



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة عبد الحميد ابن باديس مستغانم

Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

كلية العلوم و التكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie



Département de Génie des procédés

N° d'ordre :M...../GPE/2018

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Spécialité :Génie des procédés d'environnement

Thème

Fabrication De l'ammoniac

Présenté par :

1. HADDAD Chahrazed
2. HAMMOU Yamina

Soutenu le 24/08/ 2020 devant le jury composé de :

Président : Mr BENZEKRI. M

Examinatrice : Mdm DELLALI .H

Encadreur : Mdm MKIBES. Z

Année Universitaire : 2019 / 2020

Remerciements

En préambule à ce mémoire nous remercions ALLAH qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

A nous parents pour nous avoir encouragé et permis d'entreprendre la formation de (nom de matière). Sans eux, nous nous ne serions pas là.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs Personnes à qui nous voudrions témoigner toute notre reconnaissance.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

à notre encadreur Mme Mekibes Zohra de mémoire de fin d'étude, pour ses précieux conseils et son orientation ficelée dans ce travail.

Nous adressons nos remerciements Mr BENZEKRI, qui a bien voulu nous faire, honneur de président le jury.

Nous remercions également Mdm DELLALI pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Enfin nous voudrions exprimer notre reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont apporté leur support moral et intellectuel tout au long de notre démarche.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*Tout d'abord, à mes très chers parents qui m'ont soutenu,
encouragé, et poussé pour donner
le meilleur de moi-même Et que dieu leur apporte tout ce
qu'ils souhaitent.*

A mes frères et mes sœurs.

A toute la famille HADDAD.

A mes chers amis et mes proches.

A tous mes collègues de de la promotion GPE 2019/2020

*A tous ceux qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin tout
au Long de mon parcours.*

HADDAD Chahrazed

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*Tout d'abord, à mes très chers parents qui m'ont soutenu,
encouragé, et poussé pour donner
le meilleur de moi-même Et que dieu leur apporte tout ce qu'ils
souhaitent.*

A mon frère et mes sœurs.

A toute la famille HAMMOU

A mes chers amis et mes proches.

A tous mes collègues de de la promotion GPE. 2019/2020

*A tous ceux qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin tout
au Long de mon parcours.*

HAMMOU YAMINA

Liste des figures

Figure II.1 : Schéma simplifié du procédé HABER-BOSCH pour la synthèse industrielle d'ammoniac

Figure II 2 : Schéma de principe de production de l'ammoniac

Figure II 3 : Compression et désulfuration du gaz naturel

Figure II 4 : reforming primaire et secondaire

Figure II 5 : conversion de co en co₂

Figure II 6 : purification du gaz

Figure II 7 : section d'élimination de co₂ par la solution de MEA

Figure II 8 : procédé de méthanisation

SOMMAIRE :

Chapitre I :

Généralités sur l'ammoniac

I.1.introduction	1
I.2. Définition	1
I.3. Caractéristique de l'ammoniac	1
I .4.Propriétés physique et chimiques de l'ammoniac	1
I .5.1.Propriétés physique l'ammoniac.....	1
I .5 .2. Propriétés chimiques	2
I .6.Historique des conditions de synthèse de l'ammoniac dans le passé	2
I.7. Production mondiale d'ammoniac.....	3
I.8. Risques liés à l'ammoniac	3

Chapitre II :

II.1. Production d'ammoniac	4
II.1.2. Étude des différentes étapes	5
II.3. Les matières premières et leur préparation.....	6
II.3.1. L'eau.....	6
II.3.2. Vapeur de L'eau	7
II.3.3.L'air	7

II.3.4. Le gaz naturel	7
II.4. Consommation de la matière première et utilités	8
II.5. Description du procédé de fabrication de l'ammoniac	8
II.6. Description de la formation de dioxyde de carbone (CO ₂) pendant la fabrication de l'ammoniac.....	9
II.6.1. Compression et désulfuration du gaz naturel	10
II.6.2. Reforming.....	10
II.6.3. Conversion de CO en CO ₂ (réaction de Shift) (104-D)	13
II.7. Description de l'élimination de dioxyde de carbone (co ₂) pendant la fabrication de l'ammoniac	13
II.7.1. décarbontation (extraction du gaz carbonique)	15
II.7.2. Description de la section décarbonatation	16
II.7.3. Méthanisation	19
II.8. Synthèse d'ammoniac	20
II.9. Réfrigération	22
II.10. Récupération d'ammoniac.....	22
II.11. Récupération de gaz de purge	23
II.12. Décomposeur de condensat.....	23
II.13. Dés aérateur et pompe	24
II.14. Production et fourniture de vapeur	24
II.15. Stockage de l'ammoniac.....	26
Conclusion.....	26

Introduction générale

L'ammoniac est l'un des produits chimiques les plus utilisés pour la fabrication d'engrais, d'explosifs et de polymères. Il est utilisé dans beaucoup des domaines scientifiques et industriels et présente une source économique importante pour son fabriquant .

La production de l'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote a commencé selon la réaction d'HABER-BOSCH en 1913, en 1953 KELLOGG a commencé sur son usine à Houston dans le Texas aux Etats-Unis a utilisé le procédé basé sur l'utilisation du gaz naturel

I.1. Définition

L'ammoniac est un composé inorganique caractérisable par son odeur âcre. Il peut être trouvé sous forme gazeuse ou dissous en solution aqueuse (ammoniaque (NH₄OH) ou ion ammonium (NH₄⁺). L'ammoniac est formé de manière naturelle au cours du cycle de l'azote ou bien par hydrolyse de l'urée selon l'équation (1)



L'intérêt croissant porté à ce composé au fil des siècles a poussé l'Homme à développer des méthodes de production (industrielle) afin de répondre à de nombreux besoins tels que :

- La production d'engrais azotés
- La fabrication d'acide nitrique
- L'utilisation comme fluide réfrigérant dans l'électronique, la chimie
- La fabrication de plastiques, d'explosifs

L'ammoniaque est obtenue par dissolution du gaz ammoniac dans l'eau à hauteur de 20 à 30% massique.

I.2. Caractéristique de l'ammoniac

L'ammoniac NH₃ existe naturellement sous forme de gaz dans les CNTP et se liquéfie facilement à une légère surpression. Il est produit par la décomposition de matières organique, soluble dans l'eau, toxique avec une forte odeur piquante, inflammable, incolore, basique avec une densité de 0,77 g/L soit plus léger que l'air et hygroscopique.

I.3. Propriétés physiques et chimiques de l'ammoniac

I.3.1. Propriétés physiques de l'ammoniac

L'ammoniac est un gaz incolore, doté d'une forte odeur caractéristique. Il est nettement moins dense que l'air, un litre pèse moins de 0,6 g dans les conditions ordinaires.

L'ammoniac est facile à liquéfier, à 20°C, il suffit de le comprimer à 9 atm. Sous la pression atmosphérique normale, l'ammoniac liquide bout à -34°C.

Commercialement, l'ammoniac est vendu à l'état liquide dans des récipients en acier où la pression est de quelques atmosphères. L'ammoniac est un gaz soluble dans l'eau, à la température ordinaire, 1 litre d'eau en dissout environ 800 litres. La solution commerciale, appelée ammoniacale, est liquide incolore, un peu moins dense dans l'eau, de même odeur que le gaz ammoniac.

I.3.2. Propriétés chimiques

À la température ordinaire, le gaz ammoniac est un composé stable. Sa dissociation en hydrogène et azote ne commence que vers 450-500°C ; en présence de certains métaux comme le fer, le nickel, l'osmium, le zinc et l'uranium, cette décomposition commence dès la température de 300°C et elle est presque complète vers 500-600°C. Le gaz ammoniac brûle à l'air au contact d'une flamme en donnant principalement de l'azote et de l'eau, l'ammoniac réagit sur de nombreux oxydes et peroxydes : le peroxyde de chlore à froid, l'anhydride iodique à chaud, les perchlorates qui, vers 250°C donnent lieu à une réaction violente.

I.4. Historique des conditions de synthèse de l'ammoniac dans le passé

La technologie mise en œuvre pour la fabrication de l'ammoniac variait assez largement, la seule caractéristique commune à tous les procédés était la synthèse catalytique de l'ammoniac sous haute pression.

Mis en évidence par Priestley en 1774, sa formule a été établie par Berthollet en 1785. En 1914, Haber et Bosch ont commencé à fabriquer l'ammoniac à partir de l'azote atmosphérique et l'hydrogène moléculaire, la réaction exothermique se déroulait à des températures et pressions élevées sur un catalyseur à base de fer.

Quatre ans plus tard, ce procédé a été perfectionné et exigeait une pression de 1000 bars et une température de 600°C. Le choix de la pression de synthèse dépend de certains nombres de facteurs tels que :

- Le type de catalyseur
- La méthode de récupération du produit
- La pureté de gaz de synthèse produit
- Et la technique de recyclage des gaz

C'est ainsi que des unités ont opéré jusque vers 1965 à des niveaux de pression supérieurs à 300-350 bars, voire de 150 bars.

I.5. Production mondiale d'ammoniac

Du fait d'une demande toujours plus importante au fil des ans, la production industrielle mondiale n'a cessé de croître, comme le montre la figure I.1; à partir de H₂ et N₂. Elle a été estimée à 122 millions de tonnes en 2006. Exprimée le plus souvent en millions de tonnes d'azote N, elle approcherait de 136,5 millions de tonnes en 2012, la majeure partie étant produite par l'intermédiaire du procédé Haber-Bosch.

I.6. Risques liés à l'ammoniac [2]

Le gaz ammoniac a une plage d'explosivité de 16 à 25 % en volume dans l'air. Même s'il n'est pas classé comme gaz inflammable aux termes du système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail SIMDUT et réglementation sur le transport des marchandises dangereuses, son potentiel d'inflammabilité n'est que légèrement inférieur à celui de certains gaz qui répondent aux critères officiels d'inflammabilité.

S'il entre en contact avec certains produits chimiques, notamment le fluor, le chlore, le brome, l'iode, le mercure et l'oxyde d'argent, peuvent former un mélange explosif. L'ammoniac humide agit violemment sur l'argent, le cuivre, le zinc et bon nombre de leurs alliages. Il attaque également l'aluminium, mais dans une moindre mesure. Il ne réagit pas sur le fer ni sur l'acier.

L'ammoniac anhydre, sous forme de gaz ou de liquide, est très irritant pour la peau, les yeux et le système respiratoire. Son contact direct peut provoquer des brûlures graves, la valeur moyenne pondérée dans le temps d'exposition à l'ammoniac est de 17mg/ m³ 25 ppm. La limite d'exposition de courte durée est de 24mg/ m³ 35ppm.

CHAPITRE II :
DESCRIPTION DU PROCÉDÉ
DE PRODUCTION
D'AMMONIAC

II.1. Production d'ammoniac

La synthèse de l'ammoniac est réalisée par la réaction directe entre le dihydrogène et le diazote, en présence d'oxydes de fer comme catalyseur selon :



Le procédé doit respecter les contraintes suivantes :

- On opère à des pressions élevées (200 à 300 bars) et une température de l'ordre de 500°C, cette température étant une température de compromis.
- On fait de plus réagir le diazote et le dihydrogène dans des proportions stœchiométriques. Le diazote provient de l'air. Le dihydrogène est produit par reformage du méthane (ou d'autres hydrocarbures plus lourds) par la vapeur d'eau.
- Il est nécessaire de limiter la présence de gaz inertes dans le réacteur afin d'améliorer le rendement de la réaction.

Il faut de plus éliminer toute trace de CO et CO₂ afin d'éviter notamment la désactivation du catalyseur de la synthèse d'ammoniac.

Le procédé industriel d'HABER-BOSCH, finalisé en 1913, répond aux différentes contraintes évoquées ci-dessus. Un schéma de principe, simplifié est donné par la figure II.1.

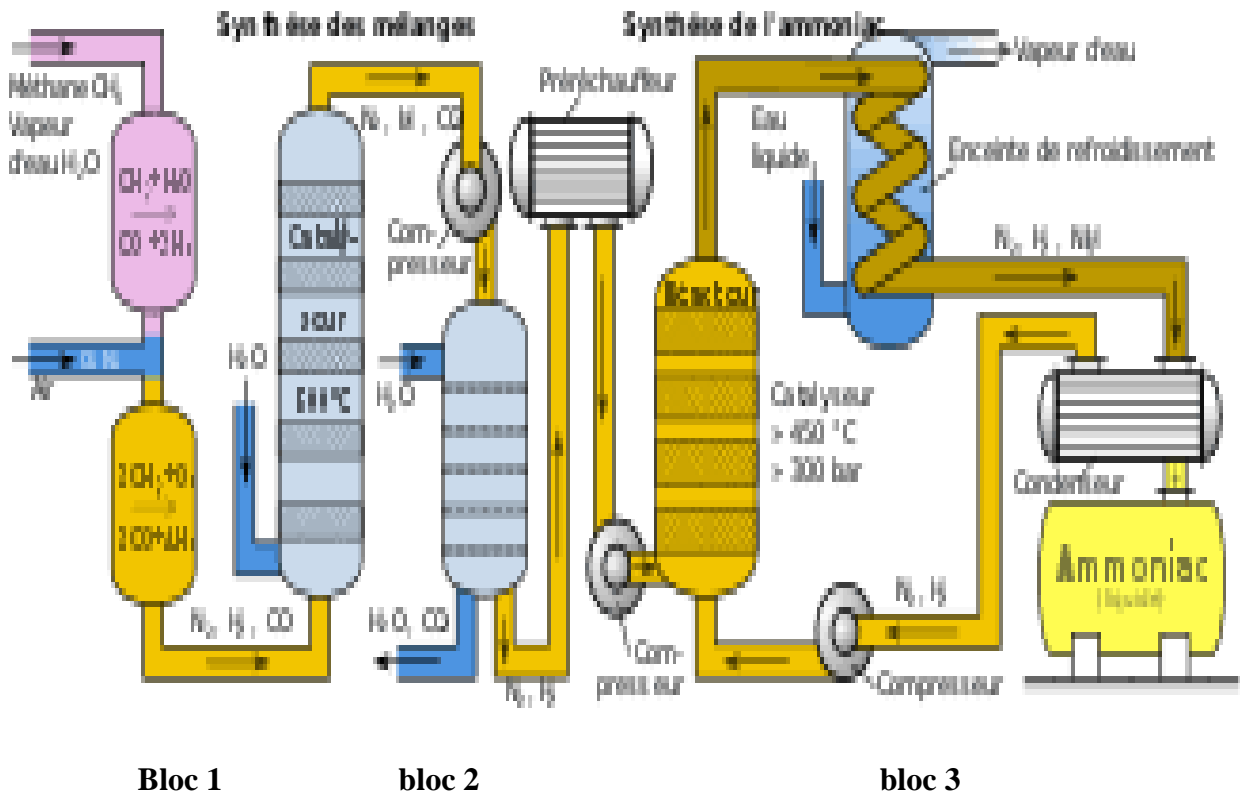


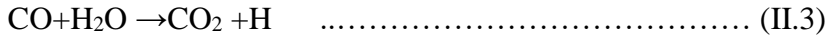
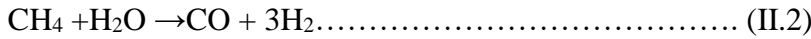
Figure II.1. Schéma simplifié du procédé HABER-BOSCH pour la synthèse industrielle d'ammoniac

II.1.2. Étude des différentes étapes

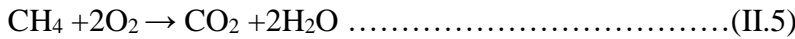
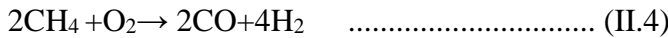
Sur la figure II.1 on a trois blocs :

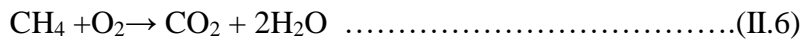
➤ Bloc 1 préparation du gaz de synthèse par une désulfuration et reformage du méthane en deux étapes :

- Le reformage primaire où se déroulent principalement les réactions



- Le reformage secondaire





➤ Le Bloc 2 réalise la purification du mélange par :

- Conversion du CO en CO₂ selon la réaction de shift.
- Élimination du dioxyde de carbone (décarbonatation) par absorption en solution aqueuse.

- Élimination des traces de CO et CO₂ par un dispositif non représenté sur le schéma de principe (méthanation). On se place dans des conditions expérimentales permettant les réactions totales suivantes :



➤ Le bloc 3 réalise la synthèse d'ammoniac :

- Compression du gaz de synthèse purifié.
- Synthèse.
- Réfrigération.
- Stockage de NH₃ sous forme de liquide à -33°C.

II.3. Les matières premières et leur préparation

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

- L'eau
- La vapeur d'eau
- L'air
- Le gaz naturel

II.3.1. L'eau

Deux types d'eau sont utilisés dans la fabrication de l'ammoniac :

a) L'eau de barrage

Elle est utilisée comme eau industrielle pour produire la vapeur au niveau de chaudières de récupération 101-C ,102-C et 103-C, ainsi que dans les chaudières auxiliaires 105-B.

b) L'eau de mer

Elle est traitée dans la centrale d'utilité n°2 de façon à éliminer les impuretés qui peuvent influencer sur la marche normale des appareils parce qu'elle sert au refroidissement. Elle est amenée par des pompes spéciales pour alimenter les différents organes de l'unité.

II.3.2. Vapeur de L'eau

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

- 21T /heure dans les chaudières de récupération 101-C et 102-C
- 21T /heure dans la chaudière de récupération 103-C
- 107T/heure dans la chaudière auxiliaire 105-C

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

II.3.3.L'air

Il est aspiré par le turbo compresseur 101-J à partir de l'atmosphère, il est tout d'abord filtré à travers les filtres 101-L et 102-L, déshumidifié, puis chauffé dans le deuxième étage jusqu'à une température d'environ 204°C et une pression de 34,17 bars effectifs ;il est chauffé ensuite dans la section de convection du four 101-B jusqu'à une température de 454°C pour être envoyé vers le réacteur de reforming afin de fournir l'azote nécessaire à la stœchiométrie de la réaction de synthèse ;d'autre part fournir l'oxygène nécessaire à la réaction de combustion du méthane non converti provenant de la section du reforming primaire.

II.3.4. Le gaz naturel

Le gaz naturel est la source essentielle d'hydrogène destiné à la synthèse de l'ammoniac.

Environ 90% de la production d'ammoniac est actuellement obtenu à partir du gaz naturel et ce pour des raisons économiques (coût des matières premières, coût d'investissement et d'exploitation).

Le gaz naturel est ramené du port à une pression minimale de 29 bars (effectifs) et une température de 42°C, il passe tout d'abord par le séparateur 116-F pour éliminer tout liquide entraîné en utilisant un tamis à contre entraînement.

Le gaz sec sortant en haut est divisé en deux parties :

a) Gaz naturel combustible

Il sert à produire l'énergie thermique au niveau des brûleurs de 101-B, du surchauffeur chaud de la zone de convection, de 102-B, 103-B et 105-B.

b) Gaz naturel de conversion

Il sert à produire l'hydrogène et le (CO) au niveau des tubes catalytiques.

II.4. Consommation des matières premières

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

- | | |
|-------------------------------|---------------------|
| - Gaz de process | 5140 tonnes |
| - Gaz de chauffage | 1554 tonnes |
| - Energie électrique | 16 KWh |
| - Eau de refroidissement | 210 tonnes à T=10°C |
| - Eau déminéralisée d'appoint | 12 tonnes |

II.5. Description du procédé de fabrication de l'ammoniac

La production de l'ammoniac par reformage de gaz naturel comporte généralement les étapes qui sont montrées dans la (Figure II 2)

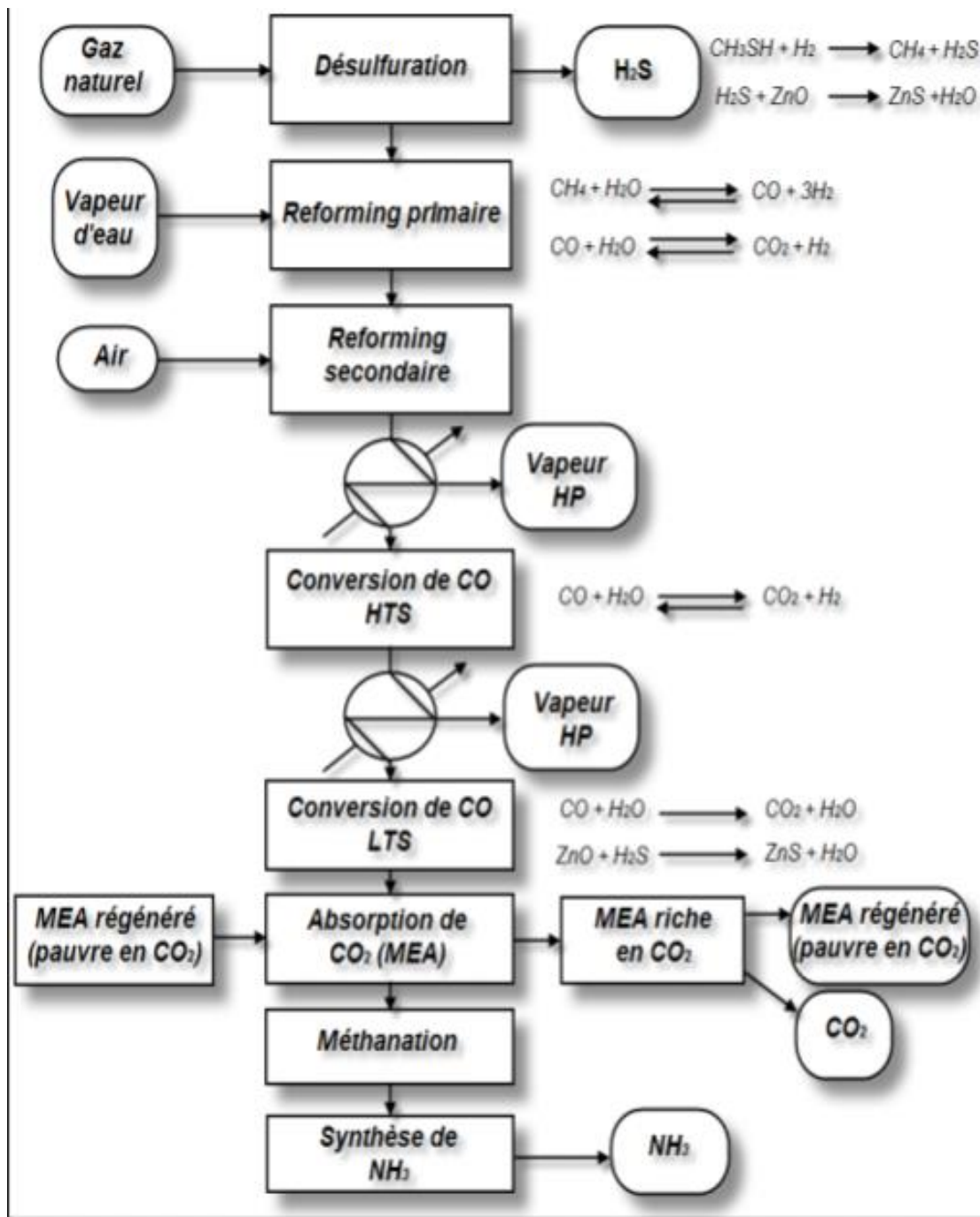


Figure II 2 : Schéma de principe de production de l'ammoniac

II.6. Description de la formation de dioxyde de carbone (CO_2) pendant la fabrication de l'ammoniac

La formation de dioxyde de carbone est le résultat de certaines étapes de la fabrication de l'ammoniac qui sont les suivantes :

- Compression et désulfuration du gaz naturel.
- Reforming (primaire et secondaire).

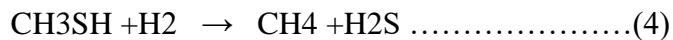
- Conversion de CO en CO₂.

II.6.1. Compression et désulfuration du gaz naturel

Le gaz naturel d'alimentation de l'unité d'ammoniac, peut contenir des composés de soufre qui agissent comme polluants pour le nickel et le cuivre, qui sont des métaux de base des catalyseurs. Pour assurer une durée raisonnable et prolongée de ces catalyseurs, il est nécessaire que la teneur en soufre dans le gaz d'alimentation soit inférieure à 0.5 ppm.

Le gaz naturel arrivant à une pression de 19 bars (effectifs) et une température de 42°C, est comprimé dans le compresseur de gaz naturel 102-J jusqu'à 41 bars (effectifs) après élimination de toute trace de liquide entraîné par le gaz dans le séparateur 116-F. Le gaz est ensuite préchauffé jusqu'à 339°C, puis envoyé au réacteur de désulfuration 102-D pour éliminer toute trace de soufre. Le réacteur est constitué de 2 lits catalytiques fixes où s'effectuent les réactions de désulfuration suivantes :

Le premier lit transforme les composés de soufre en H₂S et sont adsorbés dans le second lit par l'oxyde de zinc pour avoir le ZnS selon les réactions suivantes :



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



Dans cette opération, la teneur en soufre est réduite de 1 ppm à 0,25 ppm. à la sortie de la désulfuration le gaz contient moins de 0.50 ppm de soufre, et il est disponible pour l'alimentation du reforming (figure II 3).

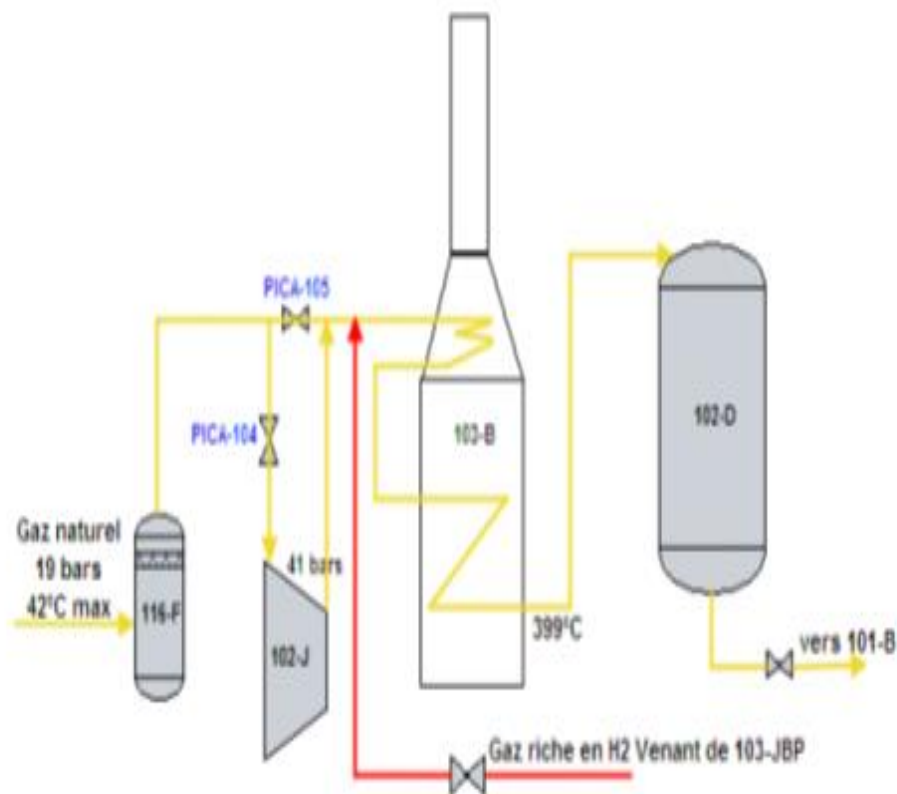


Figure II 3 : Compression et désulfuration du gaz naturel

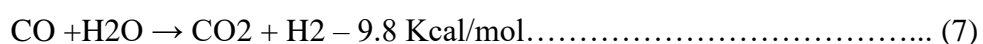
II.6.2. Reforming

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

Le reformage est constitué de deux parties, à savoir le reformage primaire et le reformage secondaire.

a) Reforming primaire

Le gaz désulfuré est mélangé avec de la vapeur à moyenne pression (40 bars) dans un rapport vapeur/ gaz naturel =3/1. Il est ensuite préchauffé dans le faisceau chaud de la zone de convection par les gaz de carneau jusqu'à 524°C avant d'être distribué dans les 378 tubes du four de reforming primaire. Dans ces tubes remplis d'un catalyseur à base de nickel, s'effectuent les réactions suivantes :



La réaction globale est donc :



La chaleur nécessaire pour les réactions endothermiques qui ont lieu est fournie par 200 brûleurs distribués dans 10 rangés qui utilisent comme combustible le gaz naturel de combustion, en utilisant comme carburant l'oxygène de l'air.

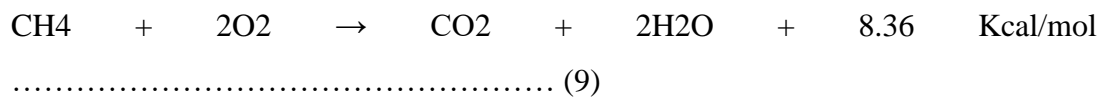
A la sortie des tubes, le gaz partiellement reformé (9.58% en CH₄) est collecté dans des collecteurs de sortie puis remonte à travers les colonnes montantes à la ligne de transfert avec une température 847°C. Le gaz est ensuite envoyé dans le réacteur du reforming secondaire.

b) Reforming secondaire

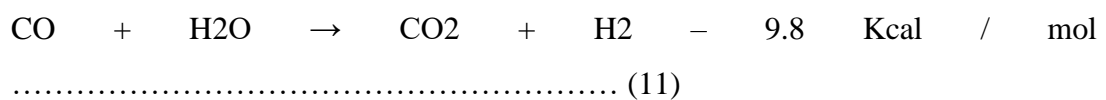
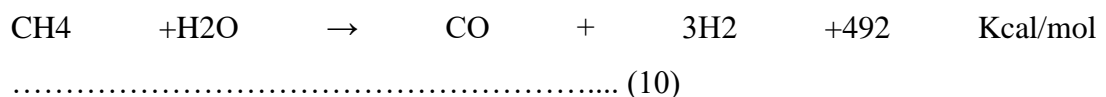
Le reforming secondaire reçoit le gaz effluent du reforming primaire, plus l'air de process pur qui apporte le N₂ nécessaire pour fournir le rapport H₂/N₂ requis pour la synthèse de l'ammoniac.

Le gaz entrant avec une température d'environ 822°C et contenant 9.58% de CH₄ non converti, va subir un reforming plus poussé dans le réacteur 103-D. L'air du procédé qui provient de compresseur d'air 101-J et la vapeur supplémentaire sont préchauffés à 468°C dans la section de convection du four de reforming primaire et entrent dans la chambre de combustion de 103-D où ils se combinent avec le gaz, favorisant ainsi un deuxième reforming à travers deux lits catalytiques fixes :

- Premier lit de volume de 5.03m³ et contenant Cr₂O₃/Al₂O₃



- Deuxième lit :



Le catalyseur utilisé est à base d'oxyde de nickel(NiO) de 24.31 m³ de volume.

Ces réactions produisent un complément de CO, CO₂ et H₂ ; l'introduction de l'azote de l'air permet en outre d'obtenir le rapport H₂/N₂ nécessaire pour le gaz de synthèse.

L'effluent contenant 0.33% de CH₄ est refroidi dans deux chaudières de récupération 101-C et 102-C jusqu'à 371°C avant de passer dans la section de conversion.

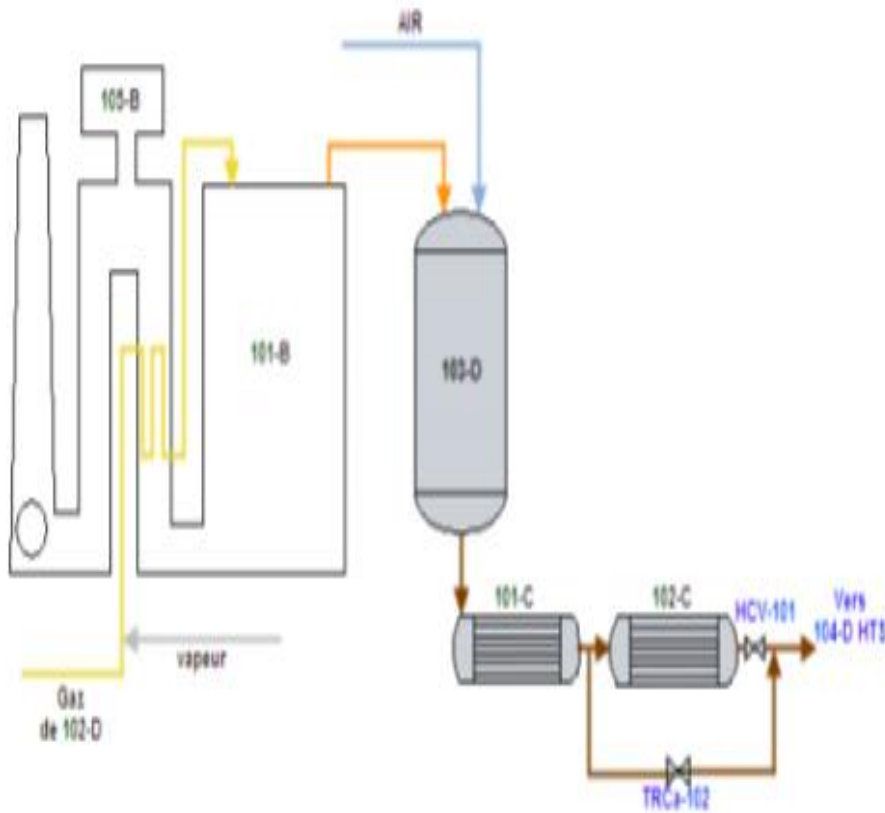
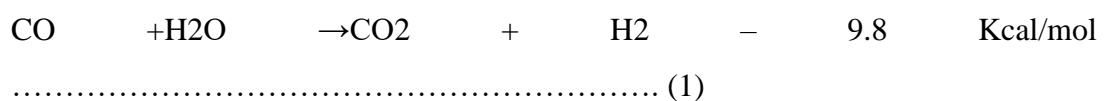


Figure II 4 : reforming primaire et secondaire

II.6.3. Conversion de CO en CO₂ (réaction de Shift) (104-D) :

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

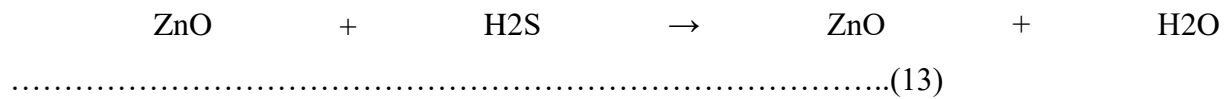
- La première section (HTS) est conçue pour réduire la teneur de CO de 12.96% à 3.11% selon la réaction :



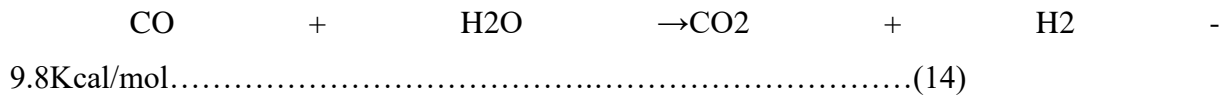
Le catalyseur utilisé est à base de Fe₂O₃, Cr₂O₃/Al₂O₃ de 58.3 m³ de volume .Les produits de la réaction sortant avec une température de 431°C, sont refroidis dans les deux chaudières de récupération 103-C et 104-C jusqu'à 242°C et introduits dans la section LTS.

- La deuxième section (LTS) dans laquelle la teneur en CO est réduite de 3.11% à 0.5% en utilisant deux lits de catalyseurs :

1^{er} lit : On utilise un adsorbant (ZnO) de 16.6 m³ pour éliminer le soufre encore présent, suivant la réaction :



2eme lit : le catalyseur utilisé est à base de CuO, ZnO/Al₂O₃



L'effluent sortant avec une température de 254°C et une pression de 27.3 bars (effectifs) est refroidi jusqu'à 177°C par les condensats provenant du séparateur 102-F, ensuite jusqu'à 63°C dans les rebouilleurs 105-CA et 105-CB par la solution de MEA pauvre, avant son introduction dans la section de décarbonatation

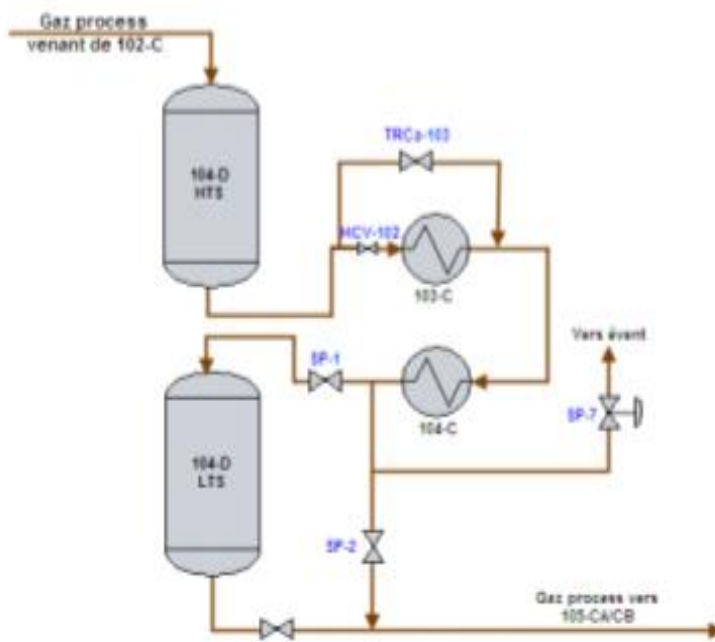


Figure II 5 : conversion de co en co2

Ces étapes sont responsables de la présence d'importantes teneurs en CO₂ (18%) qu'il faut éliminer avant la section de la production de l'ammoniac.

Les opérations qui réduisent la teneur de CO₂ sont décarbonatation et la méthanisation.

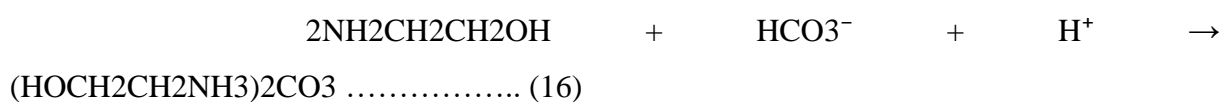
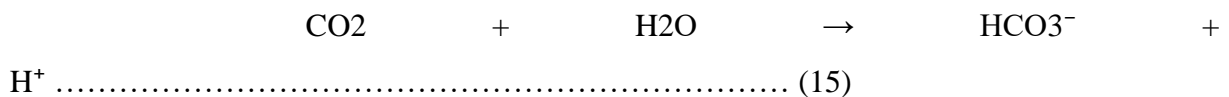
II.7. Description du procédé d'élimination du dioxyde de carbone (co₂) pendant la fabrication de l'ammoniac :

II.7.1.décarbonatation (extraction du gaz carbonique) : (101-E)

Le gaz process qui sort de la conversation passe ensuite vers la section de décarbonatation où il est nécessaire d'éliminer le CO₂ par une solution MEA, en absorbant le CO₂ dans une colonne d'absorption 101E.

Le gaz de synthèse brut venant de 102-F à 27 bars et à 63°C est traité pour extraire le gaz carbonique et produire un gaz de synthèse hydrogène/azote très pur.

La décarbonatation a pour but de réduire la teneur de CO₂ de 18,5% à 0,01% dans l'absorbeur 101-E en utilisant la MEA (mono éthanol amine) à 20% en poids. Le gaz riche en CO₂ entre par le bas de la colonne garnie de 20 plateaux perforés ou s'effectue l'absorption à contre courants en présence des réactions suivantes :



Le gaz ainsi appauvri en CO₂ sort par le haut de la colonne 101-E et entre dans le méthaniseur après passage à travers le séparateur 118-F.

La MEA riche en CO₂ provenant de la base de l'absorbeur est régénérée dans deux strippers à 17 plateaux (102- EA) et (102- EB). Chaque stripper est équipé d'un condenseur de tête 110-CA et 110-CB, de deux rebouilleurs (105-CA et 111-CA) pour le stripper 102-EA et pour le stripper ,et d'un vaporisateur de MEA 113-C. Le CO₂ sortant du haut du stripper, passe dans le condenseur 110-C pour condenser la solution de MEA entraînée. Cette dernière est recyclée à partir du bac de reflux 103-F et le CO₂ est évacué à l'atmosphère.

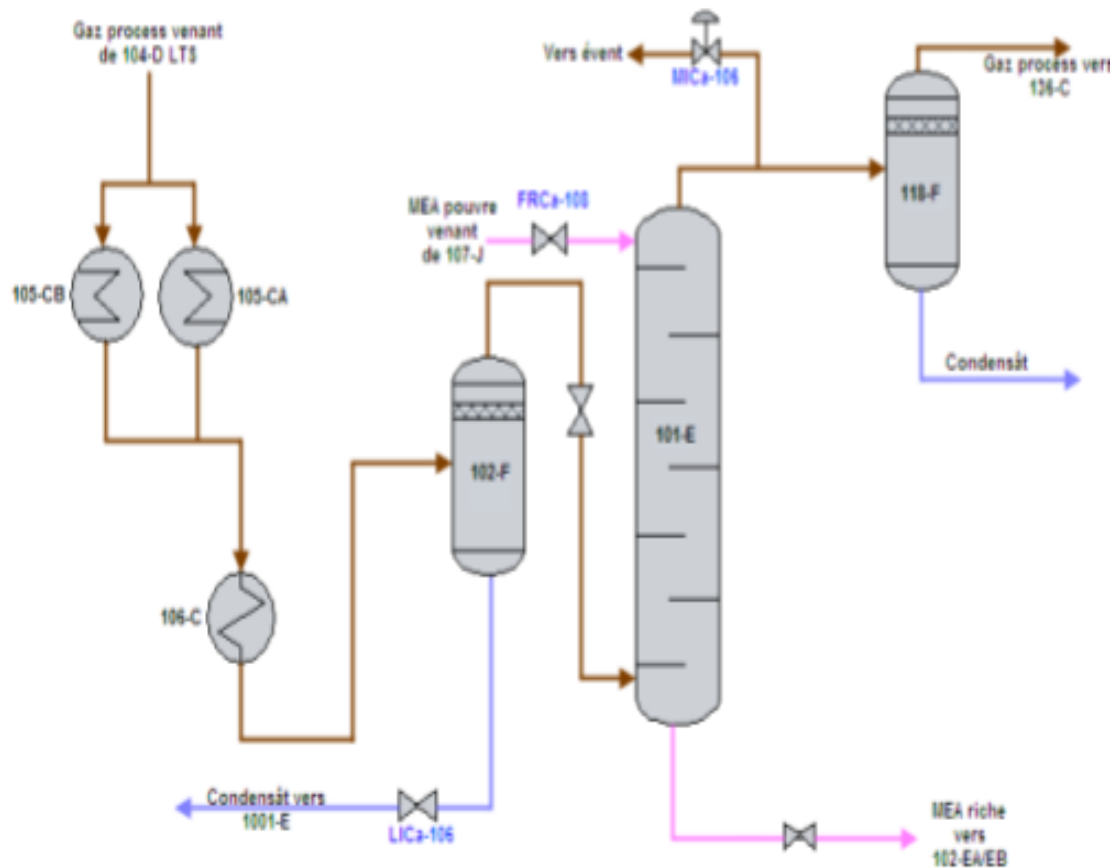


Figure II 6 : purification du gaz

II.7.2. Description de la section décarbonation

a) L'absorbeur 101-E de CO₂

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

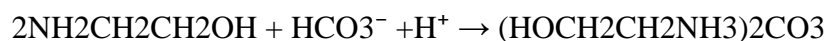
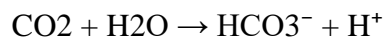
- Une colonne
- Une tubulure d'entrée de gaz brut (gaz à traiter) placée en bas de la colonne (entrée latérale)
- Une tubulure d'entrée la solution «MEA pauvre» en haut de la colonne (entrée latérale)
- Une tubulure de sortie du gaz traité (décarbonaté) placée en haut de la colonne
- Une tubulure de sortie de la solution MEA riche placée au fond de la colonne

- Un garnissage de 20 plateaux perforés et à déversoirs
- Un distributeur de gaz brut
- Un pulvérisateur de la solution MEA pauvre
- Un tamis contre entrainement placé au-dessus du pulvérisateur de la solution MEA
- Un ensemble d'équipements d'instrumentation

b) Principe de fonctionnement

Le gaz de process venant du convertisseur de shift à basse température 104-D LTS (254°C) est refroidi par un débit de condensats venant de la pompe 106-J jusqu'à 177°C ; il passe ensuite dans la calandre des rebouilleurs 105-CA/CB où la température diminue jusqu'à 127°C, puis à 63°C dans les tubes d'échangeur 106-C par échange de chaleur avec l'eau. Le gaz de process entre par le bas de l'absorbeur 101-E après passage par un séparateur 102-F ; la pression est de 26,7 bars.

Le solvant MEA pauvre régénéré est introduit par le haut de l'absorbeur, préalablement refroidi par deux échangeurs qui sont les échangeurs de chaleur pour solvant riche/solvant pauvre 109-CA1/2 et le refroidisseur de solvant pauvre 108-C, qui diminue la température jusqu'à 46°C (la pression est de 30 bars) ; le solvant pauvre absorbe progressivement le CO₂ présent dans le gaz de process selon les réactions suivantes :



La MEA sort par le bas de l'absorbeur comme solvant riche avec une pression de 26,4 bars et une température de 74°C. Le gaz traité sort du sommet de l'absorbeur 101-E avec une température de 46°C. La teneur en CO₂ est réduite de 18% jusqu'à 100 ppm (0,01%). Le gaz entre ensuite dans le séparateur 118-F pour la récupération de la MEA entraînée par le gaz de process. Après la séparation, le gaz quitte la section de décarbonatation vers la section de méthanisation.

c) Les strippers 102-E (A/B)

Chaque stripper a pour rôle de régénérer la solution de MEA riche c'est-à-dire extraire le CO₂ contenu dans le solvant suivant un procédé de désorption réalisé à basse pression et haute température. Chaque stripper est composé principalement des parties suivantes :

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

d) Principe de fonctionnement

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

Après avoir été rejoint par un courant de condensat de reflux, le débit de MEA riche est de nouveau divisé dans les strippers 102-EA/EB au-dessous du premier plateau. Les produits de tête des strippers à 99°C et 0,5 bar passent par les tamis et entrent dans les échangeurs 110-CA/CB. Un débit d'eau de mer refroidit les vapeurs jusqu'à 60°C condensant la MEA entraînée, ainsi que la vapeur de stripping. Les débits de MEA venant de 110-CA/CB sont réunis avant de passer au ballon de reflux d'où le CO₂ passe à l'atmosphère. Le condensat du fond de 103-F à 60°C est refoulé par les pompes 108-J/JS jusqu'aux strippers.

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

Les débits de la solution de MEA régénérée sortant du fond des strippers à 118°C et 0,77 bar se réunissent avant de passer aux échangeurs 109-C1/2 et 109-C1/2. Une proportion de MEA

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

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

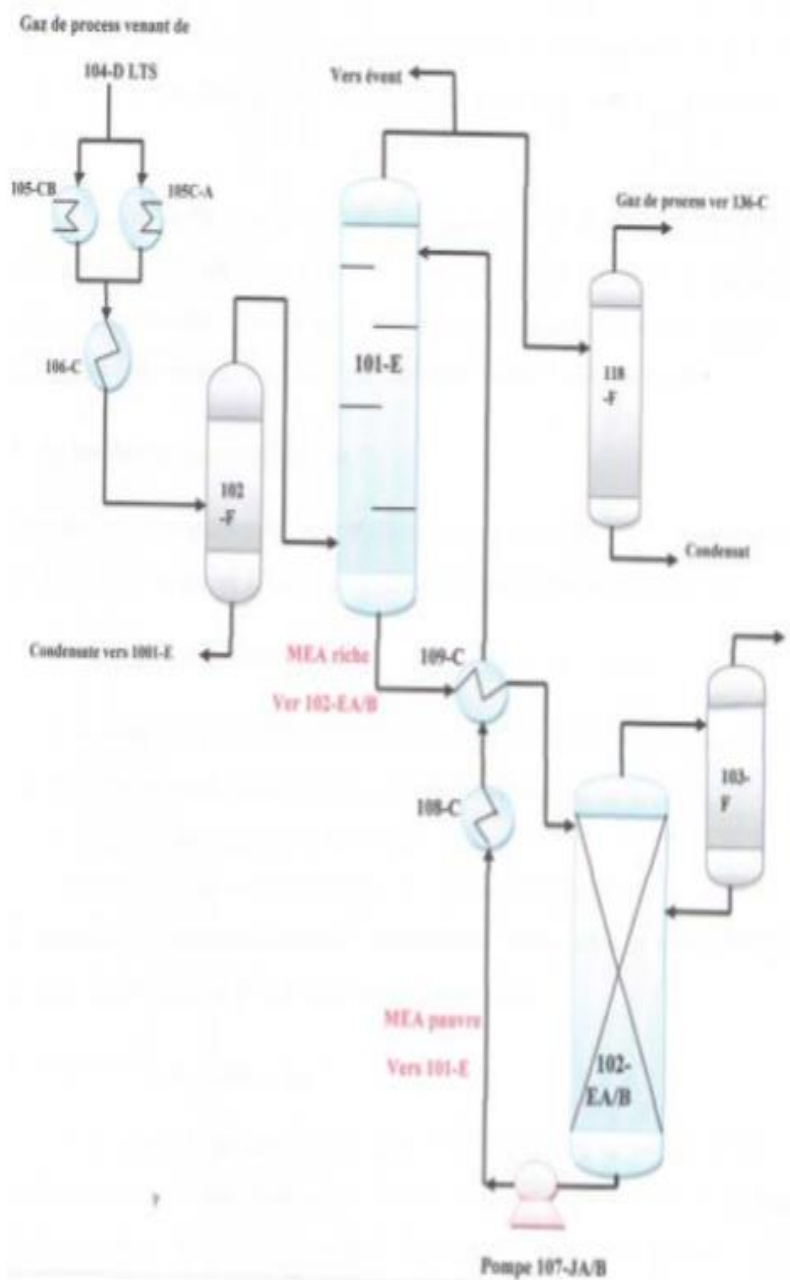


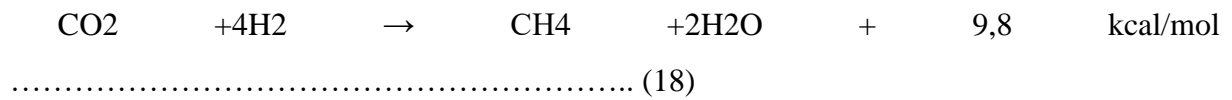
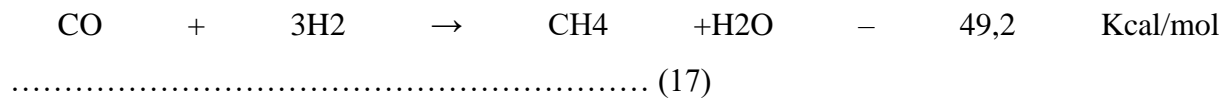
Figure II 7 : section d'élimination de CO₂ par la solution de MEA

II.7.3. Méthanisation

Le gaz d'alimentation provenant de l'absorbeur 101-E passe dans la calandre de l'échangeur 136-C où il est chauffé jusqu'à 111°C par le produit de refoulement du compresseur 103-J puis

dans la calandre du préchauffeur de charge du méthaniseur 104-C où il est chauffé jusqu'à 316°C par l'effluent de la section HTS avant d'entrer dans le méthaniseur 106-D.

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



Le catalyseur utilisé est l'oxyde de nickel NiO/AL₂O₃. Le gaz de synthèse sortant du méthaniseur contient de l'hydrogène et de l'azote dans un rapport 3/1 et environ 1,34% de gaz inerte composé de CH₄, et Ar et He. Le gaz du méthaniseur chauffé à une température de 359°C par la chaleur libérée par la réaction, va subir un refroidissement progressif dans les échangeurs 114-C, 115-C et 142-C, jusqu'à 38°C, puis il est envoyé vers le ballon de séparation (104-F) pour séparer l'eau formée dans le gaz de synthèse (Figure II.7).

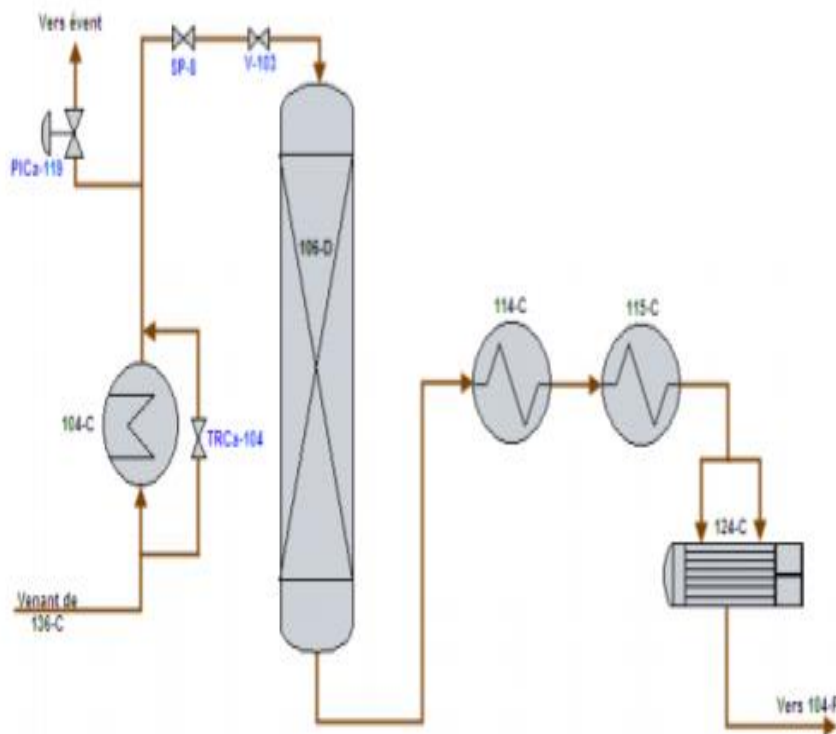


Figure II 8 : procédé de méthanisation

II.8.Synthèse d'ammoniac

La synthèse d'ammoniac à partir d'un mélange hydrogène/azote est réalisée dans la plage de températures 390°C à 510°C avec l'aide d'un catalyseur à base de fer qui contient des additifs constitués d'oxydes de métaux alcalins et de métaux alcalino-terreux.

Le gaz recyclé évacué de la phase de recyclage du compresseur de gaz de synthèse est chauffé dans l'échangeur de chaleur gaz/gaz à contre-courant du gaz chaud provenant du second échangeur de récupération de chaleur. Il entre en suite dans le premier convertisseur d'ammoniac, qui est un convertisseur radial à deux lits avec un échangeur de chaleur entre les lits catalytiques. Le convertisseur comprend une enveloppe résistante à la pression et un insert destiné à recevoir les lits catalytiques. Le gaz en circulation entre dans l'enveloppe du convertisseur au sommet et traverse l'échangeur de chaleur interne, les lits catalytiques, coté tubes. Il est alors chauffé à environ 380°C par le gaz partiellement converti quittant le premier lit catalytique. En sortant de l'échangeur de chaleur interne, le gaz pénètre maintenant dans le premier lit catalytique en le traversant de la périphérie au centre. Le gaz de synthèse chaud partiellement converti provenant du premier lit catalytique est refroidi dans l'échangeur de chaleur pour atteindre la température d'admission du deuxième lit catalytique. Après avoir traversé le second lit, le gaz quitte le convertisseur par un tube central.

Le gaz de synthèse partiellement converti quittant le premier convertisseur d'ammoniac 108R001 est refroidi dans le premier échangeur de récupération de chaleur en utilisant la chaleur de récupération du procédé pour produire une vapeur HP saturée à environ 127 bars absolus.

Le gaz en circulation quittant le premier échangeur de récupération de chaleur entre dans le troisième lit catalytique se trouvant dans le second convertisseur d'ammoniac. La chaleur de procédé est récupérée dans le second échangeur de récupération de chaleur sous forme de vapeur saturée HP à environ 127 bars absolus.

A la sortie de l'échangeur de récupération de chaleur, le gaz de réaction est encore refroidi et l'ammoniac produit est condensé par des refroidissements successifs.

Le gaz d'appoint provenant du compresseur de gaz de synthèse est ajouté au gaz en circulation en aval du groupe de refroidissement en boucle. L'introduction de gaz d'appoint dans la boucle à ce stade est une mesure de protection du catalyseur de gaz de synthèse d'ammoniac car les

traces de H₂O et de CO₂ se trouvant dans le gaz de synthèse sont éliminées par l'ammoniac liquide formé.

L'ammoniac condensé est extrait de la boucle dans un séparateur intégré dans l'échangeur froid et dans le séparateur situé en aval du groupe de refroidissement. Le gaz revient à l'étage de recyclage du compresseur de gaz de synthèse via l'échangeur froid où il est réchauffé. L'ammoniac liquide provenant de l'échangeur de chaleur et du séparateur est détendu séparément dans le ballon de détente qui fonctionne à une pression d'environ 20 bars absolus. Après le ballon de détente, la plus grande partie de l'ammoniac produit est acheminée vers l'unité d'urée pour traitement. Le surplus d'ammoniac est transféré au stockage d'ammoniac dans les unités 051 ou 052 via la réfrigération

Les gaz dissous qui sont dégagés par l'ammoniac liquide au cours de sa dépressurisation sont traités dans l'absorbeur de gaz de détente pour récupérer l'ammoniac.

Le méthane et l'argon contenus dans le gaz de synthèse d'appoint ainsi que le surplus d'azote provenant du fonctionnement par stœchiométrie du reformeur secondaire s'accumulent pour atteindre des concentrations plus élevées dans la boucle de synthèse d'ammoniac. En prélevant un flux de gaz de purge dans la boucle en aval du groupe réfrigérant on maintient la concentration de ce gaz inerte à un niveau prédéterminé. Le gaz de purge est acheminé vers la récupération d'ammoniac et d'hydrogène.

II.9.Réfrigération

L'unité de réfrigération a trois rôles :

- Fourniture de la réfrigération nécessaire pour le refroidissement dans les unités ammoniac et urée.
- Refroidissement de l'ammoniac produit jusqu'aux conditions de stockage de l'ammoniac, soit -33°C.
- Séparation de gaz inerte dissout et de l'ammoniac liquide produit.

L'ammoniac quitte le ballon de détente pour arriver dans la synthèse d'ammoniac puis est envoyé dans la cuve pressurisée intermédiaire. Ensuite l'ammoniac est détendu à 1,0 bar absolu dans la cuve de détente de l'ammoniac pour le refroidir à une température de -33°C puis il est pompé par la pompe d'ammoniac dans les cuves de stockage d'ammoniac.

L'ammoniac gazeux arrive de différents consommateurs à différentes pressions et est comprimé dans des suppresseurs à vis motorisé et un compresseur de réfrigération à turbine vapeur pour atteindre une pression d'environ 15,8 bars absolus avant d'être condensé dans de condenseur d'ammoniac avec de l'eau de refroidissement. L'ammoniac liquéfié est collecté dans le receveur d'ammoniac.

II.10.Récupération d'ammoniac

L'ammoniac contenu dans les gaz. du gaz de purge de la boucle de synthèse d'ammoniac, les gaz de détente du ballon de détente et les gaz inertes de l'unité de réfrigération sont récupérés en utilisant de l'eau comme adsorbant.

L'ammoniac est récupéré dans l'eau sous forme d'ammoniac pur par distillation.

II.11.Récupération de gaz de purge

L'hydrogène contenu dans le gaz de purge provenant de la boucle de synthèse de l'ammoniac est récupéré et recyclé vers le coté aspiration du compresseur de gaz de synthèse. Le gaz de dégagement, contenant principalement du méthane et de l'azote, est utilisé comme gaz combustible dans le reformeur principal.

La récupération d'hydrogène est un ensemble autonome fourni par un fabricant expérimenté. Le procédé sélectionné est basé sur la technologie des membranes semi-perméables

II.12.Décomposeur de condensat

Le condensat collecté dans le séparateur de condensat de procédé est évacué par des pompes d'alimentation du décomposeur vers le préchauffage du condensat. En plus, le condensat intermédiaire provenant du compresseur de CO₂ est associé au condensat du procédé ammoniac avant d'être chauffé dans le préchauffeur du condensat. Le condensat mixte est chauffé à contre-courant du condensat décomposé avant d'être introduit dans le décomposeur de condensat à une température approximative de 236°C.

Le condensat traverse le décomposeur où il est chauffé et décomposé par une partie de la vapeur MP fournie dans la partie inférieure du décomposeur. Au cours de ce processus, les gaz dissous dans le condensat sont éliminés et dégagés vers le procédé à partir d'une conduite de sortie de gaz sommet.

Le condensat décomposé est stocké en bas du décomposeur à un niveau fixe au moyen d'une soupape de régulation du niveau à la sortie du préchauffeur de condensat.

Le condensat décomposé, à une température approximative de 262°C, est transféré via le colle préchauffeur de condensat et le calorifère vers la déminéralisation.

Une partie de la vapeur de procédé est utilisée pour décomposer le condensat de procédé dans le décomposeur de condensat. Le flux supérieur est alors admis dans le débit principal de vapeur de procédé en amont de l'alimentation/surchauffeur j de vapeur dans la rampe de convection du reformeur primaire.

II.13.désaérateur

Conditionnement et alimentation de l'eau d'alimentation chaudière

L'eau déminéralisée fournie à l'unité d'ammoniac est préchauffée dans un préchauffeur d'eau déminéralisée avant d'être introduite dans le désaérateur. Le désaérateur fonctionne à une pression d'environ 2,7 bars absolus, maintenue par l'addition de vapeur LP saturée. Le piégeage d'oxygène final et la régulation du pH de l'eau d'alimentation de la chaudière sont effectués en injectant des produits chimiques et de l'eau ammoniacale.

Tous les consommateurs d'eau d'alimentation chaudière haute pression sont alimentés par des pompes d'eau d'alimentation chaudière.

II.14.Production et fourniture de vapeur Vapeur HP

Dans l'unité d'ammoniac, la vapeur HP est produite à partir de la chaleur de récupération du procédé à une pression de 125 bars absolus. Il y a deux générateurs de vapeur :

- Refroidisseur de gaz procédé dans l'unité de vapeur et récupération de chaleur
- échangeur de récupération de chaleur dans l'unité synthèse d'ammoniac

La vapeur saturée de ces deux sources est surchauffée consécutivement à 535°C dans le surchauffeur de vapeur HP . La vapeur haute pression surchauffée est fournie à la turbine du compresseur de gaz de synthèse et à la turbine du compresseur d'air industriel.

- **Vapeur MP**

La vapeur MP à environ 50 bars absolus et environ 451°C est obtenue par extraction de la turbine du compresseur de gaz de synthèse et de la turbine du compresseur d'air industriel. Les consommateurs de vapeur MP dans l'unité ammoniac sont :

- Le reformeur primaire sous forme de vapeur de procédé
- La turbine du compresseur de réfrigération
- La turbine de compresseur de CO₂
- La turbine de la pompe d'eau d'alimentation chaudière
- Le rebouilleur
- Le préchauffeur d'azote
- Le décomposeur de condensat
- Le reformeur secondaire
- Le circuit d'étanchéité.

Pour protéger l'alimentation de vapeur du circuit moyenne pression dans toutes les installations, des postes de réduction de la pression contournant la turbine du compresseur de gaz de synthèse et la turbine d'air industriel sont installées. En cas d'arrêt soudain d'un compresseur la soupape s'ouvre automatiquement à une position prédéterminée pour transférer une quantité de vapeurs du circuit HP au circuit MP correspondant à la quantité extraite de la turbine avant l'arrêt du compresseur.

Une vapeur MP supplémentaire est extraite de la turbine du générateur puis désurchauffée et acheminée vers le collecteur de vapeur

- **Vapeur LP**

La vapeur basse pression à environ 4,5 bars absolus produite dans générateur de vapeur LP est destinée à la désaération de l'eau d'alimentation chaudière. La vapeur basse pression à environ 5,5 bars absolus extraite de la turbine de la pompe est utilisée à d'autres fins, telles que le préchauffage du carburant et les éjecteurs des circuits de vide.

l'eau de purge du refroidisseur de gaz de procédé, du premier échangeur de récupération de chaleur et du second échangeur de récupération de chaleur est détendue dans le ballon de condensat. La vapeur détendue obtenue est envoyée vers les désaérateurs. L'eau de purge et le

condensat de procédé provenant de l'élimination du CO₂ sont acheminés par conduite vers la déminéralisation après avoir subi le traitement approprié.

Le condensat de la vapeur de turbine provenant de tous les condensateurs à turbine est pompé dans l'unité de déminéralisation pour raffinage avant de le réutiliser dans le procédé.

II.15. Stockage de l'ammoniac

Le stockage de l'ammoniac s'effectue dans deux bacs. Ils sont équipés d'indicateurs de niveau et de pression où l'ammoniac est stocké à pression atmosphérique à -33°C

. La synthèse de l'ammoniac nécessite l'injection de l'air sous pression. Ce dernier est injecté dans le réacteur via un turbocompresseur

Conclusion

A ce titre la synthèse d'ammoniac est une fois de plus l'un des procédés le plus important en chimie industrielle. Mais la non utilisation de la chaleur excédentaire produite par la réaction chimique de ladite synthèse peut avoir des conséquences désastreuses sur le rendement de la réaction et suscite des mesures de sécurité grandiose pour maintenir l'activité du catalyseur comme nous le verrons par la suite. Ce qui laisse entendre que l'exploitation de l'énergie produite n'est pas une question de choix pour l'industrie

Références bibliographiques

1 : Manuel opératoire du procédé d'ammoniac doc.so-ud-m800.00013 engineering Uhde

2 : T S.A. Technique d'ingénieur urée par Jean-Paul mazaud chef du service procédés sofresid.

3 : How green is the stamicarbon urea process par tiadhafri stamicarbon b.v. netherlands

www.scribd.com