République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ahmed Draïa Adrar

جامعة أحمد دراية ـ أدرار

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département d'Hydrocarbures et Energies Renouvelables

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master en :

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème :

Désulfuration de GPL au niveau de la raffinerie d'Adrar

Préparé par :

Mlle. ABDERRAOUF Fawzia

Mlle. OULED JAAFRI Naima

Membres de jury d'évaluation :

M. BOUSSEM Faiçal	**Président**	**MCB.**	**Univ. Adrar**
M. KHELIFI Omar	**Encadreur**	**MCA**	**Univ. Adrar**
M. LAKCASI Hamza	**Examinateur**	**MCA**	**Univ. Adrar**

Année Universitaire : 2021/2022

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة أحمد دراية- أدرار
المكتبة المركزية
مصلحة البحث الببليوغرافي

Ministry of Higher Education and Scientific Research
University Ahmed Draia of Adrar
The central library

شهادة الترخيص بالإيداع

انا الأستاذ(ة):خـــليـفي عمـــر

المشرف مذكرة الماستر الموسومة بـــ : DESULFURATION DU GPL AU NIVEAU DE LA RAFFINNERIE D'ADRAR

من إنجاز الطالب(ة):عبد الرؤوف فوزية MLLE. ABDERRAOUF Fawzia

و الطالب(ة):أولاد جعفري نعيمة MLLE. OULED JAAFRI Naima

كلية : العلوم والتكنولوجيا

القسم :المحروقات والطاقات المتجددة

التخصص:هندسة كيميائية

تاريخ تقييم / مناقشة:06 جوان 2022

أشهد ان الطلبة قد قاموا بالتعديلات والتصحيحات المطلوبة من طرف لجنة التقييم / المناقشة، وان المطابقة بين النسخة الورقية والإلكترونية استوفت جميع شروطها.
وبإمكانهم إيداع النسخ الورقية (02) والاليكترونية (PDF).

- امضاء المشرف:

ادرار في .....29 جوان 2022.....

مساعد رئيس القسم:

د. خليفي
رئيس قسم المحروقات والطاقات المتجددة
بكلية العلوم والتكنولوجيا

ملاحظة :لاتقبل أي شهادة بدون التوقيع والمصادقة.

Scanné avec CamScanner

Résumé :

Le gaz de pétrole liquéfié est un mélange d'hydrocarbure tel que propane et le butane et un peu de traces de l'éthane et du pentane et d'autres composés comme H_2S, CO_2 et autres contaminant (H_2O, Mercaptan).

La présence du sulfure d'hydrogène (H_2S) dans le GPL provoque la corrosion des équipements et des tuyauteries.

Pour remédier à ce problème de H_2S, il est indispensable de réduire sa teneur dans le gaz de pétrole liquéfié durant l'exploitation par des différentes techniques de traitement des émissions gazeuses existent, parmi lesquelles l'absorption par des solutions d'alcanolamines.

Mots clés : GPL, H_2S, alcanolamines, absorption

Abstract:

Liquefied petroleum gas is a mixture of hydrocarbons such as propane and butane and a few traces of ethane and pentane and other compounds such as H_2S, CO_2 and other contaminants (H_2O, Mercaptan).

The presence of hydrogen sulphide (H_2S) in LPG causes corrosion of equipment and pipes.

To remedy this problem of H_2S, it is essential to reduce its content in the gas of liquefied petroleum during operation by different techniques for treating gaseous emissions, including absorption by solutions of alkanolamines.

Key words: LPG, H_2S, alkanolamines, absorption.

Dédicace

Je dédie ce travaille à mes parents qui ont été toujours à mes côtés pour me soutenir et me donner le courage pour continuer à progresser dans mes études. Merci beaucoup mon père et maman.

A mes frères Abderrahim, Med seddik, Ismail, Abdelkader

A mes sœurs Mouna, Aicha, Oum elkheir

Ma nièce Alaa

A toute ma famille **ABDERRAOUF** et **IDDER** sans exception

A tous mes amis Nassira, Naima, Houda,….

A tous les gens qui ont fait une partie de ma vie

Je dédie ce modeste travail

Fawzia

Dédicace

Je dédie ce travaille à mes parents qui ont été toujours à mes côtés pour me soutenir et me donner le courage pour continuer à progresser dans mes études. Merci beaucoup mon père et maman.

A mes frères

A mes sœurs

A toute ma famille sans exception

A mon binôme Fawzia et à tous mes amis

A tous les gens qui ont fait une partie de ma vie

Je dédie ce modeste travail

Naima

Remerciement

Au terme de ce travail, on tient à remercier **dieu** le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volante et la patience pour achever ce travail.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas peu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Dr. Omar KHELIFI** on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nous tenons aussi à remercier vivement Monsieur **Omar ZEMIRI** technicien DCS dans la raffinerie d'Adrar service RFCC, **Melle. Zohra.R** ingénieure dans service technique pour leurs patiences, leurs compréhensions, ses remarques qui ont été précieuse et son soutien dans des moments très difficiles.

Nous n'oublions pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience, aussi les membres de jury, qui ont accepté de lire ce modeste travail et de l'évaluer.

Enfin, nous remercierons également toutes les personnes ayant participé d'une façon ou d'une autre, de loin ou de près à achever ce modeste mémoire.

Liste des tableaux

Tableau I.1 Composition molaire du GPL ……..……04

Tableau I.4 Caractéristiques de propane et butane commercial……. …07

Tableau II.2 Les principales propriétés physiques -chimiques de brut ……...……13

Tableau II.3 Les produits et leurs quantités (Tonnes/An) ……...14

Tableau II.6 Les compositions de GPL de déférentes unités de production……20

Tableau III.1 Quelques données physico-chimiques de H_2S ……28

Tableau III.4.1 Réactions et propriétés et caractéristiques des amines pour le traitement des gaz acides ……...31

Tableau IV.5.1 L'amine pauvre (solvant) à l'alimentation ……...52

Tableau IV.5.2 Les paramètres d'entrée de la charge GPL ……..…….52

Tableau IV.5.3 Les compositions de la charge GPL……..52

Tableau IV.6.1 L'amine riche à la sortie de la colonne……. 53

Tableau IV.6.2 Paramètre de sortie GPL désulfuré……53

Tableau IV.6.3 Les compositions de GPL désulfuré obtenus par HYSYS……54

Tableau IV.8.1 L'influence de température de l'amine pauvre……57

Tableau IV.8.2 Influence de la pression de colonne sur la quantité de H_2S dans GPL désulfurée……..….58

Tableau IV.8.3 Influence de la concentration de MEA sur la quantité de H_2S dans GPL désulfurée……59

Tableau IV.9 Effet (qualitatif) des paramètres opératoires sur la concentration de H_2S dans le GPL désulfuré……60

Liste des figures

Figure II.1 Localisation géographique de la raffinerie d'ADRAR…….…….12

Figure II.4.1.1 Schéma simplifiée de TOPPING……..…….15

Figure II.4.1.2 Schéma simplifiée de Reforming …….……..……..16

Figure II.4.1.3 Schéma simplifiée de l'unité de craquage catalytique…….……..17

Figure II.5 Schéma générale de processus avec la capacité de production de la Raffinerie……19

Figure II.6.1 Schéma représente la source de GPL du l'unité CDU……..…….21

Figure II.6.2 Source GPL de l'unité reformage catalytique ……...21

Figure II.6.3 Source GPL de l'unité de craquage catalytique……..22

Figure II.7.2.a Procédés de désulfuration……...24

Figure II.7.2.b Procédés d'élimination des mercaptans **……. ……..**26

Figure III.4.1 Principe de désulfuration des hydrocarbures……..…34

Figure III.6 (a) Schéma d'une colonne à garnissage, (b) Garnissage structuré, (c) Garnissage envrac, (d) Image d'un ruissellement de film liquide le long d'un garnissage……...…….……..37

Figure III.6.1 Différents types de garnissage en vrac……...….38

Figure III.6.3.1 Schéma du bilan de matière dans la colonne d'absorption…….…….40

Figure III.6.3.2 Colonne d'absorption à contre-courant…….….…….41

Figure III.3.6.3.5 Abaque généralisé représentant l'engorgement et les pertes de charge au sein d'un garnissage…….…….……46

Figure IV.2 Principe du procédé de désulfuration…….…….……. 49

Figure IV.3.3 Structure opérationnelle du simulateur HYSYS……...……...….51

Figure IV.4. Schéma fonctionnelle de la colonne de désulfuration C.203601…...….. 52

Figure IV.7.1 Schéma de simulation de C.203601 (absorption) ……..……..55

Figure IV.7.2 Schéma de simulation (Régénération MEA)……..…….56

Figure IV.8.1 Influence de la température de l'amine pauvre sur la quantité de H_2 dans GPL désulfuré……...……58

Figure VI.8.2 Influence de la pression de colonne sur la quantité de H_2S dans GPL désulfuré……59

Figure IV.8.3 Influence de la concentration de l'amine pauvre sur la quantité de H_2S dans GPL désulfuré …….……..……60

Figure IV.10.1 Abaque de Sherwood et al modifié par Eckert donnant A en fonction de B…….62

Nomenclature

GPL : Gaz de Pétrole Liquéfié.

RFCC : Résidu Fluide Craquage Catalytique.

RON : Recherche Octane Number.

MON : Motor Octane Number.

MTBE: Methyl Tert-Butyl Ether.

PTE : Plomb-tétraéthyle.

OFEFP : Office Fédéral de l'Environnement des Forets et du Paysages.

Ppm : Partie Par Millions.

SONATRACH : Société Nationale pour la Recherche, la Production, et la Commercialisation des Hydrocarbures.

GPL_c : Gaz de Pétrole Liquéfié Carburant.

RA1D : Raffinerie d'ADRAR.

CDU : Unité de Distillation Atmosphérique.

CRU : Unité de Reformage Catalytique.

RFCC : Unité de Craquage Catalytique**.**

NO: Indice d'octane.

MEA: Monoethanolamine.

$\Delta_f H^0_{gaz}$: Enthalpie standard de formation.

$\Delta_v H^0$: Enthalpie de vaporisation.

S^0_{gaz} : Entropie molaire standard.

PCI : Pouvoir calorifique inferieur.

MDEA : Méthyldiéthanolamine

DGA : Diglycolamiane.

DEA : diéthanolamine.

CO : Monoxyde d'azote

CO_2 : Dioxyde de carbone

H_2S: Sulfure d'hydrogène.

CS_2 : Disulfure de carbone.

G **:**Débit massique ou molaire du gaz $g.s^{-1}$ ou $mol.s^{-1}$

L **:** Débit massique ou molaire du liquide $g.s^{-1}$ ou $mol.s^{-1}$

Z : Hauteur utile de la colonne m

x : Titre molaire d'une espèce en solution

x_i : Titre molaire à l'interface côté liquide

y : Titre molaire d'une espèce en phase gaz –

y_i : Titre molaire à l'interface côté gaz

k_G : Coefficient de transfert de matière en phase gazeux $m.s^{-1}$

k_L : Coefficient de transfert de matière en phase liquide $m.s^{-1}$

P_{Ai} : Pression partielle du composé A dans la phase gaz, à l'interface Pa

P_{AG} : La pression partielle dans le Cœur du mélange gaz Pa

C_{Ai} : concentration à l'interfaces où les conditions d'équilibre mol/m^3

Ω : Section de la colonne m^2

N_A : Nombre de moles de soluté absorbé/unité de temps/unité de surface interfacial $mol.m^{-2}.s$

a: surface interfacial par unité de volume de colonne m^2/m^3

ρ : Masse volumique. $Kg.m^{-1}$

α et β: Constantes caractéristiques du garnissage

μ_G : Viscosité du gaz

μ_L : Viscosité du liquide

Φ: Flux molaire de transfert de soluté $mol.s^{-1}$

ε: Fraction de vide du garnissage. m^{-1}

Table des matières

Résumé……I

Remerciements……..II

Dédicaces……..III

Liste des tableaux…… ……IV

Liste des figures……V

Nomenclature……...…VI

Introduction générale……..…..01

Chapitre I : Généralités sur le GPL

I. Définition du GPL …….…..03

I.1. Composition molaire du GPL……..……..03

I.2. Procédés d'obtentions du GPL …….....04

I.3. Caractéristiques générales des GPL ……..04

I.4. Les caractéristiques du GPL commercial ……07

I.5. Utilisation de GPL……08

I.5.1. Source de chauffage……..08

I.5.2. GPL dans la climatisation ……....08

I.5.3. GPL dans la pétrochimie……...08

I.5.4. GPL pour la production d'électricité……08

I.5.5. GPL carburant……...09

I.6. Stockage et distribution des GPL ……..09

I.7. Les Avantages et inconvénients techniques de GPL ……10

I.8. GPL en Algérie ……10

Chapitre II : Traitement de GPL dans RA1D

II.1. Représentation de la raffinerie d'Adrar…….……..12

II.1.1. Description de la société SONATRACH……...……12

II.1.2. Situation Géographies de la Raffinerie d'Adrar RA1D……..12

II.2. Propriété physique - chimique de pétrole brut d'alimentation de la raffinerie ……....13

II.3. Capacité de la production annuelle……...…….....14

II.4. Principales installations de la raffinerie ……..14

II.4.1.Unités de production …….…….....…14

II.4.1.1. Unité de distillation atmosphérique CDU (U201)……...…..……14

II.4.1.2. Unité de reformage catalytique CRU (U202)……..….……15

II.4.1.3. Unité de craquage catalytique RFCC (U203)……16

II.4.2. Utilité de la raffinerie ……..……17
II.4.3. Unité de stockage de la raffinerie …….……17
II.4.4. Autre unité auxiliaires…….…….….18
II.5. Principe de fonctionnement de la raffinerie …….……18
II.6. Source de GPL dans la raffinerie ……..……..19
II.6.1. Le gaz pétrole liquéfiée de l'unité distillation atmosphérique…….20
II.6.2. Le gaz pétrole liquéfiée de l'unité de reformage catalytique……..…21
II.6.3. Le gaz pétrole liquéfiée de l'unité de craquage catalytique (RFCC)……..….22
II.7. Section de traitement du GPL ……..……..22
II.7.1. Unité de désulfuration…….……...23
II.7.2 . Description du Procédé de désulfuration……..23

Chapitre III : Désulfuration du GPL

III.1. Caractéristiques physico-chimiques du sulfure d'hydrogène (H_2S)……....27
III.2. Sources de sulfure d'hydrogène……..28
III.3. Utilisations ……...……..29
III.4. Généralités sur Procédés d'absorption……...…….29
III.4.1. Elimination simultanée des gaz acides ……..30
III.5. Problèmes rencontrés dans une unité désulfuration……..….34
III.5.1. Le moussage …….……34
III.5.2. Le problème de corrosion ……..……...……35
III.5.2.1. Impacts de la corrosion …….35
III.5.3. Pertes de la solution d'amine …….……...…….35
III.6. Etude d'une colonne à garnissages…….……36
III.6.1. Garnissages en vrac……...…37
III.6.2. Les avantages et les inconvénients des colonnes a garnissage……38
III.6.3. Dimensionnement d'une colonne d'absorption……...……. 39
III.6.3.1. Bilan de matière…….39
III.6.3.2. Calcul de la hauteur des garnissages ……..40
III.6.3.2.a. Hauteur de la colonne basée sur les conditions dans le film gazeux…..41
III.6.3.2.b. Hauteur de la colonne basée sur les conditions dans le film liquide…..43
III.6.3.3. Diamètre de la colonne……...……44
III.6.3.4. Section de la colonne…….44
III.6.3.5. Paramètre hydraulique d'une colonne a garnissage …….……44

Chapitre IV : Discussion et résultat obtenus

IV.1. Définition de la simulation……...……..48

IV.1.1. Utilisation du simulateur ……..……..48

IV.2. Description du procédé de la désulfuration de GPL ……..48

IV.3. Simulation du procédé de désulfuration…….……49

IV.3.1. Présentation du logiciel HYSYS……49

IV.3.2. Modèle mathématique …….……..50

IV.3.3. Modèle thermodynamique…….50

IV.4.Détail sur la colonne de désulfuration ……51

IV.5. Les paramètres et les compositions de l'alimentation de la colonne C.203601…….52

IV.6. Les résultats obtenus par le simulateur ……...……..53

IV.7. Schéma de simulation ……54

IV.8. Influence de quelque paramètre sur le fonctionnement de la colonne de désulfuration ……...57

IV.8.1. La température …….……..57

IV.8.2 . La pression ……58

IV.8.3. La concentration de solvant.....……..59

IV.9. Interprétations des résultats ……..……. 60

IV.10. Partie Calcule ……...……61

IV.10.1. Calcul de la vitesse maximale du gaz dans la colonne vide……..…61

IV.10.2. Les pertes de charge ……63

Conclusion générale ……...…….64

Annexes……..VII

Références……VIII

Introduction générale

Introduction générale

Le pétrole est indispensable à notre civilisation, c'est pourquoi il fait l'objet d'une concurrence acharnée entre les plus grands pays capitalistes. L'industrie de pétrole s'est donc développée à un rythme très rapide, s'imposant par le fait que le pétrole est une énergie relativement peu coûteuse et sécurisante comparativement aux autres énergies tel que le nucléaire.

Comme on considère la transformation du pétrole brut est une opération incontournable. Dans une raffinerie, le brut est transformé en produits finis suivant des processus rigoureux appartenant à trois types principaux d'opérations : séparation, conversion et amélioration.

Le gaz du pétrole liquéfié (GPL), est de notre temps le chalenge dans le marché mondial des combustibles tels que le kérosène et le naphta.

De nos jours, la consommation du GPL augmente de manière significative, ce dernier représente une source importante d'énergie considérant son bas taux de pollution comparé à celui des autres combustibles classiques, Il peut être facilement condensé, stocké et utilisé, ce qui fait de lui une énergie idéale pour une large gamme d'applications [1].

La nature des rejets de gaz issus principalement d'unités industrielles, est devenue un souci majeur pour les pouvoirs publics et les organisations internationales concernées par la protection de l'environnement. A titre d'exemple, les industries pétrochimiques peuvent être citées car elles peuvent constituer des sources de pollution de l'atmosphère assez importantes.

Par conséquent, ceci a motivé et encouragé le développement de nouvelles techniques de dépollution ou l'amélioration de celles déjà existantes, et dont l'objectif est de pouvoir se conformer aux normes imposées à l'échelle internationale aux concentrations des espèces polluantes renfermées par les rejets [2].

L'élimination en précombustion du soufre contenu dans le GPL en utilisant des solvants liquide qui permet l'absorption chimique. Ces solvants sont solutions d'alcanolamines les plus couramment utilisés dans les opérations d'absorption/désorption pour éliminer le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène d'un courant gazeux [3].

L'objectif de ce travail se concentre sur l'étude des différents paramètre et sont effet sur la qualité du GPL au niveau de la raffinerie d'Adrar, Le présent mémoire sera organisé en quatre (4) chapitres, à savoir :

- Le premier chapitre sera consacré à des notions générales du GPL (définition, source, composition chimique, caractéristiques, utilisation du GPL,…etc).

- Le deuxième chapitre présente de la raffinerie d'Adrar, ainsi que les différentes sources de GPL avec un circuit détaillé et leur procédé de traitement.

- Le troisième chapitre étude la colonne d'absorption à garnissage et les différentes techniques d'élimination du polluant atmosphérique H_2S.

- Le quatrième chapitre comporte La simulation et l'optimisation d'un colonne désulfuration par HYSYS ainsi que le calcul des paramètres hydrauliques d'une colonne a garnissage.

- Enfin, une conclusion viendra clôturer notre mémoire.

Chapitre I

Généralité sur le GPL

À travers le monde, des centaines de millions de personnes utilisent aujourd'hui les gaz de pétrole liquéfié, plus communément appelés GPL, et en dépendent pour de nombreux usages : dans l'industrie, les transports, l'agriculture, la production d'électricité, la cuisine, le chauffage et les loisirs. Mais peu savent en revanche comment les GPL sont produits, d'où ils viennent et qui sont les pays qui en consomment le plus. En Algérie la majeure partie des GPL provient des champs pétroliers (79%) suite à la séparation du gaz et du traitement du pétrole brut, soit 4,35 millions de tonnes, l'autre partie est produite au niveau des raffineries du pétrole de Skikda, Alger et Arzew (10%).

I. Définition du GPL

Le GPL (gaz de pétrole liquéfié) est un mélange d'hydrocarbures appartiennent à la famille des paraffines ayant un poids moléculaire peu élevé contenant principalement le propane C3H8 et le butane C_4H_{10} et un peu de traces de l'éthaneC_2H_6 et du le pentane C_5H_{12}.

Il peut demeurer à l'état gazeux à la température ambiante et pression atmosphérique. Il est liquéfié sous des pressions relativement basses(4 à 5 bars) et une température très basse(C_3 à -46°C et C_4 à 7°C)ou sous pression élevée et température ambiante et aussi sous pression atmosphérique et température basse pour stocker une importante quantité d'énergie dans un volume réduit, ce qui permet de le transporter plus facilement que les gaz non condensables (méthane, éthane) qui exigent des pressions très élevées. C'est pourquoi le méthane et l'éthane produits en raffineries sont utilisés sur place comme combustible interne puisque leur transport est très coûteux.

Le stockage des GPL se fait à l'état liquide. C'est l'un des meilleurs combustibles avec le gaz naturel en ce qui concerne la protection de l'environnement. Le GPL est facile à commercialiser dans des bouteilles en aciers, et se gazéifie au moment de son utilisation.

Les GPL sont utilisés dans les secteurs tertiaires et industriels en tant que combustibles, dans la pétrochimie en tant que charge, dans le secteur de transport en tant que carburant et pour la production d'électricité [4].

I.1. Composition molaire du GPL

La composition molaire du gaz du pétrole liquéfié est variable selon leur source, les normes et ses utilisations dans différents pays. Le GPL est un mélange en proportions variables de butane et de propane. Il peut contenir ; le propylène, butène, une faible quantité

de méthane, éthylène, pentane, exceptionnellement des hydrocarbures tels que le butadiène, l'acétylène et le méthylacrylique.

Tableau I.1: Composition molaire du GPL

Le composant du GPL	**% molaire**
Ethane	1,12
Méthane	0,32
Propane	60,95
Iso butane	15,46
Normal butane	22,14
Iso pentane	0,01

I.2. Procédés d'obtentions du GPL

En Afrique du nord et tout particulièrement en Algérie, le GPL est sont obtenus principalement à partir les champs du gaz naturel environ 60 % et les 40 % restants sont obtenus à partir les champs de pétrole.

- Dans les raffineries du pétrole brut, sont récupérés au niveau de la distillation atmosphérique du pétrole brut et par craquage des molécules lourdes dans la plupart des unités de transformation et de conversion (RFCC, Reforming Catalytique lors que de fabrication des essences…etc).
- Au cours des séparations du gaz naturel qui a pour but de séparer et de récupérer les condensât (essence légers et le GPL).
- Lors de la récupération directe des gaz séparés du brut dans les champs de production (gaz associés au pétrole). [5]

I.3. Caractéristiques générales des GPL

- **Densité :**

Aux conditions normales de température et de pression, le GPL dans l'état gazeux il est plus lourd que l'air. La densité de propane est 0.51 et celle du butane est de 0.58, elle diminue avec l'augmentation de la température et à titre exemple : à 38°C la densité est de 0,534. La densité

est très importante dans le GPL commercial. De petites quantités de GPL dans l'eau peuvent former un mélange, pour cela il n'est pas toléré de négliger la moindre consigne de sécurité dans l'industrie du gaz.

- **Tension de vapeur :**

Soumis à des températures supérieures à leur point d'ébullition, le propane et le butane ne peuvent être amenés à l'état liquide sous pression ou par réfrigération

Le GPL à une tension de vapeur à 20 °C égale :

- ✓ Pour le butane : 2 bars.
- ✓ Pour le propane : 8 bars.

- **Odeur et couleur :**

Le GPL est incolore et pratiquement inodore, néanmoins, pour des raisons de sécurité, afin qu'une éventuelle fuite soit facilement détectable, ils sont odorisés d'une façon volontairement désagréable avant leur commercialisation au travers de l'ajout d'une molécule soufrée appelée mercaptan tels que le diéthylmercaptane ou le dimethylsulfide.

- **Dilatation :**

A l'état liquide, le GPL a un haut coefficient de dilatation dont il faut tenir compte lors de son stockage (les sphères ne doivent jamais être complètement remplies).

- **Température d'ébullition :**

A la pression atmosphérique, la température d'ébullition du butane est de –0.6 °C, celle du propane est de -40 °C et -25°C pour le GPL

- **Pouvoir calorifique supérieur :**

C'est la propriété la plus intéressante étant donné que le GPL est traditionnellement utilisé pour les besoins domestiques :

- ✓ PCS (iC_4) = 29460 kcal/kg
- ✓ PCS (C_3) = 22506 kcal/kg
- ✓ PCS (nC_4) = 29622 kcal/kg

- **Toxicité :**

L'inhalation de GPL en grande quantité provoquerait un effet légèrement narcotique, la concentration acceptable dans l'air est 1.00 ppm pour le propane, le butadiène et le pentane. Lorsque le GPL s'enflamme dans l'air dont l'alimentation est insuffisante il émet un gaz considère comme toxique, le monoxyde de carbone est formé suite à une combustion incomplète, une attention attentive devra être portée à la ventilation. La chaleur latente de GPL est comme suit :

- ✓ Propane 84.78 Kcal/kg à 15.6 °C.
- ✓ N-butane 90.01 Kcal/kg à 15.6 °C.

- **Impuretés :**

Le plus important est le soufre. La teneur en soufre est inférieure ou égale à 0,005 % en masse. Pour le propane l'eau constitué l'importante impureté

Le GPL produit au niveau des différents champs doit répondre aux spécifications suivantes :

- ✓ Teneur en gaz sec inférieure ou égale à 3 % mol.
- ✓ Teneur en condensât inférieur ou égale à 0.4 % mol

Il est intéressant de citer les caractéristiques suivantes :

- ✓ Le GPL est non corrosif à l'acier et généralement aux cuivre, alliage de cuivre ou aluminium.
- ✓ Le GPL n'a aucune propriété de lubrification et cet effet doit être pris en considération lors de la conception des équipements du GPL (pompes et compresseurs).
- ✓ Les GPL présentent un léger pouvoir anesthésiant s'ils sont inhalés longuement et peuvent provoquer des migraines et des maux d'estomac.
- ✓ Les produits du commerce sont très différents les uns des autres, En outre, leur tension de vapeur, leur poids spécifique et leurs propriétés antidétonantes sont très sensibles aux variations de la température ambiante.
- ✓ Le pouvoir calorifique du GPL est pratiquement égal à celui de l'essence, si on l'exprime en kilocalories par kilo de carburant, mais ces valeurs seront très différentes si elles sont exprimées en kilocalories par litre de carburant liquide à 15°C cette

provient de la différence des densités entre le GPL et l'essence, en moyenne, la densité à 15°C d'un GPL est de 0,555 Kg/litre.

- ✓ Le GPL est caractérisé par un indice d'octane recherché (RON) naturellement élevé atteignant aisément 98. Cette propriété découle en fait directement de des valeurs de RON de chacun de ces constituants. Par ailleurs, son indice d'octane moteur (MON) est, lui aussi légèrement plus élevé que celui des essences classiques.

I.4. Les caractéristiques du GPL commercial

Les produits du commerce sont très différents les uns des autres. En outre, leur tension de vapeur, leur poids spécifique et leurs propriétés antidétonantes sont très sensibles aux variations de la température ambiante.

Les spécifications du propane et butane commercial sont données dans le tableau suivant :

Tableau I.4: Caractéristiques de propane et butane commercial [6].

Caractéristiques	Butane commercial	Propane commercial
Formule Chimique	C_4H_{10}	C_3H_8
Masse Volumique ➢ A l'état liquide ➢ A l'état gazeux	 0 ,585 Kg/dm^3 2,44 Kg/dm^3	 0,515 Kg/dm^3 0,87 Kg/dm^3
Densité par rapport à l'air	2	1,6
Température d'ébullition	0°C	-44 °C
Points critiques : ➢ Température ➢ Pression	 152 °C 37 bar	 97 °C 41.5 bar
Pression vapeur relatives : ➢ A 15 °C ➢ A 50 °C	 1.5 bar 4,7 bar	 7 bar 17 bar
Limite d'inflammabilité	1,8 à 9 %	2,2 à 10 %
Point d'éclair	-80 °C	-105 °C
Point d'auto inflammabilité	525 °C	535 °C
Température de flamme	1960 °C	1970 °C
Vitesse de propagation de flamme	34 Cm/s	34 Cm/s

I.5. Utilisation de GPL

Nos ressources en hydrocarbures sont essentiellement composées d'hydrocarbures gazeux : le gaz naturel et le GPL.

Compte tenu des profils de production prévisionnels, les GPL constituent la ressource la moins entamée. S'agissant du marché national, de grandes possibilités d'utilisation des GPL existent pour tous les usages énergétiques. Cependant, hormis le butane qui a connu une très forte pénétration dans le secteur résiduel, le propane a été très faiblement utilisé dans les autres secteurs potentiels : transports, industrie, agriculture.

I.5.1. Source de chauffage

Les appareils domestiques utilisés actuellement sont conçus pour s'adapter à l'utilisation de GPL. Une plus grande flexibilité, les aspirations de la clientèle et la recherche du rapport prix /qualité sont les facteurs principaux de l'évolution de ces appareils.

I.5.2. GPL dans la climatisation

Il est utilisé pour la construction des réfrigérateurs et des climatiseurs (moyenne capacité) grâce à sa détente d'absorption de la chaleur et de créer le froid.

I.5.3. GPL dans la pétrochimie

18% des GPL sont consommés comme charge pétrochimique (production de l'éthylène qui est un produit phare de la pétrochimie).La demande globale pétrochimique de GPL enregistre un taux de croissance de 10%.

L'utilisation du butane est liée essentiellement à la fabrication du MTBE utilisé comme booster des essences en substitution au PTE.

I.5.4. GPL pour la production d'électricité

Les rythmes attendus de la croissance de la demande mondiale en électricité dépasseraient largement ceux des autres formes d'énergies finales. Elle atteindra 21.2% en l'an 2010.

Les GPL pour la production d'électricité s'avère être une solution privilégiée par rapport aux autres combustibles (Charbon, Fuel…), et ce tant du point de vue économique qu'écologique.

I.5.5. GPL carburant

La pollution de l'air et climat, le bilan écologique comparé des différents carburants attribue les meilleurs notes, et de loin au GPL, et au gaz naturel.

Si on les généralisait, on soulagerait bien plus l'environnement qu'en améliorant la qualité de l'essence et de diesel. Les autres carburants examinés n'apportent guère des avantages comparés à ces derniers.

Parfois même ils sont moins favorables, tel est le résultat d'une étude réalisé à la demande de l'OFEFP (Office Fédéral de l'Environnement des Forets et du Paysages) intitulée éco profils des carburants [7].

I.6. Stockage et distribution des GPL

Le fait que le gaz de pétrole soit utilisés à l'état gazeux dans les conditions normales de pression et de température, et qu'ils soient obligatoirement stockés et transportés à l'état liquide influence toutes les conditions de manutention.

Les récipients métalliques (de capacité ≤ 100 litres) contenant les gaz de pétrole sont soumis à des pressions d'épreuve de 30 bars pour le propane et de 15 bars pour le butane.

Les stockages se rencontrent tout au long de la chaîne de distribution, depuis la raffinerie jusqu'aux points de distribution et d'utilisation. Si les moyens de stockage classiques (sphères, réservoirs cylindriques, horizontaux ou verticaux) sont encore largement utilisés, les sphères le sont plus, elles ont des capacités pouvant aller jusqu'à alors que 3 000 m^3 les réservoirs cylindriques horizontaux ont couramment des capacités d'une centaine de mètres cubes.

Tous les modes de transport valables pour les produits pétroliers peuvent être employés pour les gaz liquéfié : pipelines, navires pétroliers, péniches, camions, wagons citernes, bouteilles.

Les termes de la distribution, c'est-à-dire les gaz vendus aux consommateurs, se fait soit par des bouteilles de différentes capacités surtout (13 Kg) ou par des réservoirs de plusieurs centaines de kilogrammes, soit fixes (remplis périodiquement par un camion citerne), soit mobiles et laissés en dépôt chez l'utilisateur.

I.7. Les Avantages et inconvénients techniques de GPL

- L'homogénéité du mélange air-GPL donne une meilleure régularité du couple moteur aux bas régimes mais perd environ de 5% de puissance à haut régime, les reprises se font plus souples. Le fonctionnement du moteur est plus silencieux et les vibrations diminuent contrairement aux carburants classiques la combustion du GPL ne laisse aucun dépôts (calamine) et procure au moteur et au lubrifiant une longévité accrue. Les révisions peuvent être espacées tous les 30000 Km.
- La surconsommation du GPL est de l'ordre de 15 à 20% par rapport aux carburants traditionnels.
- Il existe un inconvénient majeur à l'encombrement, le réservoir peut amputer le volume du coffre. Toutefois les constructeurs proposent dès la conception de leurs modèles une version GPL avec réservoir intégré.
- Pollution évitée.
- Les gaz d'échappements sont exempts de poussières, de plomb et de soufre.
- Les émissions en oxyde de carbone sont réduites principalement en circulation urbaine.
- Le GPL carburant répond bien aux problèmes de pollution des villes [6].

I.8. GPL en Algérie

L'Algérie est un pays pétrolier et gazier, l'industrie du GPL est très importante, sa production suivi une croissance soutenue en raison de l'intérêt suscité chez les pays industrialisés par cette forme d'énergie idéale pour la protection de l'environnement.

Le programme de valorisation des ressources gazières lancé au début des années 90 fait bénéficier aujourd'hui SONATRACH de disponibilités importantes de GPL.

- **La demande nationale en GPL**

Le niveau de la demande nationale en GPL est de l'ordre de 1.4 millions de tonnes (sources NAFTAL) dont 90% de butane, 5% de propane et 5% de GPL carburant (GPL_C). Elle est répartie comme suit [8]:

- ✓ 336.000 tonnes dans la région Ouest (24%).
- ✓ 516.000 tonnes dans la région Est (37%).
- ✓ 401.000 tonnes dans la région Centre (29%).

Chapitre II

Traitement de GPL dans la raffinerie d'Adrar

La transformation du pétrole brut est une opération incontournable. Dans une raffinerie, le brut est transformé en produits finis suivant des processus rigoureux appartenant à trois types principaux d'opérations : séparation, conversion et amélioration.

Parmi ces produits le GPL, qui produit à partir les défirent unité de production et subit un traitement pour rendre dans les normes commercial.

II.1. Représentation de la raffinerie d'Adrar

II.1.1. Description de la société SONATRACH

SONATRACH est une société fondée en 1963 qui ouvre principalement dans l'exploration, le produit, le transport, le traitement et la commercialisation des produits pétroliers liquides et gazeux. Elle est la première entreprise du continent africain. Elle est 12^{éme} parmi les compagnies pétrolières mondiales. Sa production globale (tous produit confondus) est d'environ 160 millions de tep (Tonnes Equivalent Pétrole) en 2015.

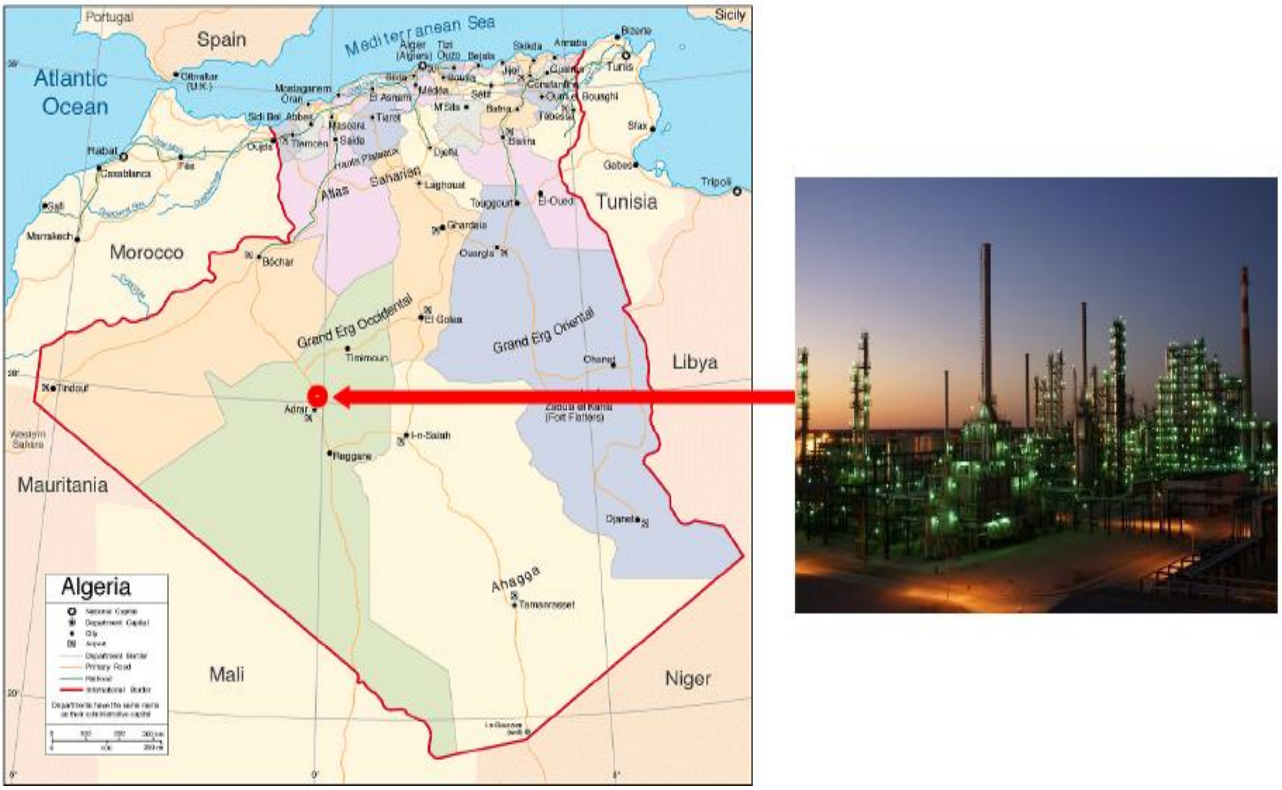


Figure II.1.1 : Localisation géographique de la raffinerie d'ADRAR

II.1.2. Situation Géographies de la Raffinerie d'Adrar RA1D

La raffinerie d'ADRAR est l'une des cinq raffineries de pétrole d'Algérie, construite dans la zone industrielle d'Adrar. Le site de la raffinerie est sur la partie orientale de la

ville qui est SBAA au nord d'Adrar. Le site de la raffinerie est d'environ 1400 km d'Alger, à environ 44 kilomètres de la ville Adrar, et à environ 2 kilomètres de SBAA ville. Il est situé dans l'arrière-pays de désert du Sahara. Toutefois, cette abondance est une zone dans les eaux souterraines. [9]

II.2. Propriété physique - chimique de pétrole brut d'alimentation de la raffinerie

Tableau II.2: Les principales propriétés physiques -chimiques de brut [9]

Analyse		**Unité**	**Résultat**
API°			42.80
Densité (20C°)		g/cm^3	0.8078
Viscosité (20C°)		mm^2／s	11.77
Viscosité (40C°)		mm^2／s	7.44
Point de congélation		℃	-24
Carbone résiduel		w%	4.69
Soufre		µg/g	662
Nitrogène		µg/g	513
Eau		w%	Trace
Point flash		℃	<30
Acidité		MgKOH/g	<0.02
Salinité		MgNaCl/l	50
Concentration en paraffine		w%	4.4
Contenu en métal	Fe	µg/g	2.8
	Ni	µg/g	2.1
	Cu	µg/g	<0.1
	V	µg/g	1.1
	Pb	µg/g	0.1
	Ca	µg/g	1.2
	Mg	µg/g	0.4
	Na	µg/g	38.6

II.3. Capacité de la production annuelle

La capacité annuelle de traitement de la raffinerie de SBAA est de 600 000 Tonnes environ de pétrole brut pendant une période de 330 jours en continu par jour de vingt-quatre (24) heurs (8000h).le brut aspiré a partir trois bacs de stockage (a toit flottant, chacun une capacité nominale de 6000 m³). L'usine s'exploite et le produise sous divers forme et de qualité. [9]

Tableau II.3: Les produits et leurs quantités (Tonnes/An)

Produits	**Quantités (Tonnes/An)**
Propane	20 500
Butane	32 500
Essence super	10 000
Essence Normal	208 300
Kérosène (Jet A1)	30 000
Gasoil	238 400
Fuel oïl	13 000

II.4. Principales installations de la raffinerie [9]

II.4.1.Unités de production

Les unités de production de raffinage renferment les trois unités suivantes:

1. Unité de distillation atmosphérique combinée avec unité de séparation de gaz.

2. Unité de reformage catalytique.

3. Unité de craquage catalytique.

II.4.1.1. Unité de distillation atmosphérique CDU (U201)

C'est l'unité mère de la raffinerie, ainsi qu'elle est la première unité qui reçu le pétrole brut après le stockage**,** leur rôle principal est la réalisation du fractionnement du pétrole brut en différents produits. Elle est conçue pour traiter 60×10^4 tonnes de brut par an, les différents soutirages de la colonne de distillation sont :

- ✓ Naphta lourd (inférieure à 165°C)
- ✓ Kérosène (165°C – 240ºC)
- ✓ Gasoil léger (240 °C - 300 °C)

- ✓ Gasoil lourd (300 ºC – 360 ºC)
- ✓ Résidu atmosphérique (supérieur à 360 ºC)

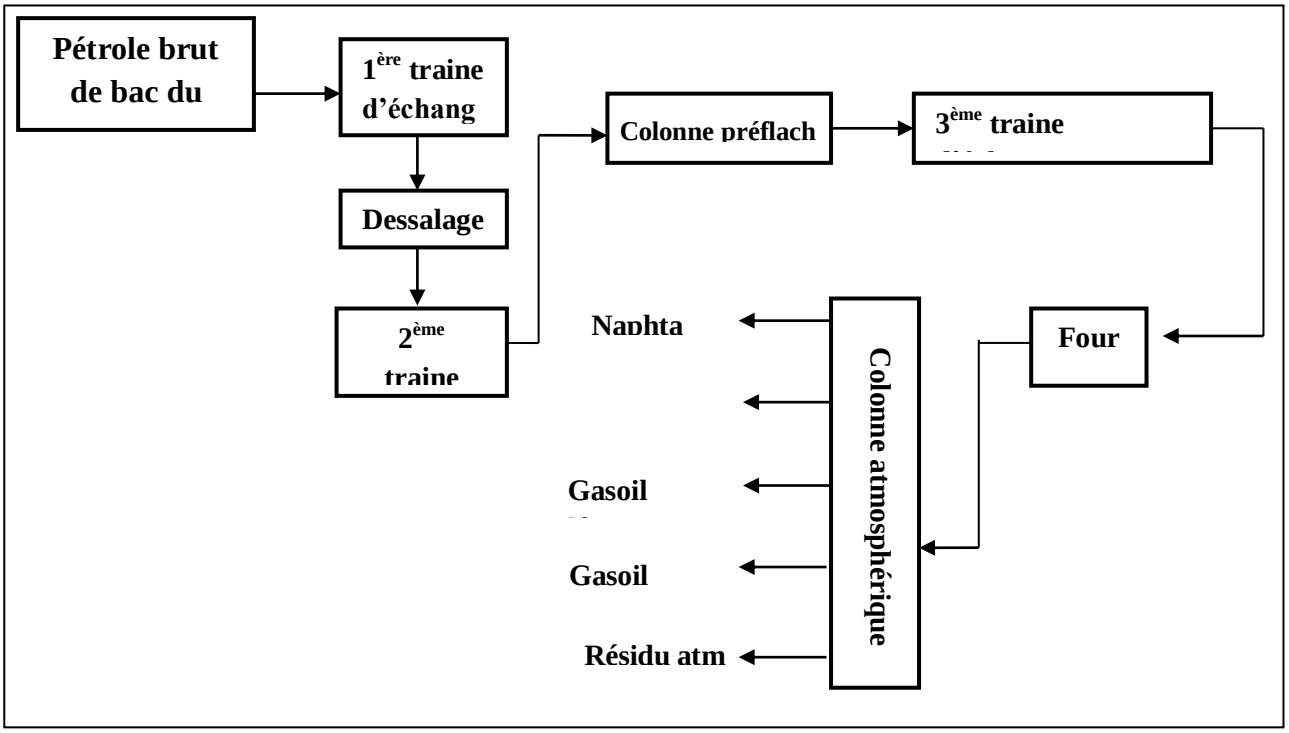


Figure II.4.1.1: Schéma simplifiée de TOPPING

II.4.1.2. Unité de reformage catalytique CRU (U202)

L'unité de reformage catalytique est conçue pour traiter la charge naphta produite par l'unité de distillation atmosphérique. La capacité de traitement de l'unité de reformage catalytique sera de 10×104 tonnes par an. L'unité est conçue essentiellement pour la production du carburant sans plomb à haut indice d'octane NO=96 dénomme couramment super sans plomb, et certains sous-produits comme le GPL, naphta léger, hydrocarbures liquides, des gaz incondensables (combustible pour fours de l'unité) et de l'hydrogène (pour réactions du procédés).

L'unité sera composée de deux sections, une section de prétraitement de la charge d'alimentation et une section réactionnelle, et certains systèmes auxiliaires comme système de chauffage et de gaz combustible, l'essence à haut indice d'octane et naphta léger de reformage catalytique produit sera envoyé à la zone de stockage, le GPL sera envoyé à la section de séparation des gaz, et l'hydrogène (sous-produit) sera envoyé au réseau de canalisations de gaz combustible. La matière première sera envoyée à l'unité de reformage catalytique par pipeline à partir des bacs intermédiaires.

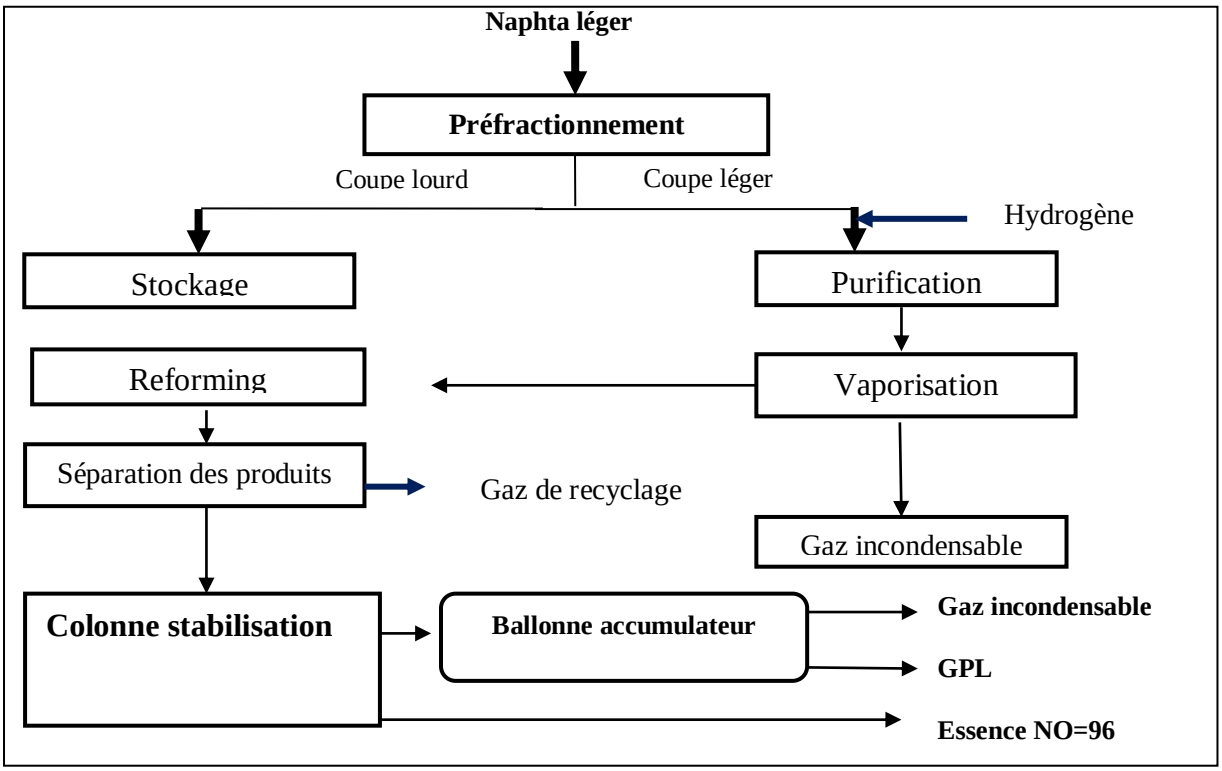


Figure II.4.1.2 : Schéma simplifiée de Reforming

II.4.1.3 Unité de craquage catalytique RFCC (U203)

L'unité craquage catalytique est la troisième unité de production de la raffinerie. Elle traite le résidu de l'unité de distillation atmosphérique. La capacité de traitement de cette unité sera 30×10^4 tonnes par an, varier dans l'intervalle de 18 à 33×10^4 T / an, basée sur le résidu atmosphérique comme matière première, l'unité de craquage catalytique sera composée d'une section réactionnelle (réacteur, régénérateur), une section de fractionnement primaire, une section de d'absorption et de stabilisation et une section de traitement des produits.

Les principaux produits de cette unité comporte l'essence stabilisée, gasoil léger, GPL, slurry et les gaz de combustion.

Cette unité composée d'une section de traitement d'essence, une section de désulfuration des gaz sec, une section de désulfuration et d'adoucissement du GPL et une section de traitement de gasoil une section de désulfuration et d'adoucissement du GPL, et une section de traitement de gasoil.

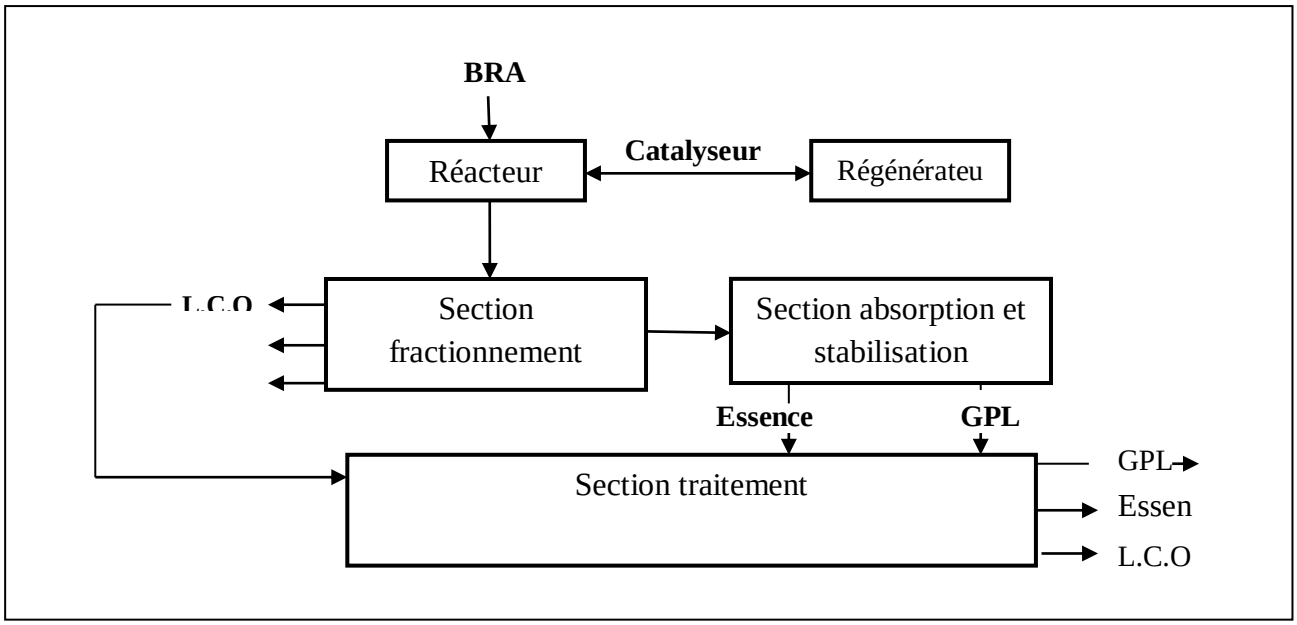


Figure II.4.1.3 : Schéma simplifiée de l'unité de craquage catalytique

II.4.2 Utilité de la raffinerie

Ces unités assurant le fonctionnement des unités de production. Les utilités nécessaires pour le fonctionnement de la raffinerie sont composées des unités suivantes :

1- Unité de traitement des eaux

2- Unité de production de vapeur

3- Unité de production d'énergie électrique

4- Unité de production d'air comprimé

II.4.3 Unité de stockage de la raffinerie

Le parc de stockage de la raffinerie est constitué :

- Trois bacs (toit flottante) de stockage du brut la capacité de chacun est de 6000 m^3.
- Un bac pour le stockage de naphta traité (charge de démarrage reforming) 1000 m^3
- Trois bacs pour le naphta (charge de reforming) 1000 m^3.
- Six bacs pour l'essence normale 90 avec une capacité de 3000 m^3 pour chacun :
- Un bac d'essence super 96 de 500 m^3, deux bacs de 500 m^3 d'essence non conforme.
- Quatre bacs de gasoil, 4000 m^3 capacité de chacun.
- Quatre bacs pour le kérosène de 500 m^3.
- Deux bacs de diesel non conforme de 500 m^3.
- Trois bacs de 3000 m^3 pour le fuel (charge de RFCC).

- Quatre bacs de 300 m^3 pour le fuel (alimentation de chaudière).
- Deux sphères de capacité de 1000 m^3 de propane.
- Trois sphères de 1000 m^3 pour butane.
- Deux sphères de 400 m^3 pour LPG (charge).
- Une sphère de 400 m^3 pour LPG non conforme.

II.4.4 Autre unité auxiliaires

a- Laboratoire

b- Maintenance

c- Sécurité

II.5 Principe de fonctionnement de la raffinerie

La conception de l'installation est basée sur les principes suivants :

- La valorisation de la totalité du résidu de l'unité de distillation atmosphérique en produit raffiné et particulièrement la maximisation du gasoil 30.39%.
- Le fonctionnement de la raffinerie est complètement autonome. Toutes les utilités requises pour le fonctionnement des installations sont produites par la Raffinerie, à l'exception du gaz naturel qui provienne du champ de gaz de SONATRACH de SBAA.
- L'eau brute destinée au différents usage (eau réseau incendie, eau traitée pour refroidissement et production de la vapeur, eau potable provienne des trois forages situes à un 01km d'environ coté nord-est de la raffinerie.
- Le traitement des eaux de refroidissement de l'installation se prépare par l'unité de traitement des eaux et s'exploite par l'unité de circulation de l'eau.
- Le traitement des eaux déminéraliser pour la production de vapeur se fait à l'unité du traitement des eaux et il sera pompé vers les chaudières via deux bacs de stockage d'une capacité de 200 m^3 pour chaque un.
- La production de vapeur pour satisfaire les trois turbines de production d'énergie électrique, et la vapeur stripping des unités combines est assurer par trois chaudières deux en service et l'autre en stand-by avec un appoint de l'unité RFCC.
- L'énergie électrique est produite par trois turbos génératrices deux en service et l'autre en stand-by (3x 6000 kw).

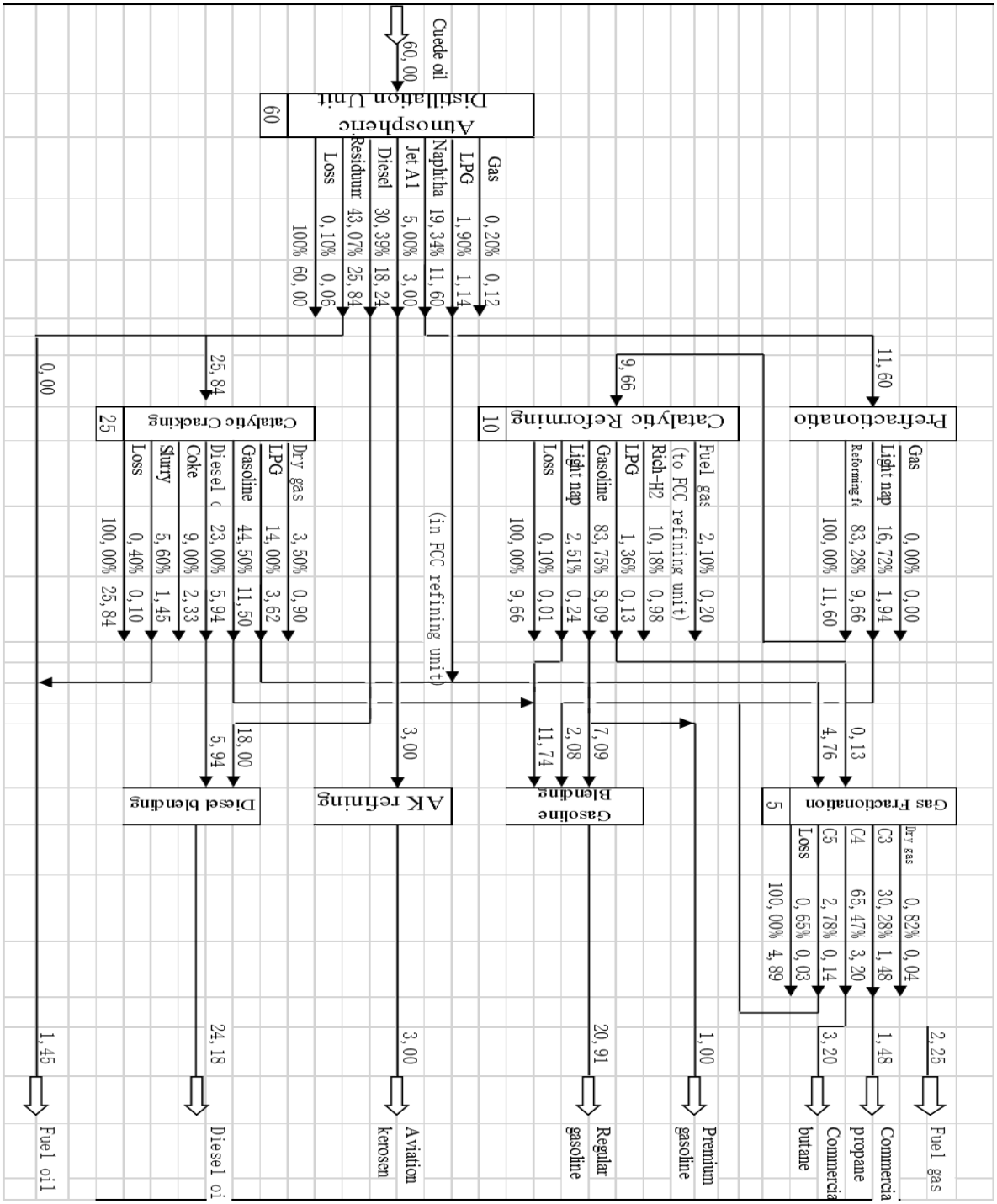


Figure II.5 : Schéma général de processus avec la capacité de production de la raffinerie

II.6. Source de GPL dans la raffinerie

Le gaz de pétrole liquéfié de la raffinerie est produit par les trois unités principales de production, avec une certaine différence dans la composition chimique.

Tableau II.6 : Les compositions de GPL de déférentes unités de production

	Les unités de production		
Compositions %	**CDU**	**CRU**	**RFCC**
C_1	/	/	/
C_2°	0.35	7.25	/
$C_2^{=}$	/	/	/
C_3°	14.28	32.89	13.75
$C_3^{=}$	23.52	0.05	32.05
i C_4°	17.73	24.9	18.42
nC_4°	18.04	34.5	11.85
1- $C_4^{=}$	8.17	0 .07	8.04
i $C_4^{=}$	8.22	0.21	7.61
T C_4^{+}	5.51	0.08	3.78
c $C_4^{=}$	4.14	0.05	4.13
i C_5	/	/	0.30
nC_5°	/	/	0.05
H_2S	/	/	0.02

II.6.1 Le gaz pétrole liquéfiée de l'unité distillation atmosphérique

Les gaz de tête de la colonne de préflach sont stabilisés dans une colonne stabilisatrice les vapeurs de tête de cette colonne sont sort avec une T= 51°C et condensés au niveau du condenseur à T=21°C et recueillies dans un ballon de reflux où règne une pression de 0.45 MPa et une T= 20°C. La fraction condensée au fond du ballon représente le GPL de l'unité. Le GPL est aspiré par une pompe et refoulé en deux parties, une partie est renvoyée vers la tête de la colonne stabilisatrice comme reflux, et l'autre partie est acheminée vers la section de traitement du GPL. [10]

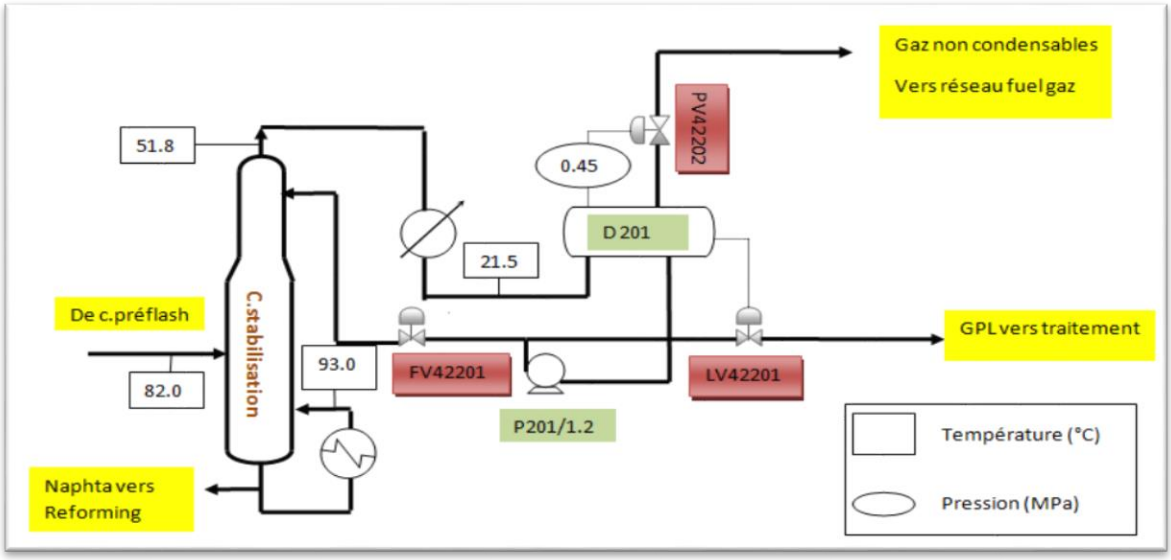


Figure II.6.1 : Schéma représente la source de GPL du l'unité CDU

II.6.2 Le gaz pétrole liquéfiée de l'unité de reformage catalytique

Le produit de section réactionnelle est un mélange bi-phasique (liquide et gaz), la séparation de ce mélange se fait au niveau du ballon accumulateur. Le fond de ce ballon est envoyé vers la colonne stabilisatrice, les vapeurs de tête de cette colonne sont sorte avec T=65°C refroidies par l'aéroréfrigérant puis par un condenseur à eau T=50°C.

Le mélange refroidi (GPL, eau, gaz incondensables) est recueilli dans un ballon de reflux. La partie condensée représente le GPL, qui sera aspiré par une pompe et refoulé vers gaz plans. Une partie sera renvoyée vers la tête de la colonne stabilisatrice comme reflux. [11]

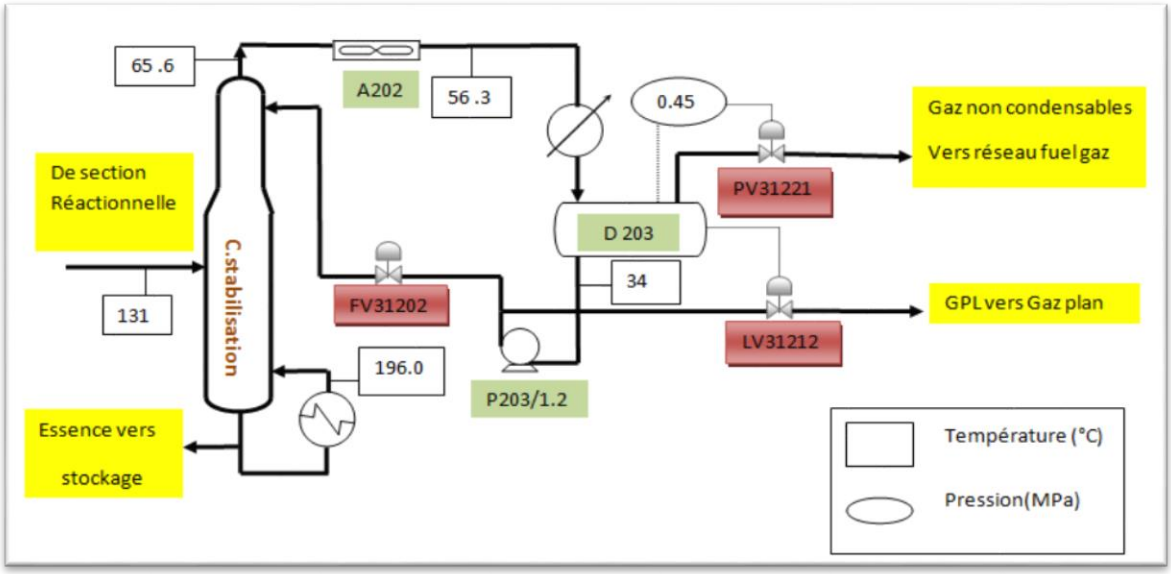


Figure II.6.2 : Source GPL de l'unité reformage catalytique

II.6.3 Le gaz pétrole liquéfiée de l'unité de craquage catalytique (RFCC)

Le produit du réacteur de craquage catalytique est séparé dans une colonne de fractionnement, les gaz de tête de cette colonne sont sort avec une T=105°C puis récupérés dans un ballon accumulateur tri phasique (eau, naphta, gaz incondensables) à T=40°C , les gaz incondensables de ce dernier sont aspirés par un compresseur à deux étages pour compression puis refoulés par celui-ci pour être refroidis, ensuite recueillis dans un autre ballon accumulateur.

La partie accumulée du ballon plus naphta de ballon tri phasique (D203302) constitue la charge du déethaniseur (C203 302) afin d'éliminer les fractions légères tel que le méthane, l'éthane et les autres corps plus légers, le fond alimente la colonne stabilisatrice « debuthaniseur » (C203 304), les vapeurs de tète sont refroidis dans les aéroréfrégérant et condenseurs, le mélange refroidi (GPL, eau, gaz incondensables) est recueilli dans un ballon de reflux. La partie condensée représente le GPL qui acheminé vers la section de traitement et le fond de (C203 304) c'est les essences qui dévié vers leurs section de traitement. [12]

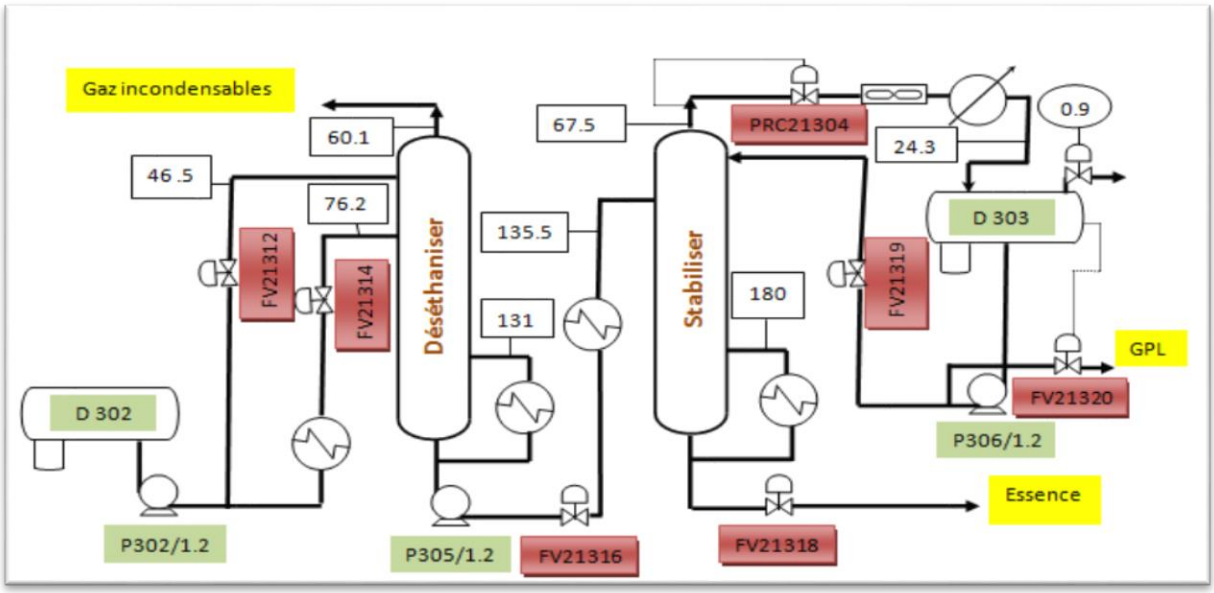


Figure II.6.3 : Source GPL de l'unité de craquage catalytique

II.7. Section de traitement du GPL

Le GPL de RFCC et CDU est recueillis dans un ballon accumulateur afin d'être envoyer vers la section de traitement. Cette section est conçue pour traiter (purifier) le GPL ; le GPL subit un traitement chimique (désacidification - désulfuration), et un traitement physique (filtration) pour le rendre conforme à la norme de commercialisation. [13]

II.7.1 Unité de désulfuration

Cette unité à pour but d'éliminer les composés sulfurés contenus dans le GPL. Le procédé de désulfuration du GPL est divisé en deux parties, la première sert à éliminer l'hydrogène sulfuré (H_2S) contenu dans le gaz par l'utilisation de la solution de MEA (30%) comme solvant. La deuxième partie sert à éliminer les mercaptans (RSH) par l'utilisation de soude NaOH (10%).

II.7.2 Description du Procédé de désulfuration

a. <u>Élimination de H_2S</u>

Le gaz GPL produit par l'unité FRCC et l'unité atmosphérique CDU, mélangé en ligne ,entre dans le ballon accumulateur (D203 601) avec une température égale 28°C puis il est aspiré par la pompe (P203 601) et refoulé vers la partie inferieur de la colonne d'extraction (C203 601), le solvant d'extraction utilisé dans la colonne est le mono-éthanol amine (MEA) à 30% , il est injecté dans la partie supérieur de la colonne avec T=40°C pour éliminer le H_2S. [13]

La reaction chimique:

$$CH_3\text{-}N\,(CH_2CH_2OH)_2 + H_2S \longrightarrow (CH_3\text{-}NH_2(CH_2CH_2OH)_2\,S$$

Au fond de la colonne d'extraction (C203 601), on récupère l'amine riche « amine +H_2S » et en l'envoi à la section de régénération des amines.

Le produit de tête (G.P.L) de la colonne d'extraction (C203 601) passe à travers le ballon (D203 602) pour éliminer les traces d'amines entrainé avec les GPL en tête de ce ballon. [13]

a.1 <u>Régénération du solvant</u>

Les amines riches (amine + H_2S) de fond de la colonne d'extraction du GPL (C203 601) entrent dans le filtre (SR 203 601) puis passent à travers l'échangeur (203 602/1.4) pour échange de chaleur avec l'amine pauvre (120°C). A la sortie des échangeurs les amines riches entrent dans le ballon de flash (D203 605) avec une température 98°C où on injecte de l'amine fraiche + l'N_2 en tête du ballon. La plus part des hydrocarbures dissous sont flashés.

Le fond du ballon (D203 605) constitué d'amine + H_2S va alimenter la colonne de régénération au niveau du 3ème plateau (C203 603) à la température de 95°C.

Le fond de la colonne régénération (C203 603) est chauffé par le rebouilleur (E203 605).Les gaz de tête de colonne passent à travers condenseur (E203 604) pour être refroidi a 40°c puis entre dans le ballon de séparation (D203 606). Les gaz acides de tête du ballon sont envoyés vers le ballon (D203 813) ensuite vers l'incinérateur. Les condensats du fond du ballon (D203 606) sont aspirés par la pompe (P203 603 /1.2) et refoulé vers la colonne (C203 603) comme reflux au niveau du 1ère plateau. Le fond intermédiaire de la colonne de régénération constitue l'amine fraiche passe par l'échangeur (E203 602) pour échange de chaleur avec l'amine riche, puis entre dans le condenseur (E203 603) et sort à une température de 40°C et a la fin il est envoyé au ballon (D203 607) comme fraiche amine. [13]

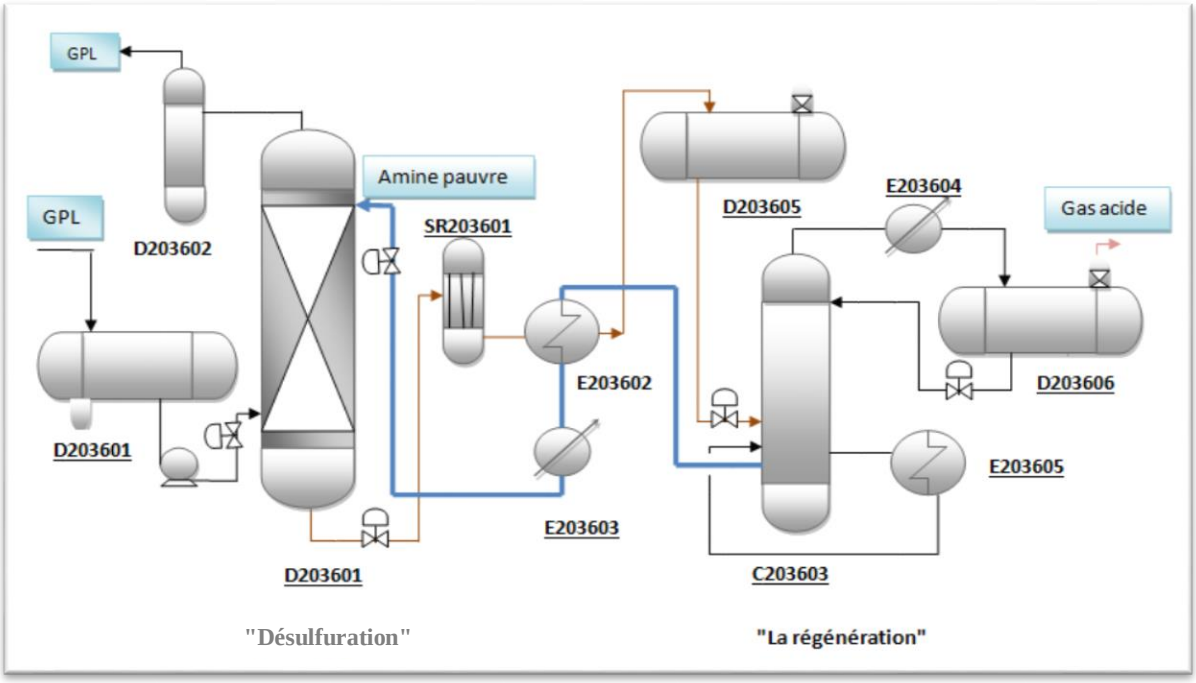


Figure II.7.2.a : Procédés de désulfuration

b.Elimination des mercaptans

Le GPL provient de la première colonne de désulfuration (élimination d'H_2S), est mélangé avec la solution de soude (10%) dans le mixeur M-203 701, puis entre dans le ballon de lavage pré alcaline D-203 701 afin de séparer la solution alcaline (soude) et la recycler.

Le GPL est envoyé vers la colonne de désulfuration C-203 701 ou se fait l'extraction des mercaptans et sulfure d'hydrogène H_2S en présence du catalyseur (solution de soude dissoute avec le cobalt sulfophtalocyanine).

Le GPL désulfuré quitte la colonne en haut et subit à une douche d'eau au niveau du mélangeur M-203 702 afin d'être laver par l'eau dessalée, puis il est envoyé vers le ballon D-203 702 ou se fait la séparation de l'eau de lavage. [13]

Les réactions chimiques :

$$RSH + NaOH \longrightarrow NaSR + H_2O$$

$$H_2S + 2NaOH \longrightarrow Na_2S + 2H_2O$$

b.1 Régénération : catalyseur – alcalin de fond de la colonne (C203 701)

La solution alcaline catalyseur du GPL adoucit du fond de la colonne (C203 701) est chauffée à 60°C avec l'eau chaude a l'aide d'un échangeur (E203 701).A la sortie de l'échangeur on injecte l'air non purifié (l'air service) à partir du compresseur d'air pour favoriser l'oxydation, les réactions d'oxydation est comme suite :

$$2Na_2S + 2O_2 + H_2O \longrightarrow Na_2S_2O_3 + 2NaOH$$

$$2NaSR + 1/2O_2 + H_2O \longrightarrow RSSR + 2NaOH$$

Puis la solution "alcaline catalyseur" entre dans la colonne d'oxydation (C203 703) pour régénération, le catalyseur de la solution alcaline régénéré passe dans le ballon séparateur (D203 703) pour éliminer le disulfure. La phase liquide du ballon (D203 703) passe a travers le condenseur (E203 702/1.2) A la sortie de cet condenseur la solution a une température de 28°C puis elle est aspiré par la pompe (P203 701/1.2) est refoulé dans la colonne d'extraction (C203 701).

Le disulfure du ballon (D203 703) est évacué par intermittence, et la phase gazeuse du ballon (D203 703) (tai gaz, H_2S) passe dans le ballon de séparation liquide à la fin les gaz vont vers l'incinérateur (four) (F203 801) puis vers le cheminé (ST203 401). [13]

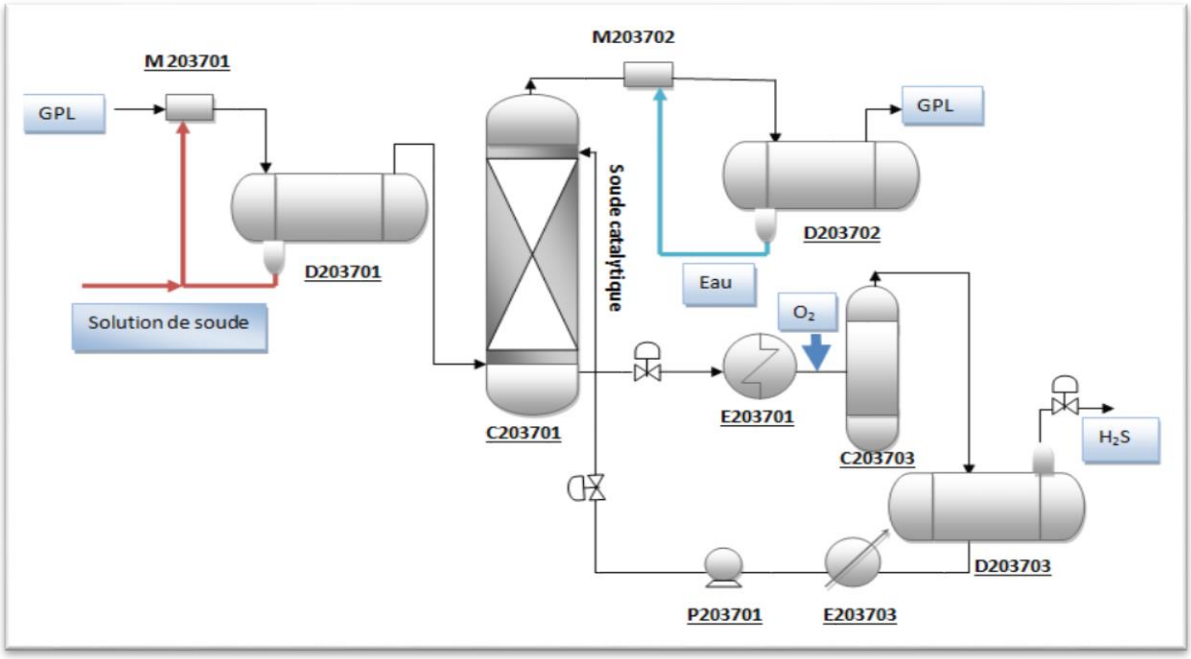


Figure II.7.2.b : Procédés d'élimination des mercaptans

b. Unité de filtration

Le GPL de la tête du ballon (D203 702) une fois lavé est introduit dans la colonne à filtre a sable (C203 702) pour un séparation supplémentaire (éliminer)des impuretés et les traces de mousse d'alcalins et d'humidité, puis il passe dans la colonne de désulfuration d'adsorption (C203 704/1.2) pour éliminer le résidu d'hydrogène sulfuré, mercaptans et d'autres composants soufrés.

A la sortie de la colonne C-203 704, le GPL raffiné a une teneur en soufre répondant aux normes. Après traitement, le GPL traité doit être envoyé vers la section de stockage pour alimenter l'unité de fractionnement (unité gaz plans). [13]

Chapitre III

Désulfuration du GPL

Pani et al. (1997) ont étudié expérimentalement l'absorption de H_2S par une solution de méthyl diéthanolamine dans l'intervalle de température 296-343 K. Dans leur travail, ils ont développé un appareil pour la détermination de la cinétique d'absorption des gaz d'acides par des solutions d'alcanolamines, où des résultats sont obtenus dans le cas de l'absorption du disulfure d'hydrogène par la méthyl diéthanolamine (MDEA) à 50% en poids et des concentrations en H_2S utilisées variant entre 0 et 0.44 moles de gaz par mole d'amine. Les flux d'absorption expérimentaux, ont été testés avec un modèle de transfert de masse, en incorporant une réaction réversible, pour la détermination du coefficient de diffusion de l'amine MDEA.

Les gaz CO_2 et H_2S peuvent engendrer certaines conséquences assez néfastes pour l'environnement où principalement, le premier est un gaz à effet de 'serre' alors que le second provoque des pluies acides et peut même être un poison pour l'être vivant. Ceci a incité les pouvoirs publics à imposer des restrictions visant à réduire les émissions de ces deux gaz [1].

La présence de CO_2 et H_2S domine le pouvoir calorifique du gaz. Par conséquent, ceci a stimulé le développement d'un bon nombre de procédés pour le traitement de ce gaz pétrolé liquéfié, où la technique d'absorption peut jouer un rôle assez important.

III.1.Caractéristiques physico-chimiques du sulfure d'hydrogène (H_2S)

Le sulfure d'hydrogène fait partie de la famille des gazotransmetteurs tout comme le monoxyde d'azote (NO) et le monoxyde de carbone (CO). Il est incolore, inflammable et présente une odeur caractéristique d'œufs pourris à faible concentration alors qu'il devient inodore lorsque celles-ci augmentent. Sa liposolubilité lui permet de traverser rapidement les barrières cellulaires et en fait une de ses fonctions principales : celle d'un messager intracellulaire [14].

Différentes caractéristiques physico-chimiques du sulfure d'hydrogène sont présentées dans le tableau **(**III.1) :

Tableau III.1 : Quelques données physico-chimiques de H_2S [15].

	Propriétés	Valeurs
Générales	▪ Formule brute ▪ Nom IUPAC ▪ Numéro CAS ▪ Apparence	▪ H_2S ▪ sulfure d'hydrogène ▪ 7783-06-4 ▪ Gaz incolore
Physiques	▪ Masse moléculaire ▪ Température de fusion ▪ Température de vaporisation ▪ Solubilité ▪ Masse volumique ▪ Densité ➢ Vapeur (par rapport à l'air) ➢ Liquide ▪ T° d'auto-inflammation ▪ Température critique ▪ Pression de vapeur ▪ Point d'éclair	▪ 34.081g/mol ▪ − 85.5°C (195 °K) ▪ −60°C (216 °K) ▪ 5 g/l ▪ 1.54 g/l (0°C, 760 mm Hg) ▪ 1,19 ▪ 0,95 à – 60 ▪ 260°C ▪ 100,4°C ▪ 1780 kPa ▪ Gaz inflammable
Thermochimique	▪ $\Delta_f H^0{}_{gaz}$ ▪ $\Delta_v H^0$ ▪ $S^0{}_{gaz}$ ▪ PCI	▪ 20,5 kJ/mol ▪ 18,67 kJ/mol ▪ 205,77 J/mol.k ▪ 519,1 kJ/mol

III.2. Sources de sulfure d'hydrogène

Le sulfure d'hydrogène est présent dans l'environnement dans différentes localisations. Il peut être synthétisé naturellement par fermentation anaérobie de la matière organique grâce aux bactéries sulfo-réductrices comme par exemple les bactéries du genre desulfovibrio, à l'échelle industrielle, le sulfure d'hydrogène est un sous produit formé au cours du traitement de ressources naturelles [14] :

- À partir du pétrole

✓ Le raffinage du pétrole implique des opérations de distillation dont certaines conduisent à la formation du sulfure d'hydrogène :

- ✓ l'hydrotraitement de la fraction naphta et de la coupe kérosène du pétrole : les composés sulfurés sont transformés en sulfure d'hydrogène qui donnera du soufre liquide par application du procédé Claus.
- ✓ l'hydrosulfurisation des coupes "gas-oil" issues de pétrole à moyenne ou haute teneur en soufre : après un traitement des coupes "gas-oil" dans une « unité d'adsorption aux amines » et distillation du mélange, le sulfure d'hydrogène produit est envoyé dans une « unité Claus » pour l'obtention du soufre liquide.

- À partir de gaz

Le traitement du gaz naturel et les gaz associés au pétrole donnent du sulfure d'hydrogène au cours d'opérations de distillations.

- À partir de charbons et bitume

L'industrie du traitement des charbons et du bitume durant les opérations de carbonisation est une source importante de sulfure d'hydrogène.

III.3. Utilisations

Le sulfure d'hydrogène, sous-produit de différentes opérations de l'industrie, est traité pour l'obtention du soufre élémentaire (procédé Claus) ou converti en acide sulfurique.

Il est également utilisé dans les domaines suivants :

- Fabrication de sulfures métalliques, notamment sulfure de sodium et hydrosulfure de sodium pour l'industrie du papier.
- Fabrication de mercaptans par réaction avec l'alcool ou des oléfines.
- Industrie des colorants.
- Industrie du caoutchouc.
- Industrie du cuir.
- Industrie des pesticides.
- Industrie chimique : polymères et additifs des plastiques.
- Industrie pharmaceutique.
- Métallurgie extractive de l'or (Moa Bay à Cuba).
- Industrie nucléaire pour la fabrication de l'eau lourde.

III.4. Généralités sur Procédés d'absorption

Ce sont des procédés qui permettent la séparation de composés spécifiques dans un courant gazeux, soit par solubilité avec un solvant (absorption physique ou lavage), soit par la formation des liaisons chimiques (absorption chimique). Ces procédés sont

utilisés pour l'élimination sélective des gaz acides et des composés minoritaires organosoufrés, par exemple : les mercaptans (RSH), ainsi que le sulfure et le disulfure carbonyle (COS et CS_2 respectivement).

Le traitement du gaz par **l'absorption physique** est amélioré par les hautes pressions du gaz. Celui-ci est donc initialement comprimé et préférablement mis en contact à contre-courant avec la solution liquide, ou solvant, dans une colonne à garnissage. Ensuite, la régénération du liquide a lieu dans une colonne de désorption.

En général, **l'absorption chimique** a démontré son efficacité pour des séparations à pression et à température plutôt basses ou modérées, mais elle est limitée par la réactivité des composés chimiques. L'absorption physique donne lieu à une séparation sélective, non limitée par la réactivité, mais proportionnelle aux pressions partielles des composés à séparer. Fréquemment, l'élimination des impuretés du gaz est plus efficace avec le procédé chimique, malgré un coût plus élevé [15].

III.4.1.Elimination simultanée des gaz acides

a) Absorption avec de l'eau :

L'eau est un solvant non volatil (non-inflammable), non corrosif, stable et non moussant utilisé pour l'élimination des gaz acides par absorption chimique. Au sens strict, l'eau peut être aussi classée comme un solvant physique, parce qu'elle permet également la dissolution des composés du gaz.

Cependant, l'eau n'absorbe pas sélectivement les gaz acides, en comparaison avec les composés d'hydrocarbures, qui sont, eux aussi, très solubles en milieu aqueux. Les valeurs des Constantes de Henry pour les principaux composés du biogaz sont de 0,013 mol/(L. MPa) pour CH_4, 0,986 mol/(L. MPa) pour H_2S et 0,368 mol/(L. MPa) pour CO_2, aux conditions standards de 298 K et 101,325 kPa.

L'utilisation de l'eau a lieu généralement après une combustion ou une séparation d'hydrocarbures. Plusieurs détails sur les phénomènes de transfert sont donnés par Kohl, A et Nielsen. La capacité d'absorption de l'eau pour les gaz acides est faible pour avoir un intérêt industriel majeur [16].

b) Absorption chimique avec des amines:

Les amines sont dérivées de l'ammoniac grâce à la substitution d'une molécule d'hydrogène par un radical alkyle. Plusieurs amines sont commercialisées pour le traitement des gaz acides, dont les plus utilisées sont : Monoethanolamine (MEA), Diethanolamine (DEA), Methildiethanolamine (MDEA), Diglycolamine (DGA)

Normalement elles sont utilisées en solution aqueuse pour le traitement des gaz acides : H_2S et CO_2. Ce sont des procédés d'absorption régénératifs [16].

Tableau III.4.1 : Réactions et propriétés et caractéristiques des amines pour le traitement des gaz acides [17].

Amine	Réactions et parameters	Propriétés des solvants et caractéristiques des procédés
MEA	$RNH_2 + H_2S \leftrightarrow RNH_3HS$ $2RNH_2+CO_2 \leftrightarrow RNHCOORNH_3$ $RNH_2 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow RNH_3CO_3$ **Avec :** $R = C_2H_4OH$ (")	* Il permet d'éliminer de façon sélective le H_2S sans CO_2 ou le CO_2 sans H_2S. *Il peut solubiliser facilement des hydrocarbures aromatiques. * Coût faible. * Dégradation irréversible en présence de COS, CS_2 *Produits de dégradation sont corrosifs. *Besoins énergétiques élevés durant la régénération. *Pression de vapeur élevée
DGA	Même groupe de réactions que pour la MEA $RNH_2+CO_2 + H_2O \leftrightarrow RNH_3CO_3$ **Avec la condition suivante:** $R = C_2H4OH - C_2H_4O$	*Utilisé à des concentrations élevées et à des pressions de fonctionnement inférieures par rapport au MEA. *Débit de circulation plus faible que celui de la MEA. *Forte réactivité. *Capture partielle de COS et CS_2. *La teneur en gaz acides alimentés dans le procédé doit être au moins 1.5-2 %. *Non sélective. * Solubilité élevée des hydrocarbures. * Produits de dégradation sont corrosifs.

		*Besoins énergétiques élevés durant la régénération. * Coût élevée du solvant.
DEA	$R_2NH + H_2S \leftrightarrow R_2NH_2HS$ $2R_2NH+CO_2 \leftrightarrow R_2NCOOR_2NH_2$ $R_2NH+CO_2+H_2O \leftrightarrow R_2NH_2CO_3$ R défini comme montré dans (")	*Il n'est pas sélectif entre le H_2S et le CO_2. *Il a une très faible réactivité avec le COS et le CS_2 * Moins corrosive que la MEA. *Pression de vapeur plus faible que celle de la MEA. *Besoins énergétiques moins élevés que MEA. *La régénération de la DEA peut nécessiter une distillation sous vide afin d'éviter des pertes d'amine. *La formation des composés corrosifs avec le CO_2 est possible. *Réactivité plus faible que MEA *Débit de circulation plus élevé que MEA.
MDEA	$R_2NCH_3+H_2S \leftrightarrow R_2NHCH_3HS$ $R_2NCH_3+CO_2+H_2O \leftrightarrow R_2NHCH_3HCO_3$ Pour la MDEA, R est défini comme montré dans (")	*Ces solutions aqueuses permettent l'absorption sélective de l'H_2S même lorsque la composition est élevée en CO_2. *Est très résistante à la dégradation thermique et chimique. *Sélectivité élevée. *Faible corrosivité et volatilité. *Besoins énergétiques relativement faibles. *Réactivité la plus faible (lente). *Coût le plus élevé.

c)Absorption chimique utilisant des composés différents des amines :

Ce procédés est Lavage aux sels caustiques (solutions des sels alcalins), tels que carbonate de potassium (K_2CO_3), carbonate de sodium (Na_2CO_3),…etc.

Les solutions de carbonate de potassium utilisées sont en général plus concentrées (20 à 40%) que les solutions d'amine. Ce procédé d'absorption plus sélectif au H_2S qu'au CO_2, mais il a besoin de CO_2 dans le gaz, normalement ces procédés ont besoin d'un inhibiteur de corrosion pour le H_2S [16].

Les équilibres chimiques mis en jeu sont les suivants :

$$K_2CO_3(aq) + CO_2(g) + H_2O(l) \leftrightarrow 2KHCO_3(aq) \quad \text{(III.1)}$$

$$K_2CO_3(aq) + H_2S(g) \leftrightarrow KHCO_3(aq) + KHS(aq) \quad \text{(III.2)}$$

$$KHCO_3(aq) \leftrightarrow CO_2(g) + H_2O(l) + K_2CO_3(aq) \quad \text{(III.3)}$$

$$KHS(aq) \rightarrow K_2S(s) + H_2S(g) \quad \text{(III.4)}$$

d) Absorption physique:

Ce procédé présente l'avantage de ne nécessiter que peu ou pas de chaleur pour désobéir les gaz acides il est sensible à la présence dans le gaz d'hydrocarbures lourds absorbés par le solvant puis résorbés avec les gaz acides. L'utilisation d'un procédé basé sur un solvant physique comme carbonate de propylène, diméthyl éther et polyéthylène glycol, N-Méthyl-2-pyrrolidone ou méthanol, ce solvant présente une grande capacité d'absorption de H_2S, CO_2, COS, mercaptans et d'autres impuretés et est favorisée par les conditions suivantes :

- Gaz disponible à une pression relativement élevée et une température basse.
- Forte teneur en gaz acides dans la charge.
- Sélectivité H_2S/CO_2 recherché.
- L'étape d'absorption est réalisée dans une colonne à plateau ou à garnissage. La régénération s'effectue par détentes successives, stripping par un gaz neutre ou rebouillage de la solution [18].

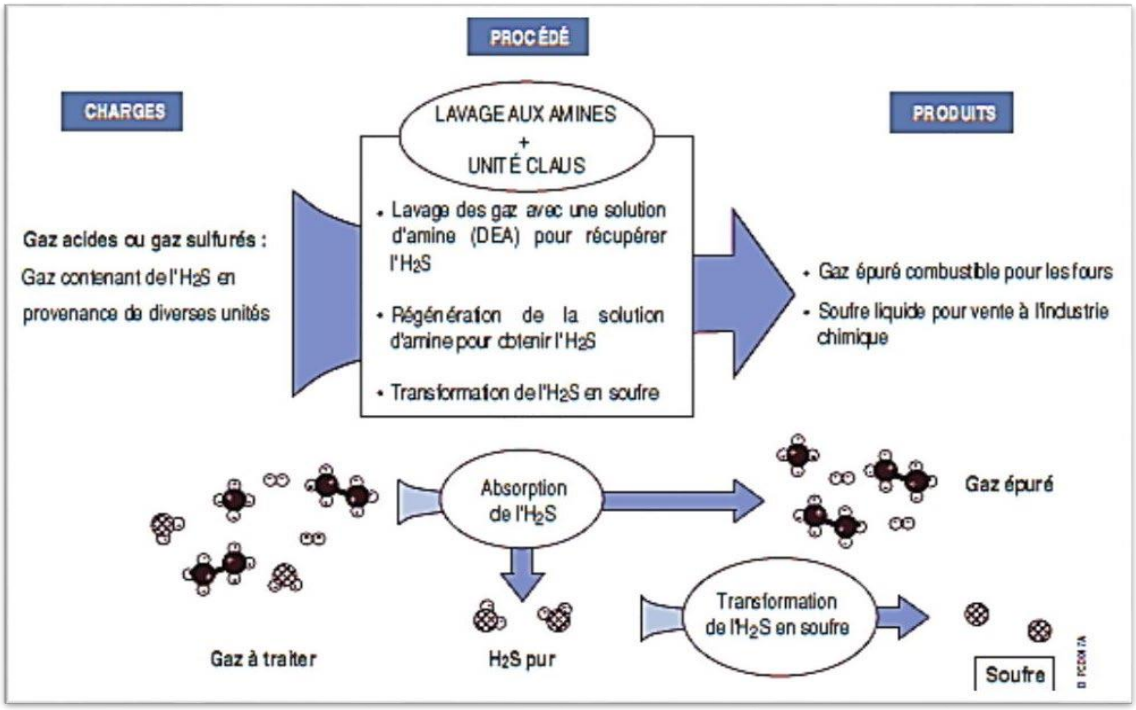


Figure III.4.1: Principe de désulfuration des hydrocarbures

III.5. Problèmes rencontrés dans une unité désulfuration

III.5.1. Le moussage

Le moussage est un phénomène ou il y a formation de la mousse, c'est un système hétérogène composé d'une phase gazeuse et d'un milieu dispersant liquide étiré en pellicule.

En cas de moussage les pertes en amine augmentent et l'efficacité du phénomène d'absorption est réduite. Dans ce cas il faut impérativement réduire la capacité de gaz entrante dans l'absorbeur [19].

Le moussage affecte l'efficacité de transfert de masse sur les plateaux par un mauvais contact entre le gaz à traiter et l'amine [20]. En pratique, ce phénomène est favorisé par :

- ✓ La qualité d'eau d'appoint de l'amine [21].
- ✓ La présence des hydrocarbures liquides dans le gaz.
- ✓ La présence de particules solides ou sédiments.
- ✓ La présence des agents anticorrosifs injectés dont le taux d'injection n'est pas respectée. Un excès de produit anticorrosif qui provoque le moussage.
- ✓ La présence des produits de dégradation de l'amine.
- ✓ La présence d'acides organiques dans le courant de gaz.
- ✓ Les turbulences excessives.

- ✓ La variation brusque du débit de charge de l'amine.

III.5.2. Le problème de corrosion

La corrosion a lieu en général dans les endroits où circule l'amine riche, ainsi que la régénération. Les causes de cette corrosion sont multiples [21]:

- ✓ Une forte concentration de H_2S dans le gaz d'alimentation peut conduire dégradation de l'amine.
- ✓ La présence d'oxygène peut mener à la dégradation de l'amine; une concentration de100ppmv est suffisante pour dégrader l'amine dû à la formation d'acides organiques.
- ✓ Concentration élevée de particules solides dans le solvant est souvent la cause d'une corrosion par érosion.
- ✓ Température trop élevée dans le rebouilleur peut causer la dégradation de l'amine
- ✓ La formation de sels d'amine thermiquement stable qui sont composés par des anions acides tels que les formate, acétate, thiosulfate, chlorure et une molécule d'amine.
- ✓ Métallurgie inadéquate.

III.5.2.1 .Impacts de la corrosion

- Favorise le moussage et perte effective d'amine.
- Accumulation des produits de corrosion au niveau des équipements d'échange thermique.
- Augmentation des coûts de filtration due essentiellement au remplacement fréquent des filtres.
- Érosion au niveau des pipes et des pompes.

III.5.3. Pertes de la solution d'amine

Les pertes d'amines peuvent se produire par entraînement de la solution, dégradation chimique de l'amine ou par fuites mécaniques et évaporation.

a) <u>Pertes par entrainement</u>

Ces pertes sont dues à l'entrainement physique par le gaz de l'absorbeur. Afin de réduire ses pertes, la configuration actuelle des absorbeurs comprend une section de lavage.

b) Pertes par dégradation

Ces pertes peuvent êtres causées par le contact avec l'air, comme elles peuvent être causées par des hautes températures de rebouilleur.

c) Pertes par évaporation

La vaporisation d'amine est due à une élévation de la tension de la vapeur de l'amine, la température et la concentration de l'amine. Ces pertes seront récupérées par un simple lavage à l'eau.

III.6. Etude d'une colonne à garnissages

La colonne à garnissage est sans doute le plus simple et le plus traditionnel des contacteurs gaz-liquide. En principe, il s'agit d'une colonne munie d'un plateau support, et remplie d garnissage de types très divers. Ces garnissages sont mis en place d'une manièrealéatoire le plus fréquemment et parfois d'une manière ordonnée. Le liquide ruisselle par gravité le long de ce garnissage après avoir été distribué au moyen d'un plateau situé au sommet de la colonne. Le gaz circule généralement à contre-courant du liquide, quoique des réalisations à Co-courant ou à courants croisés soient utilisées.

Les garnissages sont des pièces formées régulièrement en métal, céramique, verre, graphite, ou matière plastique [22].

Au fil des années, les types de garnissage proposés par les fabricants ont fortement évolué et actuellement on en trouve une grande variété On distingue trois grandes classes [23]:

- Les garnissages disposés en vrac.
- Les garnissages ordonnés ou structurés.
- Les grilles superposées.

Le choix du type de garnissage dépend d'un grand nombre de facteursdont les principaux sont [24] :

- Le prix du material.
- La résistance à la corrosion : elle impose souvent le choix d'éléments en verre, en inox,en graphite, en céramique ou parfois en métaux précieux.
- La surface spécifique : une grande surface accélère les échanges. Les pertes de charge sont généralement élevées lorsque la surface spécifique est grande.
- Les dimensions des éléments jouent un rôle important. On choisira

toujours des éléments de dimension uniforme pour éviter qu'ils ne s'emboîtent les uns dans les autres lorsqu'ils sont chargés en vrac.

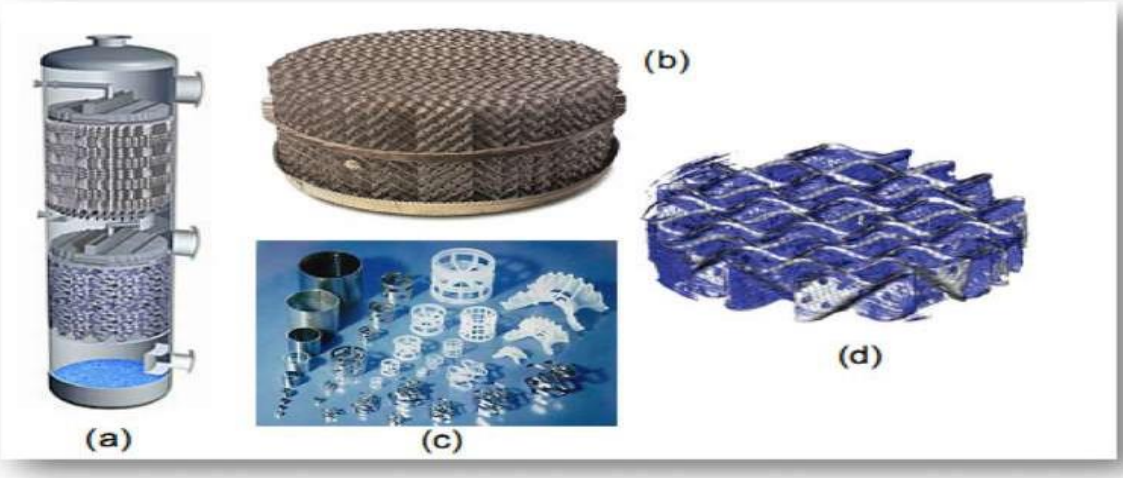


Figure III.6: (a) Schéma d'une colonne à garnissage, (b) Garnissage structuré, (c) Garnissage envrac,(d)Image d'un ruissellement de film liquide le long d'un garnissage[25].

III.6.1.Garnissages en vrac

Le garnissage vrac est composé d'éléments aux formes complexes disposés de manière aléatoire dans la colonne. Le transfert de matière entre le liquide et la vapeur se fait à la surface de chaque élément [25].

a. Anneaux Raschig

Ce sont des manchons cylindriques de hauteur égale au diamètre extérieur (dimension nominale). Le choix du matériau est extrêmement vaste : céramique (grès ou porcelaine), graphite, métaux et alliages, plastiques et verres. Les dimensions nominales courantes vont de 6,4 à 102 mm (1/4 à 4 in) [25].

b. Anneaux Pall

La surface intérieure d'un anneau Raschig se révèle beaucoup moins accessible au mouillage que sa surface extérieure, d'où l'idée de ménager des fentes transversales dans les parois en repoussant la matière à l'intérieure. Les anneaux Pall ainsi constitués permettent de réduire le volume de garnissage à mettre en œuvre, pour une opération donnée, d'environ 30 à 40 %. Ces anneaux, de plus en plus répandus, existent en céramique, métaux et plastiques ; les dimensions nominales courantes vont de 15,9 à 76 mm (5/8 à 3 in) [25].

c. Selles de Berl

Ces corps ont une forme dérivée du paraboloïde hyperbolique avec renforcement des arêtes et adjonction de nervures. Cette forme assure au lit une structure enchevêtrée provoquant une auto blocage qui diminue la poussée exercée par la charge sur les parois de la colonne. On constate également une amélioration de l'homogénéité de la fraction de vide. Le volume à mettre en œuvre pour une opération déterminée est sensiblement de 20 % inférieur à ce qu'il serait avec des anneaux Raschig. La production, essentiellement en céramique ou en plastique, s'effectue par moulage. Les dimensions nominales courantes vont de 6,4 à 76 mm (1/4 à 3 in) [25].

d. Selles Intalox

La forme générale de ces corps est celle d'un demi-tore engendré par un demi-cercle dont la concavité est tournée vers l'extérieur.

Leur production, essentiellement en céramique ou en plastique, peut être obtenue par extrusion [25].

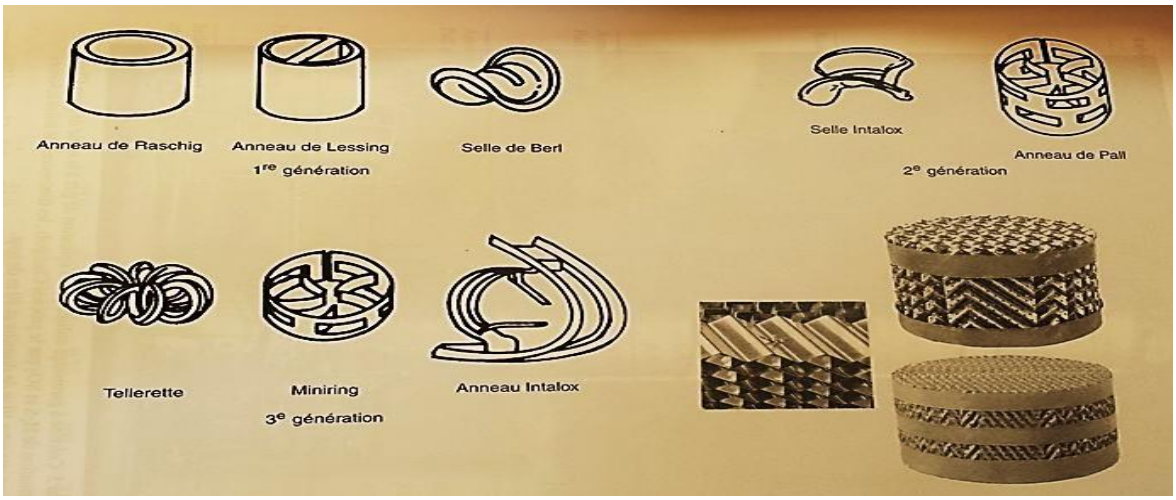


Figure III.6.1: Différents types de garnissage en vrac [22].

III.6.2. Les avantages et les inconvénients des colonnes à garnissage

Les Avantages :

- Elles sont moins chères que les colonnes à plateaux, surtout si le diamètre de la colonne n'est pas trop grand.
- Elles sont bien adaptées pour fonctionner dans un environnement acide et corrosif.

- Comme le liquide est peu agité, il est possible d'utiliser les absorbants qui ont tendance à mousser.
- Elles peuvent atteindre une grande efficacité d'absorption pour beaucoup de gaz.
- La faible rétention du liquide peut être aussi un avantage, principalement si l'absorbant est sensible à la température [26].

Les Inconvénients :

- Les particules solides présentes dans la phase liquide ou gazeuse peuvent facilement bloquer l'écoulement des phases au niveau du garnissage.
- Si le débit du liquide pour une raison quelconque diminue, la surface de garnissage ne pourra pas être mouillée correctement et la surface effective de contact diminuera.
- Les colonnes de petit diamètre et de grande hauteur nécessitent l'installation de ré-distributeurs de liquide [26].

III.6.3. Dimensionnement d'une colonne d'absorption

Le dimensionnement d'une colonne d'absorption consiste à calculer sa hauteur, son diamètre, de faire le choix de ses organes internes et de fixer leurs dimensions. D'un autre coté le calcul des pertes de charges et indispensable, vu que c'est un paramètre primordial dans le choix de la colonne idéale pour une séparation donnée.

Dimensionner une colonne à garnissage consiste à calculer sa hauteur et son diamètre, déterminer le débit d'engorgement et calculer les pertes de charges.

III.6.3.1. Bilan de matière

Que ce soit une colonne à plateaux ou à garnissage le schéma général d'une colonne d'absorption est représenté sur la figure suivante :

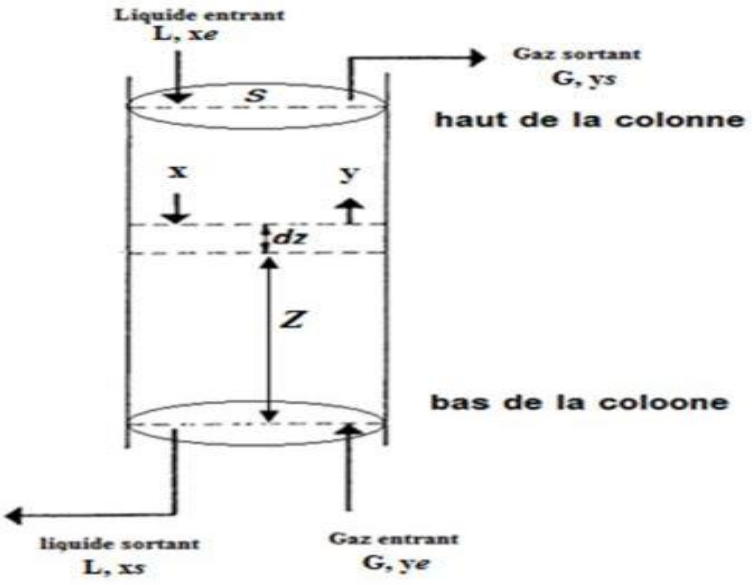


Figure III.6.3.1: Schéma du bilan de matière dans la colonne d'absorption [27].

Le flux molaire du soluté Φ entre les deux phases se traduit par une variation continue des fractions molaires en soluté (x, y) dans chaque phase tout au long de la colonne. On considérera néanmoins que l'on est en présence de phases suffisamment diluées et nous admettrons que les débits molaires restent constants tout au long de la colonne [28].

$$L_0 = L_s = cte = L \qquad \text{(III. 5)}$$

$$G_0 = G_s = cte = G \qquad \text{(III. 6)}$$

Entre le bas de la colonne et une section quelconque à la cote Z pour le soluté A, l'équation du bilan sur toute la colonne s'exprime comme suit :

$$G.\,y_e + L.\,x = G.\,y + L.\,x_s \qquad \text{(III. 7)}$$

Soit :

$$\frac{L}{G} = \frac{y_e - y}{x_s - x} \qquad \text{(III.8)}$$

Est l'équation de la droite opératoire dans laquelle G et L représentent respectivement le débit du liquide (solvant) et du gaz (molaire ou massique), x et x_s les titres en soluté de la phase liquide à la cote Z et en bas de la colonne, enfin y et y_e sont les titres en soluté de la phase gazeuse aux mêmes endroits.

III.6.3.2.Calcul de la hauteur des garnissages

Dans un processus d'absorption lorsque le régime est permanent, la vitesse de transfert de la matière à travers le film gazeux sera la même, et l'équation générale de

transfert de matière d'un composant peut être écrite comme suit [29]:

$$N_A=k_G\,(P_{AG}-P_{Ai})=k_L\,(C_{Ai}-C_{AL}) \qquad \text{(III.9)}$$

Où :

P_{AG} : la pression partielle dans le Cœur du mélange gaz.

C_{AL} : la concentration au cœur du mélange liquide.

P_{Ai} et **C_{Ai}** : sont les valeurs de la concentration à l'interface où les conditions d'équilibre sont supposées existées.

k_G et **k_L** : sont les coefficients de transfert dans le gaz et le liquide respectivement.

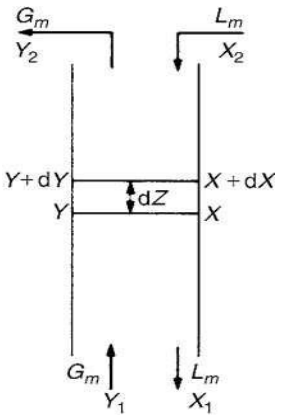


Figure III.6.3.2 : Colonne d'absorption à contre-courant

La figure montre les conditions établies pendant le fonctionnement continu d'une tour d'absorption gaz – liquide à contre – courant. La surface réelle de l'interface entre les deuxphases n'est pas connue, le terme a est donc introduit en tant que zone interfaciale par unité de volume de la colonne. Sur cette base, l'équation générale pour le transfert de matière peut s'écrire :

$$N_A a\,\Omega dZ=k_G a\,(P_{AG}-P_{Ai})\;\Omega dZ$$

$$=k_L\,a\,(C_{Ai}-C_{AL})\;\Omega dz \qquad \text{(III.10)}$$

Où:

N_A : Nombre de moles de soluté absorbé/unité de temps/unité de surface interfacial

a: surface interfacial par unité de volume de colonne

Ω: Section de la colonne

Z : hauteur du garnissage

L'aire interfaciale pour le transfert est égale : a dV = a Ω dz

III.6.3.2.a. Hauteur de la colonne basée sur les conditions dans le film gazeux

Un bilan de matière sur l'élément de volume dV, montre que le nombre de moles quittantla phase gaz est égal au nombre de moles pris par la phase liquide, d'où :

$$\Omega.\ G.dY = \Omega.\ L.dX \qquad \text{(III.11)}$$

Et $$G\ .\Omega\ .dY = N_A\,(adV) = k_G\ a\ (P_{Ai} - P_{AG})\Omega dZ \qquad \text{(III.12)}$$

Il est à noter que, dans un processus d'absorption, les concentrations de gaz et de liquidediminuent dans la direction ascendante et donc dX et dY seront tous les deux négatifs.

Puisque:

$$P_{AG} = \frac{Y}{1+Y}\ P_T \qquad \text{(III.13)}$$

$$P_{Ai} = \frac{Y_i}{1+Y_i}\ P_T \qquad \text{(III.14)}$$

$$GdY = K_G a P_T \left[\frac{Yi}{1+Yi} - \frac{Y}{1+Y}\right] dZ \qquad \text{(III.15)}$$

La hauteur Z requise de la colonne est obtenue par :

$$\int_0^Z dZ = Z = \frac{G}{K_G a P_T}\int_{Y1}^{Y2}\frac{(1+Y)(1+Yi)}{Yi-Y}\,dY \qquad \text{(III.16)}$$

La hauteur de l'unité de transfert :

$$(HUT)_G = \frac{G}{K_G a P_T} \qquad \text{(III.17)}$$

Le nombre d'unités de transfert:

$$(NUT)_G = \int_{Y1}^{Y2}\frac{(1+Y)(1+Yi)}{Yi-Y}\,dY \qquad \text{(III.18)}$$

Pour les solutions diluées:

$$Z = \frac{G}{K_G a P_T}\int_{Y1}^{Y2}\frac{dY}{Yi-Y} \qquad \text{(III.19)}$$

La hauteur de l'unité de transfert :

$$(HUT)_G = \frac{G}{K_G a P_T} \quad (III.20)$$

Le nombre d'unités de transfert:

$$(NUT)_G = \int_{Y1}^{Y2} \frac{dY}{Yi - Y} \quad (III.21)$$

III.6.3.2.b. Hauteur de la colonne basée sur les conditions dans le film liquide

Une analyse similaire peut être faite sur le film liquide. On peut donc écrire :

$$L\Omega dx = N_A\,(adV) = k_L\, a(C_{Ai} - C_{AL})\Omega dZ \quad (III.22)$$

Où les concentrations C sont en termes de moles de soluté par unité de volume de liquide

C_T = (mole de soluté+ solvant) / (volume du liquide)

$$X = \frac{C}{C_T - C} = \frac{\text{mole de soluté}}{\text{mole de solvant}} \quad (III.23)$$

$$X = \frac{X}{1+X}\, C_T \quad (III.24)$$

$$L.dX = K_L a C_T \left[\frac{X}{1+X} - \frac{Xi}{1+Xi}\right].dZ \quad (III.25)$$

$$\int_0^Z dZ = Z = \frac{L}{K_L a C_T} \int_{X1}^{X2} \frac{(1+X)(1+Xi)}{X - Xi}\, dX \quad (III.26)$$

La hauteur de l'unité de transfert :

$$(HUT)_L = \frac{L}{K_L a P_T} \quad (III.27)$$

Le nombre d'unités de transfert :

$$(NUT)_L = \int_{X1}^{X2} \frac{(1+X)(1+Xi)}{X - Xi}\, dX \quad (III.28)$$

Et pour les solutions diluées :

$$Z = \frac{GL}{K_L a C_T} \int_{X1}^{X2} \frac{dX}{X - Xi} \quad (III.29)$$

La hauteur de l'unité de transfert :

$$(HUT)_L = \frac{GL}{K_{GL} a C_T} \quad \text{(III.30)}$$

Le nombre d'unités de transfert:

$$(NUT)_L = \int_{X1}^{X2} \frac{dX}{X - Xi} \quad \text{(III.31)}$$

Où C_T, P_T, k_L, k_G sont constants tout au long de la colonne.

Z : Hauteur de la colonne (m)

III.6.3.3.Diamètre de la colonne

En peut calculer le diamètre de la colonne par la relation suivante :

$$D_C = \sqrt{\frac{4.Q_C}{\pi}} \quad \text{(III.32)}$$

Avec :

D_C : diamètre de la colonne (m)

Q_C : la section de la colonne (m^2)

III.6.3.4. Section de la colonne

La section de la colonne et calculée par la relation suivante :

$$Q_C = \frac{Q''_V}{U_{max}} \quad \text{(III.33)}$$

Avec

Qc : la section de la colonne (m^2)

U_{max} :la vitesse maximum de gaz ($m.s^{-1}$)

Q_C: débit volumique de gaz ($m^3.s^{-1}$)

III.6.3.5.Paramètre hydraulique d'une colonne a garnissage

Il s'agit de faire le calcul des pertes de charge, la capacité des garnissages et la rétention (holdup) :

a) Perte de charge :

La variation de la perte de charge en dessous du point de charge à travers des lits d'anneaux Raschig ou Pall, ou de selles de Berl ou Intalox peut être calculée à l'aide de la formule empirique suivante, proposée par Leva (1953) :

$$\Delta P = \alpha . 10^{L.\beta} . \frac{G^2}{\rho_G} \quad \text{(Pa. } m^{-1} \text{ de hauteur garnie)} \quad \text{(III.34)}$$

Dans laquelle :

L et **G** : sont les débits massiques de liquide et de gaz par unité de surface de section droite de la colonne (kg. s^{-1} m^{-2}).

$\boldsymbol{\rho_G}$: La masse volumique du gaz (kg. m^{-3})

$\boldsymbol{\beta}, \boldsymbol{\alpha}$: Constantes caractéristiques du garnissage.

Les caractéristiques du garnissage et donne par tableaux dans l'annexe 1.

b) Capacité de garnissage :

En ce qui concerne la prévision des limites d'engorgement, un certain nombre de corrélations empiriques ont été proposées. Les plus utilisées sont dérivées de celle établie par Sherwood et al dès 1938 pour des garnissages d'anneaux en vrac, et reprise par Eckert (1970).

Les corrélations publiées dans la littérature sous forme d'abaques permettent d'estimer la vitesse du gaz à l'engorgement pour une colonne donnée. Les règles de l'art communément adoptées font que l'on retient comme valeur de fonctionnement une vitesse de gaz de l'ordre de 50% à 80% de la vitesse à l'engorgement.

Cette corrélation permet le calcul de la vitesse du gaz à l'engorgement à l'aide d'une relation graphique entre les deux groupes :

$$A=\frac{U^2 .a_p.\varphi}{g.\varepsilon^3} . \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right). \mu^{0.2} \qquad \text{(III.35)}$$

Et: $$B=\frac{L}{G}\sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \qquad \text{(III.36)}$$

Avec:

U : Vitesse du gaz à l'engorgement dans la colonne supposée vide (m.s^{-1})

$\mathbf{a_p}$: Surface spécifique du garnissage (m^{-1})

L : Débit massique de liquide (kg. s^{-1})

G : Débit massique de gaz (kg. s^{-1})

$\boldsymbol{\varepsilon}$: Fraction de vide du garnissage (m^{-1})

g : Accélération de la pesanteur (m. s^{-2})

$\boldsymbol{\mu}$: Viscosité du liquide (Cp)

$\boldsymbol{\varphi} = \frac{\rho_{H2O}}{\rho_L}$: Terme correctif pour les liquides visqueux de densité différente de celle de l'eau

La relation entre les groupes A et B est exprimé par la courbe d'engorgement sur la figure (**III.3.6.3.5**) que représente l'abaque de Sherwood et al modifié par Eckert. On trouve également des courbes qui donnent la perte de charge par mètre de hauteur garnie. La zone
hachurée entre les deux courbes en pointillé correspond à la région du point de charge défini précédemment.

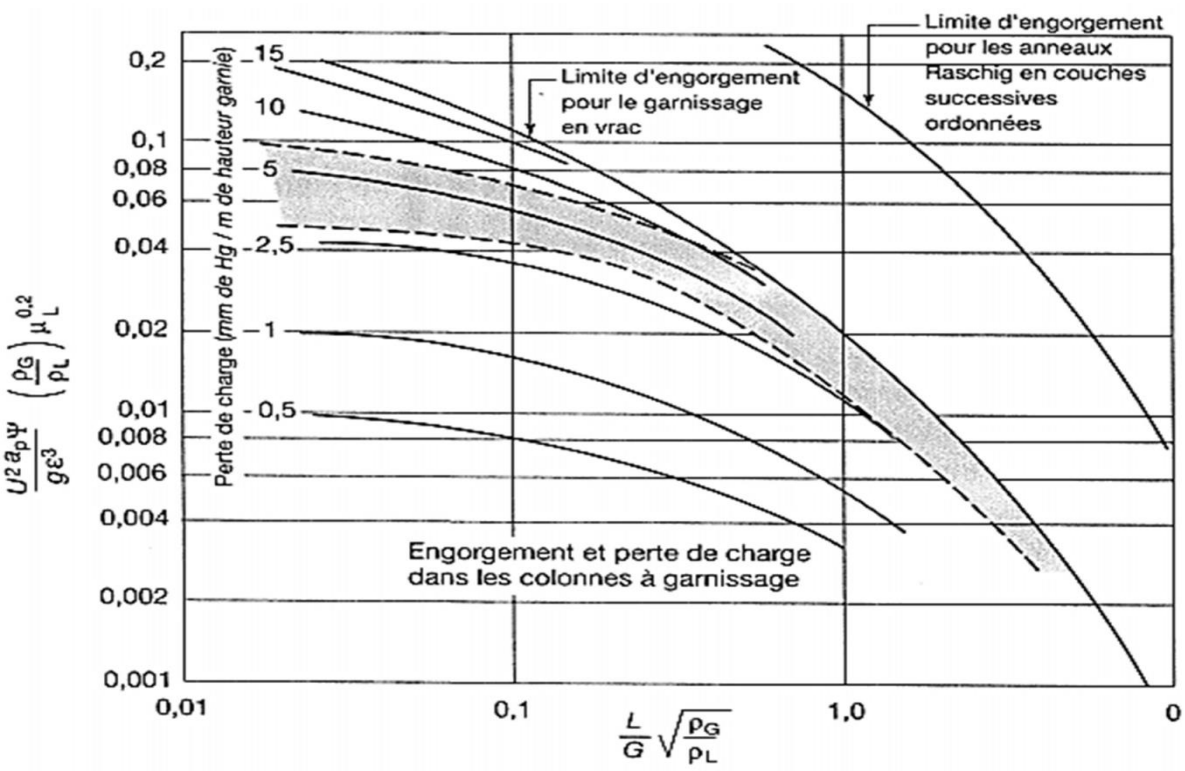


Figure III.3.6.3.5 : Abaque généralisé représentant l'engorgement et les pertes de charge au sein d'un garnissage [30].

b) Rétention (Holdup)

Les rétentions liquides sont les quantités de fluide contenues dans la section efficace de transfert dans la colonne par unité de volume de colonne vide. C'est la rétention de liquide (liquide holdup) qui est le plus souvent mesurée, puis on en déduit la rétention gazeuse connaissant la porosité du garnissage. La rétention liquide, notée *h*, joue un rôle important sur les pertes de pression de la colonne en fonctionnement et

sur les performances du transfert. On peut trouver dans la littérature de nombreuses corrélations donnant la rétention liquide en fonction des conditions d'écoulement. A titre d'exemple nous pouvons citer les travaux de MACKWLAK (1989), qui ont proposé la formule simplifie suivante :

$$h = \left(\frac{12\mu_L U_L a_P^2}{g\rho_L} \right) \qquad \text{(III.37)}$$

Avec :

h_L : Rétention dynamique, en volume de liquide par unité de volume occupé par le garnissage.

μ_L: Viscosité du liquide (Cp)

a_P : Surface spécifique de garnissage (m^{-1})

U_L : Vitesse de liquide ($m.s^{-1}$)

Chapitre IV
Discussion et résultat obtenus

Le développement de l'informatique dans le domaine de simulation, nous permet de résoudre le problème de calcul manuel lent, en utilisant comme outil des logiciels de simulation, quelque simulateur existant :

- ASPEN PLUS
- CHEM CAD
- HYSIM
- HYSYS
- PRO/II

Sont les plus répandus et qui deviennent de plus en plus indispensables pour concevoir de nouvelles unités et pour optimiser les procédés industriels qui fonctionnent parfois loin de leur optimum. Le simulateur HYSYS est l'un des plus performants logiciels de simulation. Pour cela; nous avons fait la simulation de la colonne de désulfuration de GPL par logiciel HYSYS.

IV.1. Définition de la simulation

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. [31]

IV.1.1.Utilisation du simulateur

Le simulateur peut être utilisé lors de la conception d'un procédé industriel afin de :

- Établir des bilans de matière et d'énergie d'un procédé industriel.
- 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.
- Déterminer les performances des équipements.

IV.2. Description du procédé de la désulfuration de GPL

Les flux de GPL acides de toutes les unités de l'usine sont mélangés et introduits au fond de la colonne de désulfuration C.203601. L'amine généralement utilisée pour extraire le CO_2 et le H_2S est le mono-éthanol amine (MEA). Cependant, le MEA pur n'est pas utilisé dans l'industrie en raison de sa forte corrosivité dans présence de gaz acide. Par conséquent, une solution de MEA dans l'eau est utilisée comme solvant.

Le solvant, c'est-à-dire le mélange MEA-eau, est introduit au sommet de l'absorbeur. Le débit de l'eau aminée pauvre est contrôlé à l'aide d'un régulateur de débit. Le GPL traité, c'est-à-dire le GPL doux, sort par le haut de l'absorbeur. Tout MEA emporté est récupéré du gaz non corrosif en l'envoyant dans un tambour séparateur d'amines.

Afin de récupérer le MEA de sortie, ce dernier est envoyé vers une unité de récupération où le H_2S est éliminé et le solvant est recyclé vers la colonne C.203601.

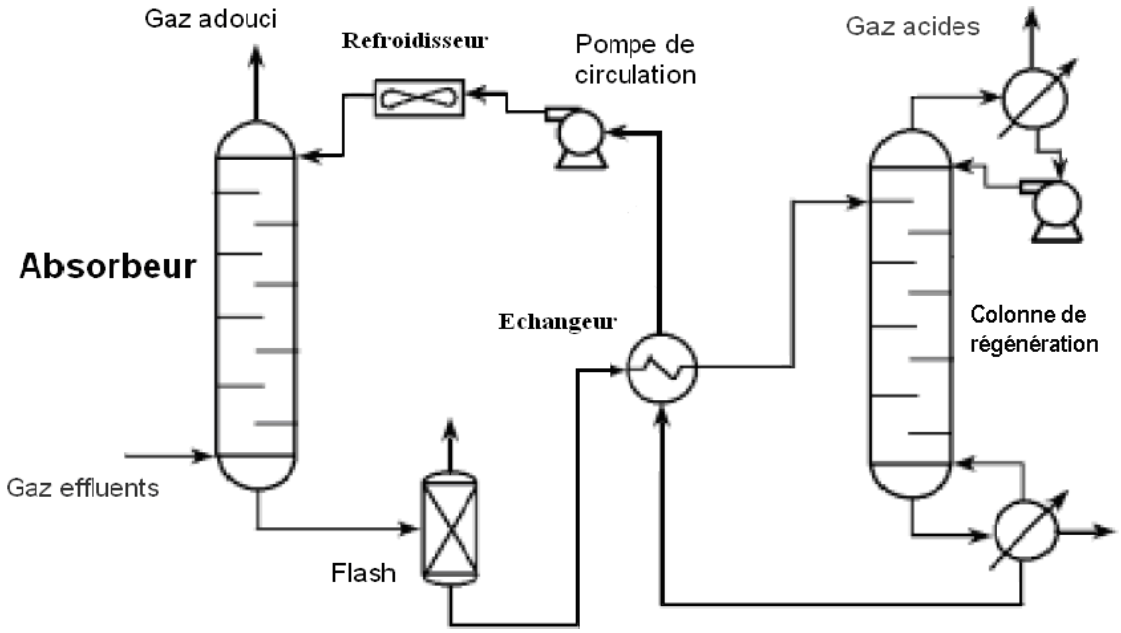


Figure IV.2 : Principe du procédé de désulfuration

IV.3. Simulation du procédé de désulfuration

IV.3.1.Présentation du logiciel HYSYS

Le Simulateur HYSYS est un ensemble de modèles mathématiques des opérations unitaire (ballon, colonne de distillation, compresseur, vanne…etc.), ces opérations sont connectées dans un schéma de procédé PFD par le courant d'information généré dans ces opérations, donc le HYSYS est un programme informatique pour la simulation des procédés de l'industrie de gaz, des procédés de raffinage et de la pétrochimie, soit à l'état stationnaire ou bien dynamique.

Le HYSYS présent plusieurs modèles thermodynamiques avec leur domaine d'application on peut avoir :

- Modèles spéciaux pour les amines.

- Modèles utilisant la pression de vapeur (équation d'Antoine, NK10 et table Esso).
- Modèles spéciaux pour la vapeur d'eau (ASTM stream, NBS stream).
- Modèles semi empiriques.
- Modèles hybrides (pour les systèmes à forte polarité, forte déviation par rapport à l'idéalité, azéotropes). [31]

IV.3.2.Modèle mathématique

Le modèle mathématique est composé d'une série d'équations développées dans l'objectif de décrire le comportement d'un système donné (opération unitaire: séparation de phases, fractionnement de composants, compression, détente, échange de chaleur ou autre).

Ce sont des équations de conservation de masse, d'énergie et de quantité de mouvement. Ces équations peuvent être algébriques ou différentielles. [32]

IV.3.3.Modèle thermodynamique

Les modèles thermodynamiques sont nécessaires pour le calcul des propriétés physiques des fluides dont les hydrocarbures sur un éventail de conditions de fonctionnement.

Le modèle thermodynamique choisi est "Acid Gaz-Chemical solvant package" utilisé pour les procédés d'élimination des gaz acides. Le modèle d'amine "Acid Gaz-Chemical solvant package" contient les modèles thermodynamiques développés pour les propriétés du système. Leur modèle de propriété d'amine est disponible sur une option avec Aspen HYSYS nous donnant accèdent à un modèle prouvé de propriété pour la simulation fiable pour l'utilisation d'amine, tout en maintenant la capacité d'employer les possibilités d'écoulement puissantes dans l'Aspen HYSYS.

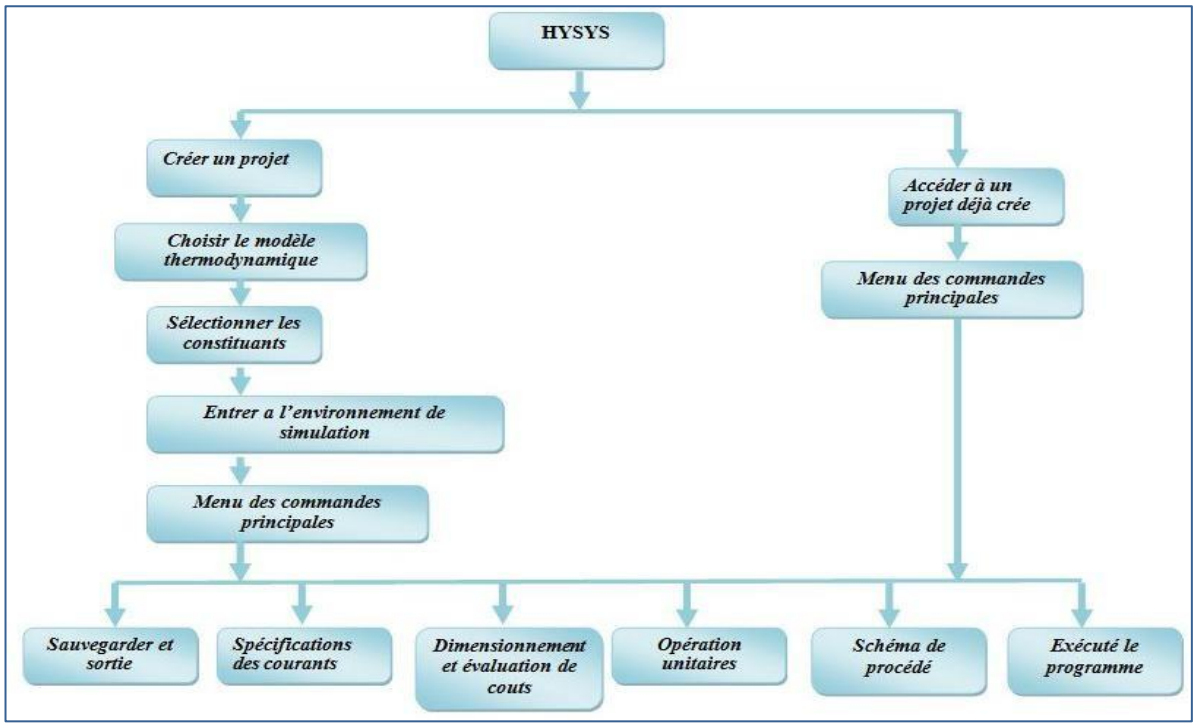


Figure IV.3.3. Structure opérationnelle du simulateur HYSYS

IV.4. Détail sur la colonne de désulfuration

Le schéma fonctionnel et les données de l'entrée et de la sortie ainsi que certains résultats d'ASPEN HYSIS, détaillé dans la figure ci-dessous. La colonne de désulfuration est une colonne garnie de hauteur Z, rempli d'anneaux métalliques Pall de taille appropriée.

Le flux d'amine pauvre entre en haut, et sort en bas de la colonne. Le GPL acide entre au bas de la colonne, et sort en haut. Les compositions d'entrée et de sortie sont présentées dans les tableaux ci-dessous. Les tableaux IV.5.1 et IV.5.2, IV.5.3 montrent les valeurs d'entrée de GPL et l'amine, les tableaux IV.6.1 et IV.6.2, IV.6.3 montrent les résultats de simulation d'ASPEN HYSIS ainsi que certains résultats industriels.

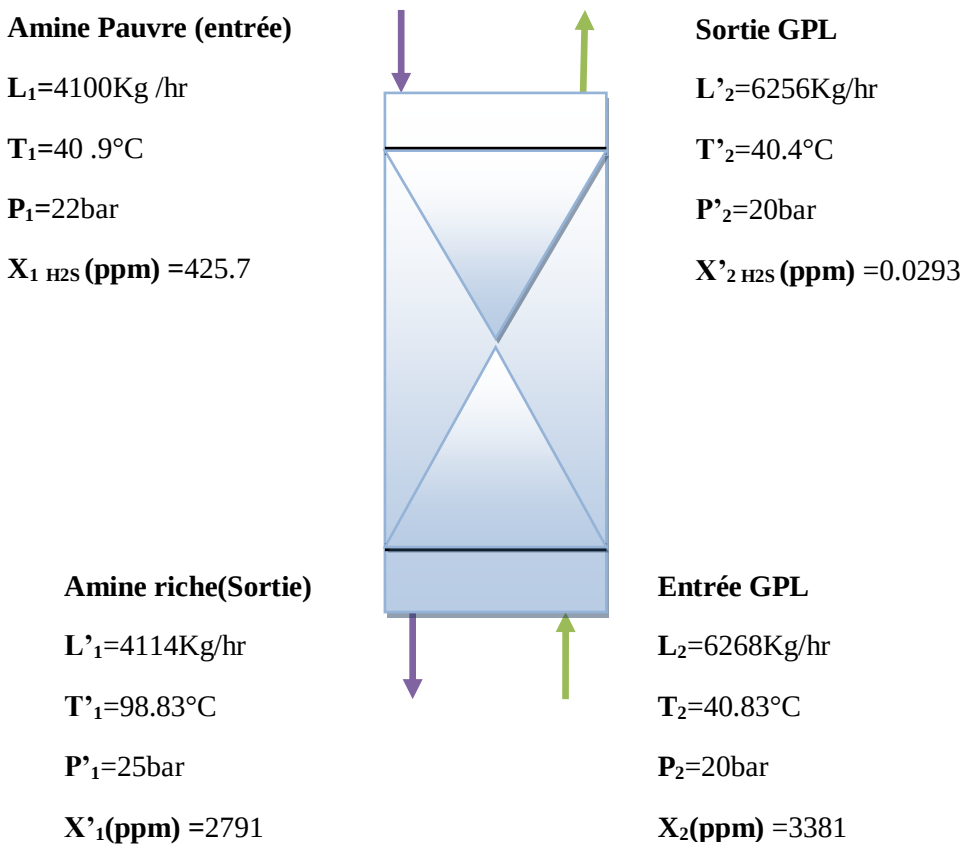


Figure IV.4. Schéma fonctionnelle de la colonne de désulfuration C.203601

IV.5. Les paramètres et les compositions de l'alimentation de la colonne C.203601 :

Tableau IV.5.1 : L'amine pauvre (solvant) à l'alimentation

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
Température, T_1	40,9°C	**H_2S, ppm**	425,7
Pression, P_1	22 bars	**Concentration MEA**	30%
Débit massique, L_1	4100Kg/hr	**H2O**	70%

Tableau IV.5.2 : Les paramètres d'entrée de la charge GPL

Paramètre	Valeur
Température, T_2	40,83°C
Pression, P_2	20bars
Débit massique, L_2	6268Kg/hr
H_2S, ppm	3381

Tableau IV.5.3 : Les compositions de la charge GPL

Paramètre	Valeur
Ethane	0,83 Vol %
Propane	10,87 Vol %
i-butane	14,92 Vol %
n-butane	6,33 Vol %
i-pentane	0,49 Vol %
n-pentane	0,03 Vol %
Propène	39,02 Vol %
Trs2-Butène	7,08 Vol %
i-butène	7,86 Vol %
Cis2-butène	6,00 Vol %
1-butène	5,84 Vol %
H2O	0,18 Vol %
Cis2-pentène	0,2 Vol %
H_2S	0,34 Vol %

IV.6. Les résultats obtenus par le simulateur :

Tableau IV.6.1 : L'amine riche à la sortie de la colonne

Paramètre	Valeur d'ASPEN HYSIS
Température, T'_1	98,83°C
Pression, P'_1	25bars
Débit massique, L'_1	4114Kg/h
H_2S, ppm	2791

Tableau IV.6.2 : Paramètre de sortie GPL désulfuré

Paramètre	Valeur d'ASPEN HYSYS
Température, T'_2	40,4°C
Pression, P'_2	20bars

Débit massique, L'$_2$	6256Kg/hr
H_2S, ppm	$2,293\times10^{-2}$

Tableau IV.6.3 Les compositions de GPL désulfuré obtenus par HYSYS

Paramètre	Valeur d'ASPEN HYSIS
Ethane	0,84 Vol %
Propane	10,91 Vol %
i-butane	14,99 Vol %
n-butane	6,36 Vol %
i-pentane	0,49 Vol %
n-pentane	0,03 Vol %
Propène	39,11 Vol %
Trs2-Butène	7,10 Vol %
i-butène	7,88 Vol %
Cis2-butène	6,02 Vol %
1-butène	5,85 Vol %
Cis2-pantène	0,20 Vol %
H_2S	$2,293\times10^{-6}$ %
MEA	0,05 Vol %
H2O	0,16 Vol %

La simulation de la colonne C.203601 nous permet de qualifier le GPL récupéré de la tête à une quantité de H_2S très faible $2,293\times10^{-6}$ %

IV.7. Schéma de simulation :

Dans la figure suivante on présente le schéma PFD de l'absorption/désorption de H_2S réalisé à l'aide du simulateur HYSYS

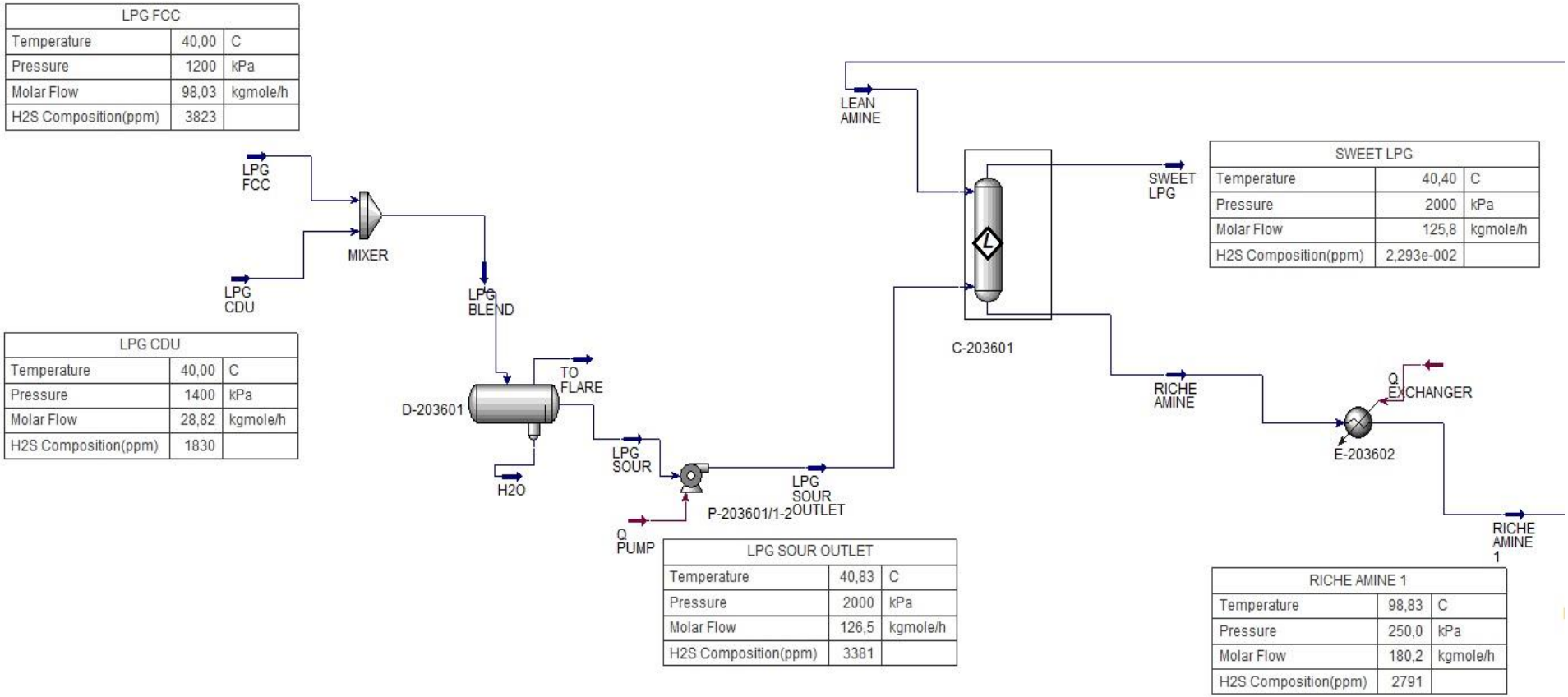


Figure IV.7.1 : Schéma de simulation de C.203601 (absorption)

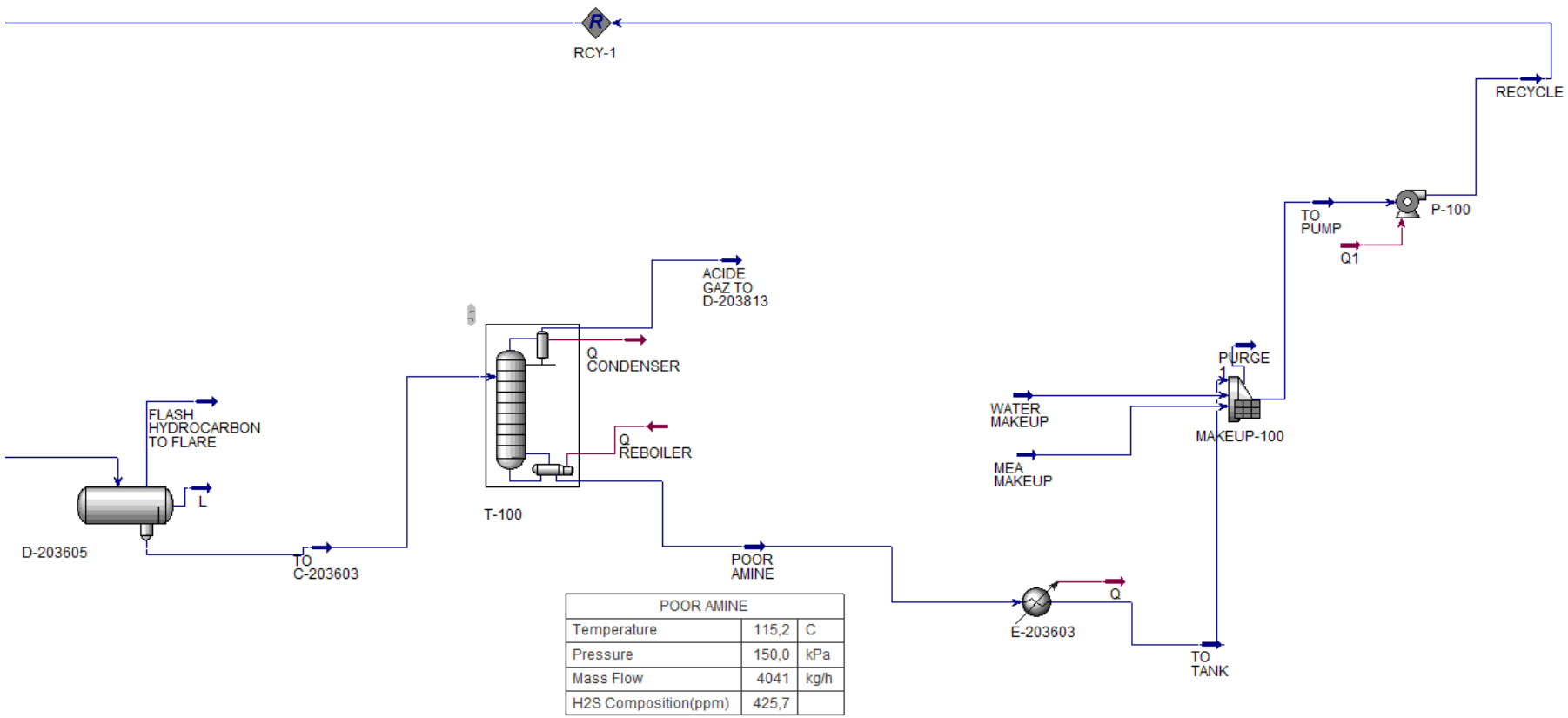


Figure IV.7.2 : Schéma de simulation (Régénération MEA)

IV.8. Influence de quelque paramètre sur le fonctionnement de la colonne de désulfuration

IV.8.1. La température

La température de la colonne joue un rôle important dans le contrôle de l'absorption de H_2S. Une augmentation de la température de la colonne favorise la vitesse de réaction. Cependant, la solubilité du H_2S dans le solvant (c'est-à-dire dans le mélange MEA-eau) au-dessus de 40 °C diminue, ce qui finalement diminue l'absorption de H_2S.

Sur la base de ces observations qualitatives, nous avons sélectionné certain valeur de température pour ces conditions de fonctionnement, les résultats de la simulation sont présentés dans le tableau ci-dessous et indiquent que le débit de H_2S augmente avec l'augmentation des températures d'amine. Cela peut être attribué à la baisse solubilité du H_2S dans le MEA avec l'augmentation de la température.

Tableau IV.8.1 : L'influence de température de l'amine pauvre

	Température de l'amine pauvre (°C)	**H_2S en GPL désulfuré (ppm)**
.La concentration de MEA 30%(La tète de colonne)	**38**	**$2{,}09\times10^{-2}$**
	39	**$2{,}18\times10^{-2}$**
	40(Valeur de référence)	**$2{,}29\times10^{-2}$**
	41	**$2{,}41\times10^{-2}$**
.La pression 20bars	**42**	**$2{,}52\times10^{-2}$**

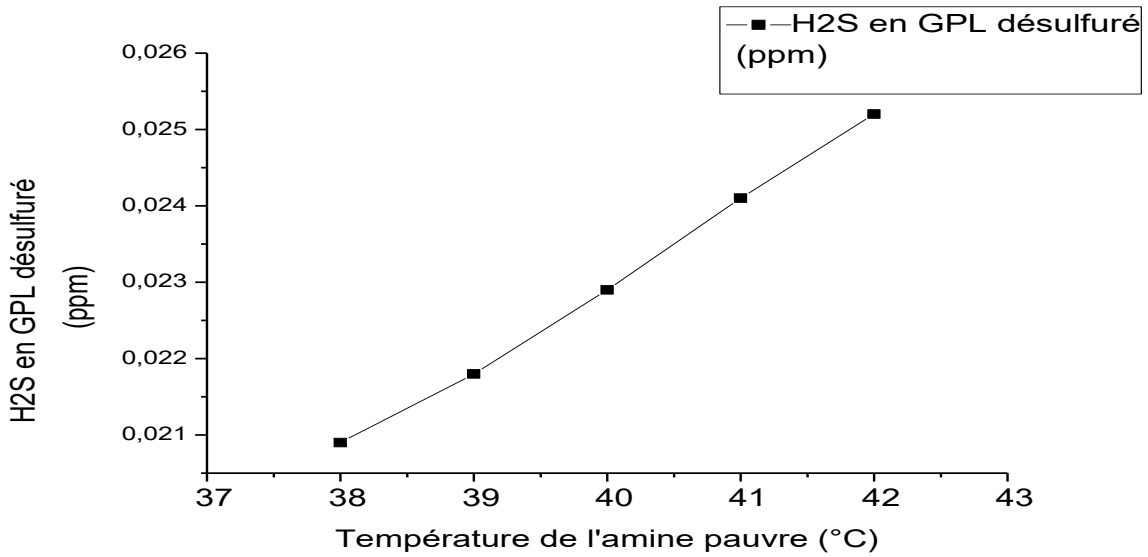


Figure IV.8.1 Influence de la température de l'amine pauvre sur la quantité de H_2S dans GPL désulfuré

IV.8.2 . La pression :

La pression de l'absorbeur est un autre paramètre important qui influence sur la quantité de H_2S éliminée, les résultats de la simulation sont présentés dans le tableau tableau VI.8.2**.**

L'augmentation de la pression de l'absorbeur entraîne des concentrations plus faibles de H_2S dans le flux de GPL doux et une meilleure absorption de H_2S dans l'amine riche.

Tableau IV.8.2 : Influence de la pression de colonne sur la quantité de H_2S dans GPL désulfuré

	La pression de la colonne (bar)	**H_2S en GPL désulfuré (ppm)**
.La concentration de MEA 30%(La tète de colonne) **.**La température 40°C	**20(Valeur de référence)**	**$2,293\times10^{-2}$**
	21	**$2,291\times10^{-2}$**
	22	**$2,290\times10^{-2}$**
	23	**$2,289\times10^{-2}$**
	24	**$2,288\times10^{-2}$**
	25	**$2,287\times10^{-2}$**
	26	**$2,285\times10^{-2}$**

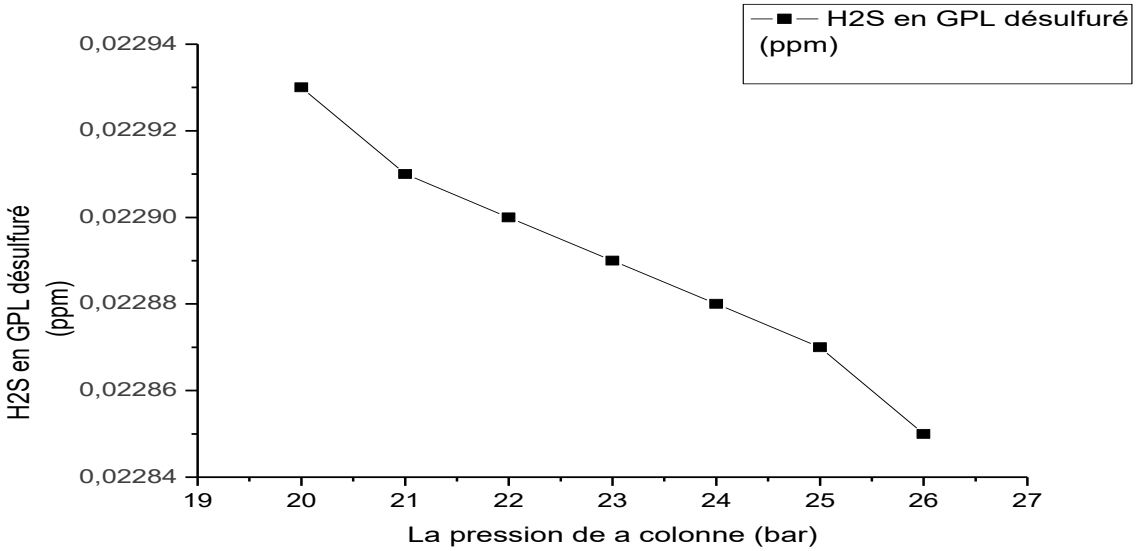


Figure IV.8.2 : Influence de la pression de colonne sur la quantité de H_2S dans GPL désulfuré

IV.8.3. La concentration de solvant :

La concentration de l'amine pauvre est d'une importance significative en raison de son impact sur la qualité du GPL doux et la corrosion associée (des concentrations plus faibles d'amine pauvre peuvent conduire à la corrosion. Une forte charge en amine conduit également à la corrosion.

Les résultats de la simulation sont présentés dans le tableau 9 et la figure7, l'augmentation de la concentration de l'amine pauvre diminue la teneur H2S dans le flux de GPL doux, tandis qu'elle augmente dans l'amine riche.

Tableau IV.8.3 : Influence de la concentration de MEA sur la quantité de H_2S dans GPL désulfurée.

	La concentration de l'amine pauvre W %	**H_2S en GPL désulfuré (ppm)**
.La température 40°C	**29,3**	**$2,46\times10^{-2}$**
	29,5	**$2,37\times10^{-2}$**
.La pression 20bars	**29,8**	**$2,32\times10^{-2}$**
	30(Valeur de référence)	**$2,293\times10^{-2}$**
	30,2	**$2,26\times10^{-2}$**
	30,5	**$2,21\times10^{-2}$**

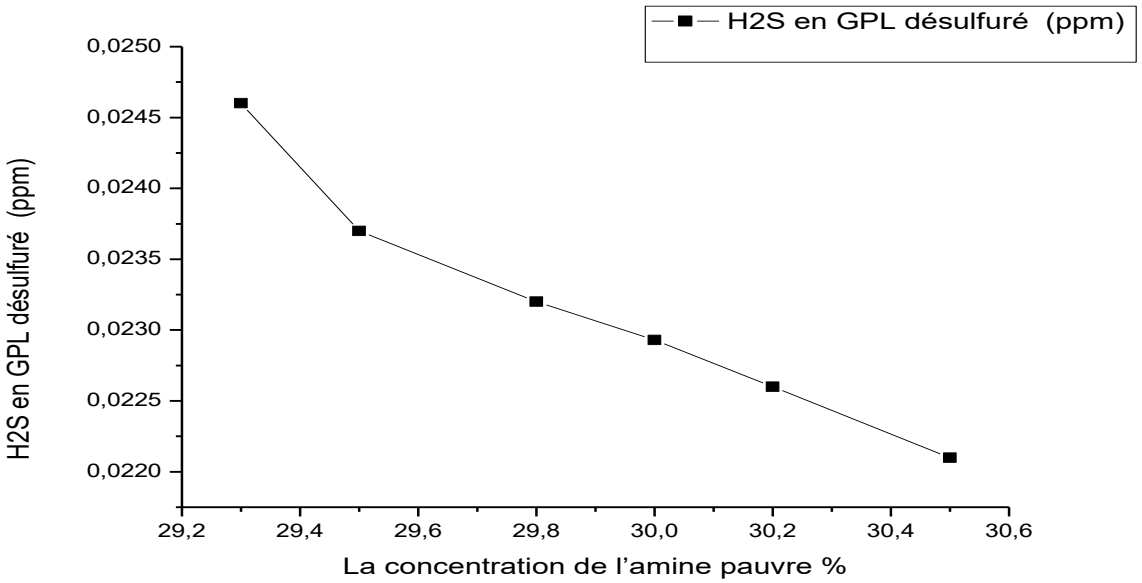


Figure IV.8.3 Influence de la concentration de l'amine pauvre sur la quantité de H_2S dans GPL désulfuré

L'effet de ces trois paramètres de fonctionnement sur la teneur de H_2S en GPL désulfuré est résumé dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Effet (qualitatif) des paramètres opératoires sur la concentration de H2S dans le GPL désulfuré

Paramètre	Minimum	Maximum	Effet sur la teneur de H_2S dans le GPL
Température de l'amine pauvre	38°C	42°C	Augmente (indésirable)
La pression de la colonne	20 bar	26 bar	Diminue (Désirable)
La concentration de l'amine pauvre	29.3 %	30.5 %	Diminue (Désirable)

IV.9 Interprétations des résultats

Après la simulation dans laquelle nous avons étudié la variation de quantité de H_2S dans le GPL doux en fonction de trois paramètres tel que :

Quantité de H_2S dans le GPL traité = f(T, P, W%) dans des intervalles suivantes :

- ✓ 38≥ T ≥42°C
- ✓ 20≥ P ≥26 bar
- ✓ 29.3 ≥W ≥30.5 W%

Lorsque en varier l'un de ces paramètres les deux autres on les prend à conditions initiales.

Les conditions initiales sont:

- ✓ T= 40°C
- ✓ P=20bar
- ✓ W= 30% MEA

Les solutions optimales obtenues par ASPEN HYSIS dans les intervalles précédents sont :

A T_{opt}= 38°C la valeur optimale de H_2S dans le GPL est **2,09×10^{-2}.**

P_{opt}= 26 bar la valeur optimale de H_2S dans le GPL est **2,285×10^{-2}.**

W_{opt}=30,5% la valeur optimale de H_2S dans le GPL est **2,21×10^{-2}**

IV.10 Partie Calcule

Données relatives au garnissage :

- Anneaux Pall en acier (35 mm), en vrac.
- Facteur de vide : $\varepsilon = 0.95$.
- Surface spécifique : a_p=216 m^2/m^3.

Gaz à traiter :

- Mélange à 0.34% molaire de H_2S.
- Masse volumique à 40°C : $\rho = 520$ Kg/m^3

Solvant (phase liquide)

- Solution aqueuse à 30% en volume de MEA.
- Viscosité à 40°C : μ_L = 2.51 cPo.
- Masse volumique à 40°C : ρ = 1020 Kg/m^3 .

IV.10.1. Calcul de la vitesse maximale du gaz U **dans la colonne vide**

La vitesse est accessible à l'aide de l'abaque de Sherwood et al modifié par Eckert cet abaque permet de prévoir pour une valeur fixée de la quantité B=$\frac{L}{G}\sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}}$ la valeur de la quantité A qui dépend des propriétés physiques du fluide et des caractéristiques du

garnissage.

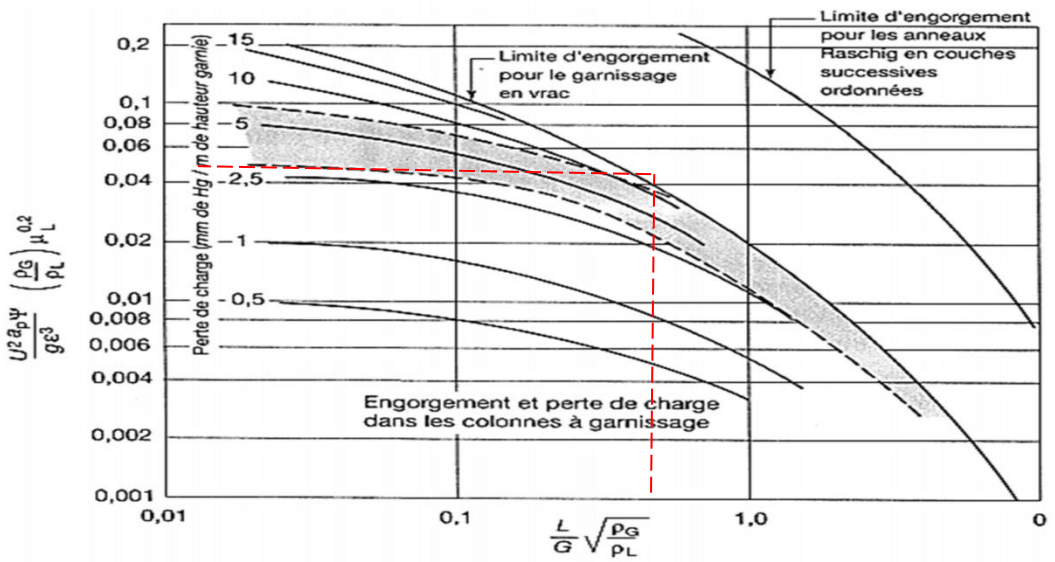


Figure IV.10.1 : Abaque de Sherwood et al modifié par Eckert donnant A en fonction de B

La figure IV.10.1 donne directement la vitesse d'engorgement en fonction de la quantité $B=\frac{L}{G}\sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}}$.

Le rapport des débits étant exprimé en masse. On aura :

$$B = \frac{L}{G}\sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} = \frac{4100}{6268}\sqrt{\frac{520}{1020}} = 0.467$$

On admettra que la perte de charge maximale est de 10 mm Hg /mètre de hauteur garnie. La courbe correspondante donne :

$$A = \frac{U^2 . a_p . \varphi}{g . \varepsilon^3} . \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right) . \mu^{0.2} = 0.042$$

U étant la vitesse maximale d'engorgement de la phase gazeuse ($cm.s^{-1}$) cette formule est valable en unités CGS, mais la viscosité doit être exprimée en centpoises.

$\varphi = 0.98$ $\frac{\rho_G}{\rho_L} = 0.51$

$a_p = 216\ m^{-1}$ $\mu^{0.2} = 1.2021$ CPo

$\varepsilon = 0.95$ $g = 9.81\ m/s^2$

A.N: $U^2 = = \frac{0.042 \times 9.81 \times 0.95^3}{216 \times 0.98 \times 0.51 \times 1.2021} = 0.0027$ m/s

U = 0.052 m/s= 5.2 Cm/s

On choisira donc une vitesse de gaz égale à :

U_G = 0.5×0.052= 0.026 m/s

IV.10.2. Les pertes de charge :

On a: $\Delta P = \alpha . 10^{L.\beta} . \frac{G^2}{\rho_G}$

Avec: S = 2.π.r.h = 2×3.14×0.6×17.62= 66.39 m^2

$\alpha = 0.4$ et $\beta = 0.033$ à partir le tableau dans l'annexe 1.

L = 4100 Kg/h = $\frac{4100}{3600 \times 66.39} = 0.017$ Kg/s.m^2

G = 6268 Kg/h = $\frac{6268}{3600 \times 66.39}$ = 0.026 Kg/s.m^2

ρ_G=520 Kg/m^3

A. N: $\Delta P = 0.4 \times 10^{0.017 \times 0.033} \times \frac{0.026^2}{520} = 5.21 \times 10^{-7}$ (Pa. m^{-1} de hauteur garnie)

Conclusion Générale

Conclusion générale

Notre travail a consisté à étudier un problème industriel et environnemental en même temps. Il a consisté à étudié une colonne de désulfuration qui devait être conçue pour épurer ou laver un effluent gazeux d'un gaz polluant (H_2S).

Le but de cette étude est de présenter et de discuter l'utilisation d'Aspen HYSYS pour simuler l'élimination du H_2S à partir de gaz pétrole liquéfié par absorption chimique en utilisent un solvant amine MEA et à simuler l'effet total de la réduction de l'efficacité dans une unité de désulfuration du GPL, et aussi limitée à la détermination du paramètres hydraulique de la colonne (la vitesse maximale de gaz, les pertes de charge).

À l'aide de simulation par programme HYSYS, nous avons étudié l'effet des températures d'amine, ainsi la pression et la variation de la concentration d'amine dans un intervalle de 29.3% jusqu'à 30.5%, pour obtenir le minimum de H_2S dans le gaz doux. Les résultats obtenus sont présentés sous forme des courbes avec des commentaires clairs.

Annexes

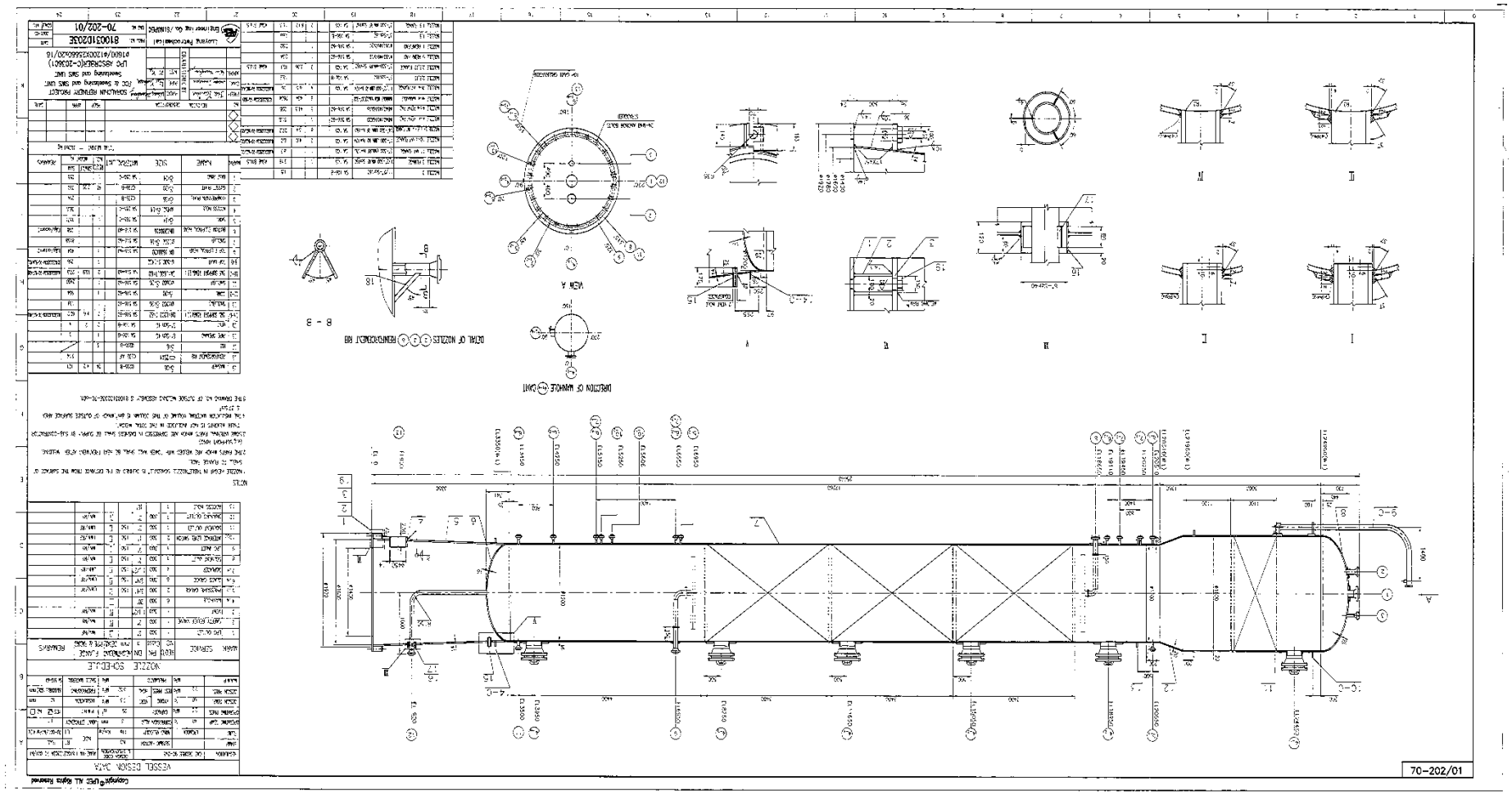
Annexe 1 : Caractéristique des anneaux pall et lessing

TYPE ET MATÉRIAU	DIMENSION (in.)	DIMENSION (mm)	ÉPAISSEUR DE LA PAROI (mm)	NOMBRE D'ÉLÉMENTS PAR m³	POIDS SPÉCIFIQUE APPARENT (kg/m³)	SURFACE SPÉCIFIQUE (m²/m³)	FRACTION DE VIDE (%)
Anneaux Lessing en céramique	2	51	9,5	5 500	800	110	68
	1 1/2	38	6,5	14 000	900	150	60
	1	25	3	46 000	800	220	66
Anneaux Lessing en acier	2	51	1,2	5 500	580	120	93
	1 1/2	38	0,9	14 000	610	170	92
	1	25	0,7	46 000	690	250	91
	3/4	19	0,6	100 000	760	310	90
	1/2	13	0,5	370 000	880	500	89
	1/4	6,3	0,5	3 000 000	1 600	1 000	80
Anneaux Pall en céramique	4	102	9,5	800	420	56	82
	2	51	5	6 000	550	125	78
	1	25	3	50 000	640	220	73
Anneaux Pall en acier	2	51	1	6 000	400	105	95
	1 3/8	35	0,8	19 000	430	145	95
	1	25	0,6	50 000	500	240	94
	5/8	16	0,4	200 000	550	370	93

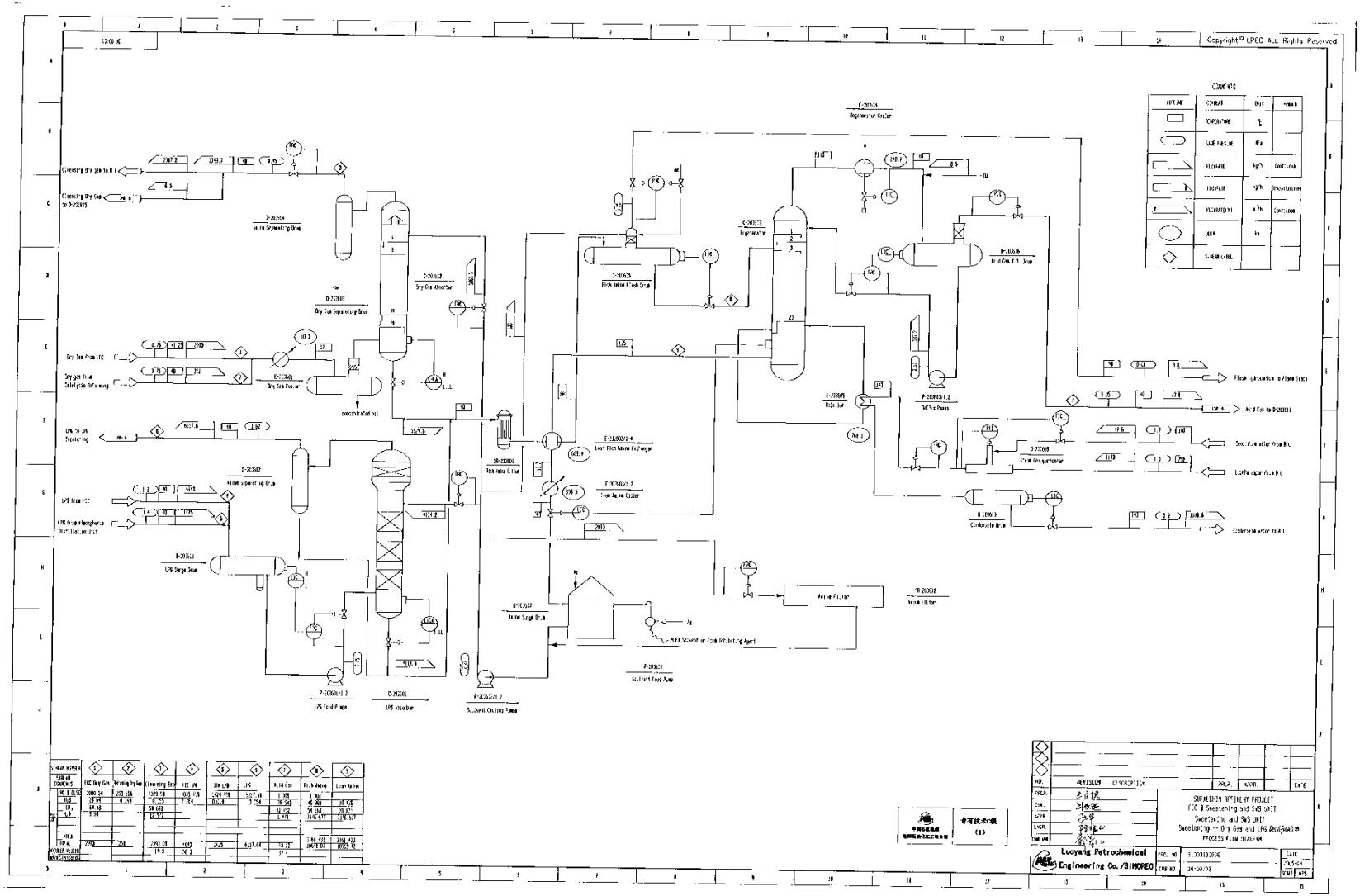
Annexe 2 : Coefficients α et β pour le calcule de la perte de charge

GARNISSAGE					α	β
TYPE	DIMENSION (in.)	DIMENSION (mm)	ÉPAISSEUR DE LA PAROI (mm)	FRACTION DE VIDE (%)		
Anneaux Raschig en céramique	3	76	9,5	75	0,74	0,031
	2	51	6,5	75	1	0,03
	1	25	3	73	2,2	0,045
	1/2	13	2,5	64	10	0,1
Anneaux Raschig en acier	2	51	1,2	94	0,95	0,03
	1 1/2	38	0,9	94	1,2	0,04
	1	25	0,7	93	1,7	0,043
Anneaux Pall en céramique	2	51	5	78	0,55	0,025
	1	25	3	73	1,45	0,033
Anneaux Pall en acier	2	51	1	95	0,25	0,025
	1 3/8	35	0,8	95	0,4	0,033
	1	25	0,6	94	0,6	0,03
Selles de Berl	1 1/2	38		75	0,6	0,03
	1	25		70	1,5	0,035
	1/2	13		65	5	0,04
Selles Intalox	1 1/2	38		74	0,55	0,03
	1	25		75	1,7	0,033
	3/4	19		73	2	0,035
	1/2	13		73	4,3	0,04

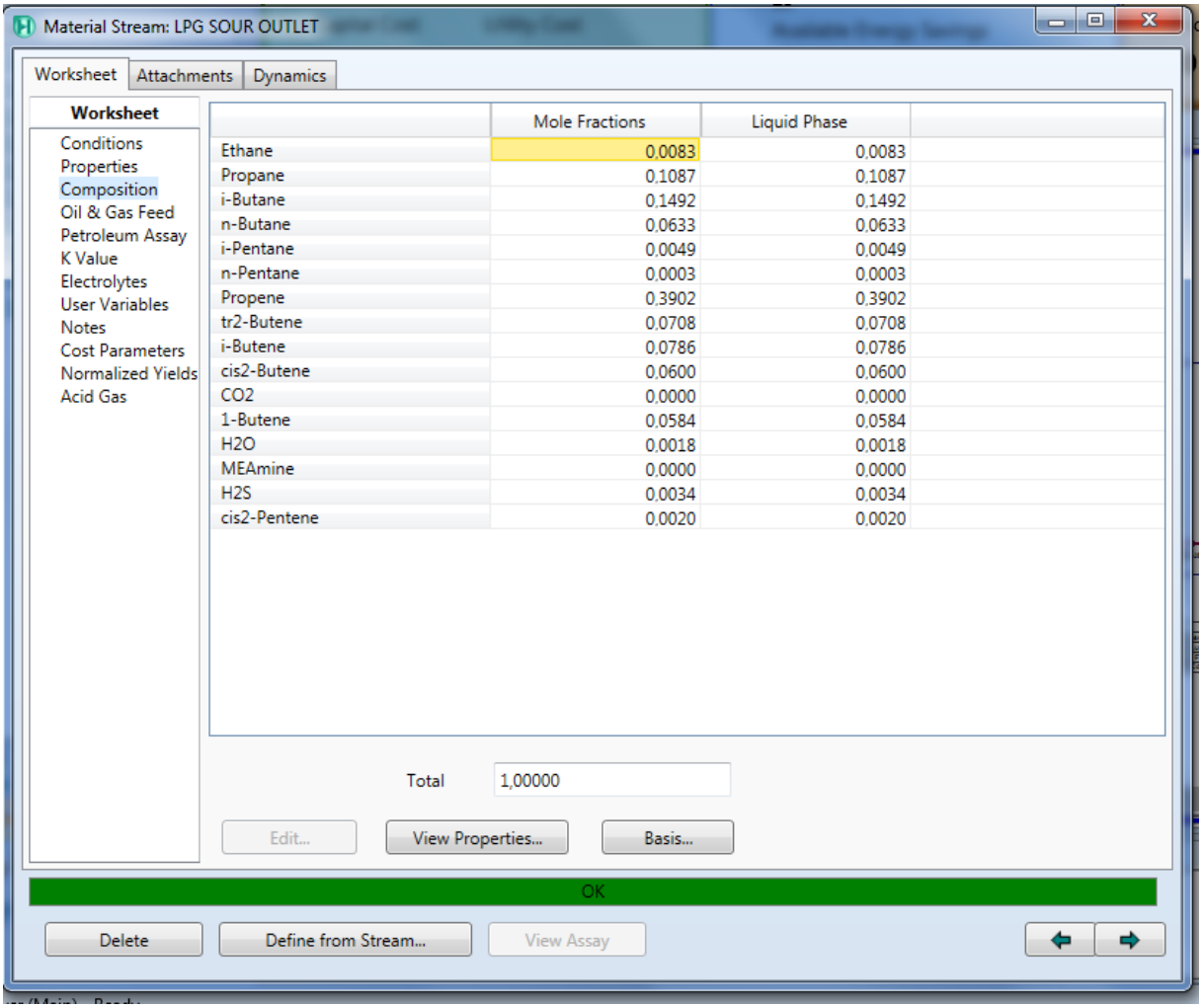
Annexe 3 : Schéma PFD de la colonne C.203601



Annexe 3 : Shéma PFD de désulfuration /rergénération

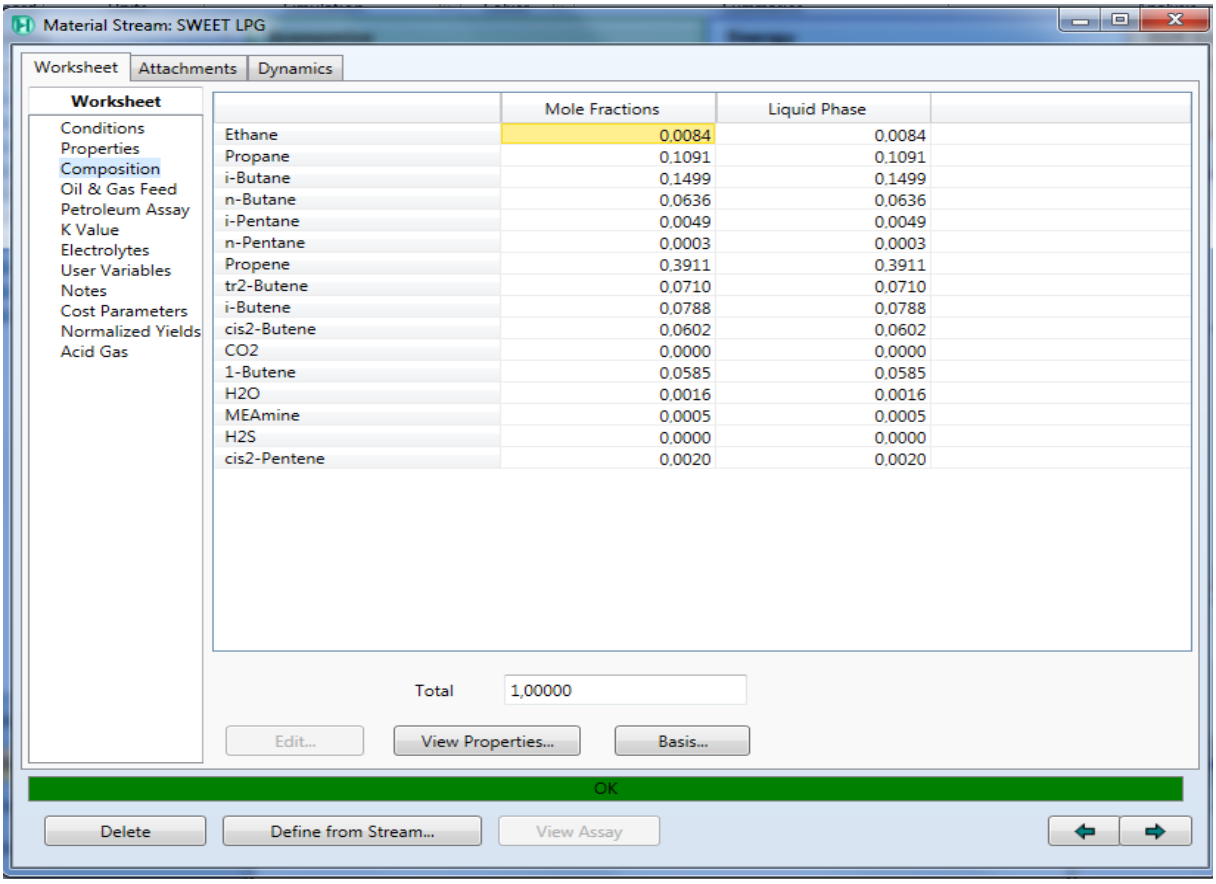


Annexe 5 : Résultat du GPL à l'entrée obtenue par hysys



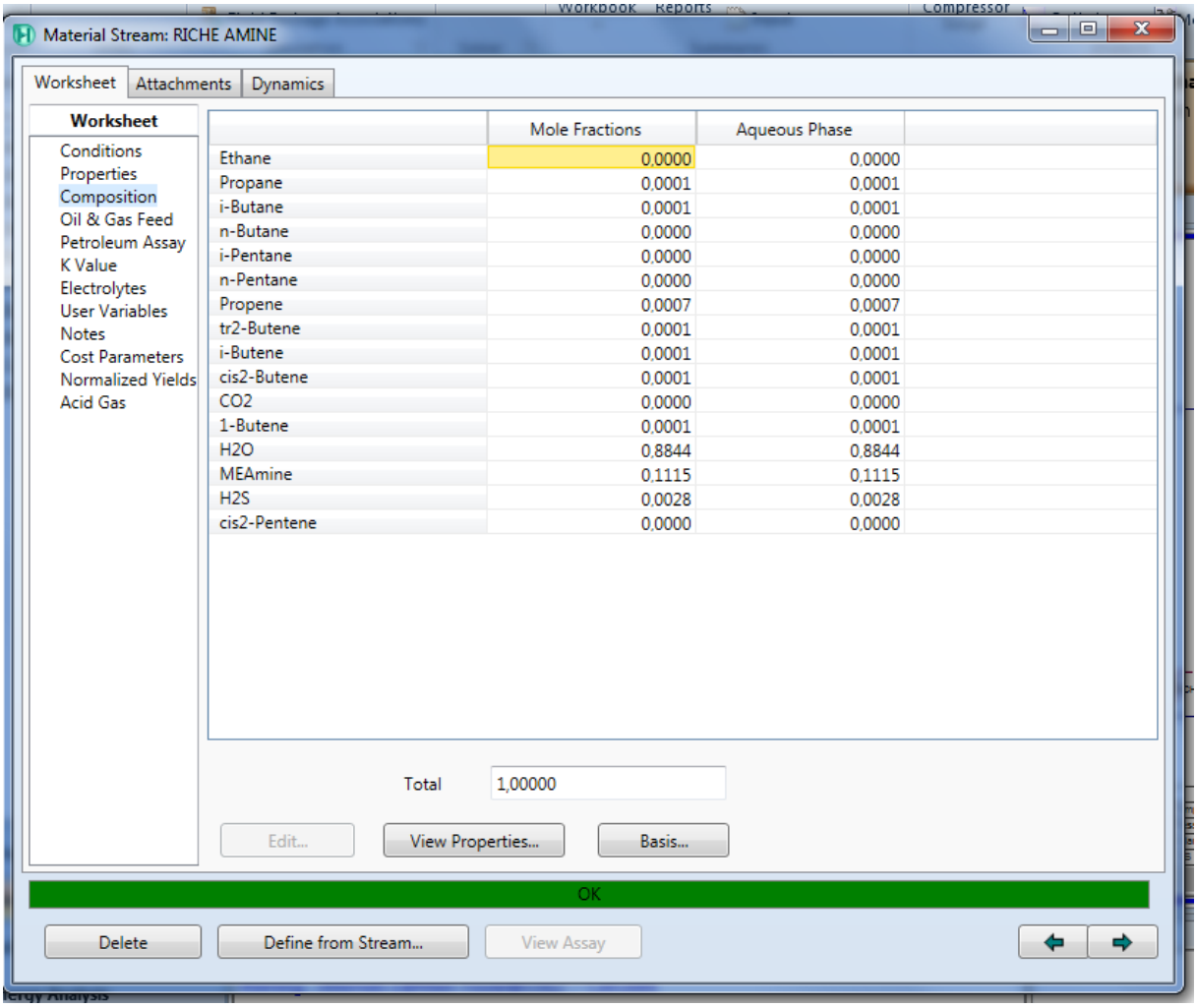
	Mole Fractions	Liquid Phase
Ethane	0,0083	0,0083
Propane	0,1087	0,1087
i-Butane	0,1492	0,1492
n-Butane	0,0633	0,0633
i-Pentane	0,0049	0,0049
n-Pentane	0,0003	0,0003
Propene	0,3902	0,3902
tr2-Butene	0,0708	0,0708
i-Butene	0,0786	0,0786
cis2-Butene	0,0600	0,0600
CO2	0,0000	0,0000
1-Butene	0,0584	0,0584
H2O	0,0018	0,0018
MEAmine	0,0000	0,0000
H2S	0,0034	0,0034
cis2-Pentene	0,0020	0,0020

Annexe 6 : Résultat obtenue par hysys du GPL à la sortie



	Mole Fractions	Liquid Phase
Ethane	0,0084	0,0084
Propane	0,1091	0,1091
i-Butane	0,1499	0,1499
n-Butane	0,0636	0,0636
i-Pentane	0,0049	0,0049
n-Pentane	0,0003	0,0003
Propene	0,3911	0,3911
tr2-Butene	0,0710	0,0710
i-Butene	0,0788	0,0788
cis2-Butene	0,0602	0,0602
CO2	0,0000	0,0000
1-Butene	0,0585	0,0585
H2O	0,0016	0,0016
MEAmine	0,0005	0,0005
H2S	0,0000	0,0000
cis2-Pentene	0,0020	0,0020

Annexe 7 : Résultat du riche amine obtenue par hysys



	Mole Fractions	Aqueous Phase
Ethane	0,0000	0,0000
Propane	0,0001	0,0001
i-Butane	0,0001	0,0001
n-Butane	0,0000	0,0000
i-Pentane	0,0000	0,0000
n-Pentane	0,0000	0,0000
Propene	0,0007	0,0007
tr2-Butene	0,0001	0,0001
i-Butene	0,0001	0,0001
cis2-Butene	0,0001	0,0001
CO2	0,0000	0,0000
1-Butene	0,0001	0,0001
H2O	0,8844	0,8844
MEAmine	0,1115	0,1115
H2S	0,0028	0,0028
cis2-Pentene	0,0000	0,0000

Références bibliographiques

Références bibliographies

[1] A. Kabouche, « Etude de l'élimination de CO2 et H2S par absorption utilisant des solutions d'alcanolamines. Test du couplage de différentes théories de transfert de matière », thèse de doctorat, Université de Constantine, (2007).

[2] F.SLIMANI, «Etude de séparation du gaz liquéfié Au niveau de fractionnateur.» Rapport de soutenance En vue de l'obtention du diplôme de Licence professionnalisant en Génie de la Formulation ; 2017.

[3] Thèse de doctorat, «Etude et conception de réacteurs polyphasés en vue de la désulfuration de biogaz en pré- et en post- combustion», Université de Paris, Le 4 Juillet 2019.

[4] Z.HANICHI ; «Optimisation des paramètres de fonctionnement d'une débutaniseure» ; Mémoire de fin d'étude université de BOUMERDES ; 2005

[5] «Le monde des GPL » ; [en ligne] disponible sur le site : https://www.gazdaujourdhui.fr/. 15/09/2017

[6] Mémoire fin de formation préparé par Mr **BAYOUCEF Boudjemaa**, thème "Vérification des paramètres de fonctionnement du sécheur de gaz lourd au niveau de ROURDE NOUSS" année 2014

[7] Mémoire fin de formation prépare par **Mr BENCHINOUNE Rochdi**, thème" Optimisation des paramètres de fonctionnement de la colonne de production GPL au niveau de ROURDE NOUSS" année 2014.

[8] Conférence sur Le GPL (1997). Hassi Messaoud. Janvier2000 «Séminaire sur le développement et la production du GPL ».

[9] Manuel opératoire de la raffinerie d'Adrar.

[10] Manuel opératoire de l'unité CDU.

[11] Règlement technique installation CRU.

[12] Règlement technique installation RFCC.

[13]Manuel opératoire de l'unité RFCC.

[14] SAYOURI El Houssine« le sulfure d'hydrogéné: Propriétés physio-pharmacologiques et intérêt dans la neuroprotection post-arrêt cardiorespiratoire», thèse de doctorat en Pharmacie, UNIVERSITE DE LORRAINE 2014**.**

[15] «Sulfure d'hydrogène », [en ligne] disponible sur le site : https://fr. wikipedia.org/wiki/sulfure, le 9/5/2009

[16] R. J. MacGregor and **A. E. Mather**, "Equilibrium solubility of H2S and CO2 and their mixtures in a mixed solvent," Can. J. Chem. Eng., vol. 69, pp. 1357–1661, 1991.

[17] A. Kohl and **R. Nielsen**, Gas Purification, 5th ed. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 1997.

[18] AMRANI Salah, thèse de Magister, " détermination de l'aire interfaciale d'une colonne d'absorption du CO2 par une solution de monoéthanolamine (MEA) ", Ecole Nationale supérieure Polythechnique (ENP), Alger. 2009.

[19] Christine R. Absorption avec réaction chimique. 1997/06/10.

[20] POLASEK J, **BULLIN JA**. Selecting Amines for Sweetening Units: Texas A&M University.

[21] INERIS DRA- PREV . Décembre 2004 , 46059/tox proc colonnes à garnissage.doc.

[22] P. Trambouze, **H.V. Landeghem** et **J.P. Wauouier**, « Les réacteurs chimiques, conception/calcul/mise en œuvre », Editions technip 75737, pp 298-308, Paris (1984).

[23] E. Koller, « Aide-mémoire Génie chimique », 3e édition, DUNOD, pp 366, Paris (2009).

[24] P. Trambouze, « Matériels équipements, Le raffinage du pétrole », Editions Technip, pp 45-84, Paris (1999).

[25] WWW.INERSI.com

[26] BADORIS – Document de synthèse relatif à une Barrière Technique de Sécurité (B.T.S.) Colonne d'abattage à garnissage Décembre 2004

[27] F. Rousseau et **V. Lair**, « Travaux Pratiques de Génie Chimique Opérations unitaires, Réacteurs et Simulation », École nationale supérieure de chimie de Paris, pp 19-29, (2012/2013).

[28] D. Morvan, « Les opérations unitaires : procédés industriels », Ellipses Edition Marketing S.A, pp 213-129, (2009).

[29] R.K.SINNOTT,Chemical.Engineering.Design,Copyright,1988

[30] P. Wuithier, « Pétrole. Raffinage et Génie Chimique ». Éditions Technip, Paris (1968).

[31] Document HYSIS

[32]SLIMANI.F « Etude de séparation du gaz liquéfié Au niveau de fractionnateur» ; Rapport de soutenance En vue de l'obtention du diplôme de Licence professionnalisant en Génie de la Formulation ;2017.