



Département : Génie des Procédés et de l'Environnement
Entreprise : SONATRACH

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'État en Génie des Procédés et de l'Environnement

Étude de l'influence de la température sur les performances du solvant DEA utilisé dans la désulfuration de GPL par le logiciel Aspen HYSYS

Hadjer HANNOU

Présenté et soutenu publiquement le 04/07/2023 auprès des membres du jury :

Président	M. Abdelmalek	CHERGUI	Prof.	ENP, Alger
Promoteur	Mr. Djamel	BOUZAIR	Chef SRU.	SONATRACH
CO-Promoteur	Mr. Yacine	KERCHICH	Prof.	ENP, Alger
Examineur	Mr. Ammar	SELATNIA	Prof.	ENP, Alger

ENP 2023



Département : Génie des Procédés et de l'Environnement
Entreprise : SONATRACH

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'État en Génie des Procédés et de l'Environnement

Étude de l'influence de la température sur les performances du solvant DEA utilisé dans la désulfuration de GPL par le logiciel Aspen HYSYS

Hadjer HANNOU

Présenté et soutenu publiquement le 04/07/2023 auprès des membres du jury :

Président	M. Abdelmalek	CHERGUI	Prof.	ENP, Alger
Promoteur	Mr. Djamel	BOUZAIR	Chef SRU.	SONATRACH
CO-Promoteur	Mr. Yacine	KERCHICH	Prof.	ENP, Alger
Examineur	Mr. Ammar	SELATNIA	Prof.	ENP, Alger

ENP 2023

عملية ميروكس أو أكسدة المركبات الكبريتية هي إحدى العمليات المستخدمة لمعالجة الهيدروكربونات السائلة بغرض إزالة حمل الكبريت وفقاً لخصائص المعايير البيئية المطلوبة. العملية تعتمد على امتصاص الغازات الحامضة بمحلول ثنائي إيثانولامين، مذيب كيميائي من مجموعة الالكانولامينات. تتأثر كفاءة العملية بمجموعة من العوامل التقنية مثل حرارة الوسط، الضغط، كمية سلفيد الهيدروجين في حمولة غاز البترول السائل اللازم معالجتها، حمولة ثنائي إيثانولامين المعالجة و معدل تدفق الحمولة في عمود الامتصاص. اعتمدنا في ذلك على اختبار العوامل التقنية المؤثرة على نسبة سلفيد الهيدروجين المزال باستخدام برنامج المحاكات (أسبن هيسيس) ، درسنا مختلف الحالات المحتملة تأثيرها على العملية. النتائج أظهرت أن عامل حرارة محلول ثنائي إيثانولامين المنخفضة في حالة التدفقات المنخفضة لحمولة غاز البترول السائل الأكثر ملاءمة، في المقابل أثبت أن تأثير الحرارة على امتصاص كبريتيد الهيدروجين سينعكس في حال تجاوزت تدفقات غاز البترول السائل في العمود ٠٤٣ كيلومول الى ذلك يوصى بتحسين كفاءة وحدة تجديد ثنائي الإيثانولامين لتجنب تبقي اثار الكبريتيد الهيدروجين التي بإمكانها يمكن أن تغير جودة المذيب وبالتالي فعالية العملية

كلمات مفتاحية : غاز البترول السائل، سلفيد الهيدروجين، ثنائي إيثانولامين، الحرارة، الامتصاص، أسبن

هيسيس

Abstract

The MEROX process is one of the processes used for the treatment of liquid hydrocarbons in order to eliminate sulfur charges according to the specifications of the required environmental standards. It is based on the absorption of acid gases by a solution of diethanolamine (DEA), a chemical solvent of the broad alkanolamine family. The efficiency of the process is influenced by a set of operating parameters such as temperature, pressure, the H_2S load in the LPG load to be processed, the load in the treating DEA, and the flow rates to the absorption column. We adopted to examine the operating parameters influencing the rate of H_2S eliminated by the simulation software Aspen Hysys, we treated cases of studies that could have an influence on the process. The results showed that the low temperature conditions of the low-load input DEA solution of the input LPG are most favourable, on the other hand, it has been shown that it is less advantageous to work under flows higher than 340kmol/h of LPG because this can reverse the effect of temperature on the absorption of H_2S , In addition, it is advisable to optimize the efficiency of the amine regeneration unit to avoid traces of H_2S which can alter the solvent thus the functioning of the process.

Keywords : LPG, H_2S , DEA, Temperature, Absorption, , Aspen HYSYS

Résumé

Le procédé MEROX est l'un des procédés utilisés pour traitement des hydrocarbures liquides afin d'éliminer les charges en soufre selon les spécificités des normes environnementales requises. Il est basé sur l'absorption des gaz acides par une solution de diéthanolamine (DEA), un solvant chimique de la large famille des alcanolamines. L'efficacité du procédé est influencé par un ensemble des paramètres opératoires tels que la température, la pression, la charge de H_2S dans la charge du GPL à traiter, la charge du DEA traitante et les débits d'entrée des flux à la colonne d'absorption. Nous avons adopté à examiner les paramètres opératoires influençant sur le taux des H_2S éliminés par le logiciel de simulation Aspen Hysys, on a traité les cas d'études susceptibles d'avoir une influence sur le procédé. Les résultats ont montrés que les conditions des basses températures de la solution de DEA d'entrée à faible charge du GPL d'entrée sont les plus favorables, par contre il a été montré qu'il est défavorable de travailler sous des débits plus élevés que 340kmol/h du GPL car cela peut inverser l'effet de la température sur l'absorption de H_2S , de plus Il est conseillé d'optimiser l'efficacité de l'unité de régénération d'amine pour éviter les traces des H_2S qui peuvent altérer le solvant ainsi le fonctionnement du procédé.

Mots Clés : GPL, H_2S , DEA, Temperature, Absorption,, Aspen HYSYS

Dédicace

À mon père,

*Pour ses encouragements inébranlables et son dévouement inconditionnel
qui ont été les fondements de mes réussites.*

À ma mère,

*Pour son soutien indéfectible et ses prières qui ont été mes sources
d'inspiration.*

À mes chers soeurs et frère,

*Fatma-Zohra, Ilhem, Meriem, Yasmine et Mouloud,
Pour leur soutien moral, leur aide précieuse et support dans les moments
difficiles, ainsi que leurs conseils précieux tout au long de mon parcours.*

À mes merveilleux amis

qui ont rendu cette aventure plus enrichissante et mémorable.

Merci !

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Allah, le Tout-Puissant, qui m'a accordé la volonté et le courage nécessaires pour mener à bien ce travail.

Je souhaite également exprimer mes sincères remerciements à Madame Mina OUNAR, cheffe du département GRTE à Sonelgaz, qui m'a offert cette précieuse opportunité de stage au sein de l'entreprise nationale SONATRACH à Alger.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers mon maître de stage, Monsieur Djamel BOUZAIR, Chef de l'unité de SRU, pour son encadrement et ses conseils précieux tout au long de la préparation de ce mémoire.

Je suis également reconnaissante envers mon co-encadrant, Yacine KERCHICH , pour son soutien et ses orientations précieuses pendant ce stage.

je remercie tout particulièrement les membres du jury qui ont accepté de consacrer leur temps à examiner ce travail : Monsieur Abdelmalek CHERGUI, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique et Monsieur Ammar SELATNIA , Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique.

Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel de SONATRACH, et en particulier à Monsieur Abderraouf BELMOUKHTAR, pour leur générosité en fournissant de précieuses informations, un soutien constant et en répondant à toutes mes questions.

Je suis profondément reconnaissante envers tous ceux qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail et je leur adresse mes remerciements les plus sincères.

Table des matières

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction Générale	11
1 Généralités sur le GPL et les Gaz acides	13
1.1 Le GPL	13
1.1.1 Définition du GPL	13
1.1.2 Composition chimique de GPL	13
1.1.3 Les sources d'obtention du GPL	13
1.1.4 Utilisation du GPL	14
1.1.5 Caractéristiques générales des GPL	14
1.1.6 Avantages du GPL	16
1.1.7 Les Risques liés aux utilisations du GPL	17
1.2 Les thiols et les sulfures	17
1.2.1 Définitions Générales	17
1.2.2 Propriétés physiques et chimiques	17
1.2.3 Les dangers industriels du sulfure	18
1.3 Pourquoi la présence des H_2S est dangereuse dans le GPL	18
1.4 Conclusion	19
2 Les unités de la Raffinerie d'ALGER	21
2.1 Représentation de la raffinerie d'Alger	21
2.2 Le projet de réhabilitation de la raffinerie d'Alger	23
2.2.1 Principales unités de la raffinerie d'Alger	24
2.3 Unités de Traitement et production du GPL	24
2.3.1 Unité RFCC- U530	24
2.3.2 Unité MEROX- U600	25
2.3.3 ARU(580) Unité de régénération de l'amine	25
2.3.4 SRU(590) Unité de Récupération du soufre	25
2.4 Conclusion	26
3 Les techniques de désulfuration du GPL	28
3.1 L'absorption	28
3.1.1 Définition	28
3.1.2 Types d'absorption	28
3.1.3 La notion d'équilibre dans le transfert de matière	29
3.1.4 Notion d'absorption liquide-liquide	30
3.1.5 Modèles thermodynamiques	31
3.2 Les Alcanolamines	33
3.2.1 Historique	33
3.2.2 Comparaison des trois types d'amines :	34
3.2.3 L'importance du contrôle de la température dans les unités d'amines	37
3.3 Conclusion	37

4	Procédé MEROX	40
4.1	Procède Mérox	40
4.2	Equipement et Description du procédé	40
4.3	Réactions du Procédé	45
5	Partie Pratique Simulation par le Logiciel HYSYS	49
5.1	L'analyse de concentration d' H_2S dans la solution de Diéthanol- amine riche et pauvre de l'entrée et de la sortie de la colonne	49
5.2	Simulation par le logiciel Aspen HYSYS V11	51
5.2.1	Définition de la simulation	51
5.2.2	Exposé du logiciel Aspen HYSYS	52
5.2.3	Concepts de base du simulateur HYSYS	52
5.3	Simulation de la colonne C-001 par Hysys :	54
5.3.1	Analyse des données du PFD- donnée de design	54
5.3.2	Choix de colonne de simulation :	56
5.3.3	Le choix du modèle thermodynamique :	56
5.3.4	cas design	57
5.3.5	Cas réel	63
5.4	Etude de cas	64
6	Conclusion Générale	72
	Références bibliographiques	74

Table des figures

1	Approvisionnement en énergie total par carburant	14
2	structure moleculaire de mercaptan	17
3	schéma synoptique de la raffinerie d'Alger	22
4	schéma détaillé sur les unités de nouveau projet de rehabilitation de la raffinerie d'Alger	23
5	unités production et du traitement du GPL de la raffinerie d'Alger	26
6	Exemple sur les types de solvants d'absorption	29
7	Équilibres Amine GPL utilisant la loi de Raoult/Henry	31
8	la simulation ordinateur des Équilibres Amine-GPL	31
9	schéma illustratif des paramètres de choix d'un solvant chimique	34
10	simulation de l'unité merox	40
11	Absorbeur d'amine et le Decanteur d'eau de lavage	42
12	Colonne d'extraction des mercaptans par acide caustique	44
13	Procedé de regeneration de la soude caustique	45
14	Capture d'écran sur l'environnement des propriétés dans Hysys	53
15	Environnement de simulation de logiciel Aspen Hysys	54
16	La colonne de simulation	56
17	Liste des composants entrées dans la colonne d'absorption C-001	57
18	propriétés de flux de GPL à l'entrée de la colonne d'absorption C-001	58
19	la composition de flux de GPL d'entrée en fraction molaire	58
20	propriétés de flux de DEA à l'entrée de la colonne C-001	59
21	la composition de flux de DEA en fraction massique	60
22	la composition de flux de DEA en fraction molaire	60
23	convergence de la colonne dans le systeme	61
24	Résultat de convergence de la colonne d'extraction	61
25	la compositions des flux de sorties et d'entrée de la colonne C-001	62
26	convertissement les unités de calculs	62
27	Conditions operatoires-cas réel	63
28	la compositions des flux à l'entrée et à la sortie-cas réel	64
29	Tableau cas Design	65
30	Tableau cas Réel	65
31	courbe de $[H_2S]$ dans la solution de DEA de sortie en fonction de temperature de DEA à l'entrée (le cas design : à gauche et cas réel : à droite)	66
32	$[H_2S]$ dans le GPL de sortie en (ppm) en fonction de température de DEA d'entrée	66
33	tableau Cas design	67
34	tableau cas réel	67
35	$[H_2S]$ en fraction molaire dans la solution de DEA de sortie en fonction de $[H_2S]$ en ppm dans le flux GPL de sortie	68
36	La variation de la concentration de H2S à la sortie de DEA en fonction de la temperature de flux de solution de DEA d'entrée pour differentes valeurs de débit de GPL d'entrée.	68

Liste des abréviations

- **GPL** - Gaz de Petrole Liquifiée
- **MEROX** - Mercaptan OXidation
- **SONATRACH** - Société nationale pour la recherche, la production, le transport, la transformation, et la commercialisation des hydrocarbures.
- sm^3/h -standard cubic meters per hour
- **PSC**-Pouvoir Supérieur Calorifique
- **RA1K**-RAFFINERIE DE SKIKDA RA1K
- **RA2K**-Complexe Topping Condensat de Skikda
- **RA1D**-Raffinerie d'Adrar
- **RA1Z**-Raffinerie d'Arzew
- **RA1G**-Raffinerie d'Alger
- **MTA**-Tonne metrique par an
- **Essence SR**-essence Spider
- **Fioul BTS** - Fioul Basse Teneur en Soufre
- **ETP**-Effluent Treatment Plant
- **RFCC**-residue fluid catalytic cracking
- **NHTU**-Naphtha Hydrotreating Unit
- **LNISOM**-Light Naphtha Isomerization Unit
- **CCRU**-continuous catalytic reforming unit
- **SRU**-sulfur recovery unit
- **ARU**-amine regeneration unit
- **SWS**-acid water stripping
- **FGATU**-fuel gas treatment by amine
- **UOP**-Universal Oil Products
- **RCO**-Residue Catalytic Cracking Offgas
- **HGO**-Heavy Gas Oil,
- **DEA**-di-éthanol amine
- **SRK**-oave-Redlich-Kwon
- **UNIQUAC**-Universal QUAsiChemical
- **NRTL**-Non-random two-liquid model
- **MEA**-Monoéthanolamine
- **MDEA**-Méthyldiéthanolamine
- **DIPA**-Diisopropanolamine
- **PFD**-Process Flow Diagram

Introduction Générale

Introduction Générale

Le gaz de pétrole liquéfié GPL est un carburant dérivé du pétrole qui joue un rôle prépondérant sur le marché en raison des initiatives gouvernementales visant à promouvoir les sources d'énergie plus propres. En effet, la combustion du GPL génère moins de polluants atmosphériques tels que le dioxyde de carbone (CO_2), le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote NO_x , le dioxyde de soufre (SO_2) et les particules fines, comparativement aux carburants conventionnels.

Le processus de production du GPL dans les raffineries comprend une étape de traitement de désulfuration, qui vise à éliminer les impuretés indésirables présentes dans le pétrole brut, notamment les mercaptans, les sulfures, les oxydes de soufre et les composés azotés. L'élimination du soufre est particulièrement importante, car il est responsable de la formation d'oxydes de soufre lors de la combustion, qui sont des précurseurs de la pollution atmosphérique.

Plusieurs méthodes chimiques de désulfuration sont utilisées, telles que l'hydrodésulfuration, l'extraction par solvant, l'adsorption, l'oxydation chimique et l'absorption. Le choix de la méthode dépend de la composition du pétrole brut et des exigences spécifiques de désulfuration.

Dans le procédé MEROX utilisé dans la raffinerie d'Alger, l'absorption des H_2S par des alcanolamines et l'extraction des mercaptans par du NaOH permettent de réduire la teneur en soufre du GPL à moins de 5 parties par million (ppm), conformément aux normes réglementaires. Cette valeur limite de soufre est essentielle pour garantir la conformité aux réglementations environnementales et pour réduire les émissions polluantes lors de l'utilisation du GPL comme carburant.

le procédé est conçu pour traiter une charge nominale de $1172 \text{ sm}^3/\text{h}$ de GPL à une teneur de 200 ppm. Il est influencé par des paramètres opératoires spécifiques tels que la température, la pression, les débits d'entrées et la composition de mélange...ect, qui ont un impact sur la qualité du traitement. L'objectif de notre étude vise à examiner l'effet de changement de ces paramètres, notamment la température de solvant, sur le processus de désulfuration et à déterminer les meilleures conditions opératoires pour atteindre les niveaux requis de réduction du soufre dans le GPL.

De nos jours, la simulation et l'optimisation des procédés chimiques permettent d'acquérir une connaissance précise des propriétés d'équilibre des mélanges sur de larges gammes de températures, des pressions et des compositions par des modèles thermodynamiques adaptés.

Ce travail est dévisé en six parties :

1. un aperçu sur les propriétés du GPL et de soufre et ses dangers.
2. introduction sur l'entreprise de stage SONATRACH.
3. analyser les différentes notions théoriques du procédé de désulfuration.
4. compréhension détaillé du procédé MEROX et les différentes unités.
5. partie pratique : faire simuler différentes cas d'étude (en variant les paramètres opératoires) pour évaluer chaque paramètres et son impact.
6. conclure les conditions optimales et proposer des solutions et des perspectives.

CHAPITRE I : Généralités sur le GPL et les Gaz acides

1 Généralités sur le GPL et les Gaz acides

1.1 Le GPL

Le GPL est, à ce jour, le carburant alternatif le plus utilisé dans le monde. Il présente plusieurs avantages d'ordre économique et écologique ainsi ses nombreuses usages dans l'industrie, les transports, le chauffage et la production d'électricité. . .etc.

En effet, le GPL émet moins de CO_2 et sans de particules ; et offre tous les avantages d'un moteur à essence, encore beaucoup moins prisé que l'essence et le diesel.

Alors qu'avant quelques décennies, le GPL avait une mauvaise réputation liée au risque d'explosion, en raison de sa haute inflammabilité. Maintenant, la réglementation est plus stricte, le réservoir de gaz est beaucoup plus résistant et sécurisé que celui du réservoir à essence.

1.1.1 Définition du GPL

Le gaz de pétrole liquéfié est un mélange d'hydrocarbures qui appartient à la famille des paraffines, ayant un poids moléculaire peu élevé, composé principalement du propane(C3) et du butane(C4).

Il demeure à l'état gazeux à température ambiante et pression atmosphérique. Il est liquéfié sous des températures très basses (C3 à $-46^\circ C$ et C4 à $7^\circ C$) et une pression modérée (4 à 5 bars) ou sous des pressions plus élevées (4 à 18 bars) et une température ambiante[1]. Ceci, présente l'intérêt de stocker une importante quantité d'énergie dans un volume réduit (1 litre de GPL liquide égal 250 litres de GPL gazeux) ce qui permet de le transporter plus facilement que pour les gaz non condensables (méthane, éthane) qui exigent des pressions très élevées et de le commercialiser aisément dans des bouteilles en acier. Il se gazéifie au moment de son utilisation.

Le GPL est également utilisé comme carburant efficace pour les véhicules, et dans différents domaines. Les particularités physico-chimiques du GPL (courbe de distillation, tension de vapeur, poids spécifique, pouvoir calorifique, rendement dans le moteur, etc. . .) dépendent de leurs teneurs en divers hydrocarbures [2].

1.1.2 Composition chimique de GPL

Le GPL est une combinaison de molécules de propane et de butane associées à d'autres composés en quantités infinitésimales. Ces composés sont variables selon les normes et les utilisations dans différents pays. Généralement on trouve du propylène, du butène, une faible quantité de méthane, l'éthylène, pentane et exceptionnellement des hydrocarbures tels que le butadiène, l'acétylène et le méthyl-acétylène [1].

1.1.3 Les sources d'obtention du GPL

Environ 60% des GPL sont récupéré directement à partir des champs du gaz naturel, les 40% restantes sont obtenus à partir des champs de pétrole au niveau des raffineries,

tel que :

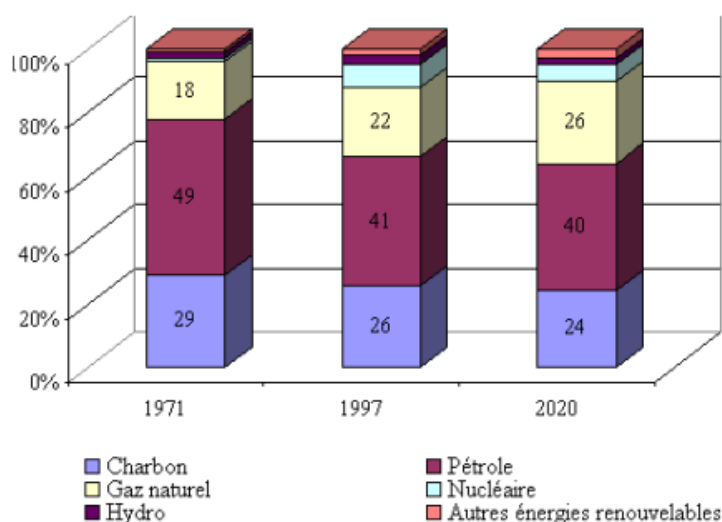
- Au niveau de la colonne de distillation atmosphérique, on récupère les produits légers à partir de pétrole brute.
- Au niveau des unités de transformation et de conversion des résidus lourds par une opération de craquage catalytique.
- Au niveau des unités reformage des produits de pétrole [1].

1.1.4 Utilisation du GPL

Les GPL sont souvent utilisés là où les réseaux de gaz naturel sont inaccessibles, pour des applications variées :

- applications itinérantes : bouteilles pour restauration, briquets, lampes.
- applications domestiques : pour l'électricité et la climatisation ; le chauffage.
- applications industrielles : pétrochimie, industrie textile et du papier, etc. Par exemple, ils sont utilisés dans les fours de traitement thermique, et d'émaillage. Les propriétés oxydantes ou réductrices des GPL y sont exploitées, notamment pour jouer sur les couleurs.
- applications agricoles : par exemple, les GPL sont des alternatives aux produits chimiques pour le désherbage.
- transports : un meilleur carburant alternatif pour les véhicules [3].

La figure 1 présente l'approvisionnement en énergie total par carburant montre une demande croissante par rapport au gaz naturel.



Source: World Energy Outlook 2000, International Energy Agency

FIGURE 1 – Approvisionnement en énergie total par carburant

1.1.5 Caractéristiques générales des GPL

Comprendre les caractéristiques du GPL est important pour appréhender son utilisation, évaluer ses performances et mesurer son impact environnemental. Ces caractéristiques incluent sa compatibilité avec les véhicules, ses propriétés influençant les performances, sa sécurité lors de la manipulation et du stockage, ainsi que son avantage

environnemental par rapport aux carburants conventionnels. En explorant les caractéristiques du GPL, nous sommes mieux équipés pour prendre des décisions éclairées en matière de mobilité durable et d'utilisation responsable des ressources énergétiques.

— **Densité :**

La densité d'un corps est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un autre corps pris comme référence (l'eau par rapport au liquide et l'air par rapport au gaz).

A l'état liquide les GPL sont plus légers que l'eau

A l'état gazeux, ils sont plus lourds que l'air ou la densité est moins élevée [4] .

— **Pression de vapeur :**

Lors de l'évaluation des risques, il est très important de connaître la pression de vapeur de la substance. La pression de vapeur est la pression à laquelle un liquide et sa vapeur sont en équilibre à une température donnée. Ainsi, plus la pression de vapeur d'un liquide est élevée, plus ce liquide s'évapore rapidement [5].

A chaque température du butane ou du propane liquide à l'intérieur du récipient correspond une certaine pression. Plus la température n'est élevée, plus la pression augmente. A 15°C la tension de vapeur est de 7.5 Bars pour le propane et 1.7 Bars pour le butane [4].

— **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 diméthylsulfide [1].

— **Coefficient de dilatation :**

Le coefficient de dilatation mesure l'augmentation relative du volume (coefficient volumique) ou d'une dimension (coefficient linéique) d'un système ou d'une matière lors des variations de la pression ou de la température, mais également la concentration .

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)[6] [1] .

— **Température d'ébullition :**

La température d'ébullition c'est la température à partir de laquelle le GPL passe de l'état liquide à l'état gazeux au moment où il reçoit de la chaleur. 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 [1] .

— **Pouvoir calorifique supérieur :**

Le pouvoir calorifique est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète sous pression normale de l'unité de quantité de ce combustible. Cette propriété est intéressante pour le choix du carburant utilisé. Plus le pouvoir calorifique est élevé, plus le combustible est efficace. le pouvoir calorifique supérieure de GPL est de :

o PCS (iC4) = 29460 kcal/kg

o PCS (C3) = 22506 kcal/kg

o PCS (nC4) = 29622 kcal/kg [7].

— **La chaleur latente :**

C'est la quantité d'énergie qu'il faut lui communiquer pour qu'elle passe de l'état initial (solide, liquide ou gazeux) à un autre état [8].

La chaleur latente de GPL est de :

le propane : 84.78 Kcal/kg à 15.6 °C

le N-butane 90.01 Kcal/kg à 15.6 °C [1].

Propriétés à risque chimique :

- Inflammabilité : le GPL est extrêmement inflammable, il peut former des mélanges explosifs avec l'air de fait de sa volatilité élevée affecté par les changements de pression et chaleur de milieu.
- Corrosivité : Le GPL est corrosif aux cuivres, alliage de cuivre ou aluminium, il est plus corrosif que l'essence.
- Non lubrifiants : 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).
- Pouvoir anesthésiant : Les GPL présentent un léger pouvoir anesthésiant s'ils sont inhalés longuement et peuvent provoquer des migraines et des maux d'estomac.
- Effet narcotique ; 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 [1] .

1.1.6 Avantages du GPL

- Ecologique :
 - Réduction des émissions de gaz à effet de serre : Le GPL émet moins de CO_2 par rapport à l'essence et au diesel, contribuant ainsi à la lutte contre le changement climatique.
 - Moins de polluants atmosphériques : Le GPL génère moins de particules fines, de monoxyde de carbone (CO), d'oxydes d'azote (NO_x) et d'hydrocarbures imbrûlés par rapport aux carburants conventionnels.
 - Respect des normes environnementales : Les véhicules fonctionnant au GPL sont souvent conformes aux normes d'émissions les plus strictes [9].
- Sécurité des équipements :
 - Soupape de sécurité : Les réservoirs de GPL sont équipés de soupapes de sécurité qui libèrent la pression excessive, minimisant le risque de fuite et d'explosion.
 - Stockage sécurisé : Le GPL est stocké dans des réservoirs spéciaux conçus pour résister aux chocs et aux accidents de la route [10].

1.1.7 Les Risques liés aux utilisations du GPL

Le principal danger associé au GPL est les risques de fuite, d'explosion, et d'incendie. Les produits à faible point d'ébullition s'évaporent facilement dans l'air et forment des vapeurs inflammables.

Les gaz de pétrole liquéfié issu de fractionnement de pétrole brut est chargé des impuretés acides comme l'hydrogène sulfuré, les mercaptans, le CO_2 et d'autres substances organiques.

La combustion de GPL non désulfuré va conduire à la production de dioxyde de soufre et à son émission à la cheminée. En outre les impuretés contenant du soufre sont des poisons toxiques pour les catalyseurs utilisés dans les procédés du raffinage. C'est le cas en particulier pour les catalyseurs à base de métaux précieux [11].

1.2 Les thiols et les sulfures

1.2.1 Définitions Générales

Les thiols (mercaptans ou thioalcools) sont des composés organiques aliphatiques ou aromatiques, caractérisés par la présence de groupements sulfhydryles ($-SH$). Ils dégagent généralement une odeur très forte et désagréable même à très faible concentration. L'hydrogène du groupement ($-SH$) peut être remplacé par le mercure (le terme mercaptan dérive du latin corpus mercurium captans, ce qui signifie corps qui capte le mercure) et d'autres métaux lourds pour former les mercaptides.

la structure chimique de mercaptan est comme suit :

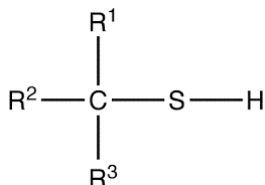


FIGURE 2 – structure moléculaire de mercaptan

L'hydrogène sulfuré (H_2S) appelé également : hydruure de soufre, mono-sulfure de dihydrogène ou sulfure de dihydrogène, fait partie des sulfures (formé du soufre avec des éléments métallique) est un gaz acide incolore qui réagit avec les solutions aqueuses basiques et les métaux [12].

1.2.2 Propriétés physiques et chimiques

- Le H_2S est gaz à odeur désagréable d'œuf pourri, Inflammable, il se décompose en brûlant, et en présence d'un excès d'oxygène, Avec une Température d'auto-inflammation de $260^\circ C$
- un composé très réducteur qui réagir en présence d'oxygène et d'humidité avec les agents oxydants. Il entraîne des attaques corrosives aux métaux et alliages oxydables.
- La combustion totale de l'hydrogène sulfuré produit le dioxyde de soufre, qui est un gaz quant a lui polluant, toxique et dangereux, Il présente en effet un risque sur les matériaux, la santé humaine ainsi dans l'atmosphère.



Le sulfure d'hydrogène est soluble dans certains solvants organiques (notamment éthanol, acétone, oxyde de diéthyle, hydrocarbures, glycols) et dans l'eau (0,398 g/100 g de solution à 20 °C et 101 kPa). Les solutions obtenues sont faiblement acides et connues sous le nom d'acide sulfhydrique; elles s'oxydent lentement en soufre et en eau sous l'action de l'oxygène dissous.

- Le H_2S est plus lourd que l'air aux conditions normales (1,45 kg. m^{-3} à 15°C). En effet, il s'accumule généralement dans les parties basses non ventilées. Il se liquéfie à $T = -60,2$ °C ($P = 1\text{atm}$), qui est aussi le point d'ébullition du gaz liquide.
- Le point de fusion du H_2S est de (187 K) qui est aussi le point de solidification du H_2S liquide.
- Le poids spécifique du liquide est de 0,960 g/L (60 °C et 1737 kPa)
- Le point triple se situe à -85,5°C ($P = 227$ hPa)
- Le point critique se situe à $P = 8,937$ MPA (89,37 bar) et $T_c = 100$ °C (273,15 K)
- Masse moléculaire est de 31,08 g. mol^{-1} [13].

1.2.3 Les dangers industriels du sulfure

Les procédés industriels comportant l'utilisation de thiols posent plusieurs types de problèmes, notamment le risque d'incendie et d'explosion, et la possibilité d'effets nocifs sur la santé des travailleurs.

- Incendie et explosion

La limite inférieure d'explosivité des mercaptans est de 4% en volume. Le risque d'incendie est élevé en présence d'une source de chaleur, la température d'auto-inflammation est de 250°C.

- Risques sur la santé

Le contact de thiol avec le liquide ou la vapeur peut causer une irritation de la peau, des yeux et des muqueuses des voies aériennes supérieures.

L'exposition accidentelle de travailleurs à des concentrations élevées de thiols peut provoquer selon l'intensité (supérieures à 50 ppm), des effets de moins ou plus grave : une faiblesse musculaire, nausées, étourdissements et narcose, des intoxications, des paralysies respiratoires, des pertes de connaissance, jusqu'à des effets mortelles [14].

1.3 Pourquoi la présence des H_2S est dangereuse dans le GPL

Le H_2S est très indésirable dans le gaz de pétrole liquéfié (GPL) pour plusieurs raisons :

- Stockage : Lors du stockage des GPL produits en vue d'une distribution ultérieure, le H_2S provoque la corrosion des réservoirs sphériques coûteux.
- Rendement des polymères : Les composés sulfurés réduisent le rendement des polymères dans les polyoléfines comme le polypropylène.
- Catalyseurs : Le H_2S est connu pour empoisonner les catalyseurs dans les réactions qui utilisent les GPL comme matière première.

- Émissions : Lors de la combustion du propane ou de tout autre GPL, le H_2S s'oxyde en SO_2 , une émission particulièrement nocive [15].

1.4 Conclusion

En conclusion, le GPL se présente comme une alternative prometteuse aux carburants traditionnels, offrant des avantages environnementaux, de sécurité et de santé. Les utilisations du GPL sont diverses, allant des applications domestiques aux véhicules automobiles et aux systèmes industriels. Grâce à sa combustion plus propre, le GPL contribue à réduire les émissions de gaz à effet de serre, les polluants atmosphériques nocifs et les risques pour la santé.

Cependant, il est important de noter que le gaz de pétrole brut peut contenir du soufre, un élément présentant des dangers potentiels. Le soufre peut entraîner des émissions polluantes, des effets néfastes sur la santé humaine et des dommages aux équipements.

C'est pourquoi il est essentiel d'éliminer le soufre du GPL avant de le commercialiser.

CHAPITRE II :
Les unités de la raffinerie d'Alger

2 Les unités de la Raffinerie d'ALGER

2.1 Représentation de la raffinerie d'Alger

SONATRACH est une société nationale fondée en 1963 spécialisée dans la recherche, la production, le Transport, la transformation, et la Commercialisation des Hydrocarbures. Elle est 12^{ème} parmi les compagnies d'industrie pétrolière dans le monde et la première en Afrique. Elle a pour but de valoriser les ressources nationales d'hydrocarbures pour créer des richesses énergétiques au service du développement économique du pays. Dans son patrimoine, SONATRACH possède cinq (05) raffineries nationales d'une capacité totale de raffinage de 30 MTA :

Skikda (RA1K : 16,5 MTA), Topping de condensat (RA2K : 5.5 MTA), Adrar (RA1D : 0.6MTA), Alger (RA1Z : 3,65 MTA) et Arzew (RA1Z : 3,75 MTA).

La capacité de production de la raffinerie d'Alger est de 2 700 000 tonnes/an.

La raffinerie d'Alger a une gamme variée de produits qui répondent aux normes nationales et internationales tels que : Butane et propane commerciaux ; Naphta (30% essence SR+70% solvant total) ; Essences normale et super ; Jet (Kérosène) ; Gas-oil ; Fuel lourd...ect.

Ces produits pétroliers sont obtenus à partir des différentes opérations et étapes de procédés réalisés dans la raffinerie à partir du pétrole brut [16]. la figure 3 montre un schéma illustratif de la synoptique de la raffinerie d'Alger.

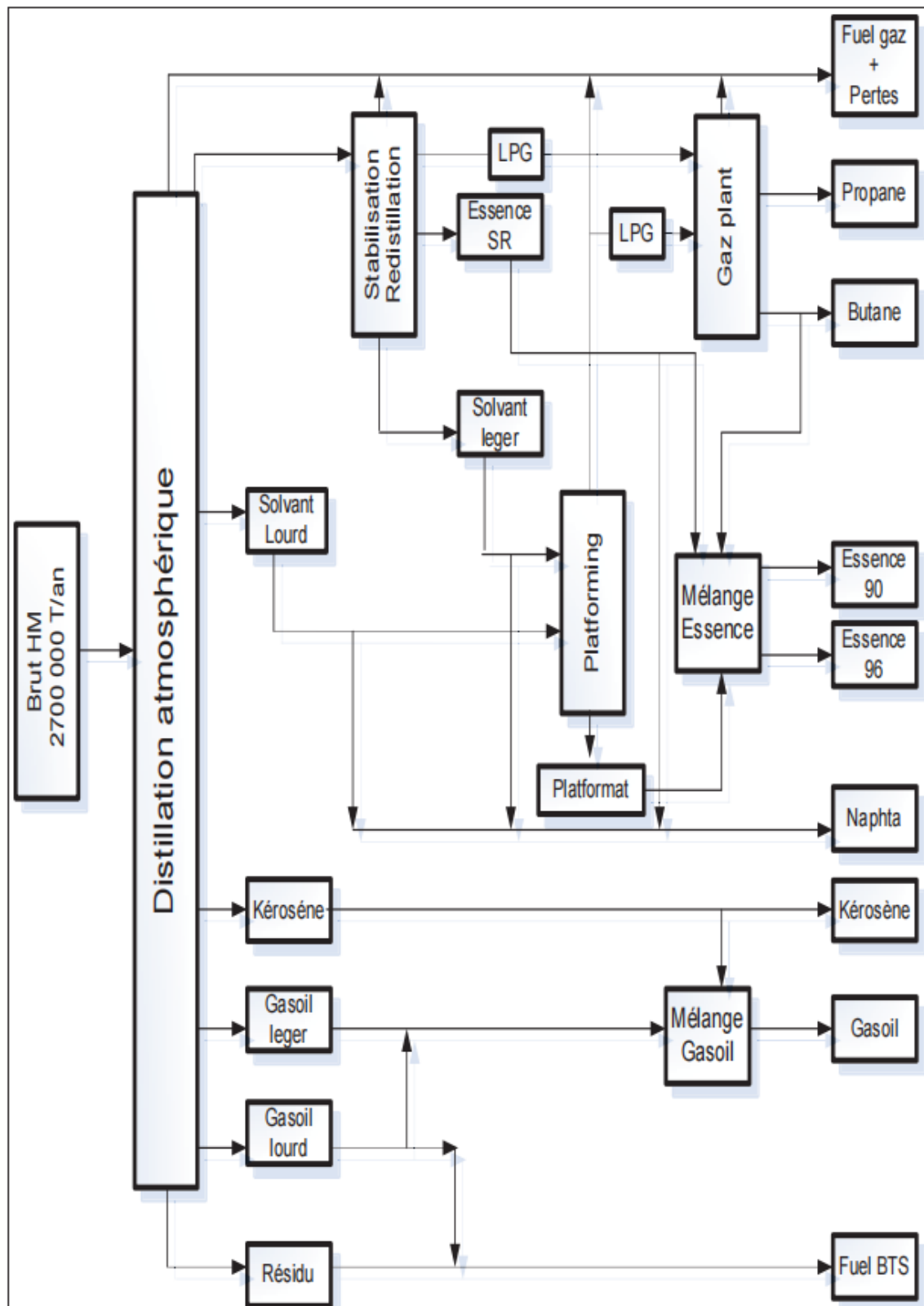


FIGURE 3 – schéma synoptique de la raffinerie d'Alger

2.2 Le projet de réhabilitation de la raffinerie d'Alger

La raffinerie d'Alger RA1G se situe à 5 km au sud de la ville d'El Harrach et à 20 km à l'est du centre de la capitale, et s'étend sur une superficie de 182 hectares. À partir de l'année 2016 la raffinerie a subi des travaux de réhabilitation, qui ont pour but d'augmenter la capacité de traitement du brut de la raffinerie à 35%. Après la fin des travaux et la mise en service des nouvelles installations et unités de la raffinerie. L'entrée en service des nouvelles installations a permis d'augmenter la capacité de traitement de pétrole brute de la raffinerie de 2,7 millions de tonnes (Mt) par an à 3,645 Mt/an. sa production permet d'assurer environ 95% des besoins en carburants de la région centre du pays. Les normes de qualité du carburant produit sont désormais conformes aux spécifications Euro-2009.

Parmi ces nouvelles installations correspondantes, une unité de traitement des effluents (ETP) avec traitement biologique ont été réalisées pour répondre aux besoins de la raffinerie. Une unité de craquage catalytique des fluides résiduels (RFCCU), Un nouveau MS-bloc contenant une unité d'hydrotraitement du naphtha (NHTU), unité d'isomérisation du naphtha léger (LNISOM), unité de reforming catalytique continue (CCRU), et un bloc Soufre/Merox contenant une unité récupération de soufre (SRU), une unité de régénération d'amine (ARU), une unité de stripping des eaux acides (SWS), une unité de traitement de gaz combustible par amine (FGATU), et unité de traitement des LPG (MEROX) ont été achevés dans le cadre du projet d'adaptation. La figure 4 représente schema détaillé sur les unités de nouveau projet de réhabilitation de la raffinerie d'Alger.

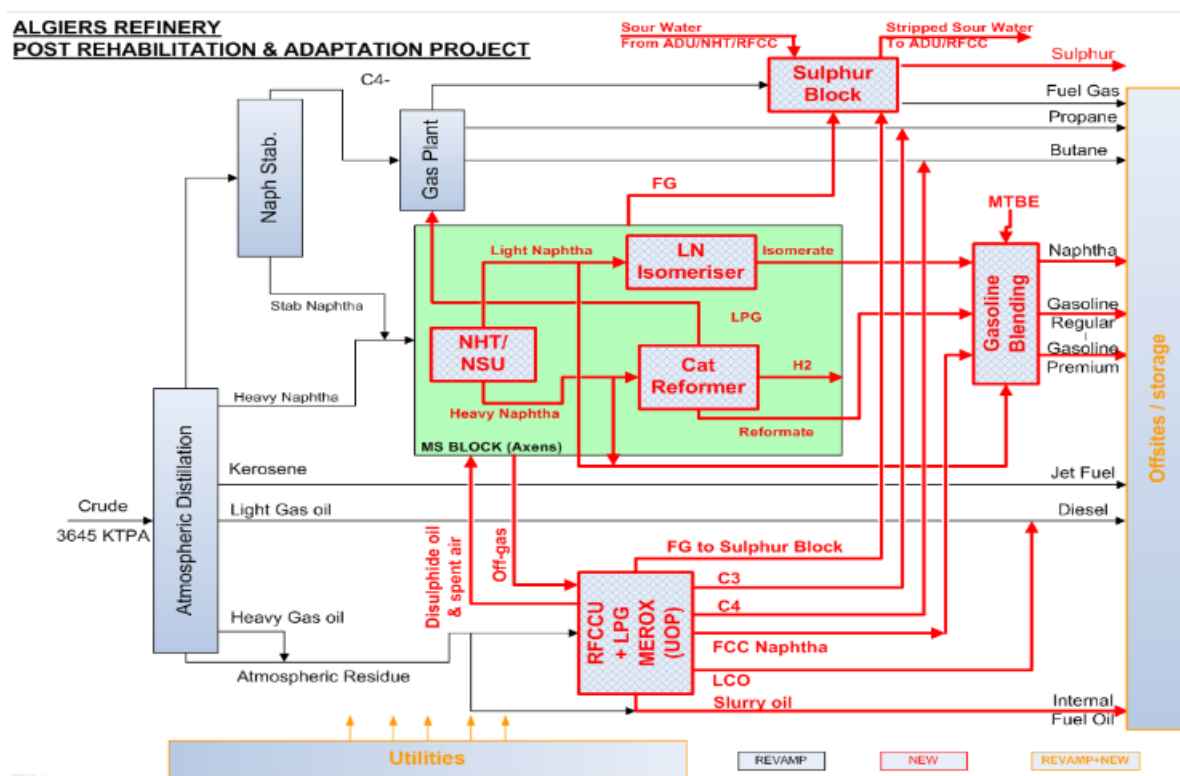


FIGURE 4 – schéma détaillé sur les unités de nouveau projet de réhabilitation de la raffinerie d'Alger

2.2.1 Principales unités de la raffinerie d'Alger

La raffinerie traite le pétrole brut produit par les puits d'Hassi Messaoud. Le pétrole brut est reçu par pipeline venant du dépôt d'Haoud El Hamra. Les principales installations sont les suivantes :

1. Section 100 - Topping : unité de distillation atmosphérique
2. Section 300 -Gas plant : unité de récupération des GPL
3. Section MS bloc : qui se compose de trois unités :
 - (a) Unité 500 : unité d'hydrotraitement des naphthas NHT.
 - (b) Unité 510 : unité d'isomérisation des naphthas.
 - (c) Unité 520 : unité CCR de reformage du naphtha
4. Section 530/600 : contient deux unités :
 - (a) unité RFCC unité de craquage catalytique (pour reformer les résidus lourd envoyé de la section 100)
 - (b) Unité MEROX oxydation des mercaptans (pour le traitement de la charge du GPL reçu de l' RFCC)
5. Section sulfure bloc : se compose de cinq unités :
 - (a) Unité 560-FGATU : unité de traitement des gaz acide (fuel-gaz) à l'amine
 - (b) Unité 570-SWS : unité stripage des eaux acide
 - (c) Unité 580-ARU : unité de régénération de l'amine
 - (d) Unité 590-SRU : unité de récupération du soufre
6. Utilités : Il se compose des unités suivantes :
 - (a) Unité de l'eau brute (unité 701)
 - (b) Les tours de refroidissement (unité 710/711)
 - (c) Unité d'eau déminéralisée (unité 720)
 - (d) Unité d'eau anti incendie (unité 741)
 - (e) Unité systèmes de vapeur (unité 751)
 - (f) Unité de production d'air (unité 781)
 - (g) Le système de torchère (unité 791)
 - (h) Unité de production d'azote (unité 810)
 - (i) Unité de polissage des condensats (unité 830)
 - (j) Unité de soude caustique et acide chlorhydrique (unité 840)
 - (k) Unité de traitement des effluents (unité 850)

2.3 Unités de Traitement et production du GPL

2.3.1 Unité RFCC- U530

L'unité RFCC est conçu pour produire un distillat plus léger avec une meilleure valeur et un maximum de rendement .En effet ,l'unité RFCC traite un débit d'alimentation total de 1 000 000 t/an du fractions de pétrole brut lourd RCO + HGO issues de l'unité ADU (unité 100).

Les produits issus de cette section sont le fuel gas acide, le GPL acide et l'essence légère .Elle les transforme à haute température et à pression moyenne en présence d'un catalyseur à base de silice et d'alumine finement divisées.

2.3.2 Unité MEROX- U600

L'unité MEROX est conçue principalement pour diminuer la teneur en soufre du GPL acide. Contenant dans la charge acheminée par le flux mélangé de GPL C3/C4 de l'unité RFCC, précisément de tête du débutaniseur 530-D-045. Avant d'être séparés en produits de propane et de butane dans le séparateur C3/C4 530-C-045. Le traitement se produit en deux étapes :

1. L'élimination de H_2S par absorption avec amine.
2. L'élimination des mercaptans par extraction caustique.

La capacité prévue de l'unité MÉROX est de 1172 sm³/jour (48,8 sm³/h) d'une alimentation mélangée C3/C4, correspondant au mode essence maximum de l'Unité RFCC.

L'unité MÉROX a pour but d'assurer que les niveaux de soufre respectent les spécifications pour les produits propane et butane.

Comme le procédé de l'unité MÉROX est entièrement intégré avec l'unité RFCC (U530), les utilités sont communes à ces deux unités. Toutes les installations communes de ce bloc d'unités sont dénommées par le numéro d'unité 535.

L'unité MÉROX U600 est conçue pour produire un produit de GPL C3/C4 traité qui sera dirigé vers le séparateur C3/C4 530-C-045 de l'unité RFCC.

2.3.3 ARU(580) Unité de régénération de l'amine

L'unité ARU a pour but de traiter une charge combinée de 180 tonne par an d'amine riche en soufre qui provient des unités FGATU (U-560) et Mérox (U-600). L'amine en circulation est le di-éthanol amine (DEA) en solution de 25% en poids. L'amine pauvre régénérée doit être conforme à des valeurs limites : 0,03 moles H_2S /mol DEA max.

L'unité de régénération d'amine se compose des sections suivantes :

- section ballon de vaporisation d'amine riche
- section de régénération d'amine
- réservoir de stockage d'amine pauvre/section pompe de circulation/section de filtration
- déchargement d'amine/installations de dilution/section de transfert
- section de purge fermée d'amine
- installations de déchargement, stockage, dilution et injection de produits chimiques

2.3.4 SRU(590) Unité de Récupération du soufre

L'objectif de l'unité de récupération de soufre est de convertir les espèces de soufre présentes dans le flux de gaz acide des unités de la raffinerie ARU-580, SWS-570 et le flux des futures unités afin de se conformer aux exigences environnementales de minimiser la pollution de l'air de la raffinerie.

L'unité de récupération du soufre se compose de sections suivantes :

- Section Claus.
- Section de traitement du gaz de queue.

- Section incinérateur et cheminée.
- Section de dégazage.

La figure 5 montre un schéma des unités de production et traitement du GPL à partir du pétrole .

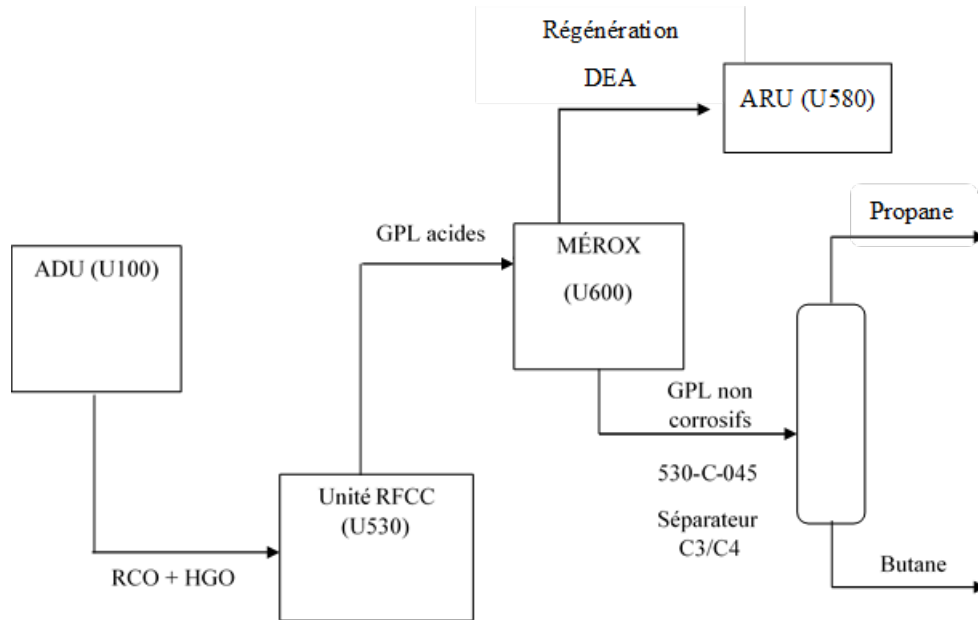


FIGURE 5 – unités production et du traitement du GPL de la raffinerie d'Alger

2.4 Conclusion

En conclusion, les nouvelles unités de la raffinerie d'Alger : RFCC (Résid Fluid Catalytic Cracking), MEROX (Mercaptan Oxidation), et sulfure bloc mise en 2019 a fait l'objectif de projet d'extraire davantage à partir des hydrocarbures lourds du gaz de pétrole liquéfié (GPL) conforme aux normes règlementaire et environnementaux.

Ces unités de production et de traitement jouent un rôle important dans le processus de purification du GPL. Le RFCC est chargé de convertir les hydrocarbures lourds en fractions plus légères, y compris le GPL, grâce à des procédés de craquage catalytique. Le MEROX, quant à lui, se concentre sur l'élimination des mercaptans, des composés soufrés indésirables, du GPL, tandis que le bloc de soufre permet de traiter le soufre produit lors du processus de désulfuration.

Il est à noter aussi que l'unité de soufre est mise en arrêt, à cause que la charge du soufre rejeté n'atteint pas le seuil demandé pour le démarrage de l'unité.

Chapitre III :
Les techniques de désulfuration du GPL

3 Les techniques de désulfuration du GPL

La désulfuration de gaz de pétrole et les coupes pétrolières demeure très nécessaire pour une basse teneur en soufre dans les processus de combustion et de raffinage, afin d'éviter l'endommagement des équipements (corrosion) et assurer la qualité des produits finis, les spécifications exigés des produits gaz/liquide, ainsi le respect des normes environnementales.

Les procédés de traitement des gaz acides présentent une grande diversité, notamment l'adsorption, l'oxydation catalytique, l'hydrodésulfuration, l'extraction et l'élimination par absorption. Le choix de ces procédés dépend de la composition des mélanges gazeux, des transferts de matière et des caractéristiques des réactifs, dans le but d'obtenir les caractéristiques souhaitées pour le produit final.

Ce chapitre aborde une approche théorique sur un des procédés de désulfuration utilisé dans le procédé MEROX de la raffinerie d'Alger : l'absorption liquide par des alcanolamines.

3.1 L'absorption

3.1.1 Définition

L'absorption consiste à mettre en contact un mélange de gaz (soluté) et un liquide (solvant) afin de solubiliser préférentiellement un composé. Elle consiste à déplacer l'équilibre thermodynamique, et de favoriser le transfert de matière de la phase gazeuse par le pouvoir de rétention sélective de solvant liquide[17].

Le facteur clé de ce procédé est le choix de solvant, ce dernier doit avoir certaines caractéristiques pour un traitement optimal : la sélectivité au H_2S , la stabilité thermique et chimique, la non corrosivité, la disponibilité et le plus important c'est la bonne solubilité de H_2S dans le solvant. Un autre facteur clé qui dépend toujours de choix de solvant est la facilité de régénération (désorption). Cette régénération permet la réutilisation en cycle fermé de liquide. la désorption thermique comme l'incinération, Le séchage et le chauffage; est souvent utilisée lorsque le solvant est volatil et a une pression de vapeur élevée à des températures plus élevées [18].

Ainsi il existe deux principaux types d'absorption à savoir l'absorption chimique et l'absorption physique.

3.1.2 Types d'absorption

1. Absorption physique (sans réaction chimique) :

Le solvant dans le procédé de l'absorption physique possède une certaine affinité au constituant à absorber (CO_2 ou H_2S) de telle façon à former des liaisons physiques de type Van der Waals après un contact entre le solvant et le gaz à purifier. Ce procédé donne de meilleurs résultats à basse température et à haute pression partielle de CO_2 , il est souvent utilisé pour traiter le gaz à fortes teneurs de gaz carbonique (gaz de synthèse)[18].

— Solvants physiques

Le premier solvant physique historique est l'eau, mais les gaz acides ont une trop faible solubilité dans l'eau pour que ce solvant puisse être efficace. Le méthanol et le Carbonate de propylène sont les plus anciens solvants commercialisés. Les solvants physiques les plus connus et les plus commercialisés [19] .

2. Absorption chimique :

Par l'action de la différence de la pression partielle de gaz acides entre la phase gazeuse et des solvants dits chimiques, ces derniers absorbent les gaz acides ce qui donne lieu à une réaction très exothermique. Ces solvants sont des bases faibles qui réagissent avec les GA d'une façon réversible, cela permet d'inverser la réaction (désorption) pour les réutiliser dans un cycle fermé. Ces solvants absorbent des quantités négligeables d'hydrocarbures comparés aux solvants physiques. Ils ont une bonne capacité de traitement surtout quand les pressions partielles des contaminants sont basses[18] .

— les solvants chimiques

Les solvants chimiques peuvent être : un lavage par la soude caustique, des solutions aqueuses d'alcanolamine, ou des amines à encombrement stérique. Les solvants chimiques communément utilisés pour désulfuration du H_2S ou élimination des gas acides sont les alcanolamines [20].

La figure 6 résume les types du solvants d'absorption.

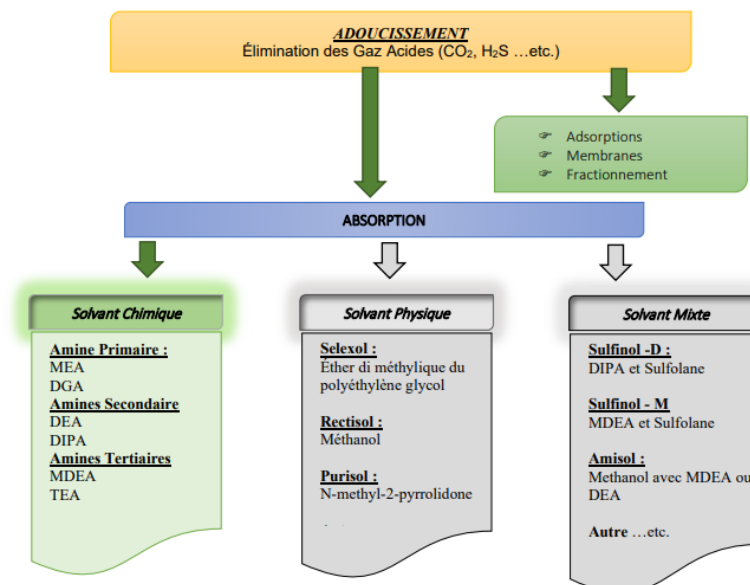


FIGURE 6 – Exemple sur les types de solvants d'absorption

3.1.3 La notion d'équilibre dans le transfert de matière

Dans le processus d'absorption, la condition essentielle pour qu'il y ait un transfert de matière de la phase gazeuse vers la phase liquide, c'est l'existence d'un potentiel, définie comme écart à l'équilibre, exprimée sous différence de concentration en ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), qui crée le flux de transfert de matière à l'interface.

La concentration du composé volatil dans le solvant dépend de l'avancement de la réaction, et de la concentration en soluté dans la solution (amines dans l'eau par exemple)

et de la pression et de la température.

Dans le cas d'une solution idéale on écrit, à l'équilibre, que la pression partielle d'un composé A, P_A , est égal au produit de sa pression de vapeur P_v à la même température, par la fraction molaire en phase liquide x_A , il s'agit de la loi de Raoult :

$$P_A = P_v \times x_A$$

Dans le cas d'une solution non idéale, si la dilution est importante, ou la pression basse, la loi de Henry est généralement applicable. La pression partielle à l'équilibre P_{A^*} , du gaz dissous est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide :

$$P_A = H \times x_A$$

Où H est le coefficient de la loi de Henry, lequel dépend de la température. Dans le cas où le gaz dissous réagit avec le solvant cette loi peut s'appliquer à la fraction dissoute n'ayant pas réagi.

Dans le procédé d'absorption chimique, il se produit une réaction chimique entre le composé gazeux à séparer et un constituant de la phase liquide. Cette réaction est le plus souvent réversible. Le soluté absorbé réagit rapidement ce qui permet de réduire la pression partielle d'équilibre du soluté. La concentration du composé volatil dans le solvant dépend de l'avancement de la réaction, et de la concentration en soluté dans la solution (amines dans l'eau par exemple) et de la pression et de la température.

Dans le processus d'absorption il se produit un transfert de la phase gazeuse vers la phase liquide. C'est la différence de potentiel définie comme écart à l'équilibre, exprimée en concentration en ($mol.m^{-3}$) qui crée le flux de transfert de matière à l'interface.

On suppose que le gaz et le liquide sont à l'équilibre à l'interface liquide vapeur, et que la concentration C_A^* correspond à l'équilibre avec la pression partielle P_{Ai}^* .

k_L est le coefficient de transfert au sein du liquide, (en $m.s^{-1}$), k_G est le coefficient de transfert au sein du gaz (en $mol.m^{-2}s^{-1}Pa^{-1}$) et ϕ_A est le flux spécifique d'absorption par unité d'aire interfaciale :

$$\phi_A = k_G(P_A - P_{Ai}^*) = k_L(C_A^* - C_A).$$

P_{Ai}^* : Pression partielle de A à l'interface à l'équilibre.

C_A^* : Concentration en gaz dissous de A à l'interface à l'équilibre.

P_{Ai}^* : PA Pression partielle de A dans le gaz.

C_A^* : Concentration en gaz dissous de A dans le liquide[21] .

3.1.4 Notion d'absorption liquide-liquide

Les méthodes de conception des absorbeurs sont disponibles avant 1983, pour les absorbeurs de gaz acides liquides-liquides ont été décrites par Honerkamp (1975).

L'une des méthodes suppose une phase vapeur hypothétique en équilibre avec l'hydrocarbure liquide et la solution d'amine, comme le montre la figure 7. La pression partielle

des gaz acides dans la vapeur hypothétique est supposée être en équilibre avec les deux phases liquides.



FIGURE 7 – Équilibres Amine GPL utilisant la loi de Raoult/Henry

La loi de Henry et la loi de Raoult ont été utilisées pour calculer la pression partielle de H_2S et de CO_2 au-dessus de la phase hydrocarbure. Les pressions partielles de H_2S et de CO_2 au-dessus de la solution d'amine ont été estimées en extrapolant les données (VLE) disponibles pour la phase gazeuse et la solution d'amine.

En 1983, un programme de simulation de procédés appelé TSWEET a été doté d'une fonction d'adoucissement des hydrocarbures liquides. L'utilisateur fournit les paramètres de fonctionnement du procédé et le programme effectue des bilans complets de matière et d'énergie pour le fonctionnement simulé en régime permanent.

La capacité d'adoucissement des liquides est décrite dans Holmes et al. (1984). Là encore, une vapeur hypothétique est supposée être en équilibre à la fois avec l'hydrocarbure liquide et la solution d'amine, comme le montre la figure 8.

L'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (SRK) est utilisée pour prévoir les pressions partielles au-dessus de la phase GPL. Le comportement non idéal de la solution est pris en compte dans l'équation SRK. En outre, un modèle modifié de Kent et Eisenberg (1976) est utilisé pour la solution d'amine et représente une très grande amélioration par rapport à la simple extrapolation des pressions partielles de H_2S et de CO_2 [22].

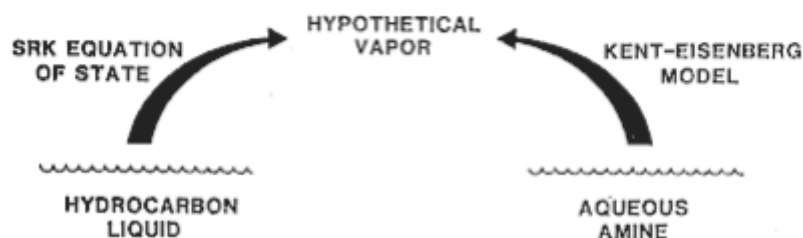


FIGURE 8 – la simulation ordinateur des Équilibres Amine-GPL

3.1.5 Modèles thermodynamiques

Le modèle thermodynamique est composé par une série d'équations développées dans l'objectif de décrire le comportement d'un système en évolution, ce sont des équations de conservation de masse, d'énergie et de quantités de mouvement, ces équations peuvent être algébriques ou différentielles, et établis pour une classe de fluide et un domaine de

conditions pression et de température recommandée.

Une étape fondamentale vers la modélisation de phénomène d'absorption chimique ou d'extraction est le développement d'un modèle thermodynamique efficace pour décrire l'équilibre des phases liquide-liquide.

Pour ce qui est de l'absorption de H_2S , la tâche principale de ces modèles est de déterminer la pression partielle de H_2S sur une solution aqueuse d'alcanolamines (ou un autre solvant) et de quantifier l'énergie nécessaire à la régénération. Ci-dessous quelques modèles thermodynamiques largement utilisés.

- Pour un liquide hydrocarboné : Les modèles de coefficients d'activité, souvent utilisés en génie des procédés pour décrire des liquides fortement non idéaux à faible pression. En effet, ces modèles supposent que la pression n'a pas d'influence sur le comportement de la phase liquide, ou que le volume d'excès est nul.

À faible pression, quelques auteurs ont néanmoins utilisé la théorie des solutions régulières pour décrire la solubilité de gaz acides dans des liquides pétroliers (King et Al-Najjar, 1977; Chandler et al., 1996). Cette approche reste cependant marginale. Pour décrire les activités dans un mélange contenant d'autres solvants que l'eau, l'approche généralement adoptée consiste à greffer au modèle de Pitzer un modèle d'énergie libre d'excès classique, du type NRTL (Mock et al., 1986; Chen et Evans, 1986), UNIQUAC (Sander et al., 1986) ou UNIFAC (Kikic et al., 1991).

- Pour une solution d'électrolytes : La description de la solubilité des gaz acides dans une solution d'électrolytes, surtout à haute pression, nécessite de combiner les modèles de fugacité classiques pour une phase vapeur avec des modèles spécifiques de solutions d'électrolytes. De nombreux auteurs ont étudié ce problème (Zemaitis, 1986; Rafal et al., 1994). Les paramètres pour les modèles NRTL, UNIQUAC et UNIFAC sont disponibles dans la littérature pour la plupart des liquides. En revanche, ces modèles n'étant pas conçus pour traiter des gaz, les paramètres correspondants n'existent généralement pas. La seule publication, à notre connaissance, utilisant un tel modèle pour les gaz est celle de Li et al. (1997), développée dans le cadre de l'ARTEP. L'influence de la température sur le coefficient d'activité est généralement incluse dans la formulation des modèles. Cependant, l'hypothèse que la pression n'a pas d'influence sur le coefficient d'activité est toujours faite [23].

- NRTL (Non-random two-liquid model)

le modèle NRTL est un modèle thermodynamique utilisé pour les systèmes non idéaux, les équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide. Le modèle NRTL tient compte des interactions moléculaires entre les différents composants présents dans les phases liquides (dispersion non aléatoire des molécules) qui fait prendre en compte un coefficient d'activité alpha, ainsi les paramètres spécifiques pour chaque substance. Ce modèle permet de prédire les coefficients de distribution et les propriétés thermodynamiques associées. Il est parfaitement utilisable pour des mélanges partiellement miscibles (LLE). Il excelle d'ailleurs dans tous les systèmes fortement non idéaux ou dans des mélanges de solvants partiellement immiscibles (équilibres liquide-liquide).

- UNIQUAC (QUAsiChemical)

Le modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical) est un autre modèle thermodynamique, utilisé principalement pour des mélanges liquide-liquide ou liquide-vapeur. Il est basé sur le concept de composition locale. UNIQUAC divise l'écriture du coefficient d'activité en deux parties : une partie dite combinatoire, qui décrit la contribution entropique, et une partie dite résiduelle, qui décrit la contribution enthalpique.

Le modèle UNIQUAC est utilisé pour prédire les équilibres de phase, les coefficients de distribution, les propriétés thermodynamiques et d'autres caractéristiques dans les mélanges liquides complexes.

La méthode UNIQUAC est applicable à de nombreux liquides non-électrolytiques contenant des molécules, polaires ou non, y compris des solutions partiellement miscibles, ce qui en fait une méthode efficace pour la plupart des besoins en chimie[24].

3.2 Les Alcanolamines

Plusieurs procédés commerciaux sont utilisés pour adoucir les hydrocarbures légers liquides, les plus courants étant les systèmes de traitement aux amines, les lavages caustiques et les tamis moléculaires.

En cas de quantités importantes de gaz acides dissous, un lavage caustique peut ne pas être la meilleure option en raison du coût de la soude caustique, des problèmes d'élimination des déchets, et de l'efficacité du procédé pour répondre aux spécifications de vente des liquides. Les inconvénients des tamis moléculaires sont les coûts d'investissement et d'exploitation élevés, la formation indésirable de COS en présence de H_2S et de CO_2 , et l'impossibilité de respecter les concentrations en ppm dans les produits vendus. Par conséquent, le traitement à base d'amines est généralement le choix le plus rentable et le plus judicieux sur le plan technologique pour l'adoucisement des liquides lorsque des quantités importantes de CO_2 sont présentes[25].

3.2.1 Historique

Bottoms a été le premier, dès 1931, à étudier les amines dans le traitement de gaz. En effet, il montre que les éthanolamines ont une grande capacité d'absorption des gaz acides. La triéthanolamine, qui a été la première amine à être produite industriellement et utilisée dans les premières unités de traitement de gaz. Les autres amines sont évaluées dans ce sens dès que leur production devient industrielle. La diéthanolamine (DEA), l'éthanolamine (MEA) et la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA), qui sont beaucoup plus efficaces. La disopropylamine (DIPA) est brièvement utilisée avant d'être abandonnée au profit de la MDEA.

Ce sont donc des dérivés de l'ammoniac dans lequel les atomes d'hydrogène sont remplacés par un groupe Alcool (ex. méthanol, éthanol). Le groupement hydroxyle des alcanolamine, augmente la solubilité dans l'eau et diminue la pression de vapeur de la solution aqueuse.

Les alcanolamines ont deux types de fonctions : une fonction amine qui assure la basicité de la molécule et une fonction alcool permettant d'assurer une forte solubilité de l'amine dans l'eau.

Les amines peuvent être classées en trois grandes familles :

- Les amines primaires : Monoéthanolamine (MEA), la Diglycolamine (DGA).
- Les amines secondaires : La Diéthanolamine (DEA), la Dispropanolamine (DIPA).
- Les amines tertiaires : la Methyldiethanolamine (MDEA).

Les H_2S sont plus solubles dans les amines que les hydrocarbures. Grace au contact acide-base ce qui les rend plus appropriées au traitement des gas acide.

L'affinité élevée des éthanolamines avec le H_2S revient à la nature de l'amine et suivant leur encombrement stérique et le degré de substitution de l'azote.

Le choix d'amine a un autre en tant que absorbant se diffèrent principalement de quelques caractéristiques :

- Solubilité : qu'il soit très sélective vers l'absorbât.
- Faible volatilité (pour ne pas être entraîné)
- Faible viscosité (augmentation de la vitesse d'absorption, écoulement plus rapide) puisqu'un solvant moins visqueux est préféré dans le but d'éviter l'engorgement et la chute de pression dans le dispositif de pompage.
- Soit peu corrosif pour les matériaux
- Soit non inflammable Peu altérable
- Bas point de congélation
- Prix peu élevé[26].

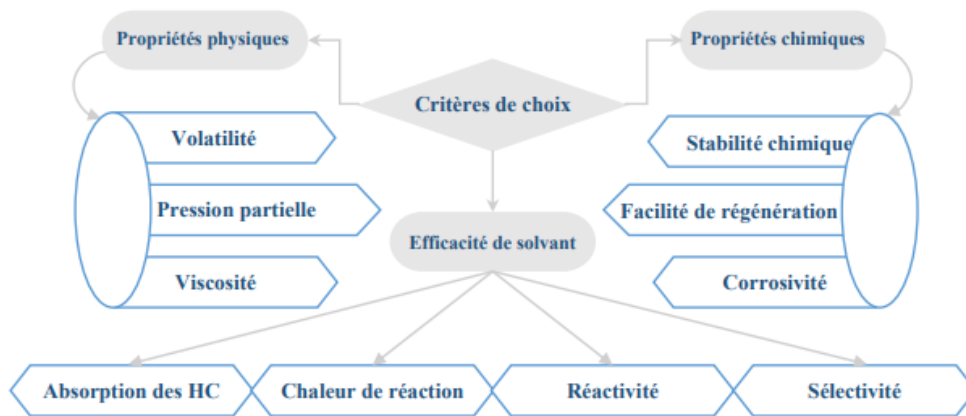


FIGURE 9 – schéma illustratif des paramètres de choix d'un solvant chimique

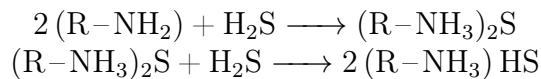
3.2.2 Comparaison des trois types d'amines :

Le choix du procédé dépend de plusieurs paramètres dont probablement les plus importants sont la concentration de la charge en gaz acides, les spécifications en sorties, les pressions partielles et la sélectivité par rapport à un composant particulier. Les procédés d'absorption aux amines sont parmi les procédés les plus répandus en raison de leur capacité à traiter une large gamme de concentrations en gaz acides en entrée et le respect, en sortie, de spécifications assez sévères.

a) Monoéthanolamine (MEA)

C'est l'amine primaire, la plus forte et la plus basique parmi d'autres. Il peut éliminer presque complètement les gaz acides du flux de gaz.

Il est toujours préféré pour le traitement maximal des gaz ayant de faibles concentrations de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ et où le sulfure de carbone (COS) et le disulfure de carbone (CS_2) ne sont pas présents. Avec un flux de gaz à basse pression. Ces amines ont été largement utilisées pendant de nombreuses années pour le traitement des gaz acides mais sont maintenant rapidement remplacées par d'autres amines efficaces. Il réagit avec H_2S selon les réactions :



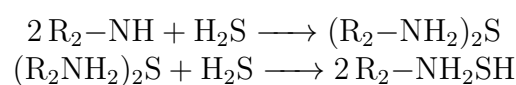
— Désavantages

- Il forme de manière irréversible des produits de réaction avec le sulfure de carbone (COS) et le disulfure de carbone (CS_2), ce qui entraîne une perte excessive de solution et une augmentation des produits solides dans la solution en circulation. Ces particules provoquent la formation de mousse dans la solution d'amine.
- Celles-ci sont de nature plus corrosive et dégradables que les autres amines, en particulier si la concentration en amine dépasse 20% ou si la solution est fortement chargée en gaz acide. Ainsi, la pression partielle élevée du gaz acide limite sa capacité.
- Il nécessite des taux de circulation importants et une forte consommation d'énergie pour sa régénération.

b) Diéthanolamine (DEA)

La diéthanolamine (DEA) a remplacé la Monoéthanolamine (MEA) et est devenue le solvant adoucisseur de gaz le plus largement utilisé en raison de ses avantages écrasants par rapport à la Monoéthanolamine (MEA). Il peut traiter les gaz à haute pression avec de fortes concentrations de composants acides, en présence de COS et de CS_2 et peut également être régénéré lorsqu'il réagit avec le sulfure de carbone (COS) et le disulfure de carbone (CS_2). En raison de moins de problèmes de corrosion et de la grande efficacité de l'élimination des gaz acides, c'est le produit chimique prédominant utilisé dans les raffineries. C'est une amine secondaire avec une réactivité et une corrosivité plus faibles que la Monoéthanolamine (MEA).

Le DEA est utilisé pour traiter le gaz naturel, les effluents gazeux de la raffinerie, les gaz de recyclage des unités d'hydrotraitement et d'hydrocraquage, le gaz de pétrole liquéfié (GPL) et les effluents gazeux de la raffinerie avant d'être envoyés vers le système de gaz combustible de la raffinerie.



— Avantages

- Le chargement jusqu'à 0,65 mol de gaz acide par mole de DEA peut être réalisé avec moins de problèmes opérationnels que le MEA en raison de l'élimination des produits de dégradation.

- C'est une base plus faible et moins réactive que la MEA. Par conséquent, moins de problèmes corrosifs malgré deux fois la force de la solution de MEA.
- Le moussage est réduit en raison de l'absence de produits de dégradation et de corrosion.
- Ne se dégrade pas au contact de H_2S , CO_2 ou mercaptans.
- Taux de circulation inférieurs, consommation d'énergie réduite et résistance à la dégradation, par opposition au MEA.
- Dans des conditions normales de fonctionnement, les produits de décomposition du DEA peuvent être éliminés assez facilement par filtration sur charbon actif.
- La DEA est beaucoup moins réactif avec le sulfure de carbone (COS) et le disulfure de carbone (CS_2) que les amines primaires (MEA) et les produits de réaction ne sont pas corrosifs. Par conséquent, le DEA est un meilleur choix pour le traitement des flux de gaz contenant du disulfure de carbone (CS_2)/ CO_2 .
- Il peut être utilisé indifféremment pour les applications haute et basse pression.

— **Désavantages**

Le DEA subit de nombreuses réactions irréversibles avec le CO_2 qui forment des produits de dégradation corrosifs. Par conséquent, le DEA peut ne pas être le choix optimal pour traiter les gaz à forte teneur en CO_2 .

c) **Méthyl diéthanolamine (MDEA)**

MDEA est un bon choix pour l'absorption sélective de H_2S en présence de CO_2 . Les solutions à pourcentage en poids réduit sont généralement utilisées dans les applications de gaz à basse pression et sélectives. La corrosion est beaucoup plus faible même sous des charges élevées de gaz acides. Son principal inconvénient est sa réaction lente au CO_2 . Le MDEA est utilisé dans la purification des gaz autres que les hydrocarbures tels que les produits des procédés de gazéification du charbon et la section de traitement des gaz résiduaux de l'usine Claus.

— **Avantages**

- L'avantage majeur du MDEA est sa haute sélectivité pour le H_2S en présence de CO_2 . Les autres mérites de la MDEA incluent une faible pression de vapeur, une chaleur de réaction moindre et une résistance plus élevée à la dégradation thermique et chimique.
- En raison de sa faible pression de vapeur, la MDEA peut être utilisée à des concentrations allant jusqu'à 60% en poids dans des solutions aqueuses sans pertes d'évaporation considérables.

— **Désavantages**

- En présence d'oxygène, le MDEA forme des acides corrosifs qui, s'ils ne sont pas éliminés, peuvent entraîner une accumulation de sulfure de fer dans le système.

- Généralement, la MDEA est moins réactive et peut ne pas répondre aux spécifications du produit traité à de faibles pressions de gaz.
- C'est une amine de type tertiaire et ne peut pas réagir directement avec le CO_2 . Lorsque le CO_2 est dissous dans l'eau, un ion bi-carbonium se forme et réagit avec la MDEA. Par conséquent, moins efficace pour éliminer le CO_2 [27][28] .

3.2.3 L'importance du contrôle de la température dans les unités d'amines

Les unités d'amines nécessitent des contrôles précis de la pression, du niveau et de la température, mais surtout de la température. Un mauvais contrôle de la température pose plusieurs problèmes :

- La condensation et la formation de mousse : plus l'amine pauvre est froide, plus elle s'écoule lentement et mieux elle absorbe les gaz acides. Cependant, si le solvant est plus froid que le gaz de procédé sale, les hydrocarbures peuvent se condenser et éventuellement mousser. Par conséquent, l'amine pauvre doit être légèrement plus chaude que la température d'entrée du gaz pour un traitement complet du gaz.
- Mauvaise absorption :
À l'inverse, plus l'amine pauvre est chaude, plus elle s'écoule rapidement. Un débit plus élevé signifie qu'elle ne passe pas assez de temps avec le gaz de procédé sale pour réagir avec (absorber) le CO_2 et le H_2S , ce qui entraîne une mauvaise qualité du produit.
- Entraînement :
La plupart des réactions doivent se produire dans le tiers inférieur de la colonne du contacteur. Mais si le procédé sale est trop chaud lorsqu'il entre dans la tour, il monte trop rapidement et entre en contact avec l'amine pauvre trop près de la sortie du procédé propre. Cette réaction provoque la formation de mousse, qui entraîne une partie du solvant et du procédé sale dans le gaz du procédé propre à la sortie de la colonne, ce qui entraîne une mauvaise qualité du produit ainsi qu'une perte d'amine.
- Corrosion :
Les amines inhibent naturellement la corrosion. Toutefois, dans les zones où la température est supérieure à 130-135°C, les gaz acides peuvent se dégager et attaquer les surfaces métalliques.
- Filtration inefficace des amines :
La solution d'amine étant constamment dépouillée et réutilisée, elle doit être aussi pauvre que possible afin de capturer un maximum de contaminants. L'un des moyens de maintenir un solvant de haute qualité consiste à faire passer la solution dans un système de filtrage. Pour une efficacité maximale de cette étape, la température de fonctionnement doit être supérieure à 50°C[29].

3.3 Conclusion

Les principales techniques utilisées incluent l'absorption et la désorption, ainsi que l'extraction liquide-liquide. Ces opérations reposent sur le contact entre le gaz acide et un solvant approprié, tel que les alcanolamines, qui réagissent chimiquement avec les composants acides. Le choix du solvant est influencé par les paramètres de fonctionnement, tels que la concentration, la température et la pression, mais la température peu avoir plus d'impact. Dans le cas de traitement du gaz contenant des H_2S seulement à des

fortes pressions, le DEA demeure le meilleur solvant entre les autres amines utilisées. Le dimensionnement adéquat de la colonne d'absorption ou d'extraction est également crucial pour assurer une séparation efficace. Dans la modélisation de ces opérations unitaires, des modèles thermodynamiques appropriés, comme NRTL ou UNIQUAC, sont utilisés pour représenter les équilibres liquide-gaz et liquide-liquide, ainsi que les coefficients d'activité. Une compréhension approfondie de ces concepts théoriques est essentielle pour concevoir et optimiser les procédés d'élimination des gaz acides, en garantissant des performances optimales et une efficacité énergétique.

CHAPITRE IV : Procédé MEROX

4 Procédé MEROX

Ce chapitre présente le procédé de l'unité MEROX en détail ; les réactions mis en lieu, les conditions opératoires dans les différentes colonnes du procédé.

4.1 Procède Mérox

Le procédé MÉROX (MERcaptan OXidation) est un procédé d'adoucissement industrielle utilisé pour le traitement chimique des distillats pétroliers par des agents catalytiques oxydatifs afin d'éliminer les produits acides (essentiellement les mercaptans, COS, H_2S) ou les transformer en disulfures. Le procédé merox passe par deux étapes principales :

1. Adoucissement des hydrocarbures liquides en éliminant les mercaptans dans une colonne d'extraction enrichissée par la soude caustique NaOH.

L'opération est précédée par une pre-étape essentielle d'élimination du H_2S , passant par une colonne d'absorption par des alcanolamine.

2. Régénération d'Amine (le solvant d'absorption)

la figure 10 représente une simulation de l'unité merox par un logiciel de l'entreprise.

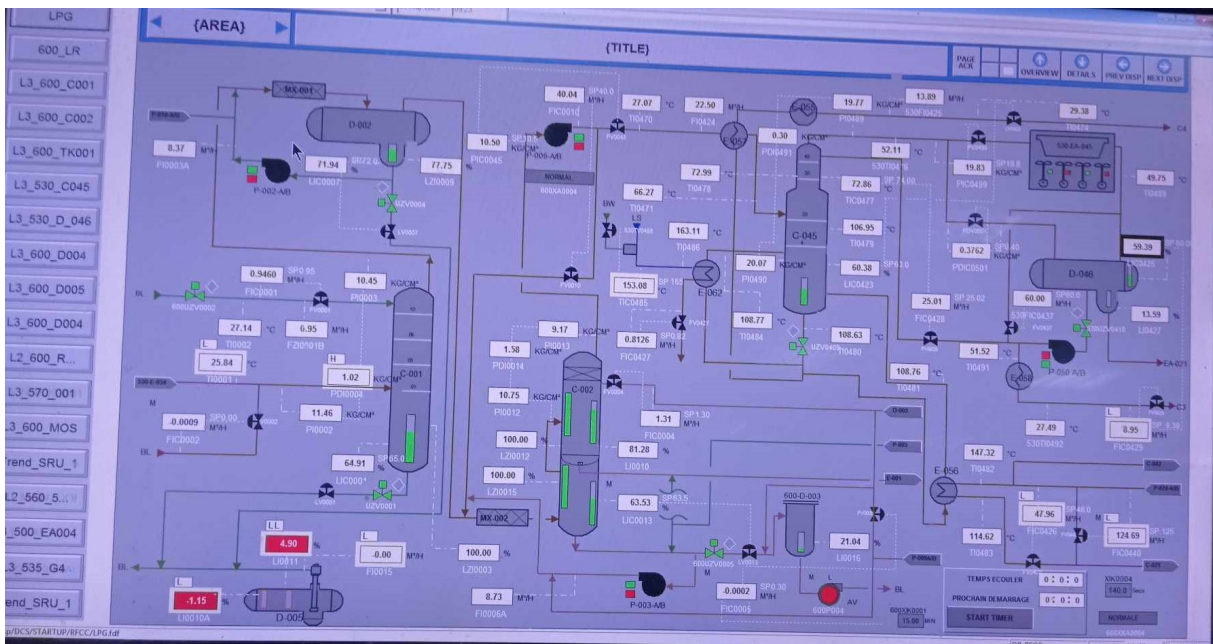


FIGURE 10 – simulation de l'unité merox

4.2 Equipement et Description du procédé

a) Absorbant par amine 600-C-001 :

L'absorbant par amine est une colonne d'absorption à 10 plateaux, qui a pour rôle d'éliminer les H_2S du GPL provenant du débutaniseur du RFCC (530-C-044), par un contact contre courant d'un flux d'une solution d'alkanolamine (DEA) pour se produire la réaction d'absorption.

le H_2S doit être éliminé jusqu'à moins de 5 ppm en poids , tout avant d'envoyer à l'unité d'extraction Cela empêchera une usure prématurée de la soude caustique en circulation.

Les charges de type GPL contenant plus d'environ 100 ppm en poids de H_2S sont normalement traitées par amine pour ramener le niveau de H_2S à 50 ppm en poids ou moins.

L'absorbeur par amine est une cuve verticale consistant en une série de plateaux perforés spécialement conçus. Chaque plateau comporte un réservoir d'entrée d'amine avec un déversoir d'entrée séparant ce réservoir de la zone centrale de mélange.

La section centrale est la zone de mélange de chaque plateau et contient des perforations pour permettre à l'hydrocarbure remontant vers le haut d'entrer en contact avec l'amine s'écoulant en sens inverse.

b) Décanteur d'eau de lavage d'amine 600-D-002 :

Le décanteur d'eau de lavage est une cuve horizontale est installé pour retirer les traces d'amine soluble et/ou entraînée du flux du GPL en aval de l'absorbeur par amine.

Un niveau d'eau est maintenu dans la cuve est utilisé pour remise en contact avec le flux entrant d'hydrocarbure.

Le mélange d'eau et d'hydrocarbure traverse un mélangeur statique juste en amont de la cuve afin de permettre un contact intime.

L'eau est laissée à décanter dans la cuve d'eau de lavage puis est recyclée vers l'entrée pour nouvelle mise en contact.

La concentration d'amine dans l'eau recirculée doit être surveillée avant envoyé a l'unité de traitement. Le taux d'injection d'eau fraîche doit être ajusté pour obtenir la concentration voulue d'amine dans l'eau usée.

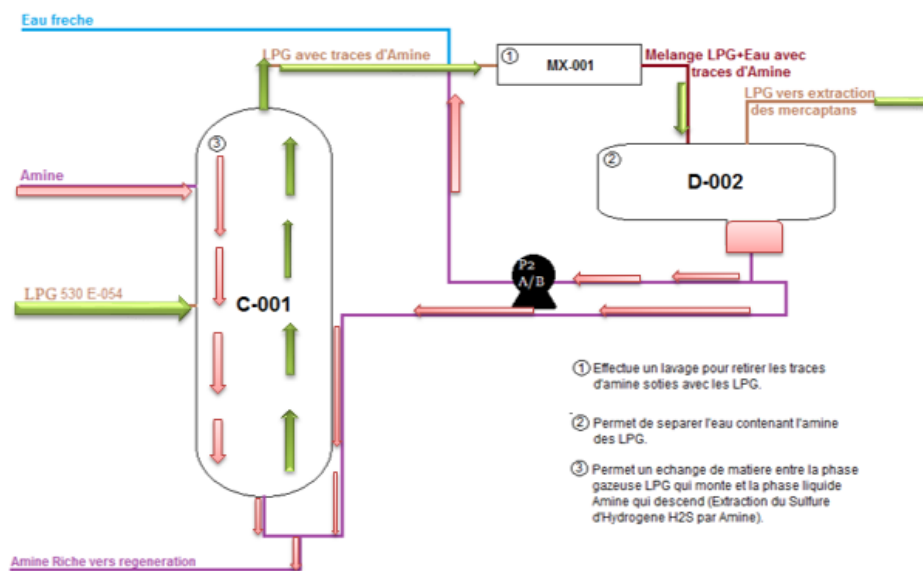


FIGURE 11 – Absorbeur d’amine et le Decanteur d’eau de lavage

c) **Régénération d’amine (désorption/stripping) :**

L’amine riche est acheminée jusqu’au ballon de vaporisation 580-D-001. L’amine riche peut ainsi se vaporiser dans le ballon afin de libérer des gaz dissous contenant du H_2S .

À partir du ballon de vaporisation d’amine riche 580-D-001, l’amine riche est pompé par les pompes d’alimentation du régénérateur 580-P-008-A/B sous contrôle du débit, réinitialisé par le contrôle du niveau du ballon de vaporisation, vers la colonne de régénération d’amine 580-C-001 après préchauffe dans des échangeurs de chaleur amine pauvre/riche 580-E-001-A/B.

La vapeur BP du rebouilleur 580-E-002 entre en contact à contre-courant avec l’amine riche provenant du fond de la tour et l’élimine du H_2S/CO_2 .

Les vapeurs de tête provenant de la colonne de régénération d’amine 580-C-001 sont acheminées vers l’aérocondenseur de régénération de tête 580-EA-001, où la plupart des vapeurs d’eau se condensent et où le liquide est séparé dans le ballon de reflux du régénérateur 580-D-003.

Le contrôle de la pression de la colonne de régénération est réalisé en dirigeant le mélange de gaz acide strippé vers l’unité SRU-590 ou vers la torchère d’acide provenant de la sortie vapeur du ballon de reflux du régénérateur 580-D-003 sous contrôle de la pression.

L’amine pauvre régénéré provenant du fond de la colonne de régénération est pompée par les pompes de fond du régénérateur 580-P-003-A/B vers l’échangeur de chaleur amine pauvre/riche 580-E-001-A/B afin d’échanger de la chaleur avec l’amine riche fluide côté tube et la refroidir à 77°C.

d) L'extractor Plus C-002 :

L'Extractor Plus est une colonne combinée comportant des sections de prétraitement, d'extraction et de post-traitement. La cuve de l'Extractor Plus a ainsi trois finalités : élimination du H_2S , extraction des mercaptans et retrait de la soude caustique entraînée.

-La section de prélavage par soude caustique se situe dans la portion inférieure de la cuve. Il s'agit d'un prélavage à la soude caustique effectué en continu. Avant d'entrer à cette section, Le flux d'hydrocarbure est mélangé avec la soude caustique sulfuré en circulation par l'intermédiaire d'un mélangeur statique. De l'eau fraîche doit aussi être ajoutée à cet endroit pour diluer la soude caustique pauvre.

Après le mélangeur statique, l'hydrocarbure entre par le fond de la cuve en passant par un distributeur, est entièrement débarrassée du H_2S par un courant de soude caustique en circulation permanente et passe au travers d'un tamis d'acier inoxydable avant de quitter le sommet de cette section de la cuve.

La section d'extraction consiste en une série de 9 plateaux perforés , chaque plateau comporte un réservoir d'entrée de soude caustique dont le déversoir d'entrée le sépare de la zone centrale de mélange. La section centrale est la zone de mélange de chaque plateau et contient des perforations pour permettre à l'hydrocarbure remontant vers le haut d'entrer en contact avec la soude caustique s'écoulant en sens inverse. ces taux de soude caustique sont faibles, pour cela, la taille physique de la section de régénération de la soude caustique est conçu relativement petite. Les charges d'alimentation qui nécessitent une extraction des mercaptans font l'objet d'un mélange intime avec une solution caustique en une ou plusieurs phases. En raison de leur différence de densité, l'hydrocarbure se dirige vers le haut tandis que la soude caustique s'écoule vers le bas. Pendant ce mélange, les mercaptans sont transférés de la charge d'hydrocarbure à la solution caustique. Dans une étape de contact idéale ou théorique, un équilibre dynamique serait atteint. Plus on s'approche de l'équilibre réel, plus l'étape de contact est efficace. la solution caustique en circulation contient un catalyseur MÉROX dispersé, mais ce dernier n'a pas d'effet sur l'extraction des mercaptans.

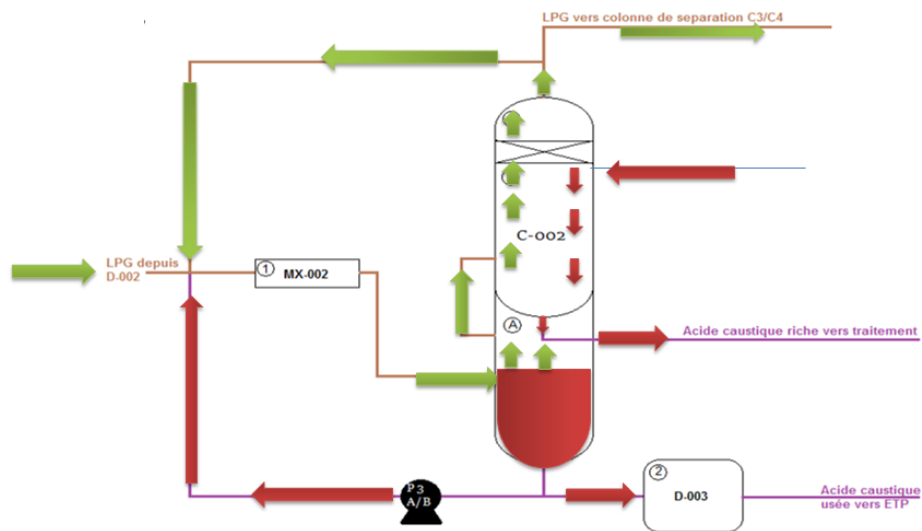


FIGURE 12 – Colonne d'extraction des mercaptans par acide caustique

e) **La section de régénération de la soude :**

La solution caustique riche en mercaptans contenant le catalyseur réactif MÉROX WS est soutiré du bas de la section d'extraction de la colonne de l'Extractor Plus et envoyée vers la section de régénération de l'unité. La solution riche en mercaptans est légèrement chauffée et intimement mélangée à une quantité régulée d'air avant d'entrer dans l'Oxidizer 600-D-004.

La réaction catalytique qui en résulte convertit les mercaptides aqueux solubles en huiles disulfurées solubles qui sont relativement insolubles dans la solution caustique.

La phase mélangée d'air, de solution caustique et d'huile disulfurée est alors dirigée vers le Séparateur de disulfure 600-D-006, où ces éléments sont séparés.

La première séparation se fait entre vapeur et liquide. Cela permet à l'air appauvri en oxygène d'être évacué en vue d'être éliminé.

L'air évacué a une odeur nauséabonde en raison de la présence de vapeurs de disulfure.

Il peut aussi y avoir une très faible quantité de mercaptans qui n'ont pas réagi. En exploitation normale, le mélange d'air usé passe par le vent tank 600- D-009 puis est brûlé dans le système de chauffage du réchauffeur de la colonne de séparation de l'unité NHT 500-F-003. Toutefois, en raison de la présence possible d'hydrocarbures, des arrête-flammes doivent être correctement installés et maintenus en bon état de marche pour éteindre le reflux en cas de retour de flamme.

Une deuxième séparation s'effectue ensuite entre la soude caustique aqueuse régénérée et l'huile disulfurée dans le corps principal de la cuve de séparation de disulfure 600-D-006.

Cette section de la cuve est constituée d'une zone de coalescence suivie d'une zone de sédimentation gravitaire.

Lors de la séparation, l'huile disulfurée est continuellement soutirée en vue d'être éliminée en tant que phase d'huile supérieure. Après avoir été traitée dans le filtre à sable de disulfure 600-D-007 et le décanteur de soude caustique 600-D-008, l'huile disulfurée est pompée vers l'unité d'hydrotraitement du naphta (U500). De l'huile de lavage neuve de l'unité NHT est dirigée vers la soude caustique pauvre quittant le bas du séparateur de disulfure 600-D-006.

La soude caustique pauvre en provenance du bas du décanteur retourne à la section d'extraction.

L'huile de lavage quitte le sommet du décanteur et est séparée en deux flux : le premier est dirigé vers l'Oxidizer 600-D-004 pour fournir la première étape de lavage et le second, un flux de recyclage, est dirigé vers l'aspiration de la pompe de circulation. La figure 13 représente un schéma illustratif sur l'unité de regeneration de la soude caustique.

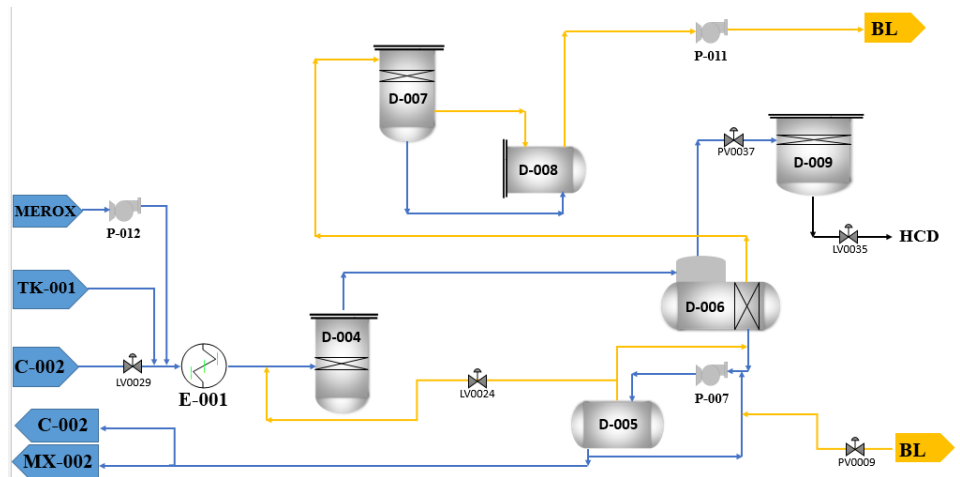


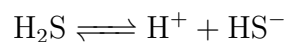
FIGURE 13 – Procédé de regeneration de la soude caustique

4.3 Réactions du Procédé

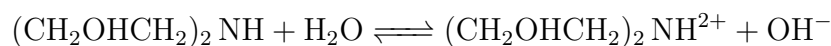
1. Réaction d'absorption par amines ($DEA-H_2S$) :

Le procédé d'absorption de H_2S en utilisant une solution aqueuse le Diéthanolamine (DEA) qui a une grande affinité pour le H_2S et une faible solubilité dans les hydrocarbures,

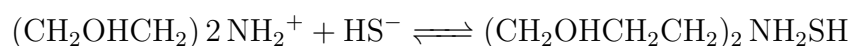
Le sulfure d'hydrogène (H_2S) est un acide faible qui s'ionise faiblement dans l'eau pour former des ions hydrogène et des ions sulfure, comme le montre la réaction suivante :



Le DEA est une base faible et s'ionisent dans l'eau pour former des ions amines et des ions hydroxydes :



La dissolution de H_2S dans la solution d'amine, forme un sel faiblement lié, et l'ion sulfure est ainsi absorbé par la solution d'amine, comme le montre la réaction :



La réversibilité de la réaction permet ainsi le procédé de régénération du solvant amine et l'élimination continue du H_2S par le solvant amine régénéré.

2. Paramètre influençant sur l'équilibre des réactions :

L'absorption du H_2S dans la solution d'amine est favorisée par :

— Basses températures :

Plus la température de la solution d'amine maigre est basse, plus l'élimination du H_2S lors du traitement d'un gaz hydrocarbure est meilleure. Cependant, la température de l'amine maigre est limitée par la température du gaz à traiter. La température de l'amine maigre doit être maintenue entre 3 et 6 °C plus élevée que celle du courant d'alimentation en gaz afin d'éviter toute condensation possible de ces vapeurs.

— Chargement de gaz acide :

Un moyen efficace pour éliminer des gaz acides dépend d'une bonne régénération de la solution d'amine comme nous l'observerons plus loin. Cependant, cela dépendra aussi de la limitation de la concentration de H_2S dans l'amine riche pour favoriser la direction vers l'avant de la réaction donnée dans l'équation (3).

— Une concentration élevée en amines :

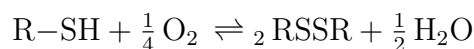
La concentration de l'ion amine non combiné est favorisée par une forte concentration élevée d'amine, une bonne régénération et une absence en acides forts. Ceci est basé sur un besoin de chaleur plus faible pour l'élimination du H_2S souhaité, des pertes chimiques plus basses et pour moins de problèmes opérationnels.

La concentration des ions amine libre migré est affectée par l'efficacité et le contrôle de la régénération de l'amine. Moins il y a d'ions sulfure dans l'amine maigre, plus la concentration d'ions amine libre disponible pour l'élimination du H_2S est élevée.

Dans la plupart des cas, l'amine maigre ne devrait pas contenir plus de 0,03 mole de H_2S par mole d'amine et pas plus de 0,1 mole de CO_2 par mole d'amine.

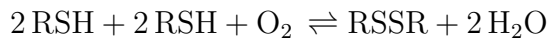
3. Réaction d'extraction (Mercaptan- $NaOH$) :

Le procédé Merox inclut une oxydation catalytique des mercaptans à des températures et pressions ambiantes, en disulfure en présence d'oxygène est d'un milieu alcalin. L'air assure la provision en oxygène, cependant le milieu alcalin est assuré par la soude caustique. La réaction globale peut être écrite :



La plupart des fractions pétrolières, sont composées d'un mélange de mercaptans dans la mesure où la chaîne R pourrait avoir un atome à une dizaine d'atomes de carbones ou plus dans la chaîne.

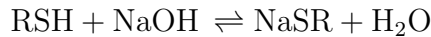
Lorsque cette réaction se produit, deux mercaptans différents peuvent entrer dans la réaction. Ceci est indiqué par l'affichage de R et R' dans la réaction. La réaction est alors écrite :



Le degré de complétude de l'extraction du mercaptan dépend de la solubilité d'un mercaptan dans la solution alcaline, qui dépend à son tour des éléments suivants :

- Poids moléculaire du mercaptan.
- Degré de ramification de la molécule de mercaptan.
- Concentration de soude caustique.
- Température du système.

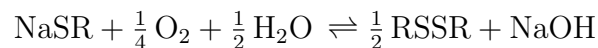
L'équation suivante illustre le mécanisme d'extraction du mercaptan :



4. Réaction de régénération de la soude :

Le processus de régénération est basé sur la capacité d'un catalyseur composé de chélates de métaux ferreux dans un environnement alcalin à favoriser l'oxydation des mercaptans en disulfures en utilisant l'air comme source d'oxygène

La capacité du procédé MEROX à régénérer complètement la caustique dépend de l'équation suivante :



On ne peut pas contrôler la quantité ou le poids moléculaire du mercaptan présent, car il s'agit d'une fonction de la source brute et de la coupe de distillation de la charge d'alimentation, cependant, pour un mercaptan de même poids moléculaire, le mercaptan primaire sera le plus complètement extrait, le mercaptan secondaire sera moins complètement extrait et le mercaptan tertiaire sera le moins complètement extrait. Cela aussi est une fonction de la matière première.

CHAPITRE V : Partie Pratique
Simulation par le Logiciel HYSYS

5 Partie Pratique Simulation par le Logiciel HYSYS

Les constructeurs de l'unité MEROX (UOP) ont précisé, dans le manuel opératoire des valeurs de design qu'il faut tenir en compte lors de la mise en service du procédé, qui concerne les températures, les pressions, les débits molaires et la composition des mélanges à l'entrée et à la sortie de la colonne d'absorption de H_2S . Dans les conditions réelles de fonctionnement, il s'avère que la température de la solution contenant du DEA à l'entrée de la colonne d'absorption est influencée par les pertes thermiques due à la longue canalisation entre l'unité de régénération d'amine U560 et la colonne d'absorption C-001 au niveau de l'unité MEROX. Le but de cette étude est d'examiner l'effet de la température de la solution de DEA à l'entrée de la colonne d'absorption sur taux d'élimination de H_2S .

Cette étude consiste à analyser la composition et les flux de matière à l'entrée et à la sortie de la colonne d'absorption, pour différentes cas d'étude.

Des analyses en laboratoire relatives aux teneurs en H_2S dans la solution d'amine à l'entrée et à la sortie de la colonne d'absorption ont été effectuées.

Des cas d'étude par simulation sur le logiciel Aspen Hysys ont été effectués afin de réaliser une comparaison entre les résultats au cas du design et au cas réel ou de fonctionnement. Cette étude permet de trouver les meilleures conditions d'élimination de H_2S de GPL .

5.1 L'analyse de concentration d' H_2S dans la solution de Diéthanol-amine riche et pauvre de l'entrée et de la sortie de la colonne

Des prélèvements d'échantillons du flux de DEA à l'entrée et à la sortie de la colonne d'absorption C-001, ont été effectués afin de mesurer en laboratoire les teneurs en H_2S .

— *Matériel* :

-Erlenmeyer de 250mL

-Eprouvette graduée 50mL

-Pipette de 10mL

-Burette graduée de 20mL

— *Réactifs* :

-Solution d'iode 0.05 M.

-Solution de thiosulfate de sodium 0.1 M.

-Solution d'amidon.

-Solution d'acide chlorhydrique concentré.

— *Protocole opératoire :*

Pour mesurer la quantité de H_2S contenu dans la solution de DEA pauvre (Lean amine) et la solution de DEA riche, nous avons suivis les étapes suivantes :

- Dans un erlenmeyer de 250mL, nous avons rajoutés 50mL d'eau distillée et 25mL de la solution d'iode.
- Ensuite nous avons rajouté un volume de (HCl) égal au volume d'amine à analyser (1mL de volume de l'amine riche et 10mL de volume d'amine pauvre).
- Les solutions obtenues ont été titré avec une solution de thiosulfate de sodium jusqu'à l'obtention de la coloration jaune pale. Puis on rajoute 2mL d'amidon et continuer le titrage jusqu'à la disparition de la couleur.

A la fin nous notons le volume V de la solution de dosage de thiosulfate de sodium (en mL)

La concentration en (grains/gallon) est donnée par l'expression suivante :

La concentration en (grains/gallon) est donnée par l'expression suivante :

• Lean amine : $[H_2S]$ en (grains/gallon) = $199.1 \times (1.25 - 50.05 \times V)$

• Rich amine : $[H_2S]$ en (grains/gallon) = $1991 \times (1.25 - 50.05 \times V)$

La concentration de H_2S en pourcentage massique est donnée par l'expression suivante :

$$[H_2S]_{\text{en (\%wt)}} = ([H_2S]_{\text{en grain/gallon}} \times 17) / 10^4$$

Résultats :

Lors de titrage de la solution amine par la solution de de thiosulfate de sodium, nous avons obtenus pour le dosage de la solution d'amine pauvre, un volume égal à 16.5mL et pour le dosage de la solution d'amine riche, un volume égale à 20.5mL

Calcul de la concentration de H_2S :

— Amine pauvre (lean amine) :

$$[H_2S] = 199.1 * (1.25 - 50.05 \times 16.5) = 84.61 \text{ grains/gallon}$$

$$[H_2S] = (84.61 \text{ gallon} \times 17) / 104 = 0.1438\% \text{ en masse.}$$

— Amine riche (Rich amine) :

$$[H_2S] = 1991 * (1.25 - 50.05 \times 20.5) = 447.975 \text{ grains/gallon.}$$

$$[H_2S] = (84.61 \text{ gallon} \times 17) / 104 = 0.7615 \% \text{ en masse.}$$

Fraction massique de H_2S :

-Amine riche (sortie) =0,7615%
-Amine pauvre (Entrée) =0,1438%

Fraction molaire de H_2S :

→ Amine riche (sortie) =0,005%
→ Amine pauvre (Entrée) =0,001%

Donc la quantité d' H_2S absorbé par la solution d'amine dans la colonne d'absorption est de 0,004% fraction molaire.

5.2 Simulation par le logiciel Aspen HYSYS V11

5.2.1 Définition de la simulation

La simulation est devenue de nos jours la méthode de modélisation des procédés industriels, la plus importante dans le monde. La simulation est définie comme étant la représentation d'un phénomène physique à l'aide de modèles mathématiques simples permettant de décrire son comportement. 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. La simulation peut être classée comme une méthode commode qui ne coûte pas chère et sans intervention sur le procédé réel en cours de fonctionnement.

Les simulateurs industriels disponibles pour la conception des nouvelles unités, les plus connus et utilisés mondialement sont : Aspen-plus, PRO-II, "ASPEN HYSYS", ChemCad-III, Design II, HYSIM... Le logiciel de simulation "ASPEN HYSYS", développé par la société canadienne "ASPENTECH", est spécifique pour les procédés de génie chimique, séparation bi-phasiques et tri-phasiques, la distillation et la transformation chimique.

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

- Une base de données des corps purs et un ensemble de méthodes pour estimer les propriétés des mélanges appelés aussi modèles thermodynamiques.
- Un schéma de procédé permettant de décrire les liaisons entre les différentes opérations unitaires constituant l'unité PFD.
- Des modules de calcul des différentes opérations unitaires contenant les équations relatives à leur fonctionnement : réacteur chimique, colonne de distillation, colonne de séparation, échangeurs de chaleur, pertes de charges, etc.
- Un ensemble de méthodes numériques de résolution des équations des modèles mathématiques.

L'utilisation de la simulation consiste à réaliser les différentes tâches suivantes :

- La résolution des bilans de matières et d'énergie.
- Le dimensionnement des équipements.
- L'évaluation technicoéconomique du procédé.

- L'optimisation du procédé.
- Etudier l'effet des paramètres de fonctionnement sur les résultats obtenus.
- Détermination des performances des équipements.

5.2.2 Exposé du logiciel Aspen HYSYS

Le logiciel HYSYS est un simulateur de conception orientée-objets utilisé par l'industrie du pétrole et du gaz ayant trait à la conception, l'optimisation et le suivi des performances des procédés chimiques industriels. Le logiciel Aspen HYSYS est utilisé pour s'assurer que les conceptions optimales sont identifiées. Les ingénieurs engagés dans l'engineering de design utilisent le logiciel HYSYS pour faire des calculs rapides de différents designs en utilisant des modèles efficaces et des techniques optimales.

5.2.3 Concepts de base du simulateur HYSYS

Dans ce qui suit, on définit les principaux concepts de base et vocabulaires associés, qui sont utilisés pendant les étapes de construction d'un modèle dans le simulateur HYSYS.

L'environnement dans "ASPEN HYSYS" est un espace de travail où on peut accéder ou introduire des informations concernant la simulation, ces environnements peuvent être groupés en deux catégories :

"Environnement des Propriétés ", " Environnement de Simulation "

a. Environnement des Propriétés :

Lorsqu'on commence une nouvelle simulation (nouveau cas) dans "ASPEN HYSYS", automatiquement on entre dans "Properties Environment".

Dans cet environnement on peut créer, définir ou modifier " The Property Package " qui va être utilisé dans la simulation. " The Property Package " englobe :

- List component : il permet de définir les composants chimiques présents dans le procédé simulé
- Modèle Thermodynamique (Fluid package) : Il permet également de définir les modèles thermodynamiques qui seront utilisés pour le calcul des propriétés des mélanges .
- Les réactions si elles existent.

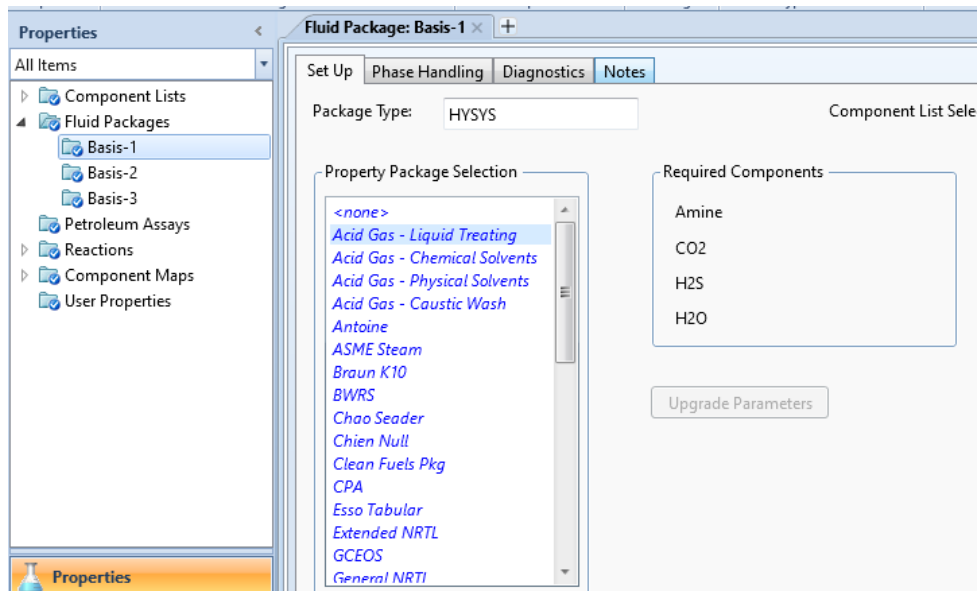


FIGURE 14 – Capture d'écran sur l'environnement des propriétés dans Hysys

b. Environnement de simulation

- *Flowsheet*

Le Flowsheet est un ensemble d'objets (courants de matière, d'énergie, d'opérations unitaires, de variables opératoires) qui constituent tout ou une partie du procédé simulé et qui utilisent la même base de données thermodynamique Fluid Package .

Pour constituer un flowsheet, on se réfère à l'onglet model palette a partir the View ribbon tab, qui est un outil qui permet d'ajouter différents éléments du Flowsheet.

Il possède un certain nombre d'entités particulières : un Process Flow Diagram (PFD), un Workbook .

- *Process Flow Diagram*

PFD est la vue par défaut lorsque vous entrez dans l'environnement Simulation. Le PFD offre la meilleure représentation du schéma dans son ensemble.

- *Workbook*

L'onglet "Worksheet" rassemble des informations contenues dans un flux ou un objet d'opération. L'onglet "Workbook" de chaque opération unitaire permet d'accéder aux flux attachés à l'opération.

- *Case Study*

Les études de cas vous permettent de surveiller la réponse à l'état stationnaire des variables clés aux changements dans votre processus. À partir d'une liste de toutes les variables du cas, vous désignez les variables indépendantes et dépendantes pour chaque étude de cas. L'utilitaire d'étude de cas peut gérer facilement des centaines de variables indépendantes et dépendantes et vous permet d'ajouter et de réorganiser de nombreuses variables simultanément.

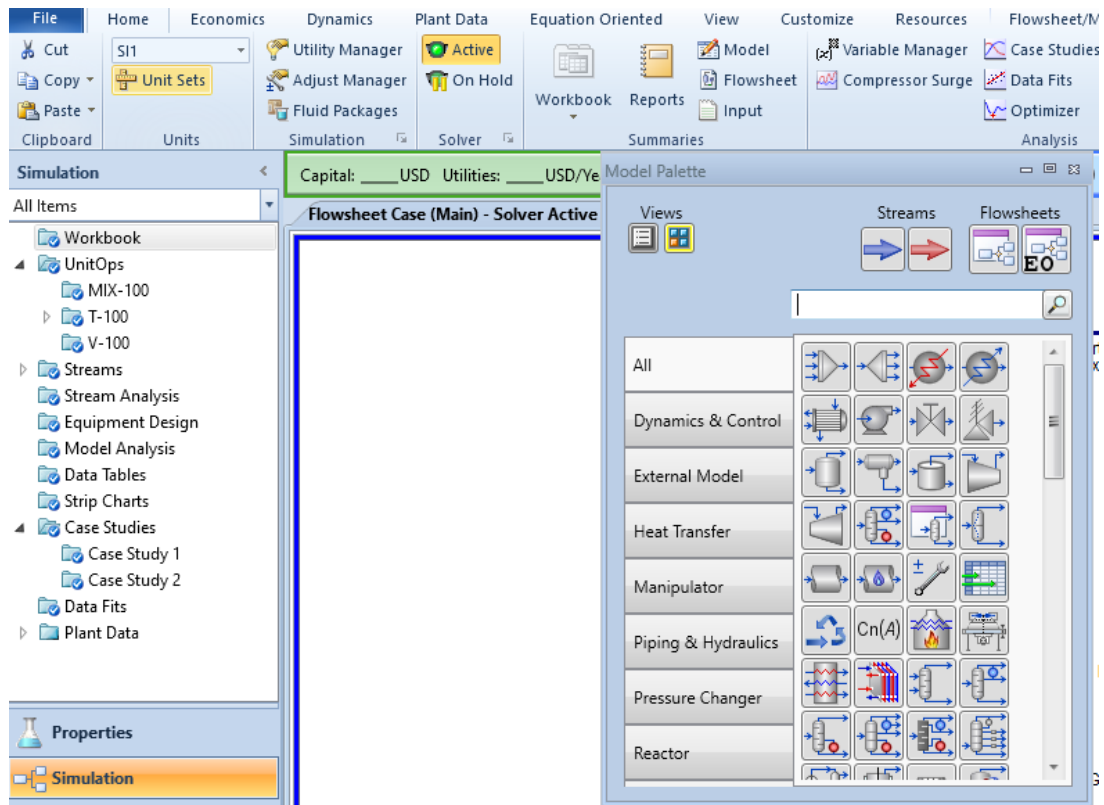


FIGURE 15 – Environnement de simulation de logiciel Aspen Hysys

5.3 Simulation de la colonne C-001 par Hysys :

5.3.1 Analyse des données du PFD- donnée de design

Le PFD est un document qui modélise le schéma de l'unité avec les paramètres détaillés,

la colonne 600-C-001 reçoit la charge du GPL du Stream 3, par le plateau numéro 1 en bas de colonne, la charge de solution de DEA entre via stream 56, envoyé du stream 52 sortie de l'unité 560-ARU, par le plateau numéro 10 en haut de la colonne.

les flux de sorties de la colonnes sont : stream 58 portant la charge de solution de DEA riche en H_2S et stream 7 portant la charge de GPL traitée.

PROPRIÉTÉS DU GPL D'ENTRÉE :

$T=38^{\circ}C$, $P=12.5 \text{ Kg.cm}^{-2}$, Flux molaire : $537.4 \text{ kmol.h}^{-1}$

PROPRIÉTÉS DU SOLUTION DE DEA D'ENTRÉE :

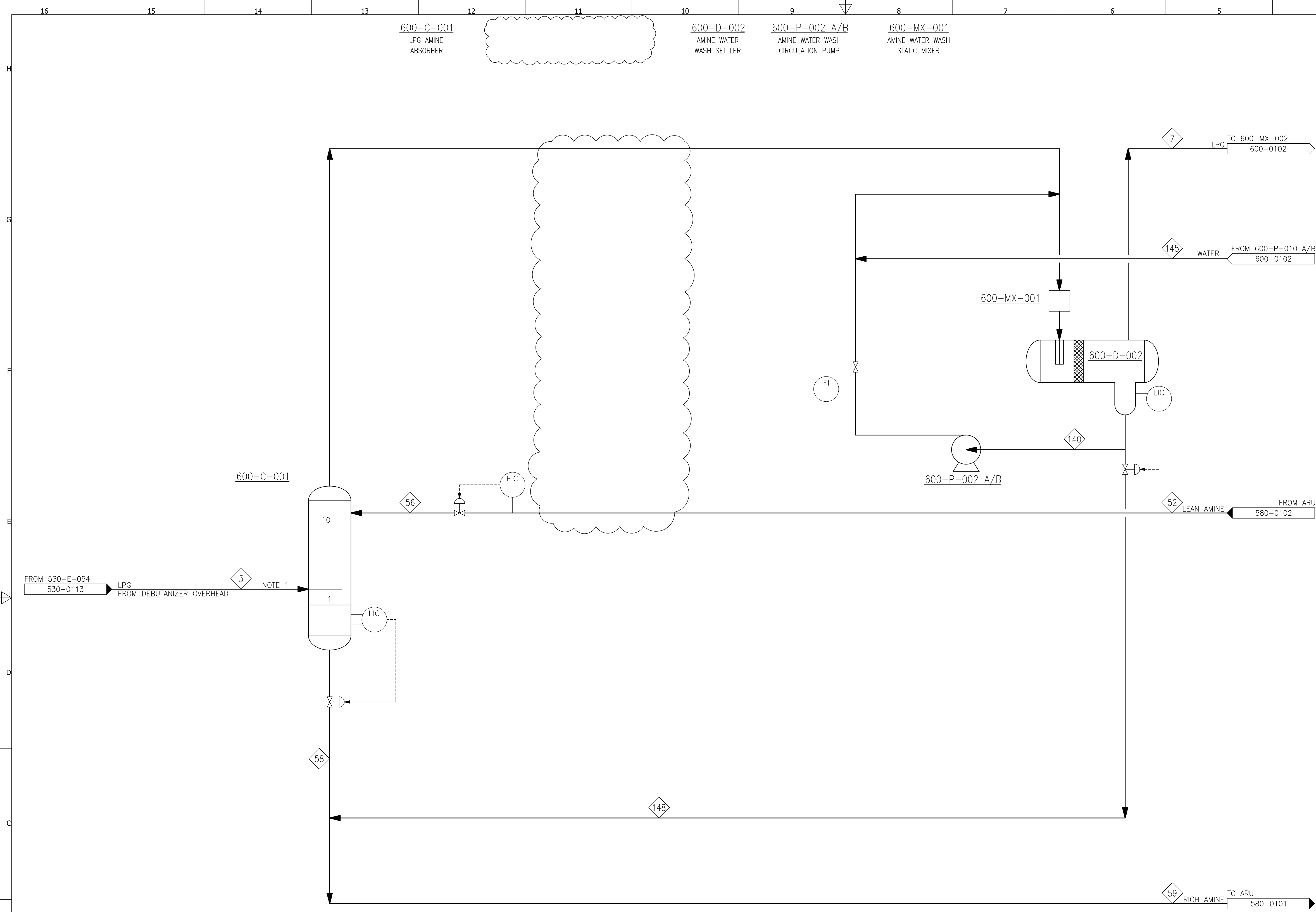
$T= 40^{\circ}C$, $P=12.89 \text{ Kg.cm}^{-2}$, Flux molaire : 40.06

PROPRIÉTÉ DU GPL DE SORTIE :

$T=38^{\circ}C$, $P=11.10 \text{ Kg.cm}^{-2}$, Flux molaire : $537.44 \text{ kmol.h}^{-1}$

PROPRIÉTÉ DU SOLUTION DE DEA DE SORTIE :

$T= 38^{\circ}C$, $P=6.38 \text{ Kg.cm}^{-2}$, Flux molaire : $39.68 \text{ kmol.h}^{-1}$



STREAM DATA SUMMARY										
DESIGN CASE - GASOLINE OPERATION (UOP YE 1927)										
STREAM NUMBER	3	7	52	53	56	58	59	140	145	148
TEMPERATURE DEG C	38	38	40	40	40	38	38	38	38	38
PRESSURE KG/CM2 (G)	----	----	----	3	----	----	----	----	----	----
WEIGHT FLOW KG/H	27314	27318	911	911	911	907	930	7619	23	23

STREAM DATA SUMMARY										
CHECK CASE - DISTILLATE OPERATION (UOP YE 1917C)										
STREAM NUMBER	3	7	52	53	56	58	59	140	145	148
TEMPERATURE DEG C	38	38	40	40	40	38	38	38	38	38
PRESSURE KG/CM2 (G)	----	----	----	3	----	----	----	----	----	----
WEIGHT FLOW KG/H	16705	16709	911	911	911	907	921	7619	14	14

GENERAL NOTES

NOTES

1. THE DEBUTANIZER NET OVERHEAD FLOW IS LOWER THAN THE MEROX FEED RATE. AS PER CUSTOMER REQUEST. THE MEROX DESIGN FEED RATE FOR GASOLINE OPERATION WAS INCREASED TO 1172 STD M3/DAY OR NEAR 110% OF NET DEBUTANIZER OVERHEAD FLOW.

HOLDS

LEGEND:

◇ STREAM NUMBER

THIS PFD IS DEVELOPED FROM UOP DRAWING N° 951575-110-01-A1_REV 0

REV	DATE	STATUS - DESCRIPTION	DRWN	CHKD	APPD	APPD BY
B	28/JUL/11	IFD - ISSUE FOR DESIGN	ST	FM	SF	
A	23/FEB/11	IFR - ISSUE FOR REVIEW	ST	FM	SF	



REHABILITATION & ADAPTATION PROJECT
ALGIERS REFINERY, ALGERIA

PROCESS FLOW DIAGRAM
U 600 - CAUSTIC MEROX PROCESS UNIT
(LPG EXTRACTION)

AMINE ABSORBER SECTION

DOC. CLASS :	1	SCALE :	-	SHEET :	1 / 1
FORMAT	A1	TECHNIP DRAWING NUMBER	[9952T]-[600]-[PFD]-[0010]-[0101]		
REVISION	[B]	Project No	Unit No	Doc. Type	Mat. Code

These process data are for design purpose only, and while useful as a guide in operations, they do not necessarily represent exact operating conditions or guarantees.

The present document or drawing is the property of TECHNIP and shall not, under any circumstances, be totally or partially, or directly or indirectly, transferred, reproduced, copied, disclosed or used without its prior written consent, for any purpose and in any way other than that for which it is specifically furnished or outside the extent of the agreed upon right of use.

File Name : 9952T-600-PFD-0010-0101-B.dwg

5.3.2 Choix de colonne de simulation :

La colonne C-001 est un absorbeur de 10 étages à contre-courant qui a pour but d'éliminer les H_2S contenus dans le GPL par une solution contenant du DEA, le contact se fait entre deux phases liquide-liquide, dans ce cas il est recommandé selon le brevet de Procédé de purification d'une charge liquide d'hydrocarbures contenant des composés acides[30], la modélisation de ce phénomène d'absorption dans une colonne de séparation liquide-liquide quelconque tout en fixant conservant les paramètres du procédé (tel que pression, température, flux..), on a choisi pour cela une colonne d'extraction, ainsi le fluid package 'liquid treating'.

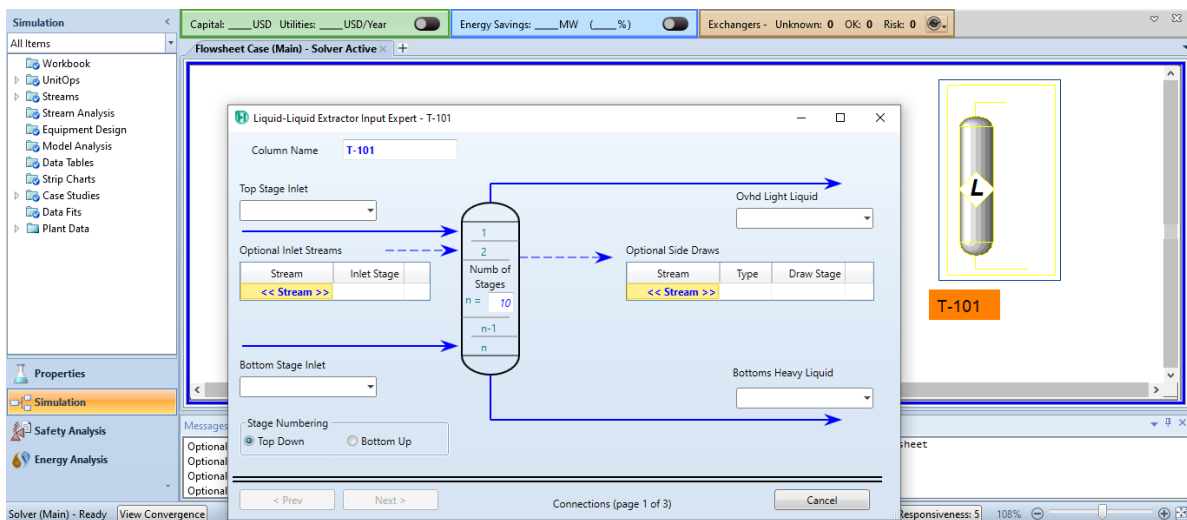


FIGURE 16 – La colonne de simulation

5.3.3 Le choix du modèle thermodynamique :

On choisit le modèle thermodynamique "Acid Gas – liquid treating" qui est le plus adéquat pour le cas d'élimination du H_2S avec une solution liquide contenant du DEA. Les ensembles de propriétés de nettoyage des gaz acides d'AspenTech ont été développés sur la base d'un grand nombre de données d'équilibre de phase et d'autres propriétés, ainsi que de modèles exclusifs. La technologie de l'ensemble thermodynamique pour la modélisation des solvants chimiques est basée sur le modèle Electrolyte Non-Random Two-Liquid (NRTL) pour la thermodynamique des électrolytes et sur l'équation d'état de Peng-Robinson pour les propriétés de la phase vapeur et de la phase liquide des hydrocarbures.

La régression a été effectuée avec les données VLLE, VLE et LLE disponibles pour de nombreux solvants aminés majeurs utilisés dans l'industrie, tels que les solvants à base d'amine.

Aspen HYSYS dispose d'un modèle d'étape d'équilibre (extracteur liquide-liquide) pour simuler le contacteur liquide-liquide. (Colonne ou mélangeur) qui fournit le facteur d'efficacité qui permet aux utilisateurs de faire correspondre les données de l'usine.

" Acid gas package " est un modèle thermodynamique combiné constitué de l'équation d'état de Peng Robinson pour les gaz, et un Modèle Electrolyte NRTL (Electrolyte Non-Random Two-liquids) pour les liquides. Le calcul s'effectue en basant sur des données VLE et de chaleurs des réactions disponibles pour les amines les plus utilisées [25].

On choisit le modèle thermodynamique "Acid Gas – liquid treating" qui est le plus adéquat pour le cas de l'absorption liquide H_2S avec un solvant chimique DEA.

Les données des flux

— *Flux du GPL :*

Le GPL est un mélange de dérivés de propane et butane variées, chaque charge peut être différentes d'une autre et tout dépend de la composition de la charge obtenus du craquage, mais toujours avec des proportions similaire de propane secondaire qui constitue le pourcentage le plus élevé.

Pour notre cas d'étude, nous avons procédé à simuler le flux de GPL dans les conditions de Design et dans des conditions du flux réel (conditions actuelles de l'unité).

— *Flux du DEA :*

Pour le flux de la solution contenant du DEA arrivant de l'unité de régénération d'amine, la concentration massique en DEA est toujours plus ou moins de 25%. Cette solution peut contenir quelque trace de H_2S , qui ne sont pas totalement éliminés lors d'étape de régénération.

La différence principale entre les flux dans le cas design et dans le cas réel, c'est les paramètres de pression et de température, la composition de mélange de chaque flux ainsi les débits volumiques imposés.

5.3.4 cas design

— La liste des composés sont les suivantes :

Component	Type	Group
H2O	Pure Component	
H2S	Pure Component	
Propane	Pure Component	
Propene	Pure Component	
n-Butane	Pure Component	
i-Butane	Pure Component	
i-Butene	Pure Component	
n-Pentane	Pure Component	
M-Mercaptan	Pure Component	
CO2	Pure Component	
i-Pentane	Pure Component	
cis2-Pentene	Pure Component	
DEAmine	Pure Component	
NaOH	Pure Component	

FIGURE 17 – Liste des composants entrées dans la colonne d'absorption C-001

— Caractéristiques des courants :

— Pour le GPL : Un débit volumique de 48.8 m³/h, une température de 38°C avec une pression de 12.26 bars

Worksheet	Stream Name	GPL Entre	Liquid Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	38,00	38,00
Composition	Pressure [kPa]	1226	1226
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	537,6	537,6
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	2,733e+004	2,733e+004
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	48,93	48,93
Electrolytes	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-5,888e+004	-5,888e+004
User Variables	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	-305,8	-305,8
Notes	Heat Flow [kJ/h]	-3,166e+007	-3,166e+007
Cost Parameters	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	46,24	46,24
Normalized Yields	Fluid Package	Basis-1	
Emissions			
Acid Gas			

FIGURE 18 – propriétés de flux de GPL à l'entrée de la colonne d'absorption C-001

- La composition du GPL à l'entrée de la colonne d'extraction dans le cas design montre la présence d'une quantité de H₂S d'environ 200 ppm avec un débit molaire de 537,6 kmol/h et représenter par une fraction molaire dans la figure 19 :

Worksheet		Mole Fractions	Liquid Phase
Conditions	H2O	0,0000	0,0000
Properties	H2S	0,0002	0,0002
Composition	Propane	0,0997	0,0997
Oil & Gas Feed	Propene	0,3364	0,3364
Petroleum Assay	n-Butane	0,0740	0,0740
K Value	i-Butane	0,1678	0,1678
Electrolytes	i-Butene	0,3114	0,3114
User Variables	n-Pentane	0,0001	0,0001
Notes	M-Mercaptan	0,0001	0,0001
Cost Parameters	CO2	0,0000	0,0000
Normalized Yields	i-Pentane	0,0056	0,0056
Emissions	cis2-Pentene	0,0046	0,0046
Acid Gas	DEAmine	0,0000	0,0000
	NaOH	0,0000	0,0000

FIGURE 19 – la composition de flux de GPL d'entrée en fraction molaire

— Pour la solution contenant du DEA :

Un débit volumique de la solution contenant du DEA de 0.9 m³/h, une température de 40°C avec une pression de 12.64 bars.

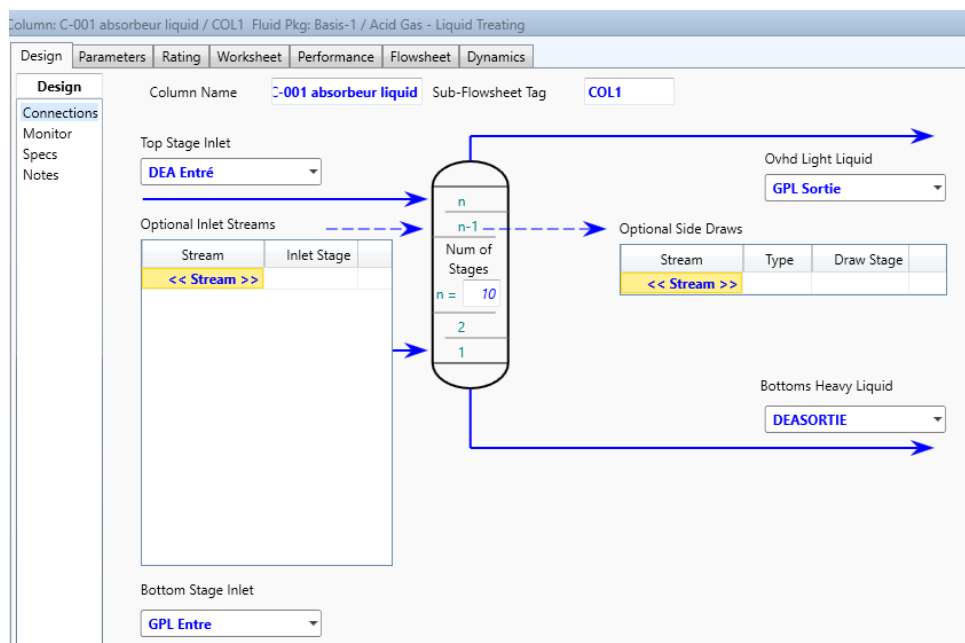
Material Stream: DEA Entré			
Worksheet	Attachments	Dynamics	
Worksheet	Stream Name	DEA Entré	Aqueous Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	40,00	40,00
Composition	Pressure [kPa]	1264	1264
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	40,06	40,06
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	909,9	909,9
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	0,8918	0,8918
Electrolytes	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,953e+005	-2,953e+005
User Variables	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	-189,6	-189,6
Notes	Heat Flow [kJ/h]	-1,183e+007	-1,183e+007
Cost Parameters	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	0,8877	0,8877
Normalized Yields	Fluid Package	Basis-1	
Emissions			
Acid Gas			

FIGURE 20 – propriétés de flux de DEA à l'entrée de la colonne C-001

Le flux molaire de la solution contenant du DEA est de 40,06 kmol/h avec 5,37% en mole de DEA (équivalent à 25% en masse) avec quelque trace de H_2S de l'ordre de 0,15% molaire.

— Procédure de la simulation dans sur une colonne d'extraction :

Associer les deux entrées à la colonne tels que : la solution contenant le DEA en haut (Top stage) et le GPL en bas (Bottom stage), puis créer les deux sorties de la colonne, tel que le GPL purifié (pauvre de H_2S) en haut et la solution contenant le DEA riche en H_2S sort de la colonne par le en bas. Le nombre de plateaux retenus sont de l'ordre de 10.



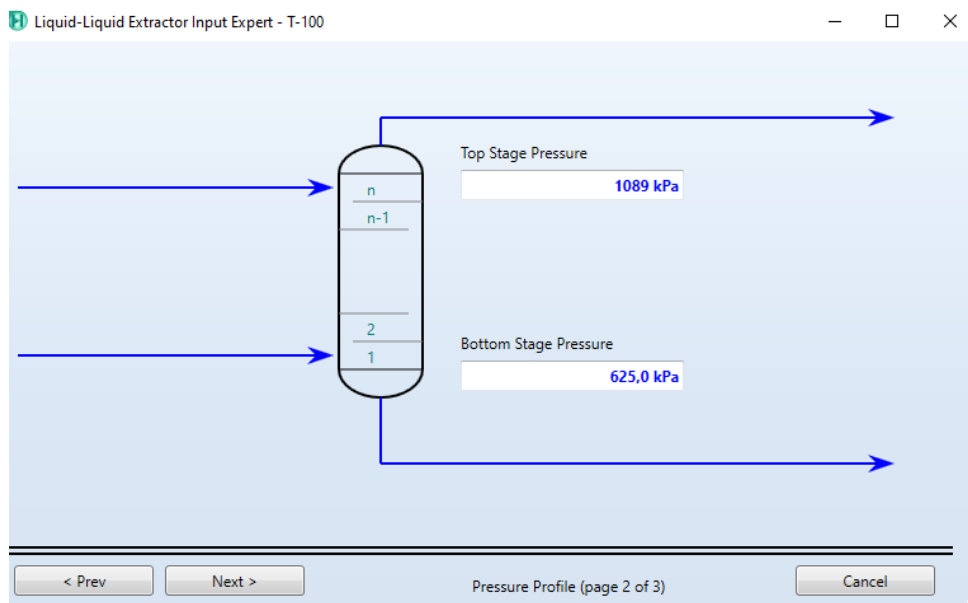
• L'étape suivante consiste à préciser les pressions et les températures en sortie de la colonne (Figure ci-dessous).

	Mass Fractions
H2O	0,7494
H2S	0,0022
Propane	0,0000
Propene	0,0000
n-Butane	0,0000
i-Butane	0,0000
i-Butene	0,0000
n-Pentane	0,0000
M-Mercaptan	0,0000
CO2	0,0000
i-Pentane	0,0000
cis2-Pentene	0,0000
DEAmine	0,2484
NaOH	0,0000

FIGURE 21 –
la composition de flux de DEA
en fraction massique

	Mole Fractions
H2O	0,9448
H2S	0,0015
Propane	0,0000
Propene	0,0000
n-Butane	0,0000
i-Butane	0,0000
i-Butene	0,0000
n-Pentane	0,0000
M-Mercaptan	0,0000
CO2	0,0000
i-Pentane	0,0000
cis2-Pentene	0,0000
DEAmine	0,0537
NaOH	0,0000

FIGURE 22 –
la composition de flux de DEA
en fraction molaire



La figure ci dessous représente un schéma simplifié de la colonne d'extraction :

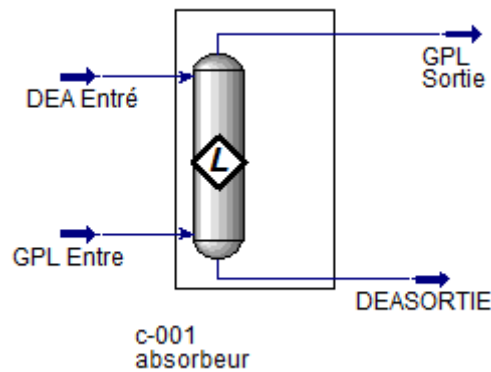


FIGURE 23 – convergence de la colonne dans le systeme

— Exécution et obtention des résultats

Après avoir exécuté le programme de simulation sur la colonne d'extraction, nous constatons comme l'indique la figure ci-dessous que le programme de simulation converge.

La pression de sortie en haut de la colonne est plus élevée que celle en bas, ce qui favorise la séparation des composants légers.

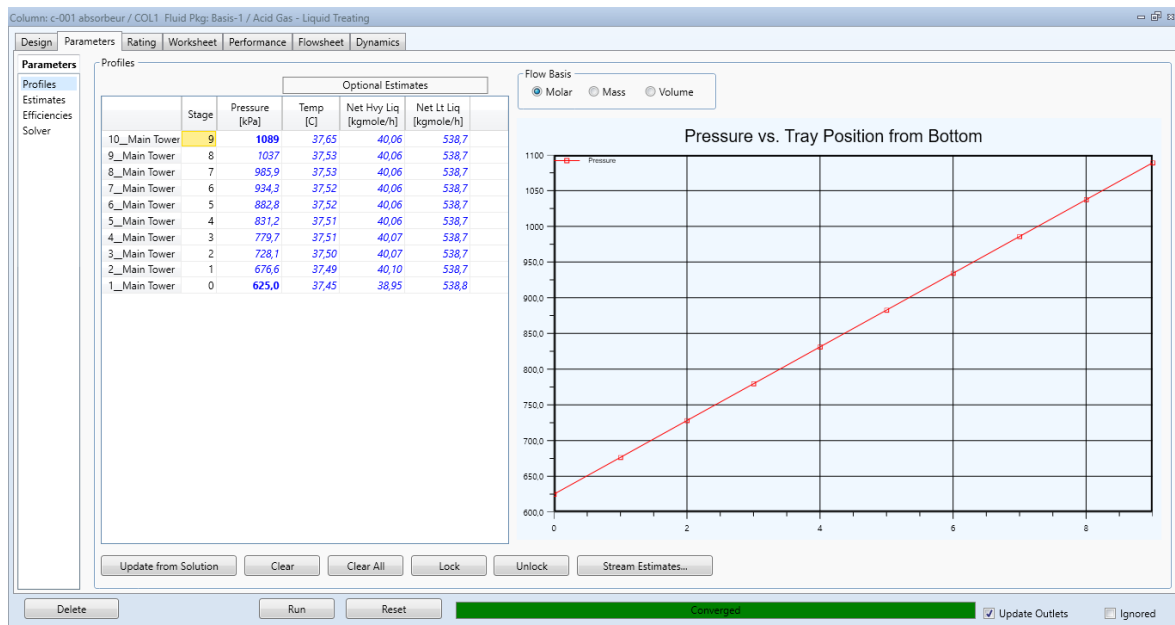


FIGURE 24 – Résultat de convergence de la colonne d'extraction

- Les résultats obtenus en termes de compositions en fraction molaire sont représentés dans le tableau indiqué dans la figure 25 :

Column: c-001 absorbeur / COL1 Fluid Pkg: Basis-1 / Acid Gas - Liquid Treating

Design Parameters Rating Worksheet Performance Flowsheet Dynamics

Worksheet

		DEA Entré	GPL Entre	GPL Sortie	DEASORTIE
Conditions	H2O	0,9448	0,0000	0,0022	0,9418
Properties	H2S	0,0015	0,0002	0,0000	0,0042
Compositions	Propane	0,0000	0,0997	0,0995	0,0000
PF Specs	Propene	0,0000	0,3364	0,3357	0,0001
	n-Butane	0,0000	0,0740	0,0739	0,0000
	i-Butane	0,0000	0,1678	0,1675	0,0000
	i-Butene	0,0000	0,3114	0,3108	0,0001
	n-Pentane	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000
	M-Mercaptan	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000
	CO2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	i-Pentane	0,0000	0,0056	0,0056	0,0000
	cis2-Pentene	0,0000	0,0046	0,0046	0,0000
	DEAmine	0,0537	0,0000	0,0001	0,0539
	NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

FIGURE 25 – la compositions des flux de sorties et d'entrée de la colonne C-001

les valeurs de tableau indiquent que les H_2S sont éliminés de 0.0002% molaire jusqu'à 0% (sachant que il y a d'autre nombre après le zéro qui ne sont pas affichés dans l'écran) , en convertissant en molar flow, la valeur de H_2S est de :

Column: T-100 / COL1 Fluid Pkg: Basis-1 / Acid Gas - Liquid Treating

Design Parameters Rating Worksheet Performance Flowsheet Dynamics

Performance

Summary
Column Profiles
Feeds / Products
Plots
Acid Gas

Feeds		DEA ENTRE	GPL ENTRE
Flow Rate (kgmole/h)		40,0600	537,4000
H2O (kgmole/h)		37,8400	0,0000
H2S (kgmole/h)		0,0600	0,1101
Ethane (kgmole/h)		0,0000	0,0200
Ethylene (kgmole/h)		0,0000	0,0000
Propane (kgmole/h)		0,0000	53,5400
Propene (kgmole/h)		0,0000	180,8600
n-Butane (kgmole/h)		0,0000	39,7900
i-Butane (kgmole/h)		0,0000	90,2400
i-Butene (kgmole/h)		0,0000	167,4200
n-Pentane (kgmole/h)		0,0000	0,0700
M-Mercaptan (kgmole/h)		0,0000	0,0500

Products		GPL SORTIE	DEA SORTIE
Flow Rate (kgmole/h)		538,5152	38,9448
H2O (kgmole/h)		1,1743	36,6657
H2S (kgmole/h)		0,0075	0,1626
Ethane (kgmole/h)		0,0200	0,0000
Ethylene (kgmole/h)		0,0000	0,0000
Propane (kgmole/h)		53,5386	0,0014
Propene (kgmole/h)		180,8576	0,0024
n-Butane (kgmole/h)		39,7897	0,0003
i-Butane (kgmole/h)		90,2388	0,0012
i-Butene (kgmole/h)		167,4178	0,0022
n-Pentane (kgmole/h)		0,0700	0,0000
M-Mercaptan (kgmole/h)		0,0498	0,0002

Composition
Flows
Recovery

Molar
Mass
Liq Vol

Delete Run Reset Converged Update Outlets Ignored

FIGURE 26 – convertissement les unités de calculs

Le calcul de la concentration de H_2S contenu dans le GPL en sortie en ppm se fait suivant l'équation ci-dessous :

$$[H_2S]_{\text{sortie}} = \frac{0.0075}{537.6} = 1.395 \times 10^{-5} = 13.95 \text{ ppm}$$

La charge à l'entrée de la colonne contient environ 204,613 PPM d' H_2S et elle est réduite en sortie de colonne à 13.95 ppm.

La charge de GPL de sortie a été augmentée par rapport à la charge d'entrée, malgré l'élimination de H_2S est dû à la dissolution de quelques des fractions d' H2O et de DEA.

5.3.5 Cas réel

La composition du GPL et la solution régénéré contenant le DEA au niveau de l'unité ont été obtenus par une série d'analyses au laboratoire. Nous pouvons on peut resumé les resultats des analyses sur le dans le tableau ci dessous.

composantes	Fractions massique (W%)
H_2S	0.04%
Propane	9.826%
Propylene	30.572%
Isobutane	13.895%
n-Butane	8.94%
Trans-2-butene	9.605%
1-butene	11.691%
i-butylene	10.805%
Cis-2-butene	4.161%
Cis-2-butene	4.161%
2,2-dimethylbutane	0.48%

TABLE 1 – Les données d'entrée du flux de GPL- Cas réel

Les conditions opératoires adoptées dans le cas de la simulation du cas réel sont indiquées dans le tableau indiqué dans la figure 29.

Nous constatons que le debit de GPL à l'entrée de la colonne est inférieur par rapport au celui de cas design.

Worksheet	Name	DEA @COL1	GPL 4-2 @COL1	GPL Sortie @COL1	DEA S @COL1
Conditions	Vapour	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Properties	Temperature [C]	36,0000	30,0000	30,4875	29,6654
Compositions	Pressure [kPa]	10000,0000	1050,0000	1100,0000	1150,0000
PF Specs	Molar Flow [kgmole/h]	40,4087	258,8341	259,2212	40,0216
	Mass Flow [kg/h]	918,9648	14588,8998	14595,0896	912,7751
	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	0,9000	24,8741	24,8763	0,8978
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,957e+005	-7,352e+004	-7,390e+004	-2,953e+005
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	-191,1	-351,7	-351,2	-192,1
	Heat Flow [kJ/h]	-1,1947e+07	-1,9029e+07	-1,9157e+07	-1,1819e+07

FIGURE 27 – Conditions operatoires-cas réel

- Les résultats obtenus par simulation de la colonne en termes de fraction molaire sont données dans le tableau indiqué dans la figure 28 :

Column: T-100 / COL1 Fluid Pkg: Basis-1 / Acid Gas - Liquid Treating					
Worksheet		DEA	GPL 1-2	GPL Sortie	DEA S
Conditions	Propane	0,0000	0,1117	0,1116	0,0000
Properties	Propene	0,0000	0,3644	0,3641	0,0001
Compositions	i-Butane	0,0000	0,1198	0,1197	0,0000
PF Specs	n-Butane	0,0000	0,0771	0,0770	0,0000
	tr2-Butene	0,0000	0,0858	0,0857	0,0000
	1-Butene	0,0000	0,1044	0,1044	0,0000
	i-Butene	0,0000	0,0965	0,0964	0,0000
	cis2-Butene	0,0000	0,0371	0,0371	0,0000
	22-Mbutane	0,0000	0,0028	0,0028	0,0000
	H2S	0,0010	0,0006	0,0000	0,0050
	DEAmine	0,0530	0,0000	0,0001	0,0526
	H2O	0,9460	0,0000	0,0012	0,9422
	CO2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

FIGURE 28 – la compositions des flux à l'entrée et à la sortie-cas réel

-la valeur de H_2S restante dans le flux de sortie est de 0.0014 kmol/h.
On calcul de la concentration de H_2S contenu dans le GPL de sortie en PPM.

$$[H_2S]_{\text{sortie}} = \frac{0.0014}{278.69} = 5.0235 \times 10^{-6} = 5.0235 \text{ ppm}$$

La charge de l'entrée contient environ 588.04 PPM de H_2S cependant elle devient 5.0235 ppm à la sortie.

La comparaison des deux cas de design à un débit élevé ($537.6 \text{ kmol.h}^{-1}$) et le cas réel à un débit inférieur ($278.69 \text{ kmol.h}^{-1}$), nous a permis de remarquer que les conditions du cas réel est plus optimale, tel que la concentration de H_2S est autour de la valeur des normes (5 ppm). Ce résultat peut être influencé soit par :

- le faible débit du cas réel les températures des flux d'entrée.
- les pressions au niveau de la colonne.
- la composition de flux de GPL à l'entrée.
- la quantité de H_2S dans les flux d'entrée.

la section cas d'étude va permettre de déterminer l'effet des variations de chaque paramètres sur l'efficacité du procédé.

5.4 Etude de cas

Les études de cas concerne l'étude de l'effet de quelques paramètres opératoires tels que la température, la pression, les débits, compositions sur et son influence sur l'objectif et le rendement d'élimination du H_2S de l'unité.

Dans cette étude nous avons examiné l'effet de quelques facteurs sur les teneurs en H_2S dans la solution contenant du DEA et le GPL en sortie de la colonne. L'ensemble des facteurs retenus au cours de cette étude sont indiquées ci-dessous :

- a) La température de la solution contenant du DEA à l'entrée de la colonne.
- b) La fraction de H_2S dans la solution contenant du DEA d'entrée de la colonne.
- c) Le débit de GPL à l'entrée de la colonne.

Les résultats obtenus suivant les différentes études de cas sont présentées ci-dessous.

a) Etude de l'effet de la température de la solution contenant du DEA à l'entrée de la colonne :

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble de résultats obtenus. Dans le cas design et cas réel.

State	DEA ENTRE - Temperature [C]	DEA SORTIE - H2S Composition(ppm)	GPL SORTIE - H2S Composition(ppm)
Case 1	15,00	4175	13,49
Case 2	18,00	4175	13,52
Case 3	21,00	4175	13,57
Case 4	24,00	4175	13,62
Case 5	27,00	4175	13,66
Case 6	30,00	4175	13,71
Case 7	33,00	4175	13,76
Case 8	36,00	4175	13,81
Case 9	39,00	4175	13,85
Case 10	42,00	4176	13,90
Case 11	45,00	4176	13,95

FIGURE 29 – Tableau cas Design

State	DEA - Temperature [C]	DEA S - H2S Composition(ppm)	GPL Sortie - H2S Composition(ppm)
Case 1	15,00	2325	4,679
Case 2	18,00	2325	4,718
Case 3	21,00	2325	4,755
Case 4	24,00	2325	4,793
Case 5	27,00	2325	4,832
Case 6	30,00	2325	4,869
Case 7	33,00	2325	4,907
Case 8	36,00	2325	4,947
Case 9	39,00	2325	4,986
Case 10	42,00	2325	5,026
Case 11	45,00	2324	5,067

FIGURE 30 – Tableau cas Réel

• Les teneurs en H_2S dans la solution contenant du DEA en sortie de colonne en fonction de la température dans le cas réel et dans le cas design sont représentées sur les figures 31 et 32 ci-dessous :

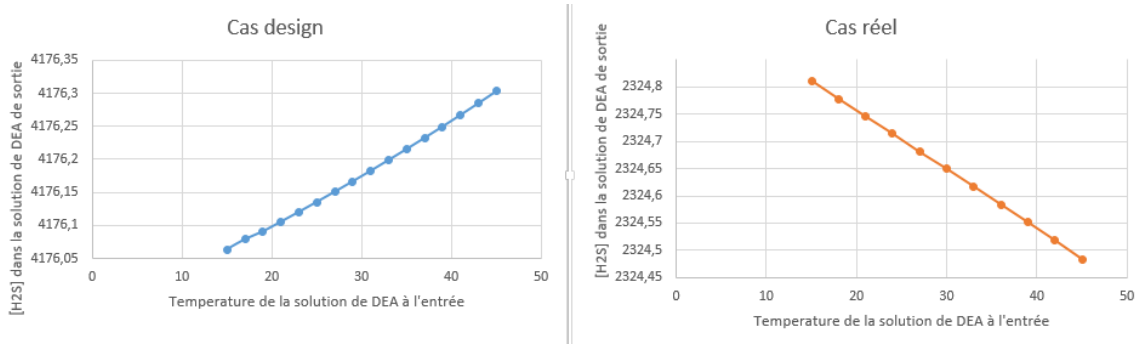


FIGURE 31 – courbe de $[H_2S]$ dans la solution de DEA de sortie en fonction de température de DEA à l'entrée (le cas design : à gauche et cas réel : à droite)

Dans notre étude, le débit molaire du GPL dans le cas design est plus élevé par rapport au cas réel.

La concentration en H_2S retenus par la solution contenant du DEA est influencée par la température du flux de la solution DEA à l'entrée de la colonne. Dans le cas design, la concentration de H_2S augmente en fonction de la température de la solution contenant du DEA, cependant dans le cas réel c'est l'inverse, la courbe la teneur en H_2S diminue en fonction de la température .

• Les teneurs en H_2S dans le GPL en sortie de colonne en fonction de la température dans le cas réel et dans le cas design sont représentées sur la figure 32 ci-dessous :

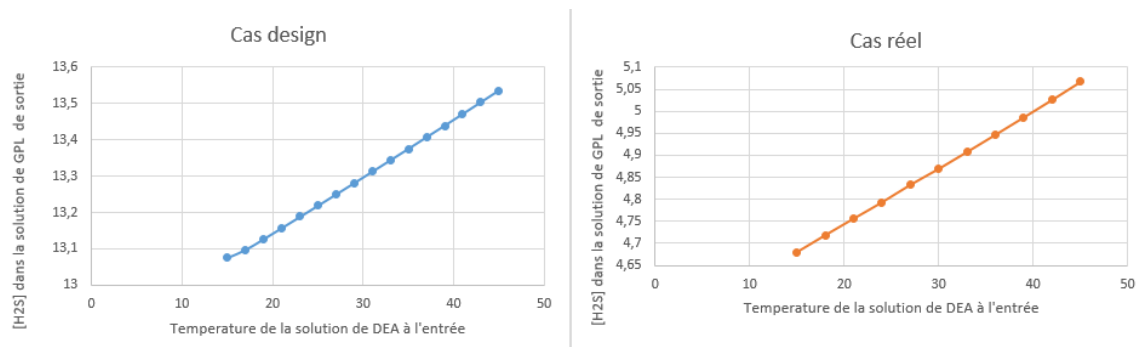


FIGURE 32 – $[H_2S]$ dans le GPL de sortie en (ppm) en fonction de température de DEA d'entrée

Nous constatons une augmentation la concentration du H_2S dans le GPL de sortie en fonction de la température dans le cas design et cas réel.

b) Etude de l'effet de la teneur en H_2S dans la solution contenant du DEA à l'entrée de la colonne .

State	DEA ENTRE - Master Comp Mole Frac (H2S)	DEA SORTIE - H2S Composition(ppm)	GPL SORTIE - H2S Composition(ppm)
Case 1	0,0000	2826	1,189e-014
Case 2	0,0003	3110	0,7173
Case 3	0,0006	3381	2,409
Case 4	0,0009	3639	5,015
Case 5	0,0011	3885	8,467
Case 6	0,0014	4120	12,72
Case 7	0,0017	4344	17,76
Case 8	0,0020	4558	23,55

FIGURE 33 – tableau Cas design

State	DEA - Master Comp Mole Frac (H2S)	DEA S - H2S Composition(ppm)	GPL Sortie - H2S Composition(ppm)
Case 1	0,0000	4056	1,050e-018
Case 2	0,0002	4276	0,3601
Case 3	0,0004	4494	1,229
Case 4	0,0007	4707	2,575
Case 5	0,0009	4918	4,366
Case 6	0,0011	5126	6,578
Case 7	0,0013	5331	9,196
Case 8	0,0016	5534	12,21
Case 9	0,0018	5734	15,61
Case 10	0,0020	5931	19,39

FIGURE 34 – tableau cas réel

Les teneurs en H_2S dans le GPL en sortie de colonne en fonction de la teneur en H_2S dans la solution contenant du DEA à l'entrée de la colonne dans le cas réel et dans le cas design sont représentées sur la figure 35 ci-dessous :

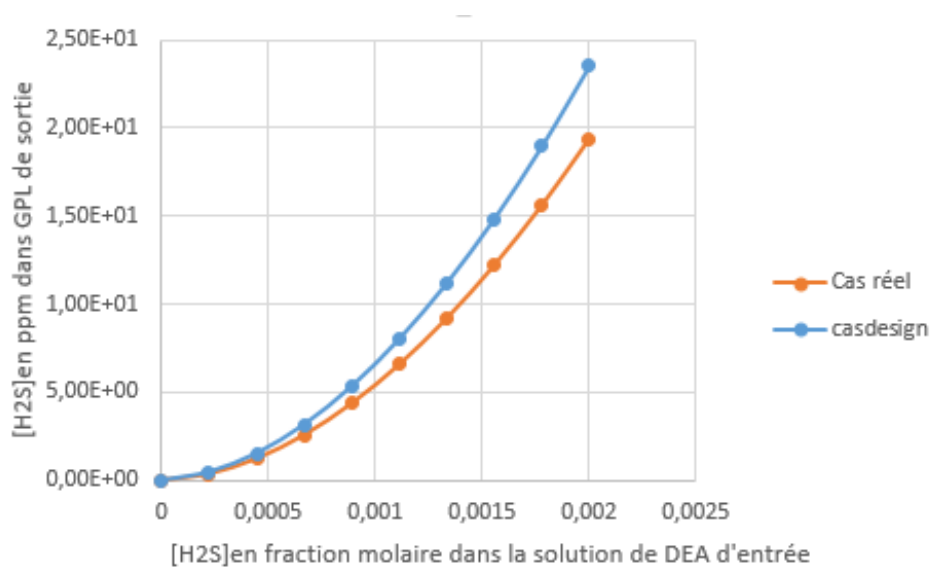


FIGURE 35 – $[H_2S]$ en fraction molaire dans la solution de DEA de sortie en fonction de $[H_2S]$ en ppm dans le flux GPL de sortie

Nous constatons que plus la concentration de H_2S dans la solution contenant du DEA augmente, plus la quantité de H_2S restante dans le GPL de sortie augmente ce qui peut entraîner une mauvaise élimination d' H_2S .

Afin d'affiner nos résultats concernant l'effet de la température de la solution contenant du DEA à l'entrée de la colonne sur les teneurs en H_2S dans la solution contenant du DEA en sortie de la colonne, dans le cas réel et design, nous étions amenés à réaliser une étude sur l'effet de la température de la solution contenant du DEA à l'entrée de la colonne les teneurs en H_2S dans la solution contenant du DEA en sortie de la colonne. La comparaison des résultats du cas réel et du cas design montre que les deux cas se différencient. De ce fait une étude de cas a été entreprise en faisant varier le débit du GPL de 250 kmol/h jusqu'à 550 kmol/h. (un intervalle qui inclut le débit de GPL de design et réel à l'entrée de la colonne).

L'ensemble des résultats obtenus ont été illustrés sur la figure 36 ci-dessous :

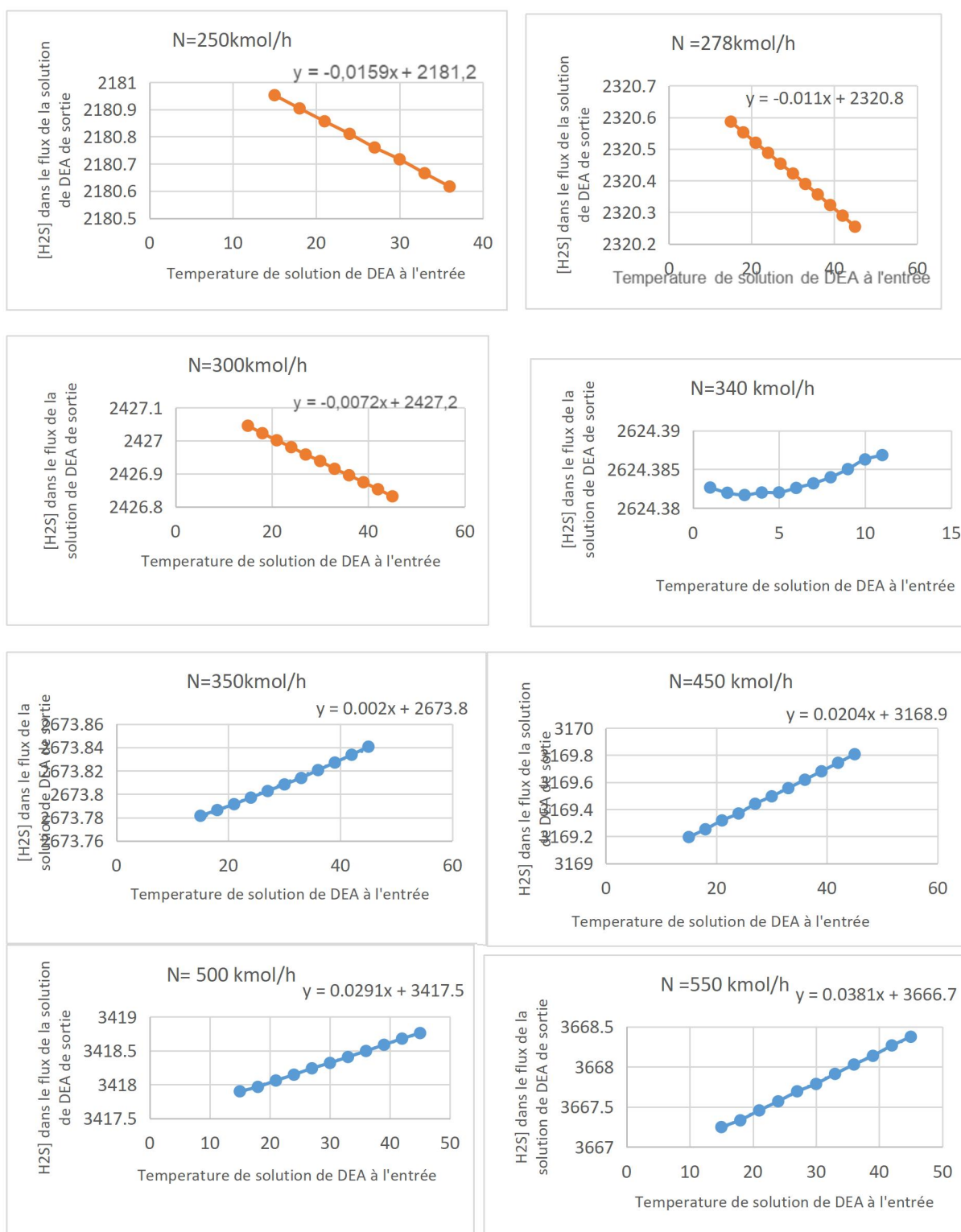


Figure 36 : La variation de la concentration de H₂S à la sortie de DEA en fonction de la température de flux de solution de DEA d'entrée pour différentes valeurs de débit de GPL d'entrée

A partir de ces figures, nous constatons qu'à partir du débit de GPL de 340 kmol/h les courbes représentant les courbes de $[H_2S]_{DEA}$ en fonction de T_{DEA} s'inversent. En effet les teneurs en H_2S éliminés par la solution contenant du DEA en sortie de colonne sont augmentés à des températures élevés au-delà du débit de GPL de 340 kmol/h.

Interprétation :

-Les températures plus basses favorisent l'absorption du H_2S , à des faibles charges, car les réactions de DEA- H_2S nécessite un temps réactionnel plus long, une température élevée peut augmenter la cinétique de la réaction et donc un temps de contact plus court peut être nécessaire pour atteindre un taux de solubilité du H_2S dans DEA souhaitée. En revanche, les températures élevés peut produire le phénomène inverse qui est la désorption.

-Par contre à des fortes charges de débit du GPL H_2S , l'augmentation température influe favorablement sur l'élimination de H_2S , cela peut être dû à la nécessité d'ajuster la vitesse réactionnelle pour correspondre à ce débit plus élevé.

-L'existence des traces de H_2S dans le solvant d'absorption (la solution de DEA) influence sur l'absorption peut être à cause de la diminution de la concentration de DEA dans la solution totale, et par la diminution du contact entre les réactifs H_2S -DEA.

Conclusion :

L'absorption de H_2S par la solution de DEA est influencée par les paramètres suivants :

- le débit de la charge du GPL à traiter, qui influence à son tour sur l'intervalle de température de la solution de DEA adéquat.
- La concentration de H_2S dans le flux de DEA d'entrée.

Conclusion Générale

6 Conclusion Générale

Le traitement du GPL est crucial pour garantir la conformité aux normes environnementales, en particulier en ce qui concerne l'élimination des sulfures qui présentent un danger. Lors de notre audit technique à la raffinerie d'Alger, nous avons découvert le procédé Merox utilisé pour ce traitement. Ce procédé repose sur l'absorption liquide-liquide (GPL-solution DEA) en équilibre hypothétique avec une phase vapeur, selon la loi de Raoult/Henry.

Le DEA a été identifié comme l'amine la plus adaptée pour cette absorption en raison de ses avantages par rapport aux autres amines. L'objectif de notre travail était d'examiner les paramètres opératoires influençant l'absorption du H_2S par le DEA, en particulier la température du DEA qui affecte la qualité du solvant. Nous avons utilisé le logiciel HYSYS pour simuler le processus et étudier l'influence des paramètres tels que le débit du GPL d'entrée, la température du DEA à l'entrée et la concentration de H_2S dans la solution de DEA à l'entrée (solution pauvre).

Les résultats ont montré que l'absorption de H_2S est influencée par la température du DEA. À bas débit, une basse température favorise l'absorption, tandis qu'à haut débit, une température élevée est plus favorable. De plus, la présence de traces de H_2S dans la solution de DEA pauvre à l'entrée défavorise l'absorption.

Pour les perspectives futures, l'entreprise travaille avec des débits de GPL relativement faibles, ce qui permet d'éviter l'ajout de systèmes d'échange de chaleur pendant les saisons froides. En revanche, pendant les périodes chaudes de l'été, il serait recommandé d'adopter des systèmes de refroidissement ou d'utiliser des systèmes existants pour maintenir la température dans une plage appropriée (entre 25°C et 38°C). Il est également déconseillé de travailler à des débits élevés. Il est recommandé d'optimiser le système de régénération du DEA de manière à ne pas dépasser 800 ppm par rapport au flux de DEA (équivalent à 0,0325 kmol/h sur un flux de 40,06 kmol/h).

Références Bibliographiques

Références

- [1] ABDERRAOUF Fawzia ; OULED JAAFRI Naima , *Désulfuration de GPL au niveau de la raffinerie d'Adrar* [en ligne], Mémoire fin d'étude : Génie chimique, Université Ahmed Draïa Adrar, 97 pages, 2021/2022.
- [2] BOUDEHBA Youcef ; BOUDIBA Choib , *AUGMENTATION DU TAUX DE RECUPERATION DU PROPANE AUNIVEAU DE GAS_PLANT DE LA RAFFINERIE SKIKDA* [en ligne], Master : Production des Hydrocarbures , Université Kasdi Merbah Ouargla, 73 pages, 2020/2021.
- [3] CONNAISSANCE DES ENERGIES. Gaz de pétrole liquéfiés (GPL) [en ligne]. Disponible sur : <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/gaz-de-petrole-liquefies-gpl>
- [4] OUNISSI Chalabia, *L'acheminement des produits GPL de la source vers le consommateur, Naftal branche GPL* , RAPPORT DE STAGE , ENP, 2022/2023
- [5] Gouvernement de Canada. Évaluation du danger : importance de la pression de vapeur [en ligne]. Disponible sur : <https://www.canada.ca/fr.html>
- [6] WIKIPEDIA. Coefficient de dilatation [en ligne] Disponible sur : https://fr.wikipedia.org/wiki/Coefficient_de_dilatation
- [7] SELECTRA. Pouvoir calorifique : définition, calcul & différence entre PCI et PCS [en ligne]. Disponible sur : <https://selectra.info/energie/guides/comprendre/pouvoir-calorifique>
- [8] Climamaison. Chaleur latente [en ligne]. Disponible sur : <https://www.climamaison.com/lexique/chaleur-latente.htm>
- [9] ANTARGAZ. GPL carburant : Quels sont ses avantages? [en ligne] Disponible sur : <https://www.antargaz.fr/guide-pratique/gpl-carburant/avantages#:~:text=Les%20v%C3%A9hicules%20GPL%20n'%C3%A9mettent,la%20pompe%20que%20l'essence>
- [10] CAPCAR. Les voitures au GPL sont-elles réellement plus dangereuses que les voitures classiques? [en ligne] Disponible sur : <https://www.capcar.fr/blog/les-voitures-au-gpl-sont-elles-reellement-plus-dangereuses-que-les-voitures-classiques>
- [11] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/risques-d-explosion-phenomenologie-et-effets-42157210/influence-des-impuretes-a-l-etat-de-traces-sur-le-risque-d-emballement-thermique-se5035/risque-lie-a-la-presence-de-sulfure-d-hydrogene-et-de-mercaptans-dans-les-matieres-premieres-d-origine-petroliere-se5035niv10005.html>
- [12] ENCYCLOPEDIE DE SECURITE ET DE SANTE DE TRAVAIL. PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS ORGANIQUES DU SOUFRE [en ligne] Disponiblesur : https://www.ilocis.org/fr/documents/ilo104_39.htm
- [13] INRS. Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES Sulfure d'hydrogène, Fiche toxicologique n°32 . Disponible sur : https://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_32-2/FicheTox_32.pdf
- [14] MINISTERE DU TRAVAIL, DU PLEIN EMPLOI ET DE L'INSERTION. Hydrogène sulfuré. Disponible sur : <https://travail-emploi.gouv.fr/sante-au-travail/prevention-des-risques-pour-la-sante-au-travail/autres-dangers-et-risques/article/hydrogene-sulfure>

- [15] Applied Analytics, Measuring H_2S + Mercaptans in GPL. Disponible sur : [https://aai.solutions/application-notes/measuring- \$H_2S\$ -mercaptans-in-lpg](https://aai.solutions/application-notes/measuring-H_2S-mercaptans-in-lpg)
- [16] <https://sonatrach.com/presentation>
- [17] Nouredine MEDKOUR ; Abdelaziz BRAHIMI, *ETUDE DE LA CAPTURE DU CO_2 DANS UN MELANGE D'AMINES*, Mémoire de fin d'études : Génie Chimique, Ecole Nationale polytechnique, 2013.
- [18] Mourad TOUTI, *Etude de l'influence du choix du solvant sur les performances d'une installation de décarbonatation du gaz naturel.*, Mémoire de master : Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, 2017.
- [19] Cathy Descamps, *Study of the CO_2 capture with physical absorption in an electricity production system based on coal gasification with an integrated combined cycle*, THESE : Génie des procédés, Ecole des Mines de Paris, 2004.
- [20] Anas Archane, *Étude de l'absorption des gaz acides dans des solvants mixtes : développement d'une approche expérimentale originale et modélisation des données par une équation d'état d'électrolytes*, THESE : Génie des Procédés, Ecole des Mines de Paris, 2009.
- [21] TOLBA Cheikh Mohamed Lemine *SIMULATION D'UNE UNITE D'ABSORPTION A LA DIETHANOLAMINE (D.E.A.) DES GAZ ACIDES (H_2S ET CO_2) CONTENUS DANS LE GAZ NATUREL*, Mémoires de fin d'études : Génie pétrochimique, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2021/2022.
- [22] K.B. FLEMING, M.L. SPEARS, J.A. BULLIN *Design Alternatives for Sweetening GPL's and Liquid Hydrocarbons with Amines*, Article : Bryan Research & Engineering, Inc. [en ligne] Disponible sur : <https://www.bre.com/PDF/Design-Alternatives-for-Sweetening-GPL's-and-Liquid-Hydrocarbons-with-Amines.pdf>
- [23] https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/pdf/2000/06/hemptinne_v55n6.pdf
- [24] Aspen Physical Property System-Physical Property Methods. Disponible sur : http://web.ist.utl.pt/~ist11061/de/ASPEN/Physical_Property_Methods_and_Models.pdf
- [25] Suphat Watanasiri, Senior Director R&D, Aspen Technology, Inc. Ying Zhang, R&D, Aspen Technology, Inc. Chad Mondor, Product Management, Aspen Technology, Inc. Jennifer Dymont, Product Marketing, Aspen Technology, Inc. Validation of Acid Gas Cleaning in Aspen HYSYS for Liquid Hydrocarbons, Disponible sur : https://www.aspentech.com/-/media/aspentech/home/resources/white-papers/pdfs/fy17/q4/11-9029-wp-validation-acid-gas-cleaning.pdf?sc_lang=ja
- [26] DIBI Khaireddine, *Substitution De La Mono Ethanol Amine (MEA) Par La Methyl Diethanol Amine Activee (Mdea) Dans Le Procédé De Decarbonatation – Unite Nh3, Fertial, Annaba*, master : Génie Chimique, Université BADJI-MOKHTAR ANNABA, 2018, Disponible sur : <https://biblio.univ-annaba.dz/ingeniorat/wp-content/uploads/2018/10/Dibi-Khaireddine.pdf>
- [27] MERABTI Salim, Optimisation des paramètres de fonctionnement d'une unité de décarbonatation du gaz naturel, MÉMOIRE DE MASTER : : Génie chimique, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [28] THE PETRO SOLUTIONS, Types of Alkanolamines for Acid Gas Treatment, Disponible sur : <https://thepetrosolutions.com/types-of-alkanolamines-for-acid-gas-treatment/>

- [29] Optimisation des paramètres de fonctionnement de l'unité de décarbonatation Ti-guëntourine pour réduire le problème de moussage
- [30] Google Patents, Procédé de purification d'une charge liquide d'hydrocarbures contenant des composés acides, Disponible sur : <https://patents.google.com/patent/W02013174905A1/fr>