permet l'abaissement de la barrière énergétique et interviendra comme acteur pour garder un niveau acceptable de pression et de température.

### II.2.9. Réfrigération de l'ammoniac

Afin de faciliter le stockage de l'Ammoniac de préférence on le stocke sous forme liquide dans une unité de réfrigération.

Le système de réfrigération fait partie de procédé de la synthèse d'Ammoniac. L'Ammoniac gaz est comprimé puis condensé jusqu'à atteindre une température de -33°C et une pression de 1 bar.

### II.2.10. Récupération de l'ammoniac

Deux types de gaz fins qui contiennent une assez grande quantité de  $\text{NH}_3$  sont obtenus dans le système de synthèse, en plus d'un gaz inerte qui contient aussi une quantité considérable d'Ammoniac est produite dans le système de réfrigération.

Afin de récupérer le  $\text{NH}_3$ , on se débarrasse des gaz dans le système de récupération d'Ammoniac. Vu la grande solubilité de l'Ammoniac dans l'eau, on l'utilise comme absorbant. L'eau Ammoniacale qui en résulte est libérée par détente de son Ammoniac dans le stripper. Après refroidissement, l'eau peut être réutilisée pour l'absorption.

Une distillation sera opérée sous pression pour éliminer la teneur de l'eau ammoniacale.

### II.2.11. Récupération de l'Hydrogène

La température du gaz de purge lavé est ensuite ajustée pour obtenir des performances des séparateurs membranaires qui récupèrent un flux riche en hydrogène pour le recycler vers le côté aspiration du compresseur de gaz de synthèse.

Le gaz de purge restant qui est maintenant pauvre en  $\text{H}_2$  est récupéré comme gaz combustible dans le reformeur primaire.

### II.2.12. Stripper et condensats

Une quantité considérable de condensat est obtenue durant la synthèse du gaz de production. Les indésirables les plus fréquents sont  $\text{NH}_3$ , méthanol, éthanol et  $\text{CO}_2$  en plus du  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  dissous issues des nombreuses réactions secondaires lors de la synthèse de l'Ammoniac. Ce qui engendre une haute conductivité de ce condensat qui sera alors traité par stripage à la vapeur MP.

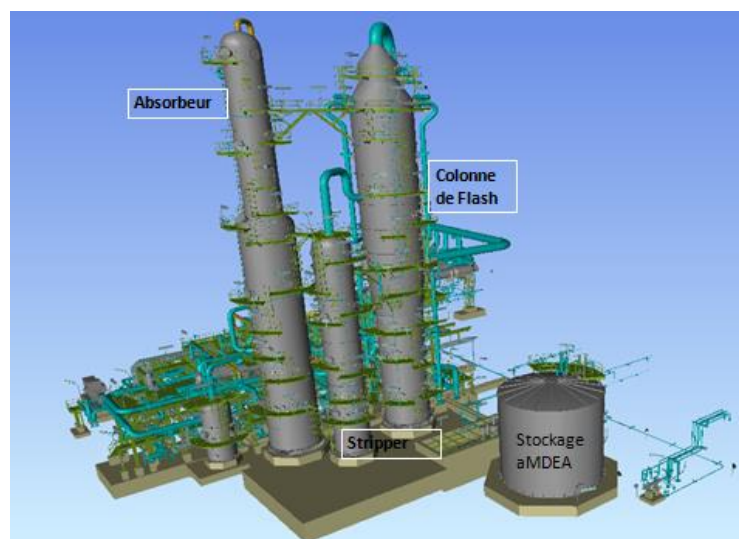


Figure II.3 : Stripper

# Chapitre III

*Généralités sur l'absorption et  
description de l'unité décarbonatation*

### III.1 Introduction

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

L'absorption est uniquement physique lorsque le soluté ne réagit pas avec des constituants de la phase liquide. Afin d'augmenter le transfert du composé de la phase gazeuse vers la phase liquide, une réaction chimique phase liquide peut également être mise en œuvre.

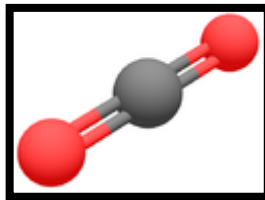
Le procédé d'absorption implique la séparation d'un mélange gazeux par un solvant liquide. L'opération inverse, c'est-à-dire, extraire le gaz d'un liquide est appelé stripages. Le but du procédé d'absorption est de transférer le soluté contenu dans un gaz vers un solvant liquide. Il s'agit, soit de purifier un gaz de certains constituants indésirables, soit de récupérer un gaz désiré du mélange.

Le contact est réalisé dans une colonne à plateaux ou à garnissage, appelée absorbeur. Le solvant pauvre est introduit en tête de colonne et descend à contre-courant du gaz riche qui remonte la colonne [2].

### III.2. Définition de dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est un composé chimique composé d'un atome de carbone et de deux atomes d'oxygène et dont la formule brute est :  $\text{CO}_2$ .

Dans les conditions normales de température et de pression le dioxyde de carbone est un gaz incolore, inodore ainsi qu'à la saveur piquante couramment nommée gaz carbonique ou encore anhydride carbonique [1].



**Figure III.1** : la structure du dioxyde de carbone

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

### III.3 Les types d'absorption

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

#### III.3.1 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 d'un gaz accompagnée de réaction chimique en phase liquide permettra d'améliorer l'efficacité de la séparation (par exemple l'absorption du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de carbonate, d'amine, etc.), et la sélectivité de la séparation (par exemple l'absorption du CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S dans des solutions d'éthanol amine) [2].

#### III.3.2 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 [2].

### III.3.2.1 Transfert de matière entre phases

L'absorption est le phénomène global du passage d'un gaz contenu dans un mélange gazeux, ou dans un gaz pur, dans une solution liquide. Tous les modèles théoriques de transfert de matière en phase liquide ont pour but, de permettre une analyse de la migration du soluté gazeux vers la phase liquide dans les appareils d'absorption. Le flux de transfert de matière est donné peut-être par la loi de Fick.

$$N_A = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \dots \dots \dots \text{(III.1)}$$

DAB : Coefficient de diffusion de A dans le milieu considéré (m/s).

N<sub>A</sub> : Flux transféré par unité d'aire interfaciale (mole/m.s).

Z : Distance de transfert (m).

C<sub>A</sub> : Concentration d'un constituant A

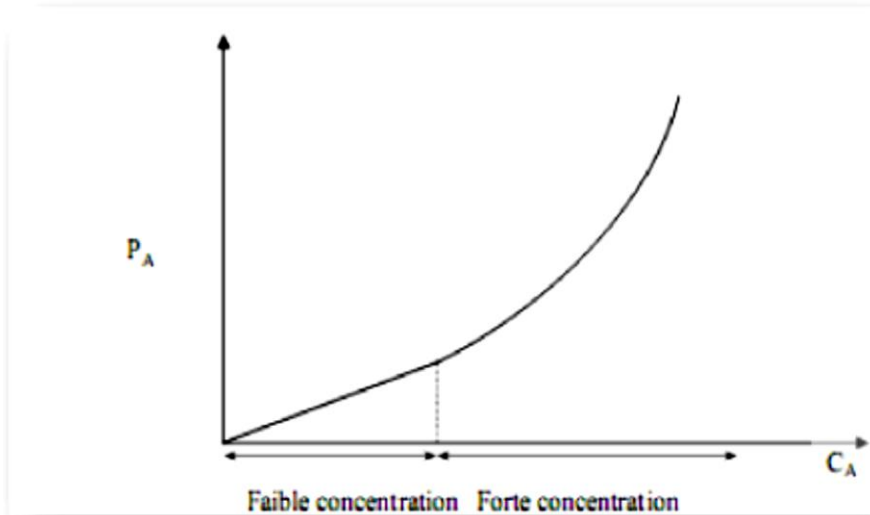
#### III.3.2.1.1 Le concept d'équilibre

La condition essentielle pour qu'il ait transfert de matière ou diffusion entre deux points situés à l'intérieur d'une seule phase, est donc l'existence d'un potentiel, la plupart du temps exprimé sous forme d'une différence de concentration. Si on envisage maintenant le passage d'un composé d'un mélange d'une phase à une autre, on s'aperçoit que ce concept de différence de concentration n'est plus adéquat.

Il faut donc modifier le critère de potentiel et introduire la notion d'équilibre entre phases. Cet équilibre peut exister entre deux phases liquides ou entre une phase liquide et une phase gazeuse ...etc.

Donc, dans le cas d'un système hétérogène (c.-à-d. deux phases en contact), la quantité maximale de matière pouvant passer d'une phase à l'autre peut être estimée à partir des principes d'équilibres entre phases. Dans un système à l'équilibre, il n'y a pas de diffusion du composé entre les deux phases. La diffusion du composé entre les phases se produit afin de mener le système vers des conditions d'équilibre. Si le temps de contact est suffisant, les concentrations d'équilibre pourront être observées [2].

La courbe d'équilibre représentant la distribution d'un composé entre une phase gazeuse et une phase liquide à l'équilibre est représentée sur la figure III.2



**Figure III.2 :** Distribution du soluté A à l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide à une température donnée.

Avec :

$C_A$  : Concentration du composé A dans la phase liquide (mole/ m).

$P_A$  : Pression partielle du composé A dans la phase gazeuse (atm).

Dans la zone des faibles concentrations (solutions diluées), la courbe d'équilibre est caractérisée par une droite. Celle-ci peut être exprimée par une relation linéaire, connue sous le nom de « loi de HENRY ». À l'équilibre de dissolution, il y a toujours proportionnalité entre la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse et sa concentration dans la phase liquide (loi de HENRY).

**a. La loi de HENRY étant :**

$$P_A = H \times C_A \dots \dots \dots (III.2)$$

Où :

H : Etant la constante de HENRY,

$C_A$  : Etant la concentration à l'équilibre dans la phase liquide du composé A (mole/ m).

$P_A$  : Etant la pression partielle à l'équilibre dans la phase gazeuse du composé A (Atm).



En addition, les lois de Dalton et de Raoult s'appliquent à l'étude théorique des équilibres liquide-gaz de certains mélanges particuliers. Elles relient les pressions partielles du système gaz-liquide à la teneur du gaz dans le solvant ou à sa pression maximale de vapeur.

### b. Loi de DALTON

D'autre part, la formule de HENRY se transforme en tenant compte de la formule de DALTON, valable avec les gaz parfaits :

$$P = y_i \times P_t \dots\dots\dots (III.3)$$

P : Pression partielle du soluté dans la phase gazeuse

$y_i$  : Titre molaire du soluté dans la phase gazeuse.

$P_t$  : Pression totale du système.

### c. Loi de RAOULT

C'est une loi limite valable pour les mélanges parfaits (ou idéaux), c'est-à-dire constitués de corps de structures voisines. A température constante, pour un gaz en équilibre avec une solution idéale, la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse est égale au produit de la pression maximale de vapeur du soluté par son titre molaire dans la solution.

$$P = X_i \times P^0 \dots\dots\dots (III.4)$$

$P^0$  : Pression de vapeur saturante

$X_i$  : Fraction molaire du constituant

P : Pression totale de mélange

#### III.3.2.1.2 Modèles de présentation du transfert entre phases

Durant le processus d'absorption, il y a des nombreux modèles qui représentent le transfert de matière entre phases (liquide et gaz) les plus connus de ces modèles sont:

- Modèle du double film de LEWIS et WHITMAN (1924).
- Modèle de la pénétration de HIGBI (1935).
- Modèle de DANCKWERTS (1951).

### III.3.2.2. La relation d'équilibre

Le rapport entre les compositions de composant (i) dans la phase liquide et la phase vapeur (gaz) peut être exprimé par la relation suivante :

$$Y = a \times x_i \dots \dots \dots \text{(III.5)}$$

Où :

Y : la composition en phase gazeuse (moles de soluté / mole de liquide inerte).

x: la composition de la phase liquide (moles de soluté / mole de vapeur inerte).

i : représente l'étape i (phase i).

a : paramètre (constante) d'équilibre (dépend de composition, de température et parfois de la volatilité).

## III.4. Les absorbants chimiques

### III.4.1. Les Alcanolamines

Parmi les solvants chimiques, 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>.

La monoethanolamine MEA et la diglycolamine DGA, amines primaires, la di-ethanolamine DEA, amine secondaire, et la Méthyldi-ethanolamine MDEA et 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 termes de puretés de produits séparés. Cependant sa capacité d'absorption du dioxyde de carbone est relativement faible. Elle réagit irréversiblement avec le sulfure de carbone et le disulfure de carbone (CS et CS<sub>2</sub>), en produits de dégradation. La DGA a des performances similaires mais avec une pression de vapeur plus basse, entraînant moins de pertes par évaporation, elle avait d'ailleurs été développée comme solvant substitut de la MEA pour cette raison. Elle réagit de façon réversible avec le CS et le CS<sub>2</sub>, ce qui la rend intéressante dans les applications pétrolières. Les

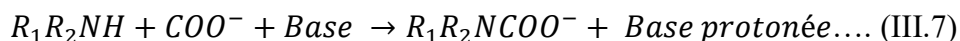
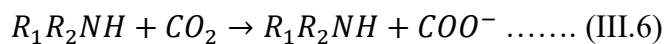
amines secondaires étant de moins fortes bases sont moins réactives et sont utilisées pour des applications moins exigeantes en termes de séparation.

Les amines tertiaires sont des bases plus faibles. Elles réagissent plus rapidement avec l' $H_2S$  qu'avec le  $CO_2$ , et sont utilisées pour leur sélectivité. Leur capacité d'absorption est nettement plus élevée que celle des amines primaires et secondaires. La présence d'une importante pression partielle de  $CO_2$  associée à un objectif modéré en ce qui concerne les performances de séparation rendent la MDEA intéressante.

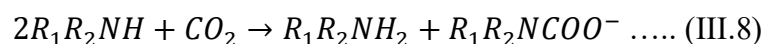
Les amines à encombrement stérique, telles que la 2-Amino-2-Méthyl-1-Propanol, l'AMP, sont des amines primaires dans lesquelles le groupe amine est lié à un carbone tertiaire ou des amines secondaires dans lesquelles le groupe amine est lié à un carbone secondaire ou tertiaire. Enfin de grands groupes industriels commercialisent des formulations spécifiques de mélange d'amines ou d'amines additives d'activateurs et d'inhibiteurs de corrosion [2].

#### III.4.1.1.Mécanismes réactionnels

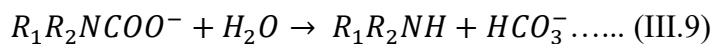
Dans ce qui suit nous noterons les amines primaires et secondaires sous la forme  $R_1R_2NH$ , où  $R_1=H$  et  $R_2=C_2H_4OH$  pour la MEA, et  $R_1=R_2=C_2H_4OH$  pour la DEA, et les amines tertiaires sous la forme  $R_1R_2R_3N$ , avec  $R_1=R_2=C_2H_4OH$  et  $R_3=CH_3$ . Le mécanisme réactionnel d'absorption du  $CO_2$  dans les amines primaires et secondaires en présence de  $H_2O$  comprend la formation d'un zwitterion par la réaction I,  $R_1R_2NH+COO^-$ , suivi d'une déprotonation par une base ou une molécule d'eau pour produire un ion carbamate stable  $R_1R_2NCOO^-$  et une base protonée. La réaction I est rapide mais de vitesse finie, la réaction d'échange de proton II est considérée comme étant instantanée. Les réactions dans les amines primaires et secondaires entraînent donc une dégradation par formation de sels stables, les carbamates.



La réaction globale est :

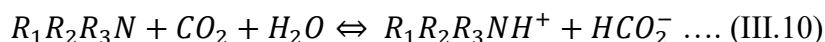


La réaction (III.9) permet l'hydrolyse du carbamate et libère du bicarbonate. Cette réaction est lente.



En ce qui concerne les amines à encombrement stérique, leur structure entraîne l'instabilité du carbamate. Les réactions de formation du zwitterion sont plus lentes à cause de cet encombrement stérique mais l'hydrolyse favorisée du carbamate permet de rendre globalement le processus plus rapide Hook R. J. (1997) [3]. Ainsi les concentrations en bicarbonates sont plus élevées, et la capacité d'absorption de ces solvants plus importante. Les possibilités de désorption de ces molécules sont également facilitées.

La basicité des amines tertiaires en solution aqueuse permet l'hydrolyse du CO<sub>2</sub> et la formation de bicarbonate HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> et d'amines protonées R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>, ce qui revient à un simple échange de proton.



Par analogie avec le mécanisme de formation du carbamate, certains auteurs s'interrogent sur la possibilité de formation d'un alkylcarbonate R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>N+COO<sup>-</sup> par réaction de l'amine et du CO<sub>2</sub> et qui produirait une amine tertiaire protonée et un bicarbonate HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>[7]. Ou encore supposent que l'action d'un doublet électronique libre de l'atome d'azote de l'amine tertiaire sur une molécule d'eau forme un complexe activé R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>,NH<sub>2</sub>O, lequel va ensuite réagir sur le CO<sub>2</sub> pour conduire à l'amine protonée et un ion hydrogénocarbonate R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>. Les réactions d'absorption dans les amines tertiaires sont plus lentes que celles des amines primaires ou secondaires, bases plus fortes. Ainsi la vitesse d'absorption du CO<sub>2</sub> dans la MEA est 30 fois plus rapide que dans la TEA et la vitesse d'absorption dans la DEA est 15 fois plus rapide que dans la TEA [2].

Ses deux fonctions amines et sa structure cyclique confèrent à la Pipérazine une haute réactivité. La constante de vitesse de réaction (de second ordre exprimé en m<sup>3</sup>.kmol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>), du CO<sub>2</sub> dans des solutions de Pipérazine est plus importante d'un facteur 7,6 avec la MEA, ou d'un facteur 50 avec la DEA à 298,15 K, tandis que la stabilité du carbamate formé est comparable à celle d'une amine primaire [4], elle est surtout utilisée comme additif [2].

La solubilité du CO<sub>2</sub> est plus importante dans les solutions aqueuses d'amines tertiaires que dans les solutions aqueuses d'amines primaires ou secondaires. Il faut une mole d'amine tertiaire au lieu de deux moles d'amine primaire ou secondaire pour absorber une mole de dioxyde de carbone. La capacité d'absorption dans l'AMP, est plus importante que dans la MEA à 313,15 K[3], [5]. Sa capacité d'absorption est comparable à celle de la MDEA, et sa vitesse de réaction est

plus élevée. Par contre à plus haute température sa capacité d'absorption est inférieure, le CO<sub>2</sub> est donc plus facile à désorber [2].

### III.4.1.2. Enthalpie de réaction

L'enthalpie de réaction du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses d'amines est dépendante du taux de charge en CO<sub>2</sub>, et dans une moindre mesure de la température. Elle augmente des amines tertiaires aux amines primaires, voir les Tableaux 1 et 2 où elle est exprimée en kJ par mole de gaz absorbé [2].

**Tableau III.1.** Enthalpies de réaction du CO<sub>2</sub> à taux de charge tendant vers zéro et MDEA 30% [6].

T (K)	$\Delta h$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
313.15	49
353.15	55
373.15	58

**Tableau III.2.** Enthalpies de réaction du CO<sub>2</sub> [7].

Amine	$\Delta h$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
MEA	84.4
DEA	66.8
DGA	86.7
MDEA	48.5

La chaleur à apporter pour la régénération des amines tertiaires est moins élevée que pour les amines secondaires et surtout primaires.

### III.4.1.3. Corrosion

Dans les unités de séparation, les sections où la concentration en gaz acides est la plus forte, et celles où la température est la plus élevée, sont les plus exposées à la corrosion (partie haute de la colonne de régénération, dans le condenseur de tête, et dans le bas de colonne d'absorption). La forte corrosivité des amines primaires comme la MEA est due à l'impossibilité de désorber

complètement le  $\text{CO}_2$  qui reste sous forme d'ion carbamate  $\text{MEACOO}^-$  dans la solution régénérée ; cet ion agit comme un sel thermiquement stable d'acide et sa concentration dans la solution est directement reliée à la chute du pH du mélange. Ces anions carbamates et anions de sels stables agissent de manière indirecte sur la corrosion en se complexant avec les ions ferreux ou ferriques. Ils empêchent la formation d'un film d'oxyde ferreux qui atténue l'attaque de l'acier carbone par les gaz acides. La vitesse de corrosion augmente avec le taux de charge. Les amines primaires sont nettement plus corrosives que les amines secondaires, ainsi le taux de charge des amines primaires sera plus limité que celui des amines secondaires. L'utilisation des amines tertiaires est intéressante car nettement moins corrosive [2].

### III.5. Les absorbeurs

#### III.5.1. Les types d'absorbeurs

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 [8].

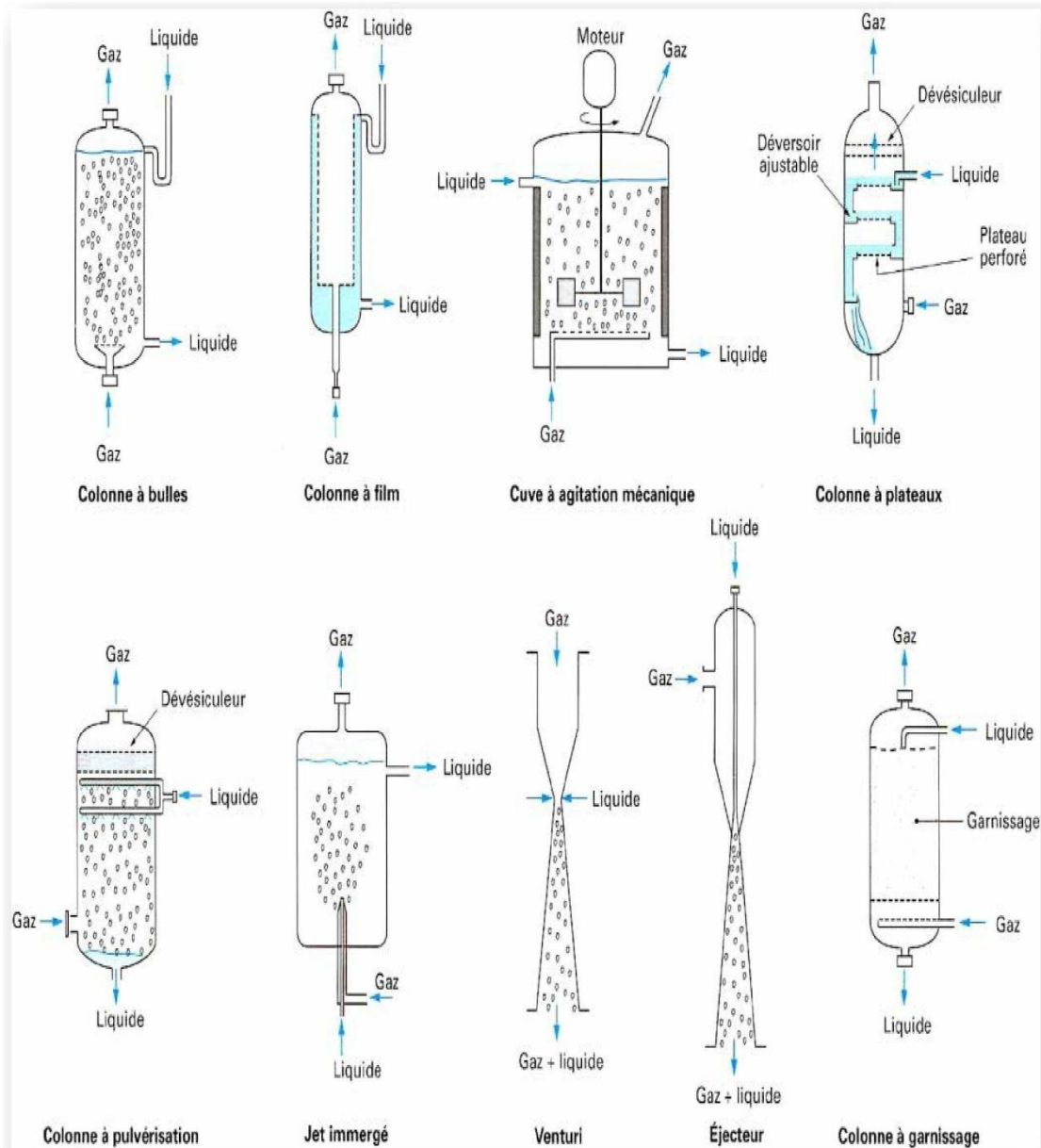


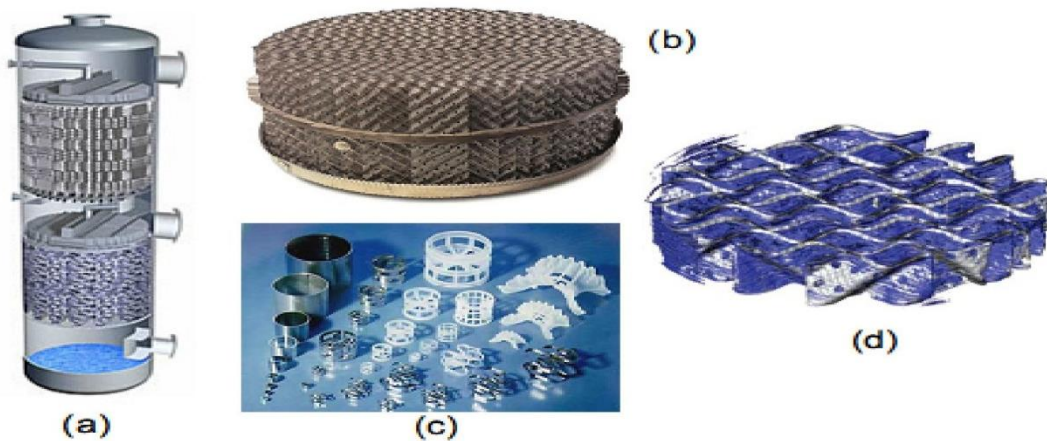
Figure III.3 : Différents types de contacteurs gaz-liquide.

### III.5.1.1. Les colonnes à garnissage

#### III.5.1.1.1. Description et principe de fonctionnement

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

**Les garnissages :** les garnissages sont des pièces formées régulièrement en métal, céramique, verre, graphite, ou matière plastique. Ils sont utilisés dans les colonnes sous forme de remplissage en vrac. La figure III.4 illustre les différents types de garnissage utilisés.



**Figure III.4 :** (a) Schéma d'une colonne à garnissage, (b) Garnissage structuré, (c) Garnissage en vrac, (d) Image d'un ruissellement de film liquide le long d'un garnissage.

La colonne contient également

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

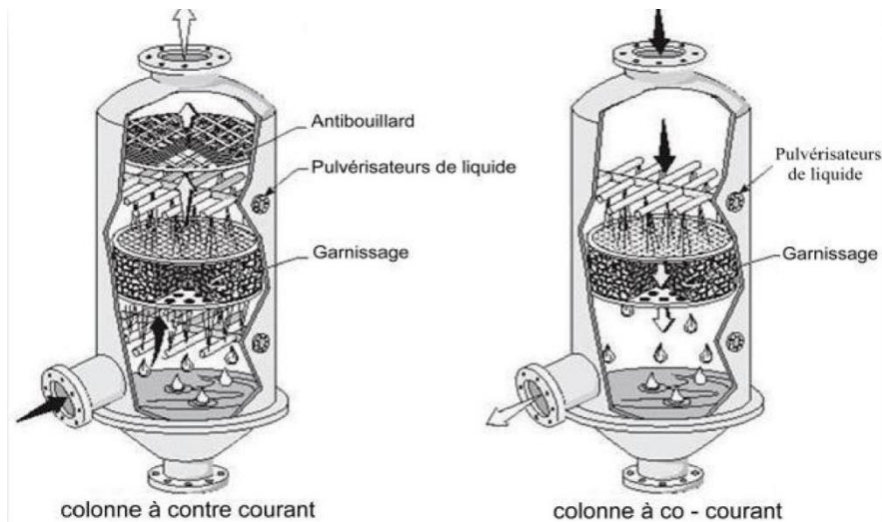
En considérant la façon d'alimenter la colonne en gaz et en liquide, on peut distinguer trois types de colonnes :

- à contre-courant ;
- à co-courant ;
- à flux croisé.

Dans les colonnes à garnissage, le liquide est pulvérisé sur le garnissage placé entre des grilles. La phase liquide qui contient l'absorbant, forme un film sur les éléments de garnissage (zone de mouillage). Le garnissage qui crée une série d'obstacles sur le parcours du liquide et du gaz au sein de la colonne permet.

- d'augmenter la surface de contact entre les deux phases;
- d'augmenter le temps de séjour des deux phases dans la colonne et donc leur durée de contact ;
- de créer un régime turbulent de la phase gazeuse.





**Figure III.5** : Différents arrangements de distribution des phases dans les colonnes à garnissage

### III.5.1.1.2. Caractéristiques de fonctionnement

Les colonnes garnies peuvent avoir une grande efficacité. L'efficacité pour une colonne donnée, dépend d'un grand nombre de facteurs, à savoir :

- la vitesse du gaz.
- la solubilité du polluant dans la solution.
- la concentration de l'absorbant dans la solution.
- la réactivité éventuelle du gaz avec les constituants du liquide.
- la diffusivité du polluant dans la phase gazeuse et de l'absorbant dans la phase liquide.
- la teneur en polluant de la phase gazeuse ;
- la hauteur de la colonne.

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

La perte de charge est proportionnelle.

- au carré de la vitesse de propagation du gaz au sein de la colonne.
- à la masse volumique du gaz.
- elle augmente également avec le débit du liquide.

### III.6. Description détaillée de procédé d'absorption de l'unité 205

Le procédé AMDEA a été développé par BASF il y a une vingtaine d'années et a été employé pour la première fois dans nos propres installations de gaz de synthèse, aujourd'hui, ce procédé est employé avec succès dans environ 140 usines par le monde, ce procédé avait été conçu spécialement pour les usines d'ammoniac, après 10 ans d'expérience et d'optimisation, BASF a commencé à octroyer des licences pour cette technologie.

Le procédé AMDEA est une technologie mise à disposition par BASF par attribution de licence BASF dont, le siège est à Ludwigshafen (Allemagne) qui représente l'une des plus grandes entreprises chimiques du monde. BASF fabrique actuellement plus de 8000 produits chimiques différents uniquement au niveau de son site de Ludwigshafen, parmi lesquels un vaste assortiment d'amines.

Les différents complexes qui ont adopté l'AMDEA sont :

- SONTRACH-BP AIN AMENAS, BP STAT OIL.
- GLIZ dans le futur proche (étude préliminaire élaborée par SHELL reste l'exécution).
- SORFERT.
- GNL3.
- Méga train SKIKDA GL1K(en cour de réalisation)
- Fertial

#### III.6.1. Méthyl diéthanolamine activée pure

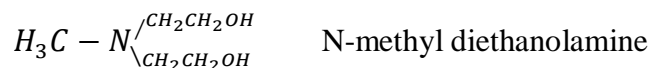
Celui-ci à l'état pure est constitué de :

- AMDEA 96,0 % en poids ;
- Eau 4,0 % en poids ;
- Substances insolubles dans l'eau maximum 0,03% en poids.

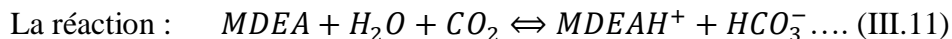
#### III.6.2. Méthyl diéthanolamine activée solution 40%

Le solvant utilisé contient:

- 40,0 % en poids de méthyl diéthanolamine activée
- 60,0 % en poids d'eau



- Le poids moléculaire 19.2 Kg/mol ;
- Point d'ébullition MDEA pure 245 °C ;
- Point d'ébullition de la solution aqueuse 110 – 120 °C ;
- Plus un système activator.



**Tableau III.3.** Propriétés physique-chimique du MDEA activée (pure) et MDEA activée (solution 40%) [9]

Propriétés	MDEA Pure	MDEA solution 40%
<b>Physique -chimique</b>		
Etat physique	Liquide	Liquide
Couleur	Incolore -jaune	Incolore -jaune
Odeur	Amine	Amine
Valeur du pH à 20°C	11-12 (100 g/l)	13-14(100g/l)
Point d'ébullition	>100°C	>100°C
Point de fusion	<-10°C	5 - 6 °C
Densité à 20 °C	1,04 à 1,050 g /cm <sup>3</sup>	1,045 g/cm <sup>3</sup>
Point d'éclair	100 °C	96 °C
Température d'inflammation	200 °C	340 °C
Solubilité dans l'eau à 20 °C	Miscible	Miscible
Pression de vapeur à 20 °C		6 mbar
Limite inférieure d'explosivité		27,7 % (V)
Limite supérieure d'explosivité		51,2 % (V)

### III.6.3. Mécanisme d'absorption chimique de L'AMDEA

Le procédé BASF AMDEA est utilisé pour éliminer le CO<sub>2</sub> du gaz de synthèse et, le solvant BASF AMDEA est constitué globalement de trois substances, à savoir la base chimique méthyl-diéthanol-amine (MDEA), l'eau et un système activateur, le méthyldiéthanol amine générique (MDEA) réagit avec l'eau et le CO<sub>2</sub> en produisant les espèces protonées correspondantes et du bicarbonate, le taux global de conversion est très faible, l'absorption peut être accélérée par la réaction rapide entre le CO<sub>2</sub> et les constituants du système activateur [1].

Comme la montre la figure ci-dessous :

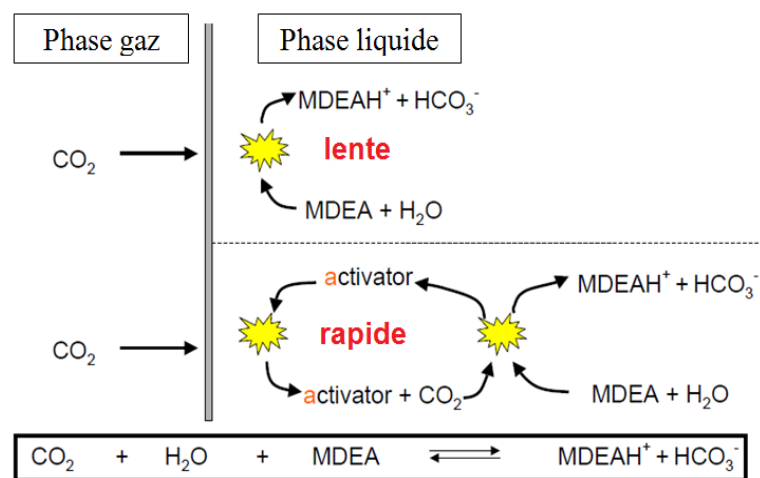


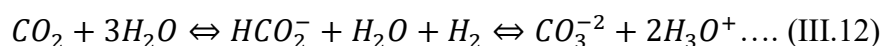
Figure III.6 : Mécanisme réactionnel de l'AMDEA

La différence de vitesse de réaction entre une MDEA activée et une MDEA générique peut être décrite de la manière suivante :

Dans une MDEA, l'absorption de CO<sub>2</sub> est plutôt lente, le système activateur sert de catalyseur, c'est -à-dire qu'il accélère l'absorption de CO<sub>2</sub> par la MDEA, les constituants du système activateur sont régénérés en permanence en faisant passer le CO<sub>2</sub> à travers la MDEA, les réactions d'absorption chimique de CO<sub>2</sub> dans un système aqueux d'amines tertiaires tel que la MDEA sont des réactions d'équilibre qui peuvent être décrites comme suit :

#### L'équilibre chimique d'une solution d'amine tertiaire:

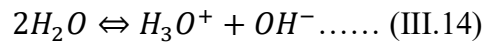
- Formation de Bicarbonate / formation de carbamate



- Protonation d'amine



- Dissociation d'eau



Le système activateur forme des carbamates qui réagissent avec le solvant (MDEA Aqueuse) en transfèrent le CO<sub>2</sub> ainsi, il est régénéré pour une réaction ultérieure, tout comme un catalyseur homogène.

La MDEA activée (AMDEA) combine les avantages des solvants physiques et chimiques, la grande capacité d'épuisement de la MDEA conduit à de faibles taux de circulation de solvant (faible régénération) tandis que l'activateur maintient le niveau de l'absorbeur à un minimum, un des avantages du procédé AMDEA réside dans le fait que le rapport entre les constituants et la composition du système activateur peut être adapté à la nature de l'application à la composition du gaz d'alimentation et à la spécification du gaz traité, il permet donc d'obtenir une solution sur mesure pour chaque type de traitement de gaz.

### III.6.4.L'avantage de L'AMDEA

#### III.6.4.1.Flexibilité

Le procédé AMDEA est extrêmement flexible et adapté aussi bien à l'élimination approfondie de CO<sub>2</sub> de H<sub>2</sub>S et de composés sulfurique sous forme de traces, qu'à des niveaux exceptionnellement bas si nécessaire, les spécifications du gaz traité peuvent varier du CO<sub>2</sub> à 18% pour le gaz destiné à la synthèse d'ammoniac (moins de 500ppm CO<sub>2</sub>) le procédé AMDEA est souvent employé pour mettre aux niveaux des installations d'élimination de gaz acide existante utilisant une technologie différente [9].

#### III.6.4.2. Non corrosivité

L'AMDEA s'est révélé non corrosif, la majeure partie de l'installation peut être construite en acier au carbone car l'AMDEA est caractérisé par une stabilité thermique et chimique, il n'y a pas besoin d'utiliser des passivateurs de métaux lourds ou des agents anticorrosion (procédé habituel dans de nombreux systèmes de carbonate de potassium chauds). En outre, le système d'activateurs ne donne pas naissance à des dégradations hautement corrosives, évitant ainsi les problèmes de corrosion, d'érosion, de formation d'écailles et de mousse, les arrêts machines imprévus et les éléments affectant la sécurité des installations [9].

### III.6.4.3. Non toxicité

Etant donné qu'il n'y a pas dégradation du solvant, il n'y a pas besoin d'installation de recyclage (réclamer ou purification), la mise en décharge ne pose pas de problème l'AMDEA n'est pas toxique si bien que le produit déversé accidentellement pourrait être traité dans une station d'épuration des eaux résiduaires [9].

### III.6.4.4. Consommation d'énergie

L'AMDEA consomme nettement moins d'énergie que d'autres procédés, il est caractérisé par un excellent comportement d'absorption, ce qui permet une grande capacité d'épuisement, cette dernière diminue le taux de circulation de solvant requis pour absorber les constituants du gaz acide contenu dans le gaz d'alimentation, un faible taux de circulation du solvant implique que l'on a besoin de moins d'énergie pour régénérer le solvant [9].

### III.6.4.5. Faible absorption d'hydrocarbures

L'AMDEA est connu pour sa faible absorption des constituants hydrocarbures contenus dans le gaz d'alimentation, et sa capacité de sélectivité ( $\text{CO}_2$ ) ce qui le rend plus économique [9].

### III.6.4.6. Faible ajout de solvant de compensation

La pression de vapeur du solvant AMDEA est très faible, une perte minime de solvant, la quantité annuelle de solvant à ajouter pour compenser les pertes peut être maintenue à un très bas niveau, selon le fonctionnement et la maintenance de l'installation [9].

## III.6.5. Paramètres de fonctionnement

### III.6.5.1. Le taux de charge de la solution

Il représente le nombre de mole de gaz acide présente dans la solution par mole d'amine (pur). De point de vue de corrosion, le taux de charge en gaz acide de la solution riche en  $\text{CO}_2$  est une variable de 0,30 à 0,52 mol  $\text{CO}_2$  /mole MDEA.

### III.6.5.2. Le taux de charge différentielle de la solution

C'est le taux de captage de gaz acide, désigne le nombre de mole de gaz acide captées par mole d'amine (pur) en circulation, le taux de charge de la solution pauvre en  $\text{CO}_2$  est généralement entre 0,08 et 0,12 mol de  $\text{CO}_2$  par mole de MDEA.

Le taux de charge différentielle est la différence entre les deux taux de charge, de la solution riche et celui de la solution pauvre, sont intervalle varie de 0,18 à 0,40 mol CO<sub>2</sub> par mole MDEA.

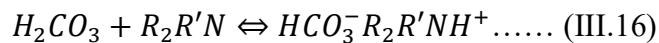
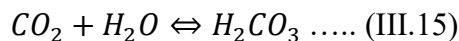
### III.6.5.3. Températures et la pression de contact

Dans la colonne d'absorption, la température de contact et la pression constitue une variable très importante, en générale les températures élevées et les faibles pressions sont moins favorables du point de vue de l'équilibre.

Aux basses températures, les considérations d'équilibre sont favorables, mais l'efficacité de transfert de masse est faible, donc pour la réaction d'absorption il est nécessaire de procéder à des températures basses et des pressions élevées, afin de maintenir un transfert raisonnable et une bonne vitesse de réaction.

### III.6.6. Procédée de l'unité de décarbonatation

Le gaz carbonique est éliminé du gaz naturel de manière classique par absorption de CO<sub>2</sub> à l'aide d'une solution de Mono Di-Ethanol Amine Activée (AMDEA) à 40% massique avec une haute pression et une basse température dans la colonne d'absorption (205C001) selon la réaction suivante :



Où : R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH et R' = CH<sub>3</sub>

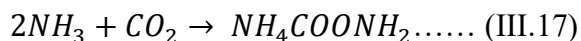
#### III.6.6.1. La charge à traiter

Le gaz de synthèse est constitué d'une quantité de gaz carbonique qu'il faudra éliminer, le tableau suivant résume la composition du gaz à traiter.

**Tableau III.4.** Composition moyenne du gaz de synthèse entrant à l'unité de décarbonatation[1].

Composition du gaz		Mol %
Méthane	CH <sub>4</sub>	0,53%
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	17.91%
Monoxyde de carbone	CO	0.33%
Hydrogène	H <sub>2</sub>	59.87%
Azote	N <sub>2</sub>	21.11%
Gaz inertes	(Ar, He...)	0.25%

La composition de gaz de synthèse en CO<sub>2</sub> à l'entrée de la section de décarbonations est de 17.91%, ce qui nécessite un traitement d'épuration, parce que le CO<sub>2</sub> c'est un fort poison pour le catalyseur de synthèse et aussi réagit avec l'ammoniac présent dans la boucle de synthèse en carbamate d'ammonium :



Ce produit forme des dépôts dans la machinerie et dans les équipements et sa peut causer des dommages sérieux, la teneur en CO<sub>2</sub> du gaz est réduite à 500ppm traitant successivement avec une solution de méthyl-diéthanolamine (appelée solvant) (MDEA) dans une tour d'absorption à contre-courant, cette opération s'effectue dans la section de décarbonation qui comprend deux circuits:

- a. Itinéraire du gaz
- b. Cycle du solvant à base de l'AMDEA

#### II.6.6.2. Itinéraire du gaz

Le gaz de conversion produit à la sortie du convertisseur BT104E002 arrive au système d'extraction du CO<sub>2</sub> à une température d'environ 164 °C et une pression d'environ 37,2 bars absolus. Sa chaleur est utilisée dans les trois échangeurs de chaleur suivants connectés en série, le générateur de vapeur BP105E001 pour la production de vapeur BP, le rebouilleur 105E002 pour la génération de la vapeur d'extraction requise pour la régénération du solvant à base de MDEA régénère et le préchauffeur d'eau déminéralisée 105E004 pour le préchauffage de l'eau d'alimentation du désaérateur. Durant cette étape, la température du gaz est réduite jusqu'à environ 70 °C.

Avant l'entrée du gaz de conversion dans l'absorbeur 105C001, le condensat obtenu est séparé du gaz dans le séparateur 105F001, le gaz s'écoule à travers l'absorbeur à deux étages 105C001 de bas en haut à contre-courant du solvant de lavage, la majorité du dioxyde de carbone est absorbée par le solvant à base de MDEA dans la partie inférieure de l'absorbeur, alors que l'extraction supplémentaire du dioxyde de carbone jusqu'à obtention de la valeur résiduelle spécifiée de 500 ppm en volume de CO<sub>2</sub> est réalisée dans la partie supérieure de l'absorbeur 105C001.

Le gaz quitte l'absorbeur à la température d'entrée du solvant régénère, c'est-à-dire à environ 50 °C les gouttelettes de solvant éventuellement entraînées dans le gaz sont retenues par deux plateaux de transfert vers les quels l'eau d'alimentation chaudière est admise et par un dévésiculateur installé dans la partie supérieure de l'absorbeur 105C001, les gouttelettes transportées hors de



l'absorbeur pendant les perturbations de fonctionnement sont séparées du gaz de procédé dans le séparateur 105F002 [1].

### III.6.6.3. Cycle du solvant à base de MDEA

La régénération du solvant riche à base de MDEA est effectuée en deux étapes :

#### Etape 1 :

Le solvant enrichi en CO<sub>2</sub> à une température d'environ 85°C, est acheminé à partir de la partie inférieure de l'absorbeur 105C001 via la turbine hydraulique 105MT01 vers la cuve de détente HP 105C002, où il est dilaté à environ 6,6 bars absolus. Pendant ce processus, les gaz inertes dissous (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO) sont principalement libérés [1].

Ces gaz inertes sont ensuite acheminés dans le circuit de gaz combustible du reformeur primaire 103B001, les plateaux de lavage de condensat placés dans la tête de la cuve de détente HP limitent les pertes de solvant, les gaz inertes sont acheminés via le séparateur 105F004 vers le reformeur primaire, si nécessaire, ce gaz de détente peut aussi être brûlé dans la torche 106V801 [1].

#### Etape 2 :

Le solvant à base de MDEA détendu a dilaté environ 1,6 bars absolus dans la cuve de détente BP 105C003, dans cette cuve de détente BP, le solvant à base de MDEA est réchauffé à contre-courant du gaz, de la vapeur de tête produites par le décomposeur 105C004, environ la moitié du CO<sub>2</sub> est expulsée pendant ce processus [1].

Le solvant va quitter la partie inférieure de la cuve de détente BP, le solvant semi-régénéré, qui a par conséquent déjà subi une régénération, est partagé en deux flux.

Le flux partiel principal, soit environ 82 %, est acheminé vers la partie centrale de l'absorbeur 105C001 à une température d'environ 75 °C au moyen de la pompe de solvant semi-régénéré 105P001A/B. La pompe 105P001A est couplée à la turbine hydraulique 105MT01 et à un moteur électrique et la pompe 105P001B est simplement entraînée par un moteur électrique [1].

Le flux partiel restant, soit environ 18 %, est acheminé au moyen des pompes d'alimentation de décomposeur 105P002A/B via l'échangeur de chaleur du solvant régénéré/semi-régénéré 105E005 et après préchauffage à environ 94 °C, vers la tête du décomposeur 105C004 [1].

Dans le décomposeur, le solvant semi-régénéré est décomposé à contre-courant par de la vapeur qui est générée dans le rebouilleur 105E002, la majorité du CO<sub>2</sub> est extrait de cette manière du solvant [1].

Le solvant régénéré à base de MDEA quitte la partie inférieure du décomposeur à environ 119 °C via un filtre 105F008 A ou B et est refroidi à environ 85 °C dans l'échangeur de chaleur du solvant régénéré/riche 105E005, par la suite, le solvant régénéré à base de MDEA est refroidi à 50°C dans le refroidisseur de solvant 105E003 et acheminé au moyen de la pompe désolant régénéré 105P003A/B vers la tête de l'absorbeur 105C001.

Les flux de solvant à base de MDEA régénéré et semi-régénéré vers l'absorbeur sont distribués de façon homogène, au moyen de plateaux de distribution, sur toute la section.

Une partie de l'énergie de la pompe est récupérée dans la turbine hydraulique 105MT01, cette dernière est raccordée à la pompe de solvant semi-régénéré 105P001A, l'énergie manquante est produite par un moteur électrique, toutes les autres pompes sont entraînées uniquement par des moteurs électriques [1].

#### III.6.6.4. La charge du gaz traité

Presque la totalité du gaz carbonique a été éliminée du gaz de synthèse, le tableau suivant résume la composition du gaz traité.

**Tableau III.5.** Composition moyenne du gaz de synthèse après la décarbonatation

Composition du gaz		Mol %
Méthane	CH <sub>4</sub>	0,64%
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	0.05%
Monoxyde de carbone	CO	0.40%
Hydrogène	H <sub>2</sub>	72.86%
Azote	N <sub>2</sub>	25.74%
Gaz inertes	(Ar, He...)	0.25%

### III.6.6.5. Vapeur de dioxyde carbone

Les vapeurs de CO<sub>2</sub> produites par la tête du décomposeur 205C004 sont acheminées vers la partie inférieure de la cuve de détente BP 205C003 où elles sont utilisées pour réchauffer le solvant à base de MDEA, améliorant les performances de la détente à basse pression, le mélange dioxyde de carbone/vapeur d'eau, après être passé à travers deux plateaux de transfert vers lesquels le condensât est admis et à travers un dévésiculeur pour l'élimination des gouttelettes de solvant entraînées, quitte la cuve de détente BP 205C003 à une température d'environ 74 °C et une pression d'environ 1,6 bars absolus, le flux est acheminé via le refroidisseur de CO<sub>2</sub> 205E006A/B/C/D/E où la température est réduite jusqu'à environ 40 °C à l'aide d'eau de refroidissement.

Le condensât obtenu dans 205E006A/B/C/D/E est séparé du dioxyde de carbone gazeux dans le séparateur 205F003, la plupart du CO<sub>2</sub> gazeux issu de 205F003 sera envoyé au compresseur de CO<sub>2</sub> 020K002 via le séparateur 020F001 pour utiliser en fabrication de l'urée, l'excès de CO<sub>2</sub> sera évacué à l'air libre via une vanne de régulation de pression [1].

### III.6.6.6 Condensat de procédé

Le condensat obtenu lors du refroidissement du gaz de procédé dans le générateur de vapeur BP 105E001, le rebouilleur 105E002 et le préchauffeur d'eau déminéralisée 105E004 est séparé du gaz dans le séparateur 105F001.

Le condensat obtenu dans le séparateur 105F001 qui est considéré comme le collecteur du condensat de l'unité d'ammoniac et contenant des impuretés (méthanol, ammoniac et CO<sub>2</sub> dissous) est refoulé par la pompe d'alimentation 180P001A/B vers le décomposeur de condensats 180C001 via le préchauffeur de condensats 180E001 [1].

# Chapitre IV

*Généralité sur la simulation par  
HYSYS*

## IV.1. INTRODUCTION

La simulation des procédés est un outil utilisé pour la conception, développement et l'optimisation des procédés industriels tels que les procédés des usines chimiques, les systèmes environnementaux, les opérations de fabrication complexes et d'autres procédés techniques similaires

La simulation des procédés industriels (et spécialement ceux du pétrole et du gaz) peut se réaliser par plusieurs simulateurs tels que : Aspen plus, ChemCAD, HYSIM, HYSYS, Pro-II

Le simulateur HYSYS est l'un des plus performants logiciels de simulation. Le simulateur HYSYS peut être utilisé lors de la conception d'un procédé industriel afin d'établir des bilans de matière et d'énergie d'un procédé industriel et de dimensionner les équipements de ce procédé ou bien dans le suivi des procédés qui sont déjà installés afin de réajuster les paramètres de fonctionnement dans le cas de changement de compositions de l'alimentation ou des conditions de fonctionnement de certains équipements et de déterminer les performances des équipements [10].

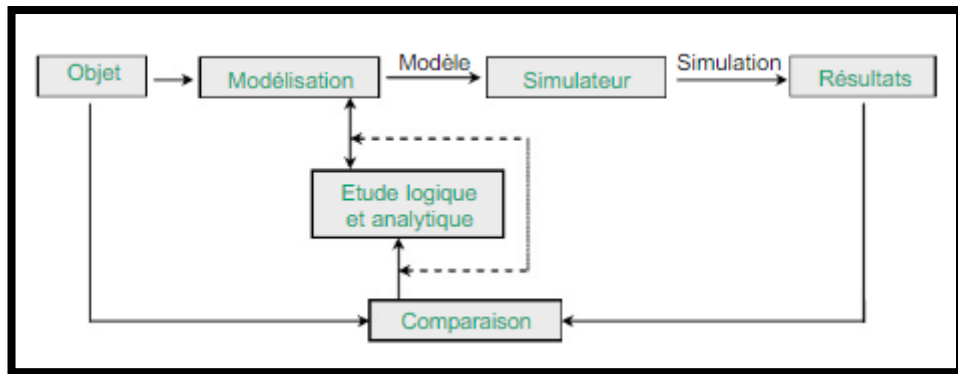
## IV.2. Simulation

### IV.2.1. Définition de simulation

La simulation est définie comme étant la représentation d'un phénomène physique à l'aide de modèles mathématiques simples permettant de décrire son comportement, autrement dit, la simulation permet de représenter les différents phénomènes : transfert de matière et de chaleur se dans les différentes opérations unitaires par modèles thermodynamiques, qui traduisent leur comportement par l'intermédiaire de résolution des équations analytiques [11].

### IV.2.2. Modèle et simulation

Lorsque le système réel que l'on souhaite observer devient trop complexe et que de nombreuses variables sont en jeu, la modélisation intervient pour prendre en charge et traiter les problèmes : un modèle est élaboré pour essayer de rendre compte de la complexité du système tout en essayant de réduire le nombre de paramètres [12, 13].



**Figure IV.1** : Schéma nécessaire pour la modélisation et la simulation

L'analyse du système, la modélisation et la simulation constituent les trois étapes fondamentales de l'étude du comportement dynamique des systèmes complexes

### IV.3. Simulateurs

#### IV.3.1. Définition

Un simulateur est un l'outil de mise en œuvre de la simulation du système. Il présente donc sous des conditions contrôlables et observables l'évolution du modèle du procédé. Les simulateurs permettent d'établir aisément et avec rigueur les bilans matière et énergie sur les procédés [14].

#### IV.3.2. Objectifs des simulateurs

Les objectifs des simulateurs de procédés sont les suivants :

- Résoudre les équations de bilans matière et énergie pour l'ensemble des appareils du procédé ;
- Calculer les caractéristiques (débit, composition, température, pression, propriétés physiques) pour tous les fluides qui circulent entre les appareils;
- Fournir les éléments nécessaires au dimensionnement des équipements, tels que les quantités de chaleur échangées ou les débits internes d'une colonne ;
- L'optimisation des conditions de fonctionnement du procédé [15, 16].

### IV.4. Types de simulation

Il y a deux types de simulation dans le cas des procédés chimiques : statique (ou stationnaire) et dynamique (transitoire).

#### IV.4.1. La simulation statique

La simulation statique résolve des équations statiques qui traduisent le fonctionnement en régime permanent (à l'équilibre), La simulation statique d'un procédé vise à définir les propriétés des flux (débit, température, fraction vaporisée, ...), ainsi que les bilans matière et d'énergie en régime stabilisé. Le procédé est décomposé en blocs représentant les différentes opérations unitaires mises en œuvre.

Les blocs sont liés entre eux par des flux de matière ou d'énergie [17].

#### IV.4.2. La simulation dynamique

La simulation dynamique permette d'évaluer l'évolution des variables dans le temps à partir de la résolution de systèmes d'équations différentielles. La simulation dynamique d'un procédé vise à définir les propriétés des courants en fonction du temps, pendant des situations transitoires où le régime n'est pas stable [18].

#### IV.5. Utilisation de la simulation

Les différentes tâches qu'un simulateur de procédé devrait effectuer sont :

- Dans la conception (engineering) :
  - La résolution des bilans de matières et d'énergie.
  - Le dimensionnement des équipements.
  - L'évaluation économique du procédé.
  - L'optimisation du procédé.
- Dans le suivi des procédés :
  - Réajustement des paramètres de fonctionnement dans le cas des changements de composition de l'alimentation.
  - Détermination de la performance des équipements [19].

#### IV.6. Logiciels de simulation des procédés

Plusieurs logiciels de simulation commerciaux sont disponibles sur le marché : Aspen Plus, Hysys (racheté par Aspen), PRO II, Prosim, Belsim, etc. Ils ont de nombreux points communs, et quelques particularités.

Le logiciel dont nous disposons est le logiciel HYSYS de la société Hyprotech est une filiale du groupe Aspentech.

#### IV.6.1. Présentation de HYSYS

HYSYS a été développé principalement pour l'industrie du pétrole, qu'il soit utilisé pour d'autres types de procédés chimiques. Ce logiciel :

- Dispose d'une interface graphique simple pour la construction des diagrammes du procédé (PDF – Process Flow Diagrams),
- Fait les calculs nécessaires dès que le minimum de données suffisant pour le calcul est entré,
- Ajuster automatiquement les résultats de calcul avec n'importe quel changement dans les données d'entrées,
- Facilite la disposition des erreurs et de leurs corrections [14].

#### IV.7. Concepts et caractéristiques du simulateur HYSYS

##### IV.7.1. Concepts de base du simulateur HYSYS

HYSYS est un simulateur de conception orientée-objets. Tout changement spécifié sur un élément est répercuté dans tout le modèle.

Dans ce qui suit, on définit les principaux concepts de base et vocabulaires associés, qui sont utilisés pendant les étapes de construction d'un modèle dans le simulateur HYSYS (voir la Figure IV.2) [15].

- « **Flowsheet** » : c'est un ensemble d'objets « Flowshe et Elements » (courants de matière, d'énergie, d'opérations unitaires, de variables opératoires) qui constituent tout ou une partie du procédé simulé et qui utilisent la même base de données thermodynamique « Fluid Package ».
- « **Fluid Package** » : il permet de définir les composants chimiques présents dans le procédé simulé et leurs affecte les propriétés chimiques et physiques contenues dans la base de données des corps purs. Il permet aussi de définir les modèles thermodynamiques qui seront utilisés pour le calcul des propriétés des mélanges et de définir les cinétiques des réactions chimiques mises en jeu dans le procédé.



- « **Process Flow Diagram** » : ce diagramme permet de visualiser les courants et les opérations unitaires, représentées par des symboles dans le « Flowsheet », ainsi que la connectivité entre les courants, les opérations unitaires et les tableaux des propriétés des courants.
- « **Workbook** » : il permet d’avoir accès à l’information sur les courants et les opérations unitaires sous forme de tableau de données.
- « **Desktop** » : c’est l’espace principal de HYSYS pour visualiser les fenêtres lors de la conception.
- « **Propertyview** » : il contient l’information décrivant un objet (opération ou courant)
- « **Simulation Case** » (fichier de simulation) : c’est l’ensemble des « Fluid Packages », « Flowsheets » et « Flowsheet Elements » qui constituent le modèle.

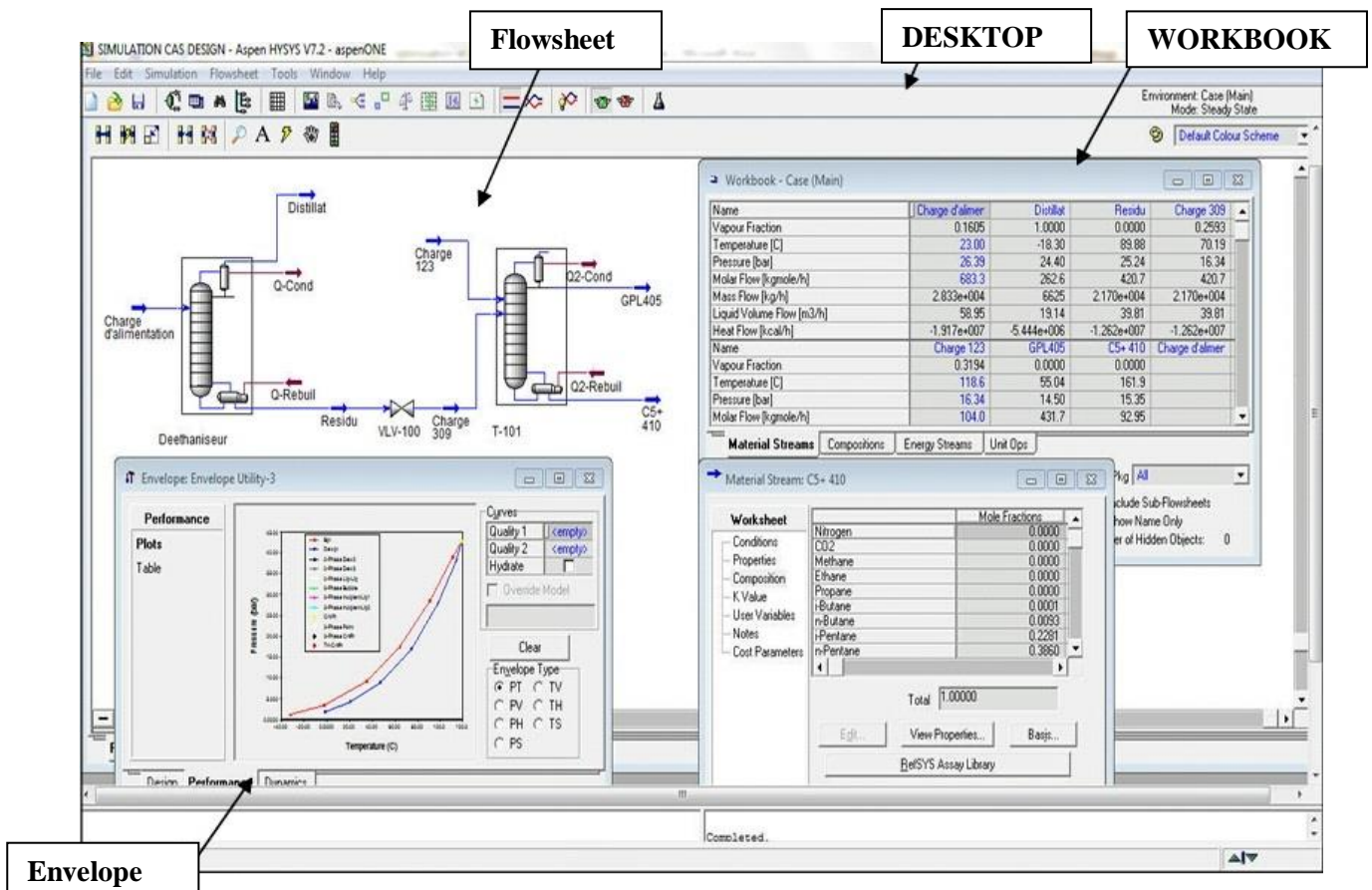
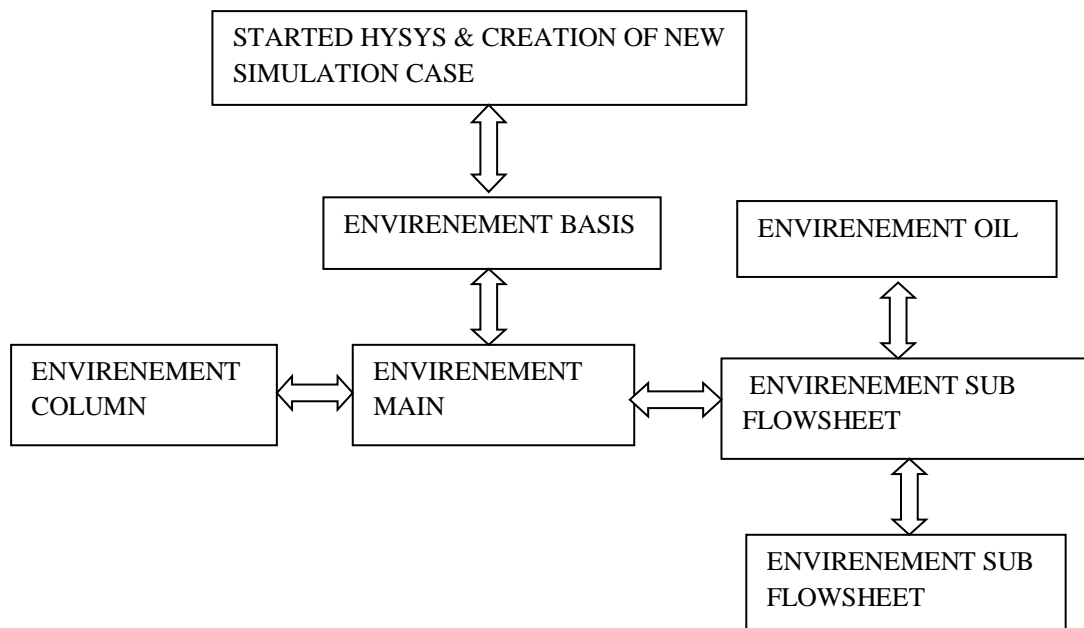


Figure IV.2 : Interface HYSYS montrant quelques vocabulaires qui sont utilisés pendant les étapes de construction d’un modèle.

#### IV.7.2 Environnement de simulation

Il existe 5 environnements de développement pour manipuler et mettre en forme l’information dans le simulateur (voir la Figure IV.3) :

- **Environnement « *Basis Manager* »:** cet environnement permet de créer et modifier le « Fluid Package ».
- **Environnement « *OilCharacterization* »:** il est utilisé pour caractériser les fluides de type pétrolier.
- **Environnement « *Main Flowsheet* »:** il permet de définir la topologie du Flowsheet principal de la simulation. Il est utilisé pour placer et définir les différents courants, opérations unitaires et « Sub-Flowsheets » qui constituent le procédé simulé.
- **Environnement « *Sub-Flowsheet* »:** il permet de définir la topologie d'un sous-ensemble particulier du schéma principal (un courant ou une opération particulière et des autres Sub-Flowsheets).
- **Environnement « *Column* »:** c'est un objet particulier permettant de définir la topologie de l'opération unitaire colonne à distiller. Il possède ses propres «Flowsheet», «Fluid Package», «PFD» et «Workbook».



**Figure IV.3 :** Environnement de développement dans HYSYS.

#### IV.8. Les modèles thermodynamiques de HYSYS

##### ➤ Les équations d'état

Les modèles basés sur les équations d'état (RK, SRK, PR...etc.); sont souvent utilisés pour le calcul des systèmes d'hydrocarbures et des systèmes presque idéaux.

Leurs avantages par rapport aux autres modèles résident dans le fait de l'utilisation des coefficients d'interaction-binaire. En générale les équations d'état permettent de calculer l'ensemble des propriétés des produits par rapport à la température et aux fractions molaires.

➤ **Equation de REDLICH-K WONG (RK)**

Considérer comme la plus simple des équations d'état, elle est très utilisée pour prédire d'état de la phase vapeur.

$$P = \frac{RT}{V-b} - a/\sqrt{T} \frac{1}{V(V+b)} \dots\dots (IV.1)$$

➤ **Equation de SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK)**

Cette équation modifiée celle de REDLICH-KWONG, par l'introduction d'une fonction ( $T$ ) qui dépend du facteur acentrique.

L'équation de **SOAVE** est de la même forme générale que l'équation (IV.1).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \dots\dots (IV.2)$$

**SOAVE** a introduit les relations suivantes pour exprimer la fonction ( $T$ ) :

$$a(T) = a_c a(T_R) \dots\dots (IV.3)$$

Avec:

$$a(T_R) = [1 + m(1 - \sqrt{T_R})]^2 \dots\dots (IV.4)$$

Le coefficient  $m$  est calculé en fonction du facteur acentrique  $\omega$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \dots\dots (IV.5)$$

➤ **Equation de PENG-ROBINSON**

L'équation de PENG-ROBINSON diffère de l'équation de SOAVE par l'expression du terme d'attraction. Elle a été introduite en vue d'améliorer les résultats obtenus par l'équation de SAOVE, notamment en ce qui concerne le calcul des densités en phase liquide, sans modifier le nombre de paramètres :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \dots \dots \dots \text{(IV.6)}$$

Les termes ( $T$ ) et  $b$  sont définis comme suit :

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} a(T_R) \dots \dots \dots \text{(IV.7)}$$

Le terme  $a(T_R)$  présente la même forme générale que dans le cas de l'équation de SOAVE. Il suit la relation (IV.4), mais la fonction reliant le paramètre  $m$  au facteur acentrique  $\omega$  est différente :

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \dots \dots \dots \text{(IV.8)}$$

Ces équations sont très largement utilisées dans les modèles de simulation, en production et traitement de gaz. L'équation la plus recommandée pour les systèmes d'hydrocarbures est l'équation de PENG ROBINSON, car elle résout correctement les problèmes d'équilibre et permet de prédire des densités liquides plus en accord avec les valeurs réelles que les autres équations.

Domaines d'applications de l'équation de PENG ROBINSON :

**Tableau IV.1 : Domaine d'application de l'équation PR**

Equation	Température °C	Pression en Kpa
PR	>-271	100000

#### IV.9. Utilisation de simulateur HYSYS

HYSYS a été conçu afin de permettre le traitement d'une vaste gamme de problèmes allant de la séparation simple jusqu'à la distillation et la transformation chimique. Ce qui nous simplifie de plus en plus la tâche et réduit les coûts de l'engineering par :

- L'établissement des bilans de matière et d'énergie d'un procédé industriel.
- Des calculs rapides de différents designs en utilisant des modèles efficaces et des techniques optimales.
- Le dimensionnement des équipements de ce procédé.
- Ou bien dans le suivi des procédés qui sont déjà installés afin de :
- Réajuster les paramètres de fonctionnement dans le cas de changement de compositions de l'alimentation ou des conditions de fonctionnement de certains équipements.
- Déterminer les performances des équipements.

#### IV.10. Conclusion

Ce chapitre présente un aperçu sur la modélisation et la simulation des procédés, du fonctionnement des simulateurs de procédés et de leur rôle dans l'ingénierie, ainsi qu'une brève explication du fonctionnement de HYSYS®.

# CHAPITRE V

*Calcul et simulation*

## V. 1 Simulation de l'unité 205 CO<sub>2</sub>Removal

### V.1.1 Introduction

Afin d'avoir une idée assez précise du fonctionnement de l'unité de décarbonatation, il était important de simuler tous les équipements de cette dernière.

### V.1.2 Problématique

Dans tous les complexes de production de fertilisants dont lesquels le procédé est basé sur le reformage du gaz naturel, la stabilité de l'unité de décarbonatation est d'une importance majeure, cela revient au fait que premièrement le CO<sub>2</sub> constitue un poison pour les catalyseurs de la suite du procédé, et deuxièmement il influe sur la qualité des produits finis, et aussi souvent le CO<sub>2</sub> extrait est utilisé comme matière première pour produire de l'urée, ce qui rend l'instabilité et le dysfonctionnement de l'unité de décarbonatation un problème majeur.

Le complexe SORFERT rencontre un vrai défi pour stabiliser cette unité, à cause de l'apparition de plusieurs problèmes après le démarrage de cette dernière en 2013, et ceci est le cas de la plupart des complexes de fertilisants dans le monde entier, parmi ces problèmes on peut citer :

- Le problème de moussage qui est considéré comme un problème majeur ;
- La contamination du dioxyde de carbone utilisé dans la synthèse de l'urée par l'hydrogène
- L'instabilité des niveaux des capacités de l'aspiration des pompes ;
- Les températures élèvent des deux solutions régénérée et semi-régénérée ce qui oblige les exploitants à augmenter les débits de ces solutions.

Plusieurs théories sur la contamination chimique de la solution de l'absorption (AMDEA) ont été entamées, mais ces théories sont écartées après les résultats des analyses [20] effectuées par la société Dow Chemical (The Dow Chemical Company), ces résultats montrent que la teneur en composant moussant est dans les limites acceptables qui peut être traitées en utilisant l'anti-mousse AMERAL 1500.

Après l'investigation et l'expérience qu'on a vécue durant une année d'exploitation de cette unité, on a remarqué que le refroidissement de la solution diminue d'une façon importante la mousse, et élimine l'hydrogène qui contamine le CO<sub>2</sub>, ce qui nous pousse à provoquer une nouvelle théorie de l'instabilité de cette unité qui se base sur ces les facteurs :

- Les températures élevées des deux solutions (régénéré et semi-régénéré) ;

- Les débits importants causent l'agitation de la solution ce qui manifeste l'apparition de la mousse ;
- Les impuretés des condensats assemblés dans le séparateur 205F001 et qui peuvent être entraînés par le gaz allant vers l'absorbeur.

Pour cela, on va étudier les deux cas design et actuels, et observer les anomalies dans l'unité en utilisant les paramètres de fonctionnement actuel et essayer de trouver une solution pour faire fonctionner l'unité dans des paramètres convenables.

### V.1.3. Méthodologie adoptée

Dans un premier temps, il nous a paru nécessaire de vérifier la configuration de notre simulation sur la base des valeurs design puis celles des valeurs réelles.

Une fois les ajustements apportés à cette configuration pour la convergence des résultats, nous sommes passés ensuite à l'étude de cette unité avec les paramètres actuels afin de trouver une solution définitive des anomalies existantes dans cette dernière et optimiser son fonctionnement.

### V.1.4. La composition du gaz de synthèse

**Tableau V.1.** Le pourcentage molaire des composants du gaz de synthèse (annexe A).

Composant	Pourcentage molaire (%)
Méthane (CH <sub>4</sub> )	0.53
Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	17.91
Monoxyde de carbone (CO)	0.33
Argon (AR incl. HE)	0.25
Hydrogène (H <sub>2</sub> )	59.87
Nitrogène (N <sub>2</sub> )	21.11

➤ **Remarque**



Il faut noter que les fractions de gaz dans les PFDs sont des fractions du gaz sec, donc il faut d'abord recalculer les fractions des différents flux.

L'équation utilisée pour recalculer les fractions :

$$Y = \frac{\text{(Fraction molaire du composant} \times \text{flux volumique)}}{\text{flux volumique} + \text{flux de H}_2\text{O}} \dots \text{(V.1)}$$

Y : Pourcentage molaire (%)

Les résultats obtenus dans synthèse sont :

**Tableau V.2.** Le pourcentage molaire des composants du gaz de synthèse humide.

Composant	Pourcentage molaire (%)
Méthane (CH <sub>4</sub> )	0,52
Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	17,73
Monoxyde de carbone (CO)	0,33
Argon (AR incl. HE)	0,25
Hydrogène (H <sub>2</sub> )	59,26
Nitrogène (N <sub>2</sub> )	20,90
Eau (H <sub>2</sub> O)	1.01

### V.1.5. La composition du solvant AMDEA

Après avoir consulté les analyses de l'AMDEA on a obtenu les résultats suivants :

#### V.1.5.1. Le solvant régénéré

**Tableau V.3** Le pourcentage massique du solvant régénéré.

Composant	Pourcentage massique (%)
Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	0
Methyldiethanolamine MDEA	38
Pipérazine	2
L'eau	60

### V.1.5.2. Le solvant semi-régénéré

**Tableau V.4** Le pourcentage massique du solvant semi-régénéré.

Composant	Pourcentage massique (%)
Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	4.5
Methyldiethanolamine MDEA	37
Pipérazine	1.91
L'eau	58

### V.1.6. Choix du modèle thermodynamique

Les logiciels de simulation permettent le calcul des coefficients d'équilibre liquide – vapeur, les valeurs d'enthalpies et d'entropie, ainsi que les propriétés thermodynamiques adéquates.

Pour cette étude le logiciel nous a proposé le modèle thermodynamique ACID GAZ.

### V.1.7. La colonne d'absorption 205C001

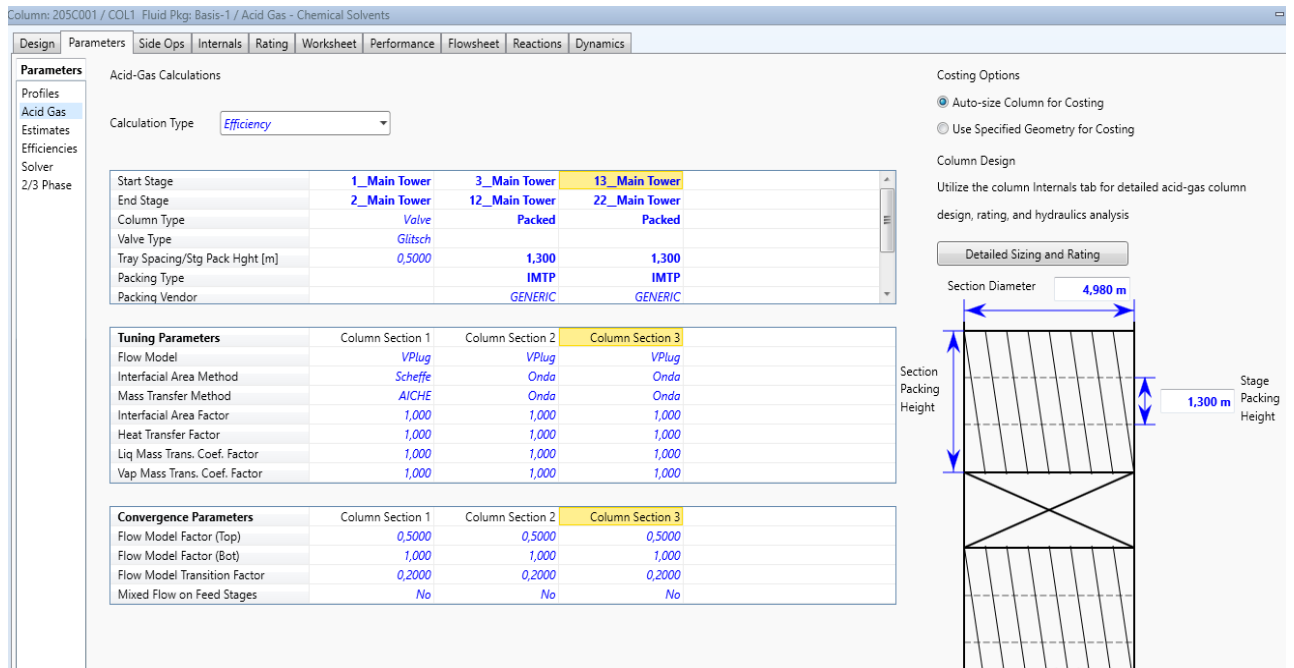
L'absorbeur utilisé dans cette unité est une colonne à garnissage construite par l'entreprise sud-coréenne DOOSAN MECATEC.

**Tableau V.5.** Caractéristiques de l'absorbeur 205C001 (Annexe B)

Caractéristique	Section I	Section II
Nombre de plateaux Th.	10	10
Type de garnissage	IMTP construit par RAUSCHERT	IMTP construit par RAUSCHERT
Diamètre de garnissage	25-4 mm	50-5 mm
Hauteur de garnissage	6500 mm ×2	6500 mm×2
Diamètre	3330 mm	4980 mm
Matière de garnissage	Acier carbone	Acier carbone
Marge de fonctionnement	50% - 110% (100%=11701.81 kmol/h)	

#### ➤ Remarque

Il y'a une troisième section dans cette colonne composée de deux plateaux à clapet situé au sommet de la colonne qui sont utilisés à déminer l'entraînement des gouttes de l'AMDEA.



**Figure V.1** : Boite de dialogue de remplissage des caractéristiques d'absorbeur sur ASPENHYSYS

### V.1.8. La Colonne de régénération HP flash Vessel 205C002

La colonne de régénération 205C002 utilisé dans cette unité est sert à flasher l'AMDEA à une pression de 6,6 Bar pour libérer une faible quantité de CO<sub>2</sub> et les gaz légers entrainés par l'AMDEA comme le H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, ces gaz sont utilisés comme fuel au niveau de reformer primaire le 203B001.

## V.2. Simulations du cas design

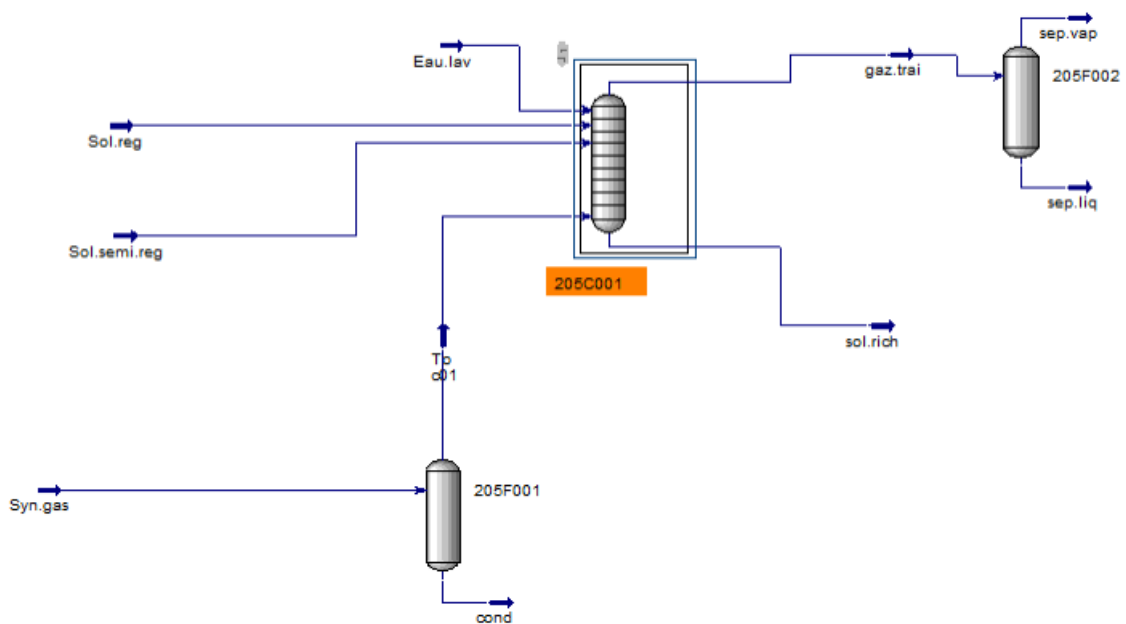
### V.2.1. Introduction

Après avoir défini les équipements principaux utilisés dans cette unité, on va tout d'abord voir l'exactitude de notre simulation, en simulant le cas design et comparant les résultats obtenus avec celles du designer afin d'étudier le cas actuel.

**V.2.2. Les paramètres de fonctionnement de l'absorbeur**

**Tableau V.6.** Paramètres de fonctionnement de l'absorbeur205C001 (annexe A).

Paramètre	Valeur
Température du solvant régénérer	50 °C
Débit du solvant réfrigérer	519 m <sup>3</sup>
Température du solvant semi-régénérer	75 °C
Débit du solvant semi- régénérer	2661 m <sup>3</sup>
Débit de gaz de synthèse	221150 Kg/h
Pression de tête	35.3 Bara
Pression de fond	35.8 Bara



**Figure V.2 :** Diagramme de simulation de l'unité de décarbonatation sur ASPENHYSYS

**V.2.3. Comparaison des résultats obtenus par simulation avec celles du designer**

**V.2.3.1 Les résultats de l'absorbeur 205C001**

Le tableau ci-dessous représente les paramètres de sortie de la colonne de fractionnement calculés par le constructeur et ceux obtenus par HYSYS.

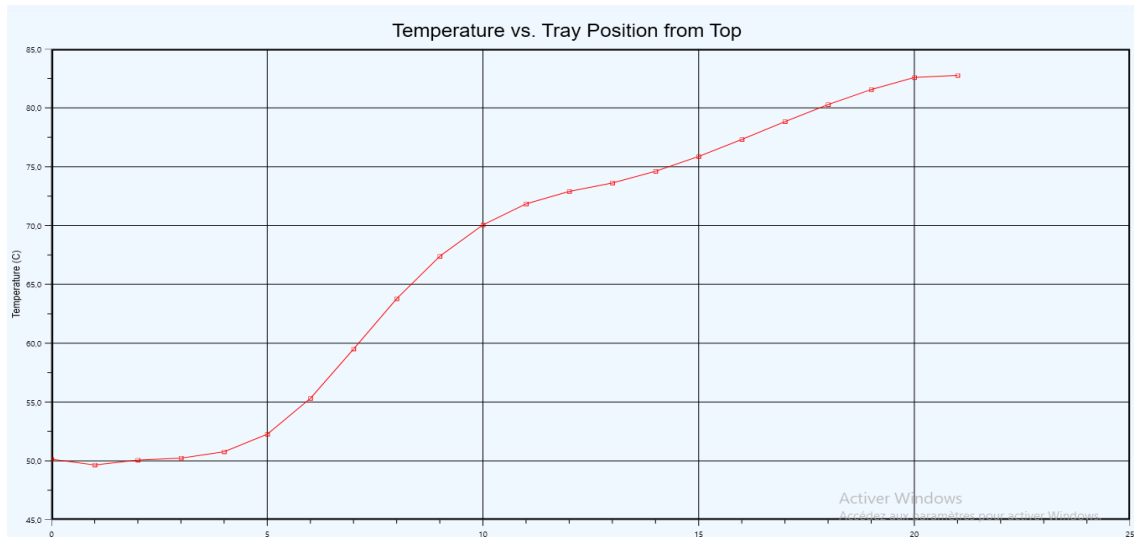
**Tableau V.7.** Paramètres de sortie du cas design et de la simulation de C001 (annexe C).

Paramètre	Design	Simulation par ACID PK	Erreur %
Débit de Gaz traité Kg/h	106428	105600	0,78
Débit d'AMDEA riche M <sup>3</sup> /h	3228	3324	2,97
Température de tête (°C)	50	50,13	0,26
Température de fond (°C)	84	82,76	1,47
CO <sub>2</sub> tête	0,05	0,05	0,00
P tête (bar)	35,3	35,3	0,00
P fond (bar)	35,8	35,8	0,00

D'après les résultats obtenus, l'erreur obtenue pour tous les paramètres est inférieure à 4 %, ce qui signifie que le modèle thermodynamique se rapproche du cas design.

Le simulateur nous permet de représenter le profil des différents paramètres le long de la colonne.

### V.2.3.1.1 Profil de température

**Figure V.3 :** Profil de température obtenu par HYSYS du cas design de C001

#### ❖ L'interprétation

Nous remarquons que la température varie d'une façon croissante et régulière le long de la colonne, cette croissance est due à la nature exothermique de la réaction d'absorption du CO<sub>2</sub> dans les amines, la variation régulière signifie le bon fonctionnement et la stabilité de l'absorbant.

### V.2.3.1.2 Profil de débit

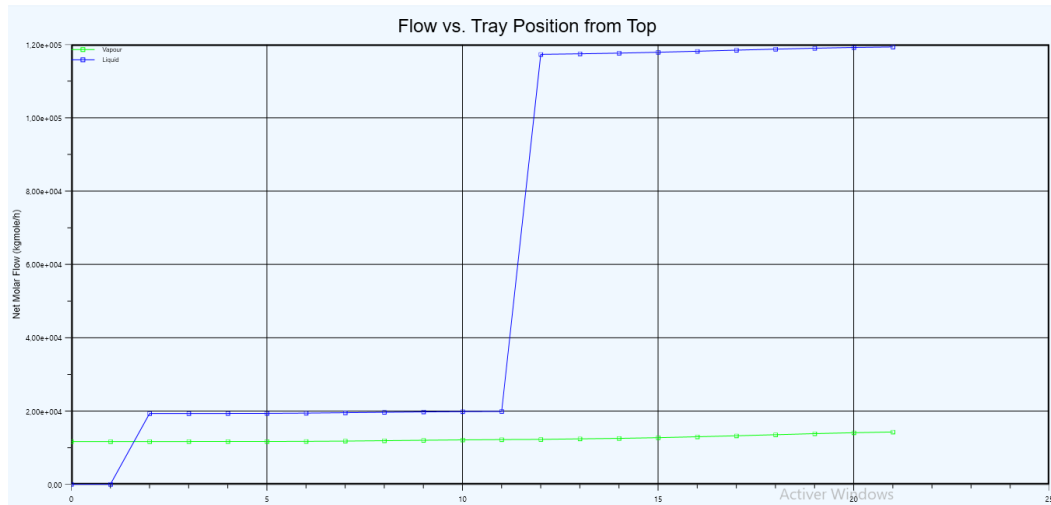


Figure V.4 : Profil des débits obtenu par HYSYS du cas design de C001

#### ❖ L'interprétation

D'après le graphe on constate que le débit molaire de la vapeur est presque stable le long de la colonne par contre le débit du liquide augmente brusquement au 13<sup>ème</sup> plateau de la faite que l'alimentation de solution semi-régénéré est introduite dans ce dernier.

### V.2.3.1.3 Profil de pression

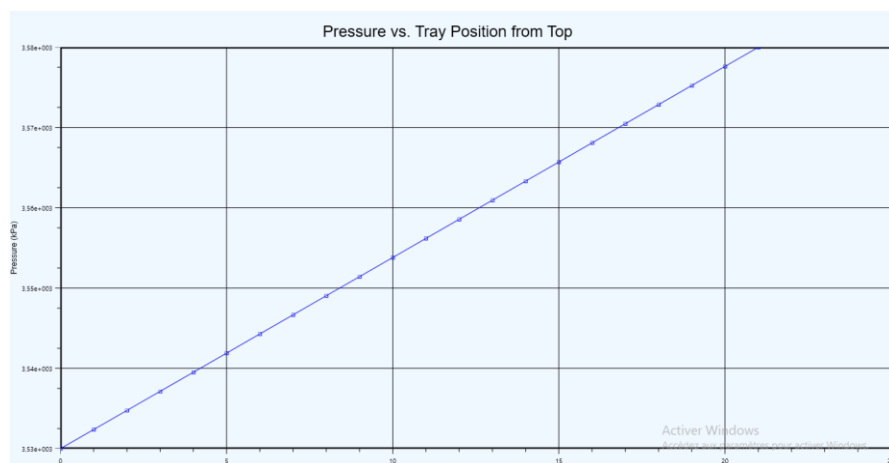


Figure V.5 : Profil de pression obtenu par HYSYS du cas design de C001

#### ❖ L'interprétation

En observant le profil de pression le long de l'absorbeur, on peut remarquer une faible perte de charge, ce qui nous montre qu'il y a une circulation parfaite du liquide et de la vapeur à travers le garnissage.

### V.2.3.1.4 Profil de fraction molaire de CO<sub>2</sub>



**Figure V.6 :** Profil de fraction molaire du CO<sub>2</sub> obtenu par HYSYS du cas design de C001

#### ❖ L'interprétation

On relie les graphes précédents à ce graphe qui présente la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans le gaz de synthèse le long de l'absorbeur, on peut argumenter la diminution importante de fraction molaire du CO<sub>2</sub> dans la zone inférieure de la colonne au grand débit de la solution semi-régénérée introduite dans cette zone; ce qui absorbe une grande quantité de dioxyde de carbone, par contre la quantité de CO<sub>2</sub> absorbée dans la zone supérieure est moindre à celle absorbée dans la zone inférieure de la colonne, mais dans cette zone la fraction de CO<sub>2</sub> atteint une valeur minime grâce aux températures basses et concentration de la solution régénérée, ce qui favorise l'absorption de faible quantité du dioxyde de carbone, et nous permet d'extraire le maximum de CO<sub>2</sub> et d'avoir un gaz traité à 500 ppm en dioxyde de carbone.

### V.2.4. Conclusion

Nous concluons que les résultats de la simulation et les résultats du design sont semblables, on peut compter sur cette simulation pour étudier le cas actuel et proposer des solutions pour résoudre l'instabilité de l'unité.

La simulation nous a permis d'étudier les différents profils (température, débit, fraction molaire de CO<sub>2</sub>) et confirmer la stabilité de l'unité dans les paramètres de fonctionnement design.

### V.3. Vérification du cas actuel

#### V.3.1 Les résultats de la simulation

Pour ce cas d'étude, on a simulé l'unité avec les données réelles de fonctionnement de l'unité 205. À noter que pour atteindre une teneur en CO<sub>2</sub> inférieure à 0,05 % après le démarrage de l'unité en 2013, quelques paramètres ont subi des modifications par rapport au design, tels que les débits des deux solutions, régénérer et semi-régénéré.

**Tableau V.8.** Paramètres de fonctionnement de l'absorbeur 205C001 du cas actuel.

Paramètre	Design	Actuel
<b>Débit de solution semi-régénéré. M<sup>3</sup>/h</b>	2661	3050
<b>Débit de solution régénéré M<sup>3</sup>/h</b>	519	610
<b>Température de solution semi-rég<sup>o</sup>C</b>	75	90
<b>Température de solution rég<sup>o</sup> C</b>	50	60

#### V.3.1.1 Les résultats obtenus par simulation du cas actuel de l'absorbeur 205C001

Les résultats obtenus par simulation sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau V.9.** Paramètres de sortie du cas actuel et de la simulation de C001 (annexe D).

Paramètres	Actuel	Simulation par ACID PK	Erreur %
Débit de gaz sorti de C001 kg/h	119830	106000	11,54
Température de tête (°C)	60	59,76	0,4
Température de fond (°C)	95,51	96,59	1,13
Composition (CO <sub>2</sub> ) tête % molaire	0,05	0,047	6,00
P tête (bar)	35,3	35,3	0,00
P fond (bar)	35,8	35,8	0,00

Nous remarquons que les résultats du simulateur se rapprochent du cas actuel pour les débits et les températures et la composition du gaz traité, ce qui nous permet d'étudier les profils de température et les fractions molaires le long de la colonne.



### V.3.1.1.1 Profil de température

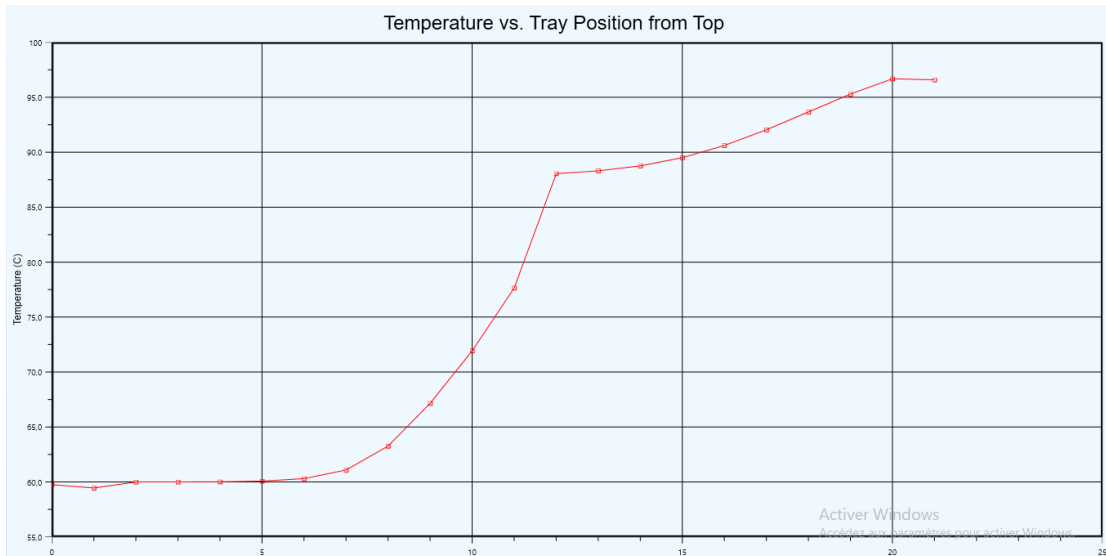


Figure V.7 : Profil de température obtenu par HYSYS du cas actuel de C001.

#### ❖ L'interprétation

À partir de l'allure du graphe, on remarque que la température varie d'une façon irrégulière, cette dernière diminue doucement du vingtième au douzièmes étage et chute brusquement du douzième au septième étage ce qui ne favorise pas une bonne absorption, et cause le déséquilibre entre les deux phases liquide-vapeur et cela est dû à la température élevée de l'alimentation en deux solutions régénérée et semi-régénérée.

### V.3.1.1.2 Profil de débits

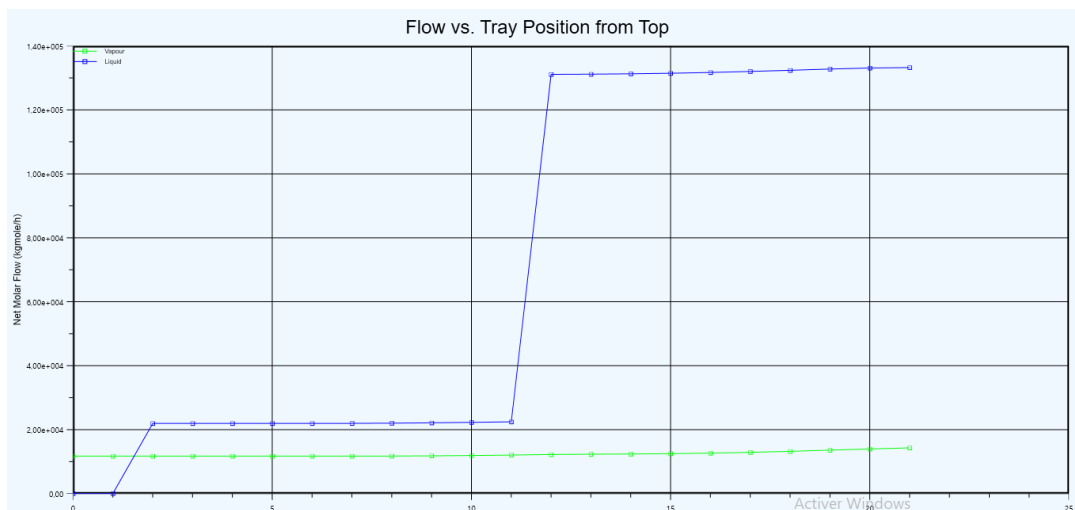


Figure V.8 : Profil des débits obtenu par HYSYS du cas actuel de C001.

### V.3.1.1.3 Profil de pression



Figure V.9 : Profil de pression obtenu par HYSYS du cas actuel de C001.

#### ❖ L'interprétation

La pression varie d'une façon régulière malgré l'augmentation de débit de l'AMDEA ce qui montre que les débits actuels ne fluent pas les pertes de charge le long de la colonne.

### V.3.1.1.4 Profil de fraction molaire

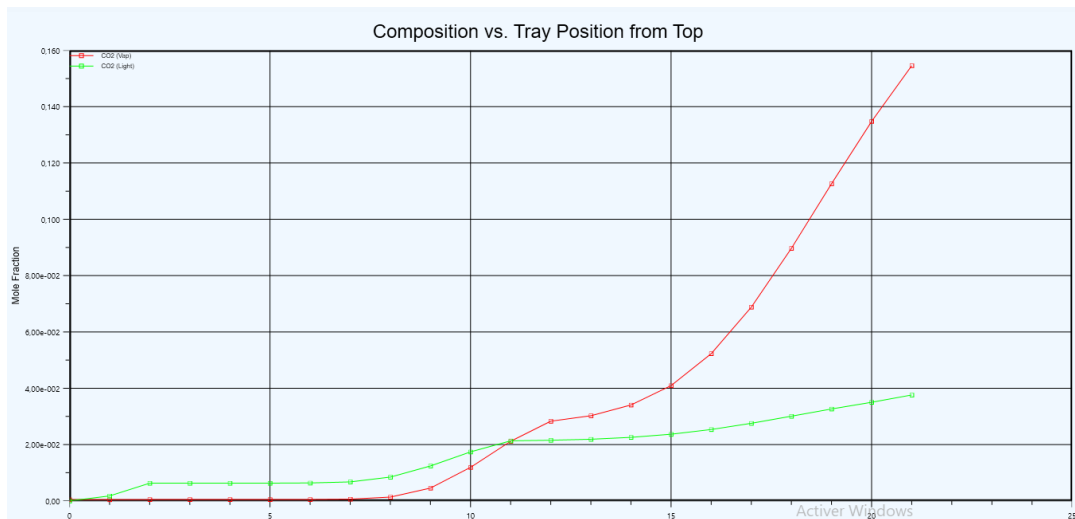


Figure V.10 : Profil de fraction molaire du CO<sub>2</sub> obtenu par HYSYS du cas actuel de C001.

#### ❖ L'interprétation

On peut remarquer que la variation de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans le gaz de synthèse est irrégulière surtout dans le douzième, le treizième et le quatorzième étage, et c'est dû à la

température élevée de la solution semi-régénérée, cette température favorise une libération de CO<sub>2</sub> dans ces plateaux, ce qui exige de trouver une solution fiable pour la contrôler.

#### V.4. Conclusion

Après avoir étudié les deux cas (actuel et design), on constate que les températures et les débits très élevés des solutions (régénérée et semi-régénérée) utilisées dans l'absorbeur affectent les performances de captage du CO<sub>2</sub> et cause une variation irrégulière des différents profils le long de la colonne ce qui résulte une instabilité générale dans l'unité, en ajoutant que l'utilisation des débits importants épuise les capacités d'aspiration des pompes et risque de manifester un déclenchement d'urgence et interrompt la production, ce qui laisse une faible marge de l'exploitation de l'unité et aussi diminue la durée de vie de l'AMDEA, et avec l'expérience qu'on a vécue dans cette unité on remarque que la température élevée de solution génère la formation de mousse ce qui rend l'exploitation de cette unité un vrai défi, et ceci montre l'obligation de trouver une solution définitive à ces augmentations de température.

Pour cela, nécessite la réparation de l'échangeur 205E003 pour contrôler la température de la tête de la colonne, et l'on propose aussi d'ajouter un échangeur qui contrôle la température de solution semi-régénérée à 75 °C.

# Conclusion générale

**Conclusion générale :**

Ce travail est inscrit dans le cadre d'une étude technique pour amélioration et vérification des performances de l'unité de décarbonatation au niveau du complexe de production des fertilisants SORFERT.

Le fait que les températures et les débits utilisés dans l'unité sont très élevés aux valeurs design, il se manifeste une instabilité générale durant l'exploitation de cette unité, cette instabilité nous oblige à trouver une solution définitive et fiable pour contrôler cette situation critique.

Après avoir vérifié la conformité de notre simulation en utilisant le modèle thermodynamique ACIDGAZ, en étudiant le cas actuel et les différents profils le long des colonnes et l'on a obtenu les résultats suivants :

- Le profil de température est instable le long de l'absorbeur 205C001.
- La fraction du CO<sub>2</sub> varie d'une façon irrégulière le long de l'absorbeur 205C001 due aux températures élevées des solutions.
- Les pertes de charge sont acceptables dans l'absorbeur malgré l'augmentation des débits de solution.

En fonction des résultats obtenus, on a fait les recommandations suivantes au département technique :

La réparation de l'échangeur 205E003 est une obligation pour mettre en contrôle la température de la solution régénérée.

L'installation d'un nouvel échangeur pour mettre la température de la solution semi-régénérer en contrôle pour favoriser l'absorption du CO<sub>2</sub> et diminuer le débit de cette solution ce qui augmente la durée de vie de l'AMDEA.

# Bibliographie

## Bibliographie

- [1] Sebaï, Manuel formation générale spécifique « Les unités d'Ammoniac (1) et (2) », Document N° :For : AGS/001/2015/FR, SORFERT Complexe Fertilisants, 2014.
- [2] SAHRAOUI Nora et BOUZAKRI Hadjer, « étude dynamique d'une colonne d'absorption », Université de MOHAMED KHIDER BISKRA, juin 2011.
- [3] Hook, R. J. 1997. An Investigation of Some Sterically Hindered Amines as Potential Carbon Dioxide Scrubbing Compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(5), 1779–1790.
- [4] Bishnoi, S., & Rochelle, G. T. Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility. *Chemical Engineering Science*, 55(22), 5531–5543, 2000.
- [5] Kohl, A. L. and R. B. Nielsen. *Gas Purification* (5th edition), Gulf Professional Publishing, ISBN 978-0-8841-5220-0, Texas, 1997.
- [6] Metz, B.; Davidson, O.; de Coninck, H. C.; Loos, M.; Meyer, L. A. IPCC ....Mathonat, C.; Majer, V.; Mather, A. E.; Grolier, J.-P. E. *Use of Flow ....* 1997, 140, 171.
- [7] Austgen, D. M., Rochelle, G. T., Peng, X., & Chen, C. C. 1989. Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28(7), 1060–1073.
- [8] A. Matthews, « Les contacteur industriel des deux phase liquide vapeur », Thèse de doctorat en génie chimique de l'Université de Michigan, 2014.
- [9] Fiche Technique de l'AMDEA (BASF)
- [10] O. I, « Optimisation des paramètres de fonctionnement du turbo-expander », Boumerdes, 2007.
- [11] ABBES Gouri, Simulation d'un train de traitement de gaz à l'aide des outils HYSYS et PRO II, Ecole nationale supérieur polytechnique, 2009.
- [12] S.-Y. Ilhem, « SIMULATION d'un réacteur catalytique pour la synthèse du méthanol », PhD Thesis, 2011.

- [13] G. Allaire, Analyse numérique et optimisation : une introduction à la modélisation mathématique et à la simulation numérique. Editions Ecole Polytechnique, 2005.
- [14] SLIMANE Merouani, Simulateurs de procédés « Introduction au logiciel HYSYS », 2014.
- [15] HYSYS, Manuel Customization Guide version 3.1, Hyprotech, 2002.
- [16] HYSYS, Manuel Get Started version 3.1, Hyprotech, 2002.
- [17] Y. BOUDJAMAA, « Polycopie du TP simulation des procédés industriels conformément au programme officiel (L3 GP). », 2017 2016.
- [18] « Introduction au logiciel de simulation ASPEN », *ExoCo-LMD*, 27-déc-2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.exoco-lmd.com/index.php?topic=1035.0>. [Consulté le: 26-mai-2019].
- [19] M. MEKCEM, « Dimensionnement d'un échangeur à tube et calandre de l'unité de décarbonation du complexe GL1K SKIKDA », Badji Mokhtar-Annaba, 2016.
- [20] Les analyses référence HG9803 effectué par The Dow Chemical Company le 20/08/2019



# Annexes

# Annexe A

# Annexe B

# Annexe C

# Annexe D

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Vue aérienne du complexe SORFERT.....	6
<b>Figure I.2</b> : Diagramme fonctionnel de base.....	7
<b>Figure II.1</b> : Unité d'extraction d'Hélium .....	16
<b>Figure II.2</b> : L'unité de décarbonatation .....	20
<b>Figure II.3</b> : Stripper .....	22
<b>Figure III.1</b> : La structure du dioxyde de carbone .....	25
<b>Figure III.2</b> : Distribution du soluté A à l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide à une température donnée .....	27
<b>Figure III.3</b> : Différents types de contacteurs gaz-liquide .....	34
<b>Figure III.4</b> : (a) Schéma d'une colonne à garnissage, (b) Garnissage structuré, (c)Garnissage en vrac, (d) Image d'un ruissellement de film liquide le long d'un garnissage.....	35
<b>Figure III.5</b> : Différents arrangements de distribution des phases dans les colonnes à garnissage .....	36
<b>Figure III.6</b> : Mécanisme réactionnel de l'AMDEA.....	39
<b>Figure IV.1</b> : Schéma nécessaire pour la modélisation et la simulation .....	49
<b>Figure IV.2</b> : Interface HYSYS montrant quelques vocabulaires qui sont utilisés pendant les étapes de construction d'un modèle.....	52
<b>Figure IV.3</b> : Environnement de développement dans HYSYS.....	53
<b>Figure V.1</b> : Boîte de dialogue de remplissage des caractéristiques d'absorbeur sur ASPEN HYSYS.....	62

<b>Figure V.2</b> : Diagramme de simulation de l'unité de décarbonatation sur ASPENHYSYS. .....	63
<b>Figure V.3</b> : Profil de température obtenu par HYSYS du cas design de C001.....	64
<b>Figure V.4</b> : Profil des débits obtenu par HYSYS du cas design de C001.....	65
<b>Figure V.5</b> : Profil de pression obtenu par HYSYS du cas design de C001.....	65
<b>Figure V.6</b> : Profil de fraction molaire du CO <sub>2</sub> obtenu par HYSYS du cas design de C001.....	66
<b>Figure V.7</b> : Profil de température obtenu par HYSYS du cas actuel de C001.....	68
<b>Figure V.8</b> : Profil des débits obtenu par HYSYS du cas actuel de C001.....	68
<b>Figure V.9</b> : Profil de pression obtenu par HYSYS du cas actuel de C001.....	69
<b>Figure V.10</b> : Profil de fraction molaire du CO <sub>2</sub> obtenu par HYSYS du cas actuel de C001.....	69

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Fiche technique du complexe SORFERT .....	5
<b>Tableau I.2</b> : La composition du GN utilisé comme la charge .....	7
<b>Tableau II.1</b> : Composition du GN après traitement dans le système Commun d'Extraction de l'Hélium.....	17
<b>Tableau III.1</b> : Enthalpies de réaction du CO <sub>2</sub> à taux de charge tendant vers zéro et MDEA 30%, Mathonat et Mayer (1997).....	32
<b>Tableau III.2</b> : Enthalpies de réaction du CO <sub>2</sub> , Austgen D. (1989) .....	32
<b>Tableau III.3</b> : Propriétés physique-chimique du MDEA activée (pure) et MDEA activée (solution 40%) .....	38
<b>Tableau III.4</b> : Composition moyenne du gaz de synthèse entrant à l'unité de décarbonatation.....	42
<b>Tableau III.5</b> : Composition moyenne du gaz de synthèse après la décarbonatation.....	45
<b>Tableau IV.1</b> : Domaine d'application de l'équation PR .....	55
<b>Tableau V.1</b> : Le pourcentage molaire des composants du gaz de synthèse .....	59
<b>Tableau V.2</b> : Le pourcentage molaire des composants du gaz de synthèse humide .....	60
<b>Tableau V.3</b> : Le pourcentage massique du solvant régénéré .....	60
<b>Tableau V.4</b> : Le pourcentage massique du solvant semi-régénéré.....	61
<b>Tableau V.5</b> : Caractéristiques de l'absorbeur 205C001 .....	61
<b>Tableau V.6</b> : Paramètres de fonctionnement de l'absorbeur205C001 .....	63
<b>Tableau V.7</b> : Paramètres de sortie du cas design et de la simulation de C001 .....	64
<b>Tableau V.8</b> : Paramètres de fonctionnement de l'absorbeur 205C001 du cas actuel.....	67
<b>Tableau V.9</b> : Paramètres de sortie du cas actuel et de la simulation de C001 .....	67



## Liste des abréviations

SORFERT	Sonatrach Orascom Fertilizer	
MDEA	Méthyle di-Ethanol Amine	
AMDEA	Méthyle di-ethanolamine activé	
MEA	Mono Ethanolamine	
DEA	Di-ethanolamine	
TEA	Tri Ethanolamine	
DGA	Diglyco lamine	
AMP	Amino Méthyl Propanol	
PZ	Pipérazine	
BFW	boiler feed water (L'eau d'alimentation de chaudière)	
HP	Haute Pression	
HT	Haute température	
E	Echangeur	
B	Four	
C	Colonne	
F	Séparateur	
ppm	Partie par million	
MW	Méga Watt	
R	Rendement	
$\rho$	Masse volumique	[kg/m <sup>3</sup> ]
$C_p$	Chaleur massique à pression constante	[J/kg.K]
$\mu$	Viscosité dynamique	[Pa.s]
$\lambda$	Conductivité thermique	[W/(m.K)]
$h_d$	Facteur d'encrassement	[kcal/m <sup>2</sup> .h.°C]
T	Température	[°C]
$\dot{Q}$	Flux de chaleur	[W]
DTLM	Méthode de la différence de température logarithmique moyenne	
$\Delta TLM$	La différence de température logarithmique moyenne	[°C]
$T_{ce}$	Température du fluide chaud entrant	[°C]
$T_{cs}$	Température du fluide chaud sortant	[°C]

---

$T_{fe}$	Température du fluide froid entrant	[°C]
$T_{fs}$	Température du fluide froid sortant	[°C]
A	La surface d'échange	[m <sup>2</sup> ]
U	Coefficient de transfert de chaleur	[W/m <sup>2</sup> .K]
V	Vitesse	[m/s]
S	Surface	[m <sup>2</sup> ]
$n_t$	Nombre de tube de l'échangeur	
L	Longueur	[m]
$d_i$	Diamètre intérieur des tubes	[m]
$f_t$	Coefficient de friction	
cP	Centipoise	
Re	Nombre de Reynolds	
Nu	Nombre de Nusselt	
Pr	Nombre de Prandtl	
Bara	unite de pression 1 bara= 2bar	

## ملخص:

أجريت هذه الدراسة على مستوى مجمع سورفيرت على معدات وحدة إزالة الكربون، الهدف من هذا العمل هو معرفة ظروف التشغيل من أجل تحسين استخلاص ثاني أكسيد الكربون وجعله مماثلاً لما تم إنتاجه في مرة الأولى، وبالتالي زيادة عمر وحدة إزالة الكربون.

استخدمنا جهاز محاكاة اسبين هيسس وهو جيد لدراسة أداء الوحدة.

**الكلمات المفتاحية:** الأمونيا، الأداء، إزالة الكربون، المحاكاة، هيسس

## Résumé :

Cette étude a été effectuée au niveau du complexe de SORFERT sur les équipements de l'unité de décarbonatation. L'objectif de nos travaux est de connaître les conditions d'exploitation afin d'optimiser l'extraction du dioxyde de carbone et le rendre similaire à ce qui a été produit la première fois, augmentant ainsi la durée de vie de l'unité de décarbonatation.

Nous avons utilisé le simulateur Aspen HYSYS qui permet d'étudier la performance d'unité.

**Mots clés :** l'ammoniac, performance, décarbonatation, simulation, HYSYS.

## Abstract:

This study was carried out at the SORFERT complex on the equipment of the decarbonization unit. The objective of our work is to know the operating conditions in order to optimize the extraction of carbon dioxide and make it similar to what was produced for the first time, thus increasing the life of the unit decarbonization.

We used the Aspen HYSYS simulator to study unit performance.

**Keywords:** ammonia, performance, decarbonation, simulation, HYSYS.