

Université KASDI-MERBAH Ouargla

Faculté des sciences appliquées

Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies.

Filière : Génie des Procédés.

Spécialité : Génie de Raffinage.

Présenté par :

SAHNOUN Soumeya et BEHAMOUDA Soundous

Thème :

Etude et vérification de la section déshydratation au niveau de la section cryogénique de l'unité GPL-2/CIS Hassi Messaoud.

Soutenu publiquement le : 11 Juin 2022

Devant le jury composé de :

Dr. IZZA Hidaya	MCA	Présidente	UKM Ouargla.
Dr. BENABIDI Bilal	MAB	Examineur	UKM Ouargla.
Dr. ZIGHMI Souad	MCB	Rapporteur	UKM Ouargla.

Année universitaire : 2021/2022

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère.

A mon père, l'école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes mes années d'étude, et qui a veillé tout au long de ma vie, m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger que Dieu ait son âme et l'accueille en Son Vaste Paradis.

A mes sœurs et mon frère qui m'ont encouragé et m'ont supporté durant mes périodes les plus difficiles « Fatah, Manel et Zineb », je vous aime beaucoup <3

Sans oublié le meilleur homme dans ce monde qui m'a encouragé et m'a suit, l'homme de ma vie que je l'aime plus que tout « Youcef ».

A mon binôme avec qui j'ai partagé des moments inoubliables et on a pu arriver à ce stade là en faisant la main à la main « BENHAMOUDA Soundous».

A tous mes amis avec qui j'ai eu la chance de partagé des moments uniques et formidables qui seront gravés dans ma mémoire « Nesrine, Sonya, Wassim, Zindine Zinou, Manel et Nesrine Souta ».

ET à tous ceux qui sont chères.

SOUMEYA <3

Dédicace

Je dédie ce modeste travail en premier lieu à mon père le meilleur homme dans ce monde mon roi qui m'a soutenu durant toute ma vie, je l'aime beaucoup.

En deuxième lieu Je dédie cette réalisation à ma chère maman mon école, ma duce et ma meilleure que j'aime que tout que dieu la garde à moi.

En troisième lieu mon grand frère et mon bras droit Taleb Mouhamed, ma sœur et ma moitié Latifa, mes petites sœurs et frères que j'aime beaucoup Hadil, Dadi, Asma et Sadjida.

En fin je dédie mon travail a ma deuxième mère et ma grade sœur Toutou que j'aime plus que tout le monde.

A mon binôme avec qui j'ai partagé des moments inoubliables et on a pu arriver à ce stade là en faisant la main à la main « SAHNOUN Soumeya».

A mes copines que j'adore beaucoup Chaima, Manel, Intissar, Nesrine.

Et toutes les personnes que j'aime et compte pour moi.

Soundous <3

Remerciements

Nous remercions tout d'abord, Allah qui nous a donné la force et le courage pour terminer nos études et élaborer ce modeste travail.

Nous tenons à remercier toutes les personnes sans lesquelles ces années d'études n'aurait été que le pâle reflet de celles que nous avons passées.

Nos sincères remerciements à nos encadreurs M^{me} ZIGHMI Souad à l'université et M^{er} FERDJE ALLAH Said et M^{er} TAMER Madjid au niveau de l'unité de GPL-2/CIS ou nous avons effectué notre stage de fin d'étude, qui ont bien voulu nous encadrer, et de nous avoir encouragé le long de notre travail.

Ainsi nous remercions toutes les personnes qui nous ont aidés dans la recherche de documentation Service Exploitation Service Maintenance, pour l'aide qui nous ont donné ainsi que pour leurs efforts et conseils surtout M^{er} BENDJEROUA Rachid.

Nos remerciements sont destinés également à tous nos enseignants et les responsables de l'Instrumentation pétrolière pour l'effort fourni pendant notre durée des études.

Nous remercions également les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait juger ce travail :

- Dr. IZZA Hidaya

- Dr. BENABIDI Bilal

Sans oublier de remercier nos parents qui ont souffert pour nous durant toute notre période d'étude.

ملخص

يواجه استغلال غاز البترول المميع صعوبات تتعلق بانسداد الأنابيب بواسطة رواسب الهيدرات (تكوين سدادات) لتجنب هذه المشكلة ، وكجزء من دراستنا في سوناطراك، نحاول تحديد الظروف التي تشكل هذه الهيدرات. في منطقة حاسي مسعود ، وهي وحدة عانت من مشاكل تكوين الهيدرات التي GPL2 تم تنفيذ هذا العمل على وحدة تسببت في تعطيل إنتاج غاز البترول المسال. الهدف من هذا العمل هو دراسة قسم الجفاف والتحقق منه لتجنب تكون الهيدرات على مستوى القسم المبرد لوحدة حاسي مسعود. GPL-2 / CIS. كما تم دراسة تأثير مثبت الميثانول على درجة حرارة تكوين واستقرار الهيدرات وتحديد الكمية اللازمة من مثبت الميثانول لمنع تكون الهيدرات في القسم المبرد أثناء الإنتاج وكذلك كمية المناخل الجزيئية المستخدمة لامتصاص الماء. مما يسبب تكوين الهيدرات. الكلمات الرئيسية: غاز البترول المسال ، الهيدرات ، الميثانول ، المناخل الجزيئية .

RESUME

L'exploitation du GPL est heurtée à des difficultés liées au bouchage des conduites par dépôts des hydrates (formation des bouchons). Pour éviter ce problème, et dans le cadre de notre étude à la SONATRACH, nous essayons de déterminer les conditions qui constituent ces bouchons.

Ce travail a été réalisé sur l'unité GPL2 de la région de HASSI-MESSAOUD, une unité qui a connu de problèmes de formation d'hydrates lesquels ont provoqués la perturbation de la production de GPL.

L'objectif de ce travail est d'étudier et vérifier de la section déshydratation afin d'éviter la formation des hydrates au niveau de la section cryogénique de l'unité GPL-2/CIS Hassi Messaoud.

Aussi il a été étudié l'influence d'inhibiteur méthanol sur la température de formation et stabilité d'hydrates et déterminé la quantité nécessaire de l'inhibiteur Méthanol pour empêcher la formation d'hydrates dans la section cryogénique au cours de la production ainsi que la quantité des tamis moléculaires utilise pour adsorber Léau qui cause la formation des hydrates.

MOTS-CLE : GPL, Hydrates, Méthanol, Les tamis moléculaires.

ABSTRACT

The exploitation of LPG is faced with difficulties related to the clogging of pipes by deposits of hydrates (formation of plugs). To avoid this problem, and as part of our study at SONATRACH, we are trying to determine the conditions that constitute these plugs.

This work was carried out on the GPL2 unit in the HASSI-MESSAOUD region, a unit that experienced hydrate formation problems which caused the disruption of LPG production.

The objective of this work is to study and verify the dehydration section in order to avoid the formation of hydrates at the level of the cryogenic section of the GPL-2/CIS Hassi Messaoud unit.

Also it was studied the influence of methanol inhibitor on the temperature of formation and stability of hydrates and determined the necessary quantity of methanol inhibitor to prevent the formation of hydrates in the cryogenic section during production as well as the amount of molecular sieves used to adsorb water which causes the formation of hydrates.

KEYWORDS: LPG, Hydrates, Methanol, Molecular sieves.

Sommaire

SOMMAIRE

Sommaire.....	I
Liste des figures.....	VI
Liste des tableaux.....	VIII
Liste des abréviations et des symboles.....	X
Introduction générale.....	01

CHAPITRE I : Généralités sur le GPL

I. 1. Introduction.....	02
I.2 Définition de GPL	02
I.3 Origine de GPL	02
I.3.1 Fractions lourdes de l'extraction de gaz naturel	02
I.3.2 Fractions légères du raffinage du pétrole	02
I.4 Composition et classes de GPL.....	03
I.5 Propriétés de GPL	04
I.6 Production de GPL	05
I.7 Utilisation du GPL.....	05
I.8 Avantages et inconvénients techniques des GPL.....	06
I.9 Le GPL en Algérie.....	07
I.9.1 Production des GPL issus des champs.....	07
I.9.2 La demande nationale des GPL.....	07
I.10 La consommation mondiale de GPL.....	08
I.11 Sécurité	09

CHAPITRE II : Description des hydrates et Le procédé de déshydrations

II.1 Introduction.....	10
II.2 Généralités sur les hydrates	10

Sommaire

II.2.1 Définition des déshydrates	10
II.2.2 Structure des hydrates.....	13
II.2.3 Types des hydrates.....	14
II.2.4 Facteurs favorisant la formation des hydrates (les conditions).....	14
II.2.4.1 Facteurs primaires	14
II.2.4.2 Facteurs secondaires	14
II.2.5 Mise en point sur les hydrates de gaz	15
II.2.6 Méthodes de prédiction des conditions de formation des hydrates.....	16
II.2.7 Prévention des hydrates.....	16
II.2.7.1 Déplacement du domaine de fonctionnement.....	17
II.2.7.2 Déplacement de la courbe de rosée eau.....	18
II.3 Le procédé de déshydratations	18
II.3.1 Les types de déshydratation.....	18
II.3.1.1 Déshydratation par absorption.....	18
II.3.1.2 Déshydratation par adsorption.....	19
II.3.2 Caractéristiques recherchées dans un adsorbant.....	19
II.3.3 Propriétés des adsorbants.....	19
II.3.4 Déplacement de la courbe de formation des hydrates.....	20
II.3.4.1 Inhibiteurs cinétiques.....	20
II.3.4.2. Inhibiteurs thermodynamiques.....	21
II.4 Les tamis moléculaires.....	21
II.4.1 Type A	22
II.4.2 Type X	22
II.4.3 Types et application des tamis moléculaires.....	22
II.5 L'empoussierage du tamis moléculaire (Problème de poudre)	22
II.6 Conclusion	23

CHAPITRE III : Description de l'unité GPL-2

III.1 Introduction.....	24
III.2 Historique de l'unité GPL-2.....	24
III.3 Présentation de l'unité GPL-2.....	24
III.3.1 Section manifold.....	25

Sommaire

III.3.2 Section boosting.....	26
III.3.3 Section de déshydratation.....	27
III.3.3.1 Déshydrateurs en service.....	27
III.3.3.2 Déshydrateurs en régénération.....	27
III.3.4 Section cryogénique.....	28
III.3.5 Section de fractionnement.....	29
III.3.5.1 Déméthaniser (11-C-201).....	29
III.3.5.2 Débutaniseur (11-C-202).....	30
III.3.6 Section de dépropanisations (14-C-301).....	30
III.3.7 Section d'huile chaude.....	31
III.3.8 Section de stockage (section 15).....	31
III.3.9 Section utilités (16).....	32
III.3.9.1 Réseau torche.....	33
III.3.9.2 Salle de contrôle.....	33
III.3.9.3 Laboratoire de contrôle.....	33
III.3.9.4 Système de sécurité de l'unité GPL-2.....	34
III.4 Capacité et bilan de matière de l'unité GPL-2.....	34
Bilan de matière de GPL-2.....	34
III.5 Conclusion.....	36

Sommaire

CHAPITER IV : Calculs, résultats et discussion

IV.1 Introduction.....	37
IV.2 Les points d'injection de méthanol	37
IV.3 La quantité de méthanol injectée (cas actuel).....	37
IV.3.1 Les données de départ.....	37
IV.4 Les conditions de formation des hydrates	38
IV.4.1 Optimisation de la température de formation des hydrates.....	39
IV.5 Etude de l'influence de l'inhibiteur méthanol	42
IV.5.1. Détermination de la concentration minimale de méthanol hydraté.....	42
IV.5.2. Réduction de la température de formation des hydrates.....	43
IV.6 Détermination de la quantité de méthanol pour éliminer la formation des hydrates.....	44
IV.6.1 Quantité de méthanol dans la solution aqueuse	44
IV.6.2 Quantité de méthanol dans la phase vapeur.....	45
IV.6.3 La quantité de MEOH dans la phase hydrocarbure liquide.....	45
IV.6.4 La quantité de méthanol a injecté.....	45
IV.6.5 Quantité globale du méthanol.....	46
IV.6.6. Détermination du débit d'injection du méthanol.....	46
IV.7 La quantité de méthanol injectée (le cas actuel).....	48
IV.7.1 La simulation avec le HYSYS.....	48
IV.7.2 Etablissement du PFD (Process Flow Diagram).....	48
IV.7.3 Détermination de la concentration de méthanol hydraté	49
IV.7.4 La quantité de méthanol a injecté	51
IV.7.5 Quantité globale de méthanol.....	51
IV.7.6 Détermination du débit d'injection du méthanol.....	51

Sommaire

IV.8 Calculs de la quantité des tamis moléculaires	53
IV.8.1-Choix de l'adsorbant et du cycle de fonctionnement des déshydrateurs.....	54
IV.8.2 calcul de la quantité de tamis moléculaire	54
IV.8.3 Phase Régénération.....	56
IV.9 Conclusion	60
Conclusion générale	61
Références.....	XI
Annexes.....	XIII

LISTE DES TABLEAUX

Numéro de tableau	Titre de tableau	Page
Tableau II. 1	Les données cristallographiques des trois structures	12
Tableau II. 2	Propriétés des adsorbants	20
Tableau II.3	Types et applications des tamis moléculaires	22
Tableau III. 1	Capacité de l'unité GPL-2	34
Tableau III. 2	Bilan de matière design de l'unité dans le cas d'un gaz riche	35
Tableau IV. 1	Paramètres d'exploitation dans la section cryogénique	38
Tableau IV.2	Composition du gaz	38
Tableau IV.3	Détermination la température de formation des hydrates pour le point 18	39
Tableau IV. 4	Détermination la température de formation des hydrates pour le point 23	40
Tableau IV. 5	Détermination la température de formation des hydrates pour le point 24	40
Tableau IV. 6	Détermination la température de formation des hydrates pour le point 32	40
Tableau IV. 7	Détermination la température de formation des hydrates pour le point 41.	41
Tableau IV. 8	Détermination la température de formation des hydrates pour le point 46	41
Tableau IV. 9	La température de formation des hydrates dans la section cryogéniques pour différents paliers de pression	42
Tableau IV. 10	La concentration minimale de méthanol hydraté	43
Tableau IV. 11	Diminution de la température de formation des hydrates en présence d'inhibiteur méthanol (57.43%) dans la section cryogénique pour différents paliers de pression	43
Tableau IV. 12	Résumé des résultats obtenus	46
Tableau IV. 13	Les paramètres obtenus par les HYSYS	49
Tableau IV. 14	La concentration minimale de méthanol hydraté	50
Tableau IV. 15	Diminution de la température de formation des hydrates en présence d'inhibiteur méthanol (58.2173%) dans la section cryogénique pour	50

	différents paliers de pression	
Tableau IV. 16	Résumé des résultats obtenus	52
Tableau IV. 17	Les constantes B et C de la forme de l'adsorbant	54
Tableau IV. 18	Résumé des calculs	56
Tableau IV. 19	La quantité des tamis dans les conditions actuelles et en changeant le type des tamis	59

LISTE DES FIGURES

Numéro de figure	Titre de figure	Page
Figure. I. 1	Schémas présentatifs de différents extraits de GPL.	03
Figure. I. 2	La formule de Propane et Butane.	03
Figure. I. 3	les différentes utilisations de GPL.	06
Figure. I. 4	La demande nationale des GPL.	07
Figure. I. 5	Répartition de la demande du GPL.	08
Figure. II. 1	Les hydrates (les molécules d'eau et les molécules gazeuses).	10
Figure. II. 2	La forme des structures sI.	11
Figure. II.3	La forme des structures sII.	11
Figure. II.4	réseau cristallin des structures I, structure II et structure H.	12
Figure. II. 5	Comparaison entre la taille des formateurs d'hydrates et les structures d'hydrates formées (Sloan, 1998).	13
Figure II.06	Structures cristallines d'unité des hydrates	14
Figure II.07	Accumulation des hydrates obtenue après raclage de la conduite lors d'un entretien périodique (source Petrobras, Brasil)	15
Figure II.08	solutions pour se prémunir des risques de formation d'hydrates.	17
Figure II.09	facteur de fluctuations de pression	17
Figure II.10	Réchauffage du gaz à l'amont de la vanne	18
Figure II.11	Déplacement de la courbe de rosée eau	18
Figure II.12	Etapes de déshydratation par adsorption	19
Figure II.13	Avant et après l'injection de méthanol	21
Figure. III.1	Compresseur (10-K101 A/B/C/D)	27
Figure. III. 2	Section déshydratation «les trois déshydrateras (13-D201A/B/C)».	28
Figure. III. 3	Section de dépropaniser.	31
Figure. III. 4	Sphères de stockage du GPL (15-T-401- A/B/C).	32
Figure. III. 5	Section utilités.	33
Figure. III. 6	Schéma procès de l'unité GPL-2	36
Figure. IV. 1	Les endroits de formation des hydrates dans la section cryogénique	37
Figure. IV. 2	Diminution de la température de formation des hydrates.	44

Figure. IV. 3	Courbe (Q-Tppm) quantité de méthanol en fonction de la teneur en eau dans la section cryogénique.	47
Figure IV. 4	Simulation du cas actuel du procédé GPL2.	49
Figure IV. 5	Diminution de la température de formation des hydrates (cas actuel).	50
Figure IV. 6	Courbe (Q-Tppm) quantité de méthanol en fonction de la teneur en eau dans la section cryogénique (cas actuel).	53

Liste des abréviations et des symboles

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

A° : Unité de longueur angstrœm.

AFG : Association française du gaz.

°C : l'échelle de la température degré Celsius.

CINA : Centre Industriel Nord Algérien.

CIS : Centre Industriel Sud.

DCS: Distributed Control System.

ENCC : Entreprise nationale de construction et charpente.

GCB : Entreprise de Génie civil et béton.

GPL : Gaz pétrole liquéfié.

GTP : Entreprise des Grands travaux pétroliers.

I.C.S: Information Control System.

Jr : jours.

Kcal : l'échelle de la quantité de chaleur nécessaire pour élever 1°C de la température de 1 kilogramme d'eau kilo calorie.

KG : l'échelle de la masse kilo gramme.

Km : l'échelle de distance kilo mètre.

LDBP : Ligne directe à basse pression.

LDHP : Ligne directe à haute pression.

Nm³: unité usuelle correspondant au contenu d'un volume d'un mètre cube d'un gaz se trouvant dans les conditions normales (0°C et 1 bar).

Ppm : Une partie pour million.

Ppmv : Partie par million en volume.

T.V.R : La tension de vapeur Reid.

TWh : unité d'énergie utilisée pour mesurer la production d'électricité centrale ou production nationale un milliard de kilo whate.

UTBS : Unité de traitement de stabilisation de bruit.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'Algérie est un pays industriel dans le domaine des hydrocarbures. L'industrie pétrolière joue un rôle principal dans l'économie national, car elle présente plus de 75% de produits exportés vers tous les pays du monde [1].

Le pétrole brut a une place considérable dans le monde et représente une source énergétique indispensable. Son rôle important est de déterminer par sa composition des différents hydrocarbures qui permettent l'obtention des produits synergétiques utilisés comme combustible dans l'industrie, et représente la base pour le développement de la pétrochimie conduisant à les fabrications des matières plastiques, produits agricoles, produits pharmaceutiques et des milliers d'autres produits [2].

L'industrie du raffinage met en œuvre des techniques de séparation et de transformation permettant de produire à partir du pétrole brut des produits commerciaux (GPL, gaz, essence kérosène, gasoil, etc....) [2].

Les hydrates de gaz ont été mis en évidence dans l'industrie pétrolière pour la première fois par Hammer Schmidt [Hammer Schmidt, 1934] qui montra que le fréquent bouchage des pipelines de gaz aux Etats-Unis n'était pas causé par la formation de glace, mais plutôt par la formation des hydrates de gaz [3].

Un hydrate est une combinaison physique de l'eau et d'autres petites molécules de gaz, produisant un solide qui a une apparence semblable à la glace, mais de structure différente de celle-ci, ils sont donc formés à partir des hydrocarbures dissous dans la phase d'eau libre[3].

Pour cela on a effectué un stage de fin d'étude au niveau de l'unité GPL-2/CIS située à Hassi Messoud qui fait le traitement de GPL (Gaz pétrole liquéfié) et le but de notre étude est de faire une Etude et vérifier de la section déshydratation afin d'éviter la formation des hydrates au niveau de la section cryogénique de cette unité en faisant des calculs pour trouver des solutions qui aident à résoudre ce problème en utilisant des logiciels et des équations théoriques .

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Chapitre 1 : est un chapitre théorique destiné à donner des généralités sur le GPL et une description de procédés de déshydratation.

Chapitre 2 : est consacré à décrire à l'unité GPL-2 Hassi Messaoud.

Chapitre 3 : est réservé pour tous les calculs effectués dans cette présente étude, ainsi que les résultats obtenus et leurs discussions.

Chapitre I : Généralités sur le GPL

I.1 Introduction

Le GPL carburant, plus économique et plus disponible localement, dans la consommation globale des carburants.

Dans ce chapitre on va donner des généralités sur le GPL en précisant son origine, sa composition, ses propriétés, sa production, son utilisation, ses avantages écologiques et sa consommation mondiale.

I.2 Définition de GPL

Le **Gaz du Pétrole Liquéfié** est un mélange gazeux, composé essentiellement de butane et de propane, mais il peut demeurer à l'état liquide sous des pressions relativement basses (4-18bars) [4].

Ceci présente l'intérêt de stocker une importante quantité d'énergie dans un volume réduit (1litre de GPL liquide est égal à 250 litres de GPL gazeux), ce qui permet de le transporter plus facilement que les gaz non condensables (méthane, éthane) qui exigent des pressions très élevées [4].

I.3 Origine de GPL

Le GPL est extrait à partir de diverses sources qui peuvent être [5] :

I.3.1 Fractions lourdes de l'extraction de gaz naturel

Les champs de gaz (pour plus de 60%). En moyenne, un champ de gaz naturel fournit près de 90% de méthane (CH_4) mais aussi 5% de propane et 5 % d'autres gaz dont le butane.

Schématiquement, on refroidit le gaz naturel extrait pour en séparer les différents constituants.

On obtient alors des GPL (butane et propane à l'état liquide), alors que le méthane se trouve encore à l'état gazeux, ces gaz ayant des points de liquéfaction différents. Du butane et du propane sont également récupérés lors de l'extraction de pétrole, sous forme de gaz associés dissous (d'où l'appellation de « de gaz de pétrole » liquéfiés). Les pourcentages de butane et du propane contenus dans le gaz naturel et le pétrole brut sont très variables d'un gisement à un autre.

I.3.2 Fractions légères du raffinage du pétrole

Lors du raffinage du pétrole brut, le butane et le propane constituent entre 2 et 3% de l'ensemble des produits obtenus. Ils constituent les coupes les plus légères issues de la distillation du pétrole brut. Ces gaz sont également récupérés à l'issue d'opérations de traitement « secondaires », après la phase de distillation. Selon sa provenance, une tonne de

pétrole brut traité produit 20 à 30 kg de GPL, dont 2/3 de Butane et 1/3 de Propane. Au total, les GPL ne pourront dépasser 5% de la ressource mondiale en hydrocarbures.

Les deux figures suivantes représentent les différents extraits de GPL :



Figure I.01 : Schémas présentatifs de différents extraits de GPL

I.4 Composition et classes de GPL

Le GPL est un produit qui contient deux composés essentiels qui sont le Propane C_3H_8 et le Butane C_4H_{10} . La figure suivante représente la formule de propane et butane [6]:

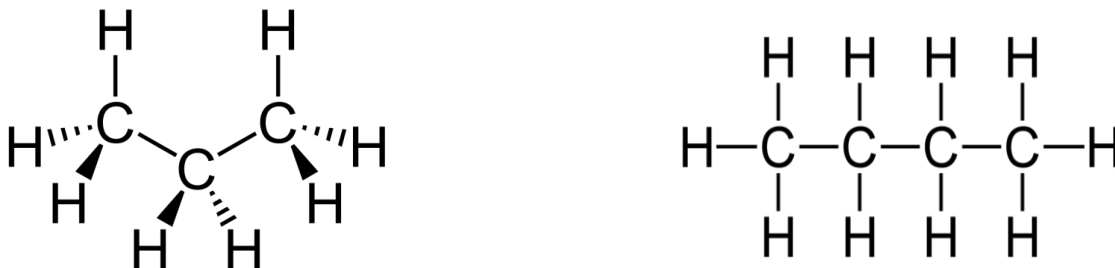


Figure I.02 : La formule de Propane et Butane

Les classes du GPL sont en nombre de trois à savoir, le propane commercial, le butane commercial et un mélange des deux, connu sous le nom de bupro [6] :

- **Le propane commercial**

Le constituant majeur de ce GPL est bien entendu le propane, les butanes et les éthanes représentent respectivement 25% et 1% de ce mélange.

- **Le butane commercial**

Tel que son nom l'indique ce GPL est composé essentiellement du butane, le pourcentage du propane atteint 3% alors que celui du pentane dépasse rarement 1.5%.

- **Gaz Bupro**

Cette dernière classe de GPL est composée d'une quantité de propane supérieur à 65%, et un pourcentage de butane inférieur à 25%, on rencontre également dans ces mélanges des traces d'éthanes et de pentane inférieur à 2%.

I.5 Propriétés de GPL

Le GPL a les propriétés suivantes [4]:

- a) **Tension de vapeur:** Soumis à des températures supérieures à leur point d'ébullition, le propane et le butane ne peuvent être amenés à l'état liquide que sous pression ou par réfrigération. (Tension de vapeur à 20°C : butane = 2bars, propane = 8 bars).
- b) **Densité:** A l'état gazeux, ils sont plus lourds que l'air ; la densité du propane est égale à 0,510 et celle du butane à 0,580.
- c) **Dilatation:** A l'état liquide, ils ont un coefficient de dilatation important dont il faut tenir compte lors de leur stockage.
- d) **Pouvoir calorifique :** Le GPL a un pouvoir calorifique élevé : (**KCal / Nm³**)
Pcs (ic4) = 29460.
Pcs (c3) = 22506.
Pcs (nc4) = 29622.
- e) **Température d'ébullition:** A la pression atmosphérique, la température d'ébullition du butane est de -0.6 °C et celle du propane est de -40 °C.
- f) **impuretés:** Le GPL produit au niveau des différents champs doit répondre aux spécifications suivantes :
 - Teneur en gaz sec inférieure ou égale à 3 % mol.
 - Teneur en condensât inférieure ou égale à 0.4 % mol.
- g) **Odeur et couleur:** Le GPL est incolore, soit à l'état vapeur ou liquide et pratiquement inodore. Pour des raisons de sécurité un odorant doit être ajouté pour la détection des fuites. Cet odorant est à base de sulfures appelés Mercaptans.
- h) **Toxicité:** Le GPL s'enflamme dans l'air, il émet un gaz considéré comme toxique. Le gaz en question dénommé le monoxyde de carbone est formé suite à une combustion.
- i) **Non corrosifs :** vis à vis de l'acier, ce qui facilite considérablement leurs transports et leurs stockages dans des canalisations et des bacs en acier.
- j) **Inflammables** dans des limites relativement faibles.
- k) Etat gazeux à la température ambiante.
- l) Mise en bouteille et transport facile.

I.6 Production de GPL

D'une manière générale la charge qui constitue l'alimentation de l'unité de production de GPL est introduite successivement dans six sections à savoir [5]:

La section compression ; la section de refroidissement et séparation ; la section de déshydratation ; la section de réfrigération ; la section de fractionnement et enfin la section de stockage.

Le stockage du GPL est une opération qui nécessite beaucoup de précaution, en effet ce produit est stocké à l'état liquide, à la température ambiante et sous une pression de 14 à 14.5 bars, dans des réservoirs de formes sphériques ou cylindriques à axe horizontal (cigare), à des capacités différentes.

I.7 Utilisation du GPL

Les domaines d'utilisation du propane et du butane sont très nombreux et diversifiés [5] :

- Utilisation domestique (cuisine, chauffage).
- Utilisation pétrochimique (production d'oléfines).
- Utilisation industrielle :
 - ✓ climatisation et refroidissement à l'échelle industrielle.
 - ✓ production de carburants.
 - ✓ centrale électrique : combustible pour la génération électrique.
- Utilisation agro-alimentaire :
 - ✓ culture : insecticides après traitement.
 - ✓ élevage : chauffage couveuses.

Les figures qui suivent représentent les différentes utilisations de GPL dans plusieurs domaines :



Figures I.03 : les différentes utilisations de GPL

I.8 Avantages et inconvénients techniques des GPL

Les GPL ont leurs avantages et inconvénients techniques [6]:

- L'homogénéité du mélange air-GPL donne une meilleure régularité du couple moteur aux bas régimes mais perd environ 58 % de puissance à haut régime, les reprises se font plus souples. Le fonctionnement du moteur est plus silencieux et les vibrations diminuent contrairement aux carburants classiques, la combustion du GPL ne laisse aucun dépôt et procure au moteur et au lubrifiant une longévité accrue. Les révisions peuvent être espacées tous les 30000 Km.
- La surconsommation des GPL/C est de l'ordre de 15 à 20 % par rapport aux carburants traditionnels.
- Il existe un inconvénient majeur d'encombrement, le réservoir peut amputer le volume du coffre. Toutefois les constructeurs proposent dès la conception de leurs modèles une version GPL /c avec réservoir intégré.
- Les gaz d'échappements sont exempts de poussières, de plomb et de soufre.
- Les émissions en oxyde de carbone sont réduites principalement en circulation urbaine.
- Les GPL carburant répondent bien aux problèmes de pollution des villes.

I.9 Le GPL en Algérie

Dans les pays pétrolier et gazier comme l’Algérie, l’industrie des GPL est méconnue du grand public.

En Algérie la majeure partie des GPL provient des champs pétroliers (79%) suite à la séparation du gaz et du traitement du pétrole brut, soit 4.35 millions de tonnes, L’autre partie est produite au niveau des raffineries du pétrole de Skikda ; Alger et Arzew (10%) [5].

I.9.1 Production des GPL issus des champs

L’offre issue des champs (gisement d’hydrocarbures) représente 79 % de l’offre national. Le plan adopté depuis les années 1990, s’articule autour de deux axes [5]:

- 1- Le développement de nouveaux champs de gaz situés au Sud-est de Hassi R’mel pour la récupération du gaz sec, du condensât et de GPL.
- 2- La récupération des GPL, issus des champs, passe de 330.000 tonnes en 1996; cet accroissement est du à la mise en place d’unités d’extraction au niveau des champs suivants :
 - 1979: HassiR’mel.
 - 1985: Adrar.
 - 1993: Haoud Berkaoui.
 - 1995: Haoud el-Hamra.
 - 1996: Oued Noumer.

Le champ de Hassi R’mel avec un apport de 3 millions de tonnes, contribue à lui seul à plus de 65 % dans cette production, soit 57 % de l’offre nationale des GPL.

I.9.2 La demande nationale des GPL

Le niveau de la demande nationale des GPL est de l’ordre 1.4 millions de tonnes dont 90 % du butane, 5 % du propane et 5 % des GPL carburant [4]. La figure qui suit montre le cercle de la relativité de la demande nationale des GPL.

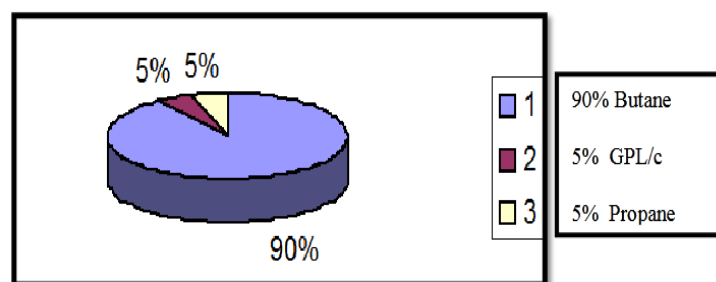


Figure I.04 : La demande nationale des GPL.

Elle repartit comme suit [6] :

336.000 tonnes (24 %) dans la région Ouest.

516.000 tonnes (37 %) dans la région Est.

401.000 tonnes (29 %) dans la région Centre.

Et en fin (10%) au Sud.

La figure qui suit montre le cercle de la relativité de répartition de la demande du GPL.

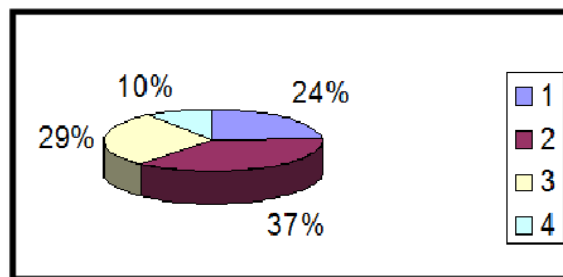


Figure I.05 : Répartition de la demande du GPL

I.10 La consommation mondiale de GPL

Le recours aux gaz butane et propane s'intensifie, en résidentiel comme en mobilité, selon les derniers scénarios de l'Association française du gaz (AFG)* qui tablent sur une consommation annuelle de 32 TWh en 2030, contre 25 TWh en 2016. L'énergie GPL se présente de plus en plus comme une alternative au fioul et au diesel, et comme un complément performant de l'électricité et des EnR [7].

Si aujourd'hui l'énergie GPL ne représente que 1,3% du mix énergétique national, la puissance qu'elle délivre est, elle, équivalente à 62 réacteurs nucléaires ! Complémentaire du gaz naturel, l'énergie butane et propane (GPL) permet de fournir une solution gaz aux particuliers et professionnels des 27 000 communes non reliées au réseau de gaz naturel, et de couvrir en énergie faiblement carbonée 100% du territoire, îles comprises. L'énergie GPL est une alternative au fioul, ce dernier étant moins polyvalent et plus émissif de CO₂ et de particules. Elle est également une alternative au tout électrique : elle permet de limiter les pointes électriques et risques de coupures, et offre aux consommateurs un plus grand confort qu'un chauffage par convecteur. Cette performance explique en partie l'attrait croissant des particuliers pour cette énergie pour leurs besoins en cuisson, eau chaude sanitaire et chauffage. Ainsi, sur l'ensemble de l'année 2016, les volumes de gaz en réseau canalisé ont augmenté de 5.6% et le nombre d'installations neuves a bondi de 13,26%, le plus haut niveau depuis 2010[7].

Selon l'AFG, cette tendance devrait se confirmer à horizon 2030. Dans le résidentiel, le

propane vient progressivement se substituer au fioul, énergie plus émissive et aux équipements plus encombrants. Cet élargissement du marché, estimé à 15% en rénovation soit 6 TWh annuels, devrait compenser largement la baisse de 24% des consommations actuelles (soit 4 TWh), induite par la généralisation des chaudières haute performance, de l'isolation et des innovations technologiques associées au GPL [7].

I.11 Sécurité

Malgré son importance industrielle le GPL peut constituer une source de danger dans la mesure où les précautions suivantes non pas été prise en considération [8]:

- Eviter les cavités, aérés, et ventiler les endroits pollués, car les GPL s'accablent dans les point les plus bas à cause de sa densité considérablement supérieur à celle de l'air ;
- Eviter tout contact probable avec l'atmosphère, car ceci engendrer de grave incendie ;
- Eviter au maximum les assemblages non soudés afin d'éviter toute source de fuite conditionnée par la faible viscosité du GPL ;
- IL est impératif de purger les canalisations de liquide après dépotages afin d'éliminer les risques de rupture des réservoirs remplies ;
- Il est important d'éviter le chauffage des GPL à des températures supérieurs à 450°C à cause de l'auto inflammabilité du propane ;
- Baisser la pression en refroidissant les réservoirs au moyen des rampes, à cause de l'élévation de pression dans les réservoirs en cas d'incendie ;
- A tous ces risques probables s'ajoute l'effet anesthésique du GPL.

I.17 Conclusion

Le GPL est un produit industriel très important et utilisable dans des différents domaines de la vie humaine. Sa production doit être protégée pour satisfaire le client en Algérie et même dans les autres pays.

**Chapitre II: Description
des hydrates et le
procède déshydrations**

II.1 Introduction

Le GPL est traité dans une usine ou il passe par plusieurs procédés et le procédé le plus important est la déshydratation pour éliminer les hydrates c'est pourquoi dans ce chapitre on va donner des généralités sur les hydrates ainsi que décrire le procédé de déshydrations ainsi que expliquer et donner ses étapes et ses paramètres et conditions.

II.2.Généralités sur les hydrates

II.2.1Définition des déshydrates

Un hydrate est une combinaison physique de l'eau et d'autres petites molécules de gaz, produisant un solide qui a une apparence semblable à la glace, mais de structure différente de celle-ci, ils sont donc formés à partir des hydrocarbures dissous dans la phase d'eau libre [9].

Les hydrates appartiennent au groupe des clathrates, puisqu'ils contiennent deux types de composés : les molécules d'eau et les molécules gazeuses représentées dans la figure I.7 [9]:

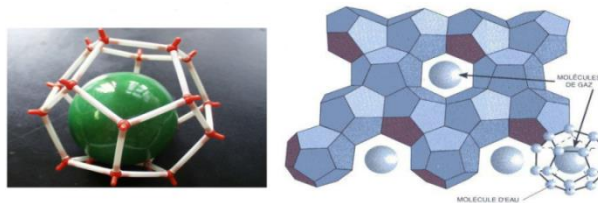


Figure II.01: Les hydrates (les molécules d'eau et les molécules gazeuses)

L'interprétation des expériences de diffraction de Von Stackelberg (1949, 1954 et 1956), Von Stackelberg et Mueller (1951a et 1951b), Claussen (1951a et 1951b) et Pauling et Marsh (1952) a conduit à la détermination de deux structures d'hydrates[10].

La structure cubique I (SI) et la structure cubique II (SII).Une troisième structure d'hydrates, la structure hexagonale H (SH), a été récemment découverte par Ripmeester et al. (1987). Les répulsions des formateurs d'hydrates vis-à-vis des molécules d'eau expliquent ces trois formes cristallines différentes [10].

• Structure sI

Elle se compose de deux types de cavités : une unité comporte 2 petites cavités et 6 grandes cavités. Les petites cavités, notées 5^{12} , ont 12 faces pentagonales, d'où leur nom dodécaèdre pentagonal. Les grandes cavités sont des tétras décaèdres formés par 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales notées comme $5^{12} 6^2$. La maille de type sI est une

structure cubique de 12 \AA d'arête qui contient 46 molécules d'eau. La figure suivante représente la forme des structures sI [10] :

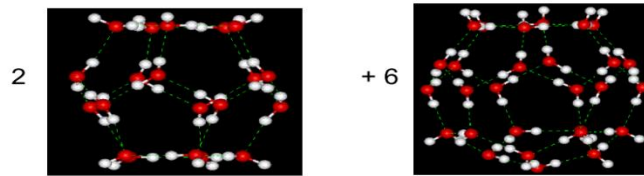


Figure II.02: La forme des structures sI.

• Structure sII

La structure sII se compose de 16 petites cavités 5^{12} et 8 grandes cavités $5^{12}6^4$ (12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales). La maille de type sII est une structure cubique de $17,3 \text{ \AA}$ d'arête qui contient 136 molécules d'eau. La figure suivante représente la forme des structures sII [10]:

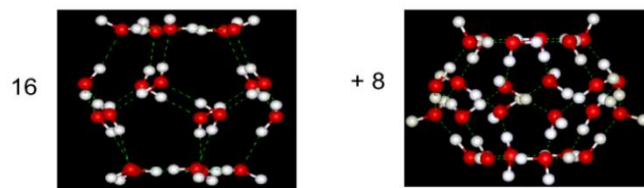


Figure II.03 : La forme des structures sII.

• Structure sH

C'est une structure rare à l'état naturel. Elle comporte trois types de cavités. Trois petites cavités 5^{12} , deux cavités intermédiaires $4^35^66^3$ (trois faces carrées, six faces pentagonales et 3 faces hexagonales) et une grande cavité $5^{12}6^8$ (douze faces pentagonales et huit faces hexagonales) [10].

La maille de type sH est une structure hexagonale de paramètres de maille $a = 12,26 \text{ \AA}$ et $c = 10,17 \text{ \AA}$ comportant 34 molécules d'eau [10].

La figure ci-dessous représente réseau cristallin des structures I, structure II et structure H [10]:

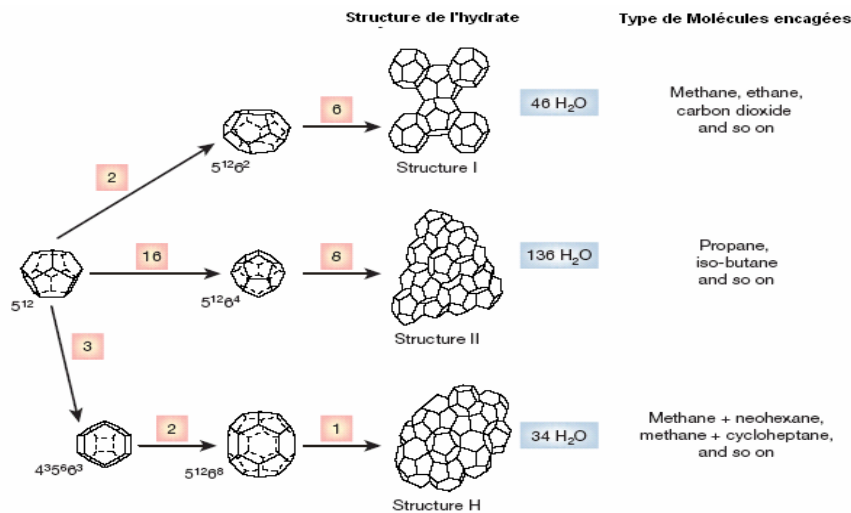


Figure II.04 réseau cristallin des structures I, structure II et structure H

Le tableau suivant résume les données cristallographiques des trois structures [10]:

Tableau II.01 : Les données cristallographiques des trois structures

Structure d'hydrate	SI		SII		SH		
	5^{12}	$5^{12} 6^2$	5^{12}	$5^{12} 6^4$	5^{12}	$4^3 5^6 6^3$	5^{12}
Type de cavité							
Nombre de coordinations totales (Z)	20	24	20	28	20	20	36
Nombres de cavités/ unités d'hydrates	2	6	16	8	3	2	2
Nombres de cavités/ nombre de molécules d'eau (v_m)	46		136		34		
Nombre de molécules d'eau/unités d'hydrates	1/23	3/23	2/17	1/17	3/34	2/34	1/34
Type de cristal	cubique		cubique		Hexagonale		
Taille du réseau(A)	12		17.2		a =12.26 c =10.17		

Pour qu'une cavité soit stable, il faut que le rapport des diamètres du formateur d'hydrate et de la cavité soit compris entre 0,75 et 1. Quand ce rapport est inférieur à 0,75, le formateur d'hydrate peut rentrer dans la cavité, mais ne peut pas assurer sa stabilité. Lorsque ce rapport dépasse l'unité, le formateur ne pourra pas occuper la cavité [9].

Dans la figure suivante, Sloan (1998) a lié les formateurs d'hydrates en fonction de leur taille aux structures d'hydrates formée [7]:

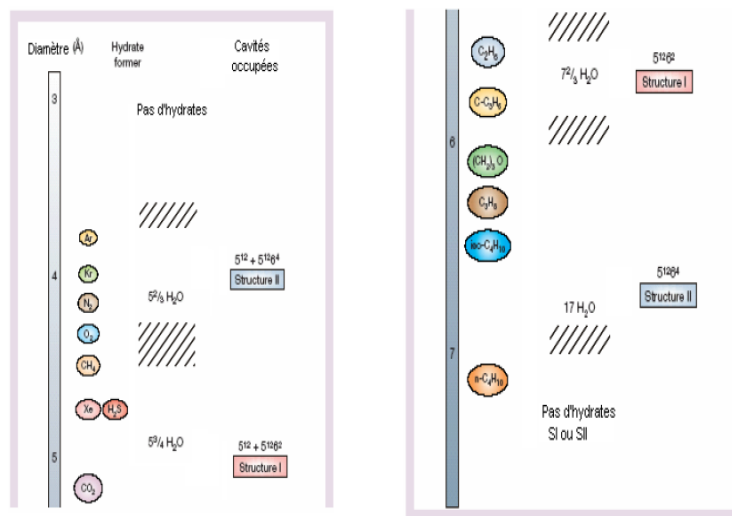


Figure II.05 : Comparaison entre la taille des formateurs d'hydrates et les structures d'hydrates formées (Sloan, 1998)

Les formateurs d'hydrates ayant un diamètre compris entre 0,4-0,55 nm engendrent des Structures de type I [7].

Les structures de type II sont formées par des formateurs d'hydrates de tailles moyennes, de diamètres compris entre 0,6-0,7 nm ou par des formateurs d'hydrates de petite taille, de diamètres inférieurs à 0,4 nm. Enfin, les mélanges gazeux constitués de petites molécules (inférieures à 0,55 nm) et de grandes molécules (0,8-0,9 nm) engendrent des structures de type H [7].

II.2.2 Structure des hydrates

En présence d'un gaz léger, les molécules d'eau peuvent former une structure cristalline régulière comprenant des cavités ou cages, dans laquelle sont piégées les molécules de gaz.

Il y a deux structures cristallines pour les hydrates présentées dans la figure II.1.

1. Les petites molécules des gaz (CH₄, C₂H₆ et H₂S) forment avec l'eau un corps centré de structure cubique qui s'appelle (structure I).
2. Les grandes molécules (C₃H₈ et i-C₄H₁₀) forment la (structure II) avec 17 molécules d'eau pour une molécule de gaz [11].

La figure suivante représente les structures cristallines d'unité des hydrates :

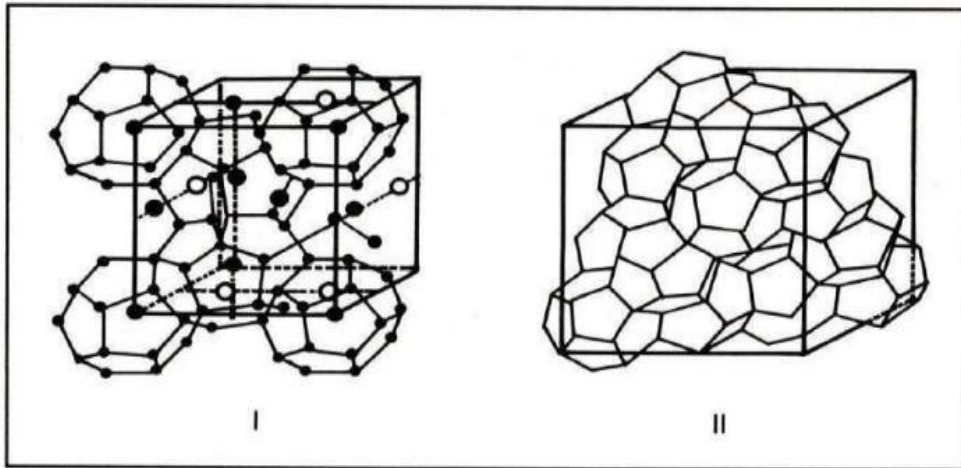


Figure II.06: Structures cristallines d'unité des hydrates

II.2.3 Types des hydrates

On distingue deux types d'hydrates [11] :

1. Les hydrates faisant intervenir des molécules de petite taille :

Le méthane lié avec 6 à 7 molécules d'eau (CH_4 , 7 H_2O).

L'éthane lié à 7 molécules d'eau (C_2H_6 , 7 H_2O).

Le dioxyde de carbone lié avec 6 à 7 molécules d'eau (CO_2 , 7 H_2O).

2. les hydrates faisant intervenir des molécules de grande taille liées avec 17 molécules d'eau: (C_3H_8 , 17 H_2O) et (C_4H_{10} , 17 H_2O).

Les tailles des molécules au-delà du n-C4 sont importantes et ne permettent donc pas la pénétration dans le réseau cristallin, et par conséquent, inhibent la formation des hydrates [11].

II.2.4 Facteurs favorisant la formation des hydrates (les conditions)

Les risques de formation des hydrates se situent à des endroits bien précis dans cette unité où la formation des hydrates est thermodynamiquement possible, les conditions qui favorisent la formation des hydrates sont [11] :

II.2.4.1 Facteurs primaires

- Les basses températures (supérieure à 0°C).
- Les hautes pressions.
- Présence d'eau dans le gaz.

II.2.4.2 Facteurs secondaires

- Les hautes vitesses de circulation en créant une forte turbulence.
- Les fluctuations de pression.
- L'agitation.

- Présence de petits cristaux d'hydrates qui peuvent jouer un rôle de catalyseur de réaction.

La figure suivante représente l'accumulation des hydrates :



Figure II.07 : Accumulation des hydrates obtenue après raclage de la conduite lors d'un entretien périodique (source Petrobras, Brasil)

II.2.5 Mise en point sur les hydrates de gaz

Suite à l'étude de Hammer-Schmidt en 1934, beaucoup de travaux ont été réalisés pour déterminer les conditions de formation et de dissociation des hydrates. Le premier objectif des opérations a été, tout d'abord, de déterminer les conditions d'équilibre (très variables en fonction de la composition des gaz), puis de mettre au point des additifs antigels[11].

Scauzillo, en 1956, a étudié l'efficacité des hydrocarbures liquides et des glycols comme agents inhibiteurs de la formation des hydrates. Il a réalisé ses travaux dans une cellule Pression, Volume, Température (PVT). Ses principales conclusions sont les suivantes :

- La température de formation est abaissée par la présence de la phase organique.
- La quantité des hydrates formée est plus importante en présence d'une phase organique.

Saifeev et Lobkov, en 1965, ont étudié l'effet des tensio-actifs sur la formation des hydrates. Pour ce faire, ils ont entrepris la construction de deux appareillages expérimentaux: une cellule PVT en laboratoire et le second est un banc de chantier [11].

Les résultats obtenus avec la cellule PVT ont montré que [8]:

- Les tensio-actifs hydrosolubles ralentissent le processus de formation.
- Avec ces tensio-actifs, les hydrates formés sont moins denses, facilement éliminés.

Sugier propose, en 1987, une nouvelle méthode permettant d'éviter les problèmes liés aux hydrates dans les écoulements poly-phasiques dans les conduites. Il propose d'injecter des

additifs inhibant l'agglomération des cristaux des hydrates. Par conséquent, il devient possible de transporter des hydrates dans une phase d'hydrocarbure liquide [8].

II.2.6 Méthodes de prédiction des conditions de formation des hydrates

Plusieurs méthodes ont été présentées pour prédire les conditions de formation des hydrates. Elles sont classées en deux principales catégories [8] :

- **Méthode graphique**

Permet d'estimer la formation des hydrates à une pression donnée, en considérant comme paramètre la densité du gaz.

- **Méthode basée sur la constante d'équilibre solide-gaz (K_{vs})**

Permet d'estimer la formation des hydrates à une pression donnée, en considérant comme paramètre la densité du gaz :

$$K_{yx} = Y_i / X_s \tag{II.1}$$

Où : Y: Fraction molaire du constituant i en phase vapeur (rapportée aux moles de constituants autre que l'eau).

X: Fraction molaire du même constituant i en phase solide (rapportée aux moles de constituants autre que l'eau).

Les courbes donnant les valeurs du coefficient d'équilibre K_i en fonction de la température ont été établies pour le propane, l'isobutane et le butane.

L'estimation de la température ou de la pression de formation des hydrates n'a lieu qu'en satisfaisant à la condition suivante : $\sum \frac{Y_i}{K_{vs}} = 1$ II.2

II.2.7 Prévention des hydrates

La formation des hydrates peut être évitée en se plaçant en dehors des conditions thermodynamiques de formation. Ceci peut être réalisé en augmentant la température à une pression donnée ou en baissant la pression à une température donnée. Si c'est impossible, il est nécessaire d'éviter la formation des hydrates soit en réduisant la teneur en eau du gaz par une opération de séchage soit en utilisant des inhibiteurs [12].

Trois solutions peuvent être utilisées pour se prémunir des risques de formation d'hydrates [12] :

- Déplacement du domaine de fonctionnement.
- Déplacement du domaine de fonctionnement.
- Déplacement de la courbe de rosée eau.

La figure suivante représente les solutions pour se prémunir des risques de formation

d'hydrates :

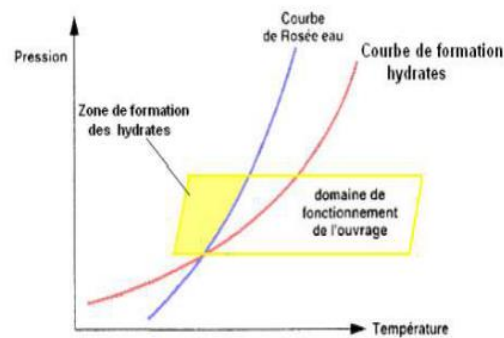


Figure II.08 : solutions pour se prémunir des risques de formation d'hydrates.

II.2.7.1 Déplacement du domaine de fonctionnement

Le refroidissement d'un gaz provoqué par la détente d'un fluide peut engendrer une formation des hydrates à l'aval[12].

La figure ci-dessous montre le facteur de fluctuations de pression [12] :

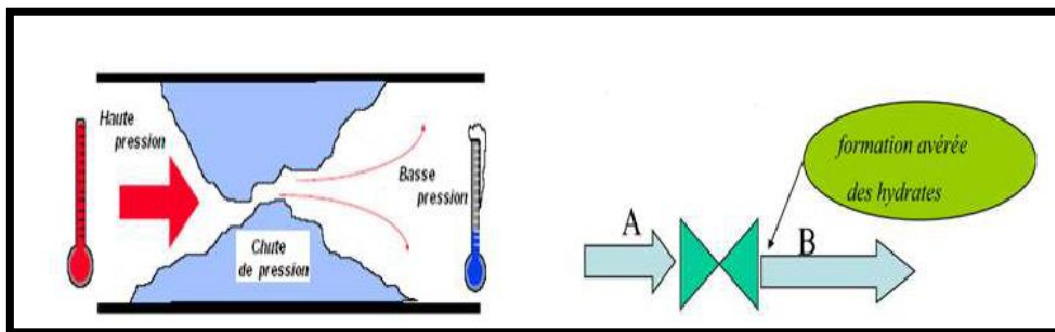


Figure II.09 :facteur de fluctuations de pression

La solution préconisée pour éviter la formation des hydrates à cet endroit localisé peuvent être [12] :

- Le réchauffage du gaz à l'amont de cette vanne

Dans certains cas, il est nécessaire de procéder au chauffage du gaz à l'amont de la vanne de détente de manière à ce que la température soit plus élevée que celle de formation des hydrates[12].

La figure suivante représente le réchauffage du gaz à l'amont de la vanne [12]:

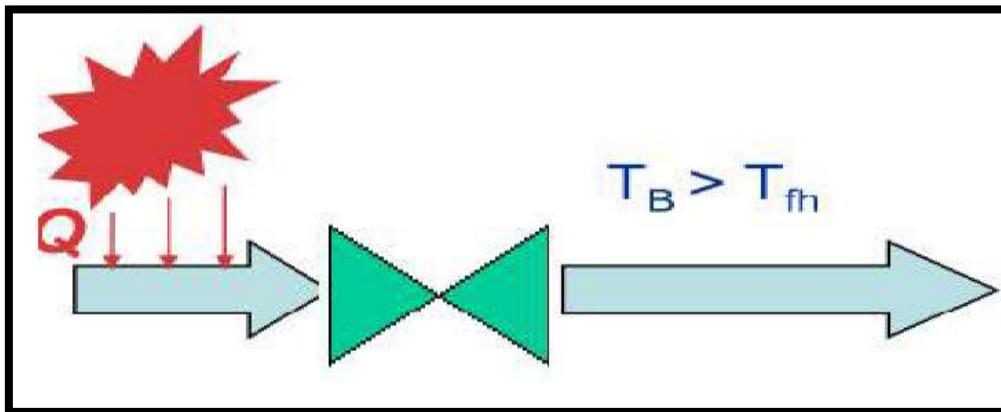


Figure II.10 Réchauffage du gaz à l’amont de la vanne

II.2.7.2 Déplacement de la courbe de rosée eau

La déshydratation du gaz permet de déplacer la courbe de rosée (A-B) ; la figure qui se suit la représente [12]:

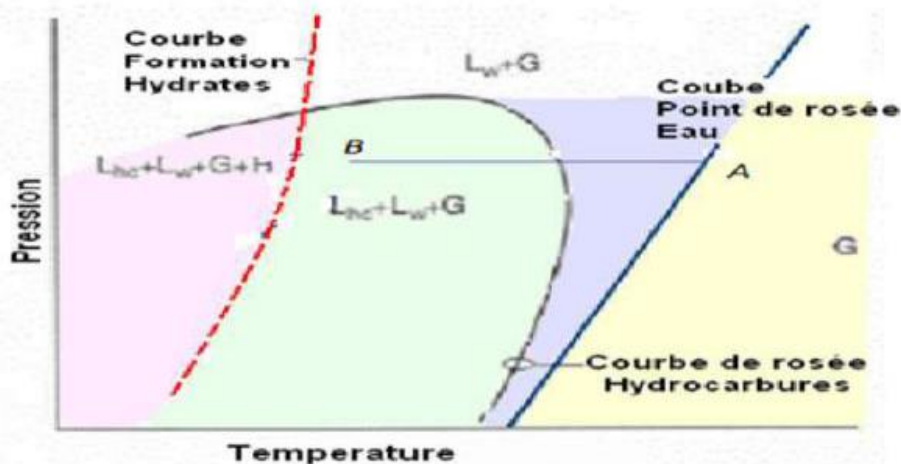


Figure II.11 Déplacement de la courbe de rosée eau

II.3 Le procédé de déshydratations

II.3.1 Les types de déshydratation

La déshydratation du gaz est réalisée par différents types de procédé [10]:

II.3.1.1 Déshydratation par absorption

L’utilisation de solvants physiques (sans réaction chimique) est une technique largement utilisée dans l’industrie pour déshydrater le gaz.

De nombreux solvants peuvent être utilisés pour cet objectif, néanmoins, les glycols ont

donné plus de satisfaction.

II.3.1.2 Déshydratation par adsorption

L'adsorption est une technique très utilisée dans les procédés cryogéniques pour déshydrater le gaz à des teneurs très faibles.

De nombreux adsorbants peuvent être utilisés pour la déshydratation.

Néanmoins, pour déshydrater les gaz en très faibles teneurs, seuls trois adsorbants sont utilisés [10] :

- Gel de silice.
- Alumine activée.
- Tamis moléculaire.

La figure ci-dessous représente les étapes de déshydratation par adsorption :

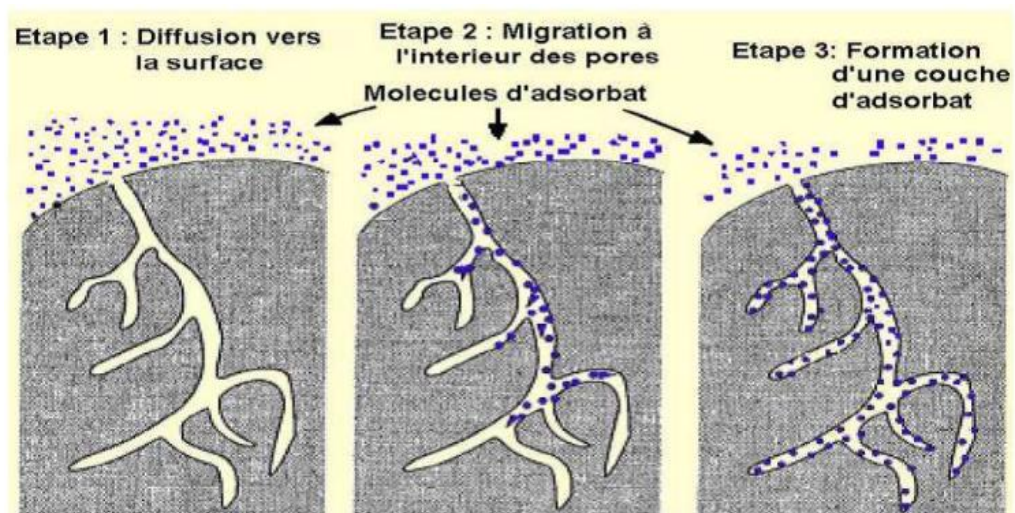


Figure II.12 : Etapes de déshydratation par adsorption.

II.3.2 Caractéristiques recherchées dans un adsorbant [10]

- Surface spécifique
- Distribution des dimensions des pores
- Capacité d'adsorption
- Sélectivité
- Régénération/désorption
- Résistance mécanique

II.3.3 Propriétés des adsorbants [10]

Le tableau suivant résume les caractéristiques des adsorbants :

Tableau II.02 : Propriétés des adsorbants

Adsorbants	Gel de silice	Alumine activée	Tamis moléculaires
Diam.pore (Å)	10-90	20-60	3, 4, 5, 10
Masse volumique (kg/m ³)	720,86	704,84-768,92	688,82-752,90
Capacité (%mass)	4-20	11-15	8-16
Temps de régénération (°F)	300-500	350-500	425-550
Chaleur spécifique (kJ /kg .k)	0,93	1,01	0,97

Les adsorbants les plus utilisés dans l’application cryogénique et la liquéfaction des gaz sont les tamis moléculaires, car ils sont capables de séparer les matériaux sur la base de leurs tailles moléculaires [10].

Les pores des différents types de tamis moléculaires ne laissent passer que les molécules dont le diamètre critique est inférieur ou égal au diamètre spécifié [10].

Les courbes de formation et de dissociation des hydrates sont utilisées pour définir la relation entre la pression et la température dans lesquelles se forment les hydrates et se dissocient [10].

Les inhibiteurs agissent comme des «antigels», ce sont des solvants miscibles en phase aqueuse qui en modifiant la fugacité de l’eau permettent d’abaisser la température de formation des hydrates[10].

II.3.4 Déplacement de la courbe de formation des hydrates

Deux catégories d’inhibiteurs sont utilisées pour prévenir la formation des hydrates [12] :

II.3.4.1 Inhibiteurs cinétiques

- Le rôle des inhibiteurs cinétiques est de ralentir la cinétique de formation des hydrates.
- L’inhibiteur cinétique se fixe sur la surface de l’hydrate et l’empêche de se développer.
- Ils sont préconisés pour des sous-refroidissements inférieurs à 10°C (figure III.04) .
- Les inhibiteurs cinétiques utilisés dans l’industrie sont des polymères.

II.3.4.2. Inhibiteurs thermodynamiques

Les groupements O-H constituant les structures des alcools se lient avec les molécules d'eau par des liaisons hydrogènes et empêchent les molécules d'eau de s'assembler pour former des hydrates.

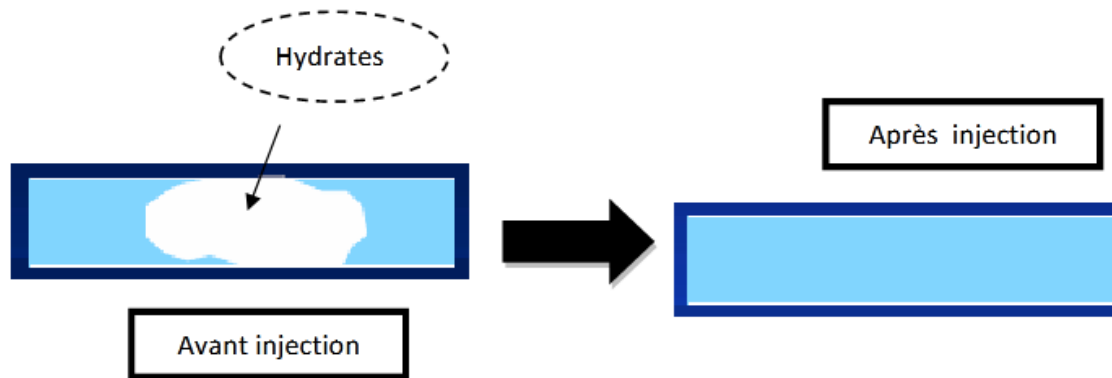


Figure II.13 : Avant et après l'injection de méthanol

Les alcools et notamment les glycols et le méthanol sont les inhibiteurs thermodynamiques les plus couramment utilisés dans l'industrie Glycol (MEG) a le pouvoir d'être facilement récupéré en phase liquide régénéré par distillation et recyclé, mais l'inconvénient est d'être relativement visqueux[10].

- Méthanol (MEOH) est très fréquemment utilisé soit temporairement pour détruire un bouchon, soit en continu pour éviter la formation des hydrates.

Le méthanol peu visqueux n'est pas corrosif, par contre, sa forte tension de vapeur entraîne des pertes importantes en phase gazeuse. De plus, la régénération par distillation du méthanol est relativement coûteuse.

De ce fait, le méthanol est souvent consommé en permanence, sans être récupéré [10].

II.4 Les tamis moléculaires

Sont des aluminosilicates de métal cristallin avec une structure tridimensionnelle constituée par un assemblage de tétraèdres. Les tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène entourant un atome de silice ou d'aluminium. Dans la structure cristalline, jusqu'à la moitié des atomes de silice quadrivalent peuvent être remplacés par des atomes d'aluminium [10].

Du fait de la trivalence de l'aluminium son tétraèdre est chargé négativement nécessitant un cation d'équilibrage. Par conséquent, la structure finale possède des cations de sodium, potassium ou de calcium [10].

Il existe sur le marché deux types de tamis moléculaire [10] :

II.4.1 Type A : a une structure cristalline cubique avec des pores de diamètres qui varie suivant le cation de compensation entre 3 et 5 Å°.

La forme sodium a un diamètre de pore de 4,2 Å°, sa formule chimique est :
Na₁₂ [(AlO₂)₁₂ (SiO₂)₁₂] x H₂O.

Par échange des ions sodium par des ions potassium et calcium, on obtient respectivement les tamis moléculaire type 3 Å° et 5 Å°.

II.4.2 Type X : a une structure cristalline de diamant avec des pores de diamètre qui varie de 9 à 10 Å° sa forme sodium est représentée par la formule : **Na 86[(AlO₂)₈₆ (SiO₂)₁₀₆] x H₂O** [10].

II.4.3 Types et application des tamis moléculaires

Le tableau qui se suit résumé les différents types et applications des tamis moléculaires [10] :

Tableau II.03 : Types et applications des tamis moléculaires

Type	Application typique
3°A	Séchage des gaz craqué, pour éviter le passage des oléfines et dioléfines vers l'intérieur de l'édifice cristallin.
5°A	Séparation d'hydrocarbure./Séparation des n-paraffines des iso-paraffines.
10 °A	Adoucissement de GPL/Élimination de l'hydrogène sulfuré et des mercaptans.
4 Å°	Séchage du gaz naturel, Obtention de teneur résiduelle en eau dans le gaz traité inférieur à 1 ppmv.

Les particules des tamis moléculaires existent sous forme de granules ou de billes (sphérique). Cette dernière à une bonne résistance à l'effritement et l'écrasement. Il existe une autre forme appelée threesieve (Assemblage de trois bâtonnets) qui est utilisée d'une augmentation de la charge, comme c'est le cas au Jumbo GPL1/Z [10].

II.5 L'empoussierage du tamis moléculaire (Problème de poudre)

La fréquence actuelle des bouchages de filtres en aval des déshydrateurs perturbe la marche normale de l'unité GPL.2 [10].

Ces bouchages sont dus au passage de l'eau libre dans le lit du tamis moléculaire à partir du collecteur 34''. Cette configuration collectrice favorise la coalescence des gouttelettes d'eau entraînées avec le gaz et qui s'accumulent pendant une longue période de temps [10].

L'eau libre provoque la contamination des particules du tamis qui deviennent moelleuse, et sous l'effet de la température de régénération se traduit par l'effritement et

l'empoussierage des matériaux desséchant, quelque soit la quantité d'eau qui passe dans les sécheurs [10].

Cette poussière traverse le lit est provoqué le bouchage des filtres [10].

Une solution adéquate qui a prouvé son efficacité dans des cas pareils consistent en l'installation de lit combinés où la partie supérieure du lit est remplie avec de l'alumine activées alors que la partie inférieure est remplie de tamis moléculaire [10].

L'alumine activée a une capacité d'adsorption plus grande que celle des tamis moléculaires aux concentrations d'eau plus élevées. Elle agit comme une couche de contrôle qui adsorbe l'eau entraînée et les autres liquides d'encrassement qui provoquent la dégradation du dessicant [10].

L'utilisation de tamis moléculaire sans forme de billes est recommandée par la compagnie Grace Davison, pour minimiser toute tendance à l'effritement [10].

En résumé, l'aide du fournisseur des produits tamis moléculaires pourrait être déterminante pour trouver une solution définitive au problème [10].

Le méthanol est couramment utilisé dans les systèmes de collecte et des pipes de transport du gaz naturel. Dans les usines de traitement de gaz, des injections intermittentes de méthanol sont fréquemment utilisées pour éviter ou éliminer les formations d'hydrates [12].

II.6 Conclusion

Le problème posé par la formation des hydrates dans les conduites et les unités de traitement a pris une importance croissante ces dernières années, notamment avec le développement des techniques de production. La recherche d'une optimisation technico-économique nécessite une amélioration des connaissances dans ce domaine.

Chapitre III:
Description de l'unité
GPL-2HassiMessaoud

III.1 Introduction

Le traitement du pétrole brut qui donne le GPL s'effectue beaucoup plus au sud algérien et plus précisément à Hassi-Massoud; c'est pourquoi dans ce deuxième chapitre nous allons décrire l'unité GPL-2 CIS Hassi Messaoud.

III.2 Historique de l'unité GPL-2

L'unité de traitement de gaz du pétrole liquéfié GPL est implantée au centre industriel sud de Hassi-Massoud. Les travaux de construction ont débuté en 1994, la supervision est assurée par la firme japonaise J.G.C (Japon Gazoline Corporation), elle a été mise en marche en 1997 dans le but de récupérer le maximum de gaz de propane et de butane (C3&C4). L'usine GPL-2 a été réalisée suite à un contrat de partenariat entre Sonatrach et JGC. La partie engineering du projet a été confiée à JGC, tandis que les travaux de construction ont été entrepris par des sociétés et entreprises de construction algériennes réparties comme suit [13] :

- Entreprise des Grands travaux pétroliers (GTP) 80%
- Entreprise de Génie civil et béton (GCB) 16%
- Entreprise nationale de construction et charpente (ENCC) 3%
- Sidérurgie engineering métallique/Entreprise chaudronnerie métallique (Sidem/ECM)1%.

Le nombre total d'heures de travail effectuées a été de 3.250.000 heures.

Le démarrage effectif de la production a été entamé le 5 janvier 1997 par un personnel mixte algéro-japonais.

III.3 Présentation de l'unité GPL-2

L'unité GPL-2 a pour but de récupérer le GPL (mélange propane butane liquéfié) contenu dans les gaz associés alimentant l'unité [14] :

- Le GPL produit est expédié vers Arzew via des stations de pompage (pipe LR1).
- Le condensât stabilisé produit dans l'unité est réinjecté dans le brut, tandis que le gaz résiduel constitué principalement de méthane et d'éthane est envoyé vers les stations de compression pour la réinjection, dont une partie est utilisée pour les besoins en gaz combustible.

- L'unité produit également du propane et du butane commerciaux, pour les besoins locaux.

Ces deux produits sont acheminés vers Natal via le stockage de l'unité GPL-1. L'unité GPL-2 est composée des sections suivantes [15]:

- Un manifold de distribution d'une capacité de 40 MNm³ /jr, alimente les deux GPL de CIS (Centre Industriel Sud).
- Une section de Boosting (section10) : composée de quatre turbocompresseurs.
- Trois trains identiques (sections11 - 12-13) constitués chacun de :
 - ✓ Trois déshydrateurs (tamis moléculaire).
 - ✓ Un turbo-expandeur (refroidissement et détente).
 - ✓ Une section de fractionnement constituée d'une colonne de déethaniseur et d'une colonne de débutaniseur.
 - ✓ Une boucle d'huile chaude (régénération).
 - ✓ Des échangeurs et des aéroréfrigérants.
- Un dépropaniseur (section 14): pour la production du propane et butane commerciaux.
- Quatre sphères de stockage de GPL (section 15) : de 500m³ chacun, et d'une pomperie d'expédition.

III.3.1 Section manifold

L'arrivée du gaz au manifold par différentes sources alimente l'unité de GPL-2. Ces gaz sont issus de la séparation du pétrole brut au niveau des champs de séparation appelés communément "satellites", les gaz venant des complexes CINA (centre industriel nord) et CIS (centre industriel sud section traitement) et UTBS [16].

- Un collecteur qui regroupe les gaz du satellite Est : E1a, E2a et S1a.
- Un collecteur ouest collecte les gaz du satellite Ouest : W1a, W2aet W1c.
- Un troisième collecteur qui réunit les gaz provenant de la zone de traitement, les gaz de LDHP1, LDHP2, (ligne directe à haute pression) et ceux de LDBP1, LDBP2 (ligne directe à basse pression) qui ont subi une compression.

Ces trois collecteurs renvoient le gaz dans un autre collecteur d'alimentation d'une capacité de 40 millions. N.m³ /jr (en unité standard 42 millions Sm³ /jr) et ce dernier alimente le GPL-1 et GPL-2.

III.3.2 Section boosting

Avant que le gaz ne soit comprimé, il devra être en premier lieu séparé et cela est assuré par son passage par deux ballons de séparation (Slag-Catcher) qui ont pour rôle d'éliminer une quantité de liquide [16].

Le fond du ballon est envoyé vers la section de traitement car il contient une quantité de condensât et le haut de ce ballon est envoyé vers la section boosting qui est composée de quatre compresseurs (Nuevo-Pignone) entraînés par une turbine à gaz.

Le gaz provient du manifold à une pression de 28 bars après son passage dans les ballons d'aspiration (10-D101 A/B/C/D) pour séparer les liquides.

Le haut de ce ballon est comprimé dans les compresseurs (10-K101 A/B/C/D), dont l'un est en stand-by à une pression de 97 bars (soit une température de 125°C).

Ces gaz sont ensuite refroidis à une température de 50°C par des aéroréfrigérants (E101), puis se dirigent vers les ballons de refoulement (10-D102 A/B/C/D) où a lieu la séparation et l'élimination de l'eau condensée. Les gaz sortant en tête de ces séparateurs sont collectés dans un collecteur commun qui alimente les trois trains.

La figure qui suit représente le compresseur (10-K101 A/B/C/D) au niveau de GPL/2 [17] :



Figure III.01 : Compresseur (10-K101 A/B/C/D)

III.3.3 Section de déshydratation

La teneur en eau du gaz d'alimentation est de 1600 ppm. Celui-ci traverse de haut en bas les sécheurs contenant un lit de tamis moléculaires qui élimine et réduit la teneur en eau à moins de 3-1 ppm [17].

III.3.3.1 Déshydrateurs en service

(XV-201) c'est une vanne tout ou rien par laquelle le gaz rentre dans cette section pour passer dans le haut des trois déshydrateurs (sécheurs) dont l'un est en régénération. Deux filtres (V-201A/B) en aval des trois sécheurs retiennent les éventuelles particules de poussière afin d'éviter les bouchages dans les instruments de mesure et les appareils sensibles ainsi que l'érosion de ces derniers [17].

Des hygromètres en ligne placés à la sortie de la section de déshydratation servent à mesurer la teneur en eau du gaz [17].

III.3.3.2 Déshydrateurs en régénération

Une partie de ce gaz déshydraté est chauffée dans les échangeurs d'huile (E-201A/B/C) pour augmenter sa température pendant 2 heures, ce gaz passe au fond du ballon de régénération pour faciliter l'évaporation des gouttelettes d'eau absorbées par le tamis [17].

On récupère les liquides dans le ballon (D-202) qui sera envoyé vers le traitement par une vanne, après avoir refroidi ce gaz à 50°C par son passage à travers les aérorefrigérants, dans ce parcours la pression du gaz chute de 87 bars, c'est pour cette raison qu'on le renvoie dans la 6ème roue du compresseur pour le comprimer à 95bars avec le gaz provenant du manifold. Donc, le cycle d'un déshydrateur est réparti en 12heures. La figure ci-dessous représente la section déshydratation «les trois déshydrateras (13-D201A/B/C)» [17].



Figure III.02 : Section déshydratation «les trois déshydrateras (13-D201A/B/C)».

III.3.4 Section cryogénique

Le gaz à une pression de 94bars de 50°C se divise en deux courants, l'un se dirige vers l'échangeur (11-E-203) et l'autre vers l'échangeur (11-E-204) pour un premier refroidissement jusqu'à une température de 14,3°C [17].

Les deux courants convergent vers le même échangeur (11-E-205) où leur température diminue jusqu'à 12°C [17].

Le gaz de charge passe ensuite dans le séparateur (11-D-203) où les deux phases gaz et liquide sont séparées. Après avoir cédé ses frigories dans l'échangeur (11-E-204), le liquide de ce ballon est envoyé comme première charge du déméthaniser, introduite au niveau du 21ème plateau, tandis que la phase gazeuse subit une détente dans le turbo-explanter (11-K-201) jusqu'à une pression de 21 bars et une température de -43°C [17].

Le liquide formé après détente est séparé de son gaz dans le séparateur (11-D-204). Le gaz du ballon (11-D-204) refroidit le produit de tête du (11-C-201) jusqu'à une température de -24°C dans l'échangeur (11-E-208) puis il se mélange avec le gaz du ballon de reflux du déméthaniser (11-D-205), en formant le mélange du gaz résiduel [17].

Ce mélange refroidit par la suite le gaz de charge dans l'échangeur (11-E-203). La température du gaz résiduel à la sortie de l'échangeur (11-E-203) est de $42,3^{\circ}\text{C}$. Ce gaz résiduel est comprimé dans le compresseur du turbo-explanter (11-K-201) jusqu'à une pression de 28 bars avant d'être envoyé vers le manifold, puis vers les unités de réinjection [17].

Le liquide provenant du ballon (11-D-204) est aspiré par pompe (11-G-201A/B) vers l'échangeur (11-E-207), pour refroidir le gaz de tête du déméthaniser et le gaz de charge dans l'échangeur (11-E-205) ; ensuite, il est acheminé vers le (11-C-201) comme une deuxième charge, introduite au niveau du 13ème plateau. Les deux températures de ce liquide à la sortie de chaque échangeur sont respectivement de -16°C et de $-5,7^{\circ}\text{C}$ [17].

III.3.5 Section de fractionnement

III.3.5.1 Déméthaniser (11-C-201)

C'est une colonne de fractionnement constituée de 48 plateaux à clapets. Les paramètres opératoires de cette colonne sont les suivants [17] :

- Pression de service : 23,6bars.
- Température de tête : -23°C .
- Température de fond : 90°C .

Deux circuits assurent l'alimentation de la colonne (11-C-201). L'alimentation supérieure, provenant du ballon (11-D-204), est introduite au niveau du 13ème plateau tandis que l'alimentation inférieure est assurée par le liquide du ballon (11-D-203). Ce liquide est introduit au niveau du 21ème plateau. La vapeur de tête est condensée partiellement dans les échangeurs (11-E-207) et (11-E-208), ensuite elle est récupérée dans le ballon de reflux (11-D-205). Le remouillage est assuré par le rebouilleur (11-E-209) qui garantit une température de fond de 90°C . Le produit de fond de cette colonne est utilisé comme charge pour la colonne (11-C-202) [17].

III.3.5.2 Débutaniseur (11-C-202)

C'est une colonne à 33 plateaux fonctionnant à une pression de 14bars. Celle-ci est conçue pour séparer le produit de fond du déméthaniser en [17] :

- ❖ Produit de tête : GPL (mélange de propane et butane)
- ❖ Produit de fond : condensât.

Les vapeurs de tête sont entièrement condensées dans les aéroréfrigérants (11-E-210) où le GPL est recueilli dans le ballon de reflux (11-D-206) à une température de 55°C. Une partie de ce liquide est retournée par la pompe (11-G-203 A/B) comme reflux vers le 1er plateau du Débutaniseur (11-C-202) afin de maintenir la température de tête, l'autre est acheminée vers le stockage [17].

Le système de remouillage assure une température de fond à 152°C dans le rebouilleur (11-E-211). Les condensats sont envoyés vers l'unité de traitement de brut [17].

III.3.6 Section de dépropanisations (14-C-301)

Le dépropaniser est une colonne composée de 33plateaux, son rôle est de produire du propane comme produit de tête et le butane comme produit de fond. Le dépropaniser fonctionne à une pression de 20bars, une température de 58°C en tête et 111°C au fond, la charge du dépropaniser provient du stockage, le dépropaniser est équipé d'un rebouilleur 14-E-302, d'un ballon de reflux, de pompes de reflux 14-G-301A/B, d'aérocondenseurs de propane et de refroidisseurs de butane. A préciser que les deux produits sont stockés au niveau de l'unité GPL-1 avant d'être livrés à Natal .La figure suivante représente la section dépropaniser [18] :



Figure III.03: Section de dépropaniser.

III.3.7 Section d'huile chaude

Un système d'huile chaude est prévu afin d'assurer le chauffage du gaz dans [18]:

- Le rebouilleur du déméthaniser (E-209).
- Le rebouilleur du Débutaniseur (E-211).
- Le rebouilleur du dépropaniser (14-E-302).
- Les réchauffeurs de gaz de régénération E-201-A/ B/C.

III.3.8 Section de stockage (section 15)

La section de stockage est composée de quatre sphères de stockage de GPL (15-T-401-A/B/C) d'une capacité de 500m³ chacune. Dans le cas du démarrage ou de l'arrêt, la sphère de stockage 15-T-402 (500m³), est utilisée pour stocker les produits hors spécifications. La figure suivante représente les sphères de stockage du GPL (15-T-401- A/B/C) [18] :



Figure III.04: Sphères de stockage du GPL (15-T-401- A/B/C).

III.3.9 Section utilités (16)

Elle contient [18] :

- ✓ Un réseau d'air service et d'air instrument.
- ✓ Unité d'azote pour la production d'azote gazeux.
- ✓ Un système d'injection de méthanol pour dégivrer la formation des hydrates.
- ✓ Un bac de stockage d'eau pour le réseau anti-incendie (sécurité) avec pomperie.
- ✓ Unité de fuel gaz. La figure ci-dessous représente la section utilités au niveau de GPL-2 [18]:



Figure III.04 : Section utilités.

III.3.9.1 Réseau torche

Le système de torche est constitué de trois torches distinctes [18] :

- Torche compresseurs
- Torche haute pression
- Torche froide

III.3.9.2 Salle de contrôle

La salle de contrôle de l'unité GPL-2 est équipée d'un système récent et sophistiqué appelé Distributed Control System (DCS), composé de huit consoles I.C.S (Information Control System) assurant l'interface entre l'opérateur et les organes de régulation [18].

III.3.9.3 Laboratoire de contrôle

L'unité GPL-2 est dotée d'un laboratoire d'analyses afin de vérifier la conformité des produits au cours du processus de transformation. Les différentes analyses effectuées pour le contrôle de la qualité sont [18] :

- Détermination de la composition molaire des produits par la chromatographie en phase gazeuse et celle en phase liquide.
- La mesure de la tension de vapeur Reid (T.V.R) à l'aide de bombes de prélèvement.
- La détermination de la densité à partir de la composition molaire.
- La mesure de la teneur en eau du GPL (taux d'humidité) au moyen d'un hygromètre.

III.3.9.4 Système de sécurité de l'unité GPL-2

Le système de lutte contre l'incendie sera constitué des équipements et installations suivants [18]:

- Pompe et réservoir d'incendie.
- Réseau d'eau anti-incendie.
- Armoire à tuyaux souples.
- Extincteur.
- Système fixe de refroidissement à l'eau.
- Système d'extinction à CO2.
- Système d'extinction à poudre sèche.
- Et un système d'alarme incendie consacré pour la salle de contrôle.

III.4 Capacité et bilan de matière de l'unité GPL-2

Le tableau suivant représente la capacité de l'unité GPL-2[19] :

Tableau III.01: Capacité de l'unité GPL-2

	Gaz riche	Gaz pauvre
Gaz d'alimentation (MMNm³/J)	24	24
GPL produit (tonnes/jour)	4890	3050
Condensât (tonnes/jour)	1050	600
Propane (tonnes/jour)	240	240
Butane (tonnes/jour)	160	160

Bilan de matière de GPL-2

Le bilan design de l'unité GPL-2 pour un gaz riche est représenté sur le tableau suivant [19] :

Tableau III.02 : Bilan de matière design de l'unité dans le cas d'un gaz riche

		Charge	Gaz traité	GPL	Condensat	Propane	Butane
% MO	H ₂ O	0,73	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	N ₂	2,68	3,01	0.00	0.00	0.00	0.00
	C ₂	1,53	1,73	0.00	0.00	0.00	0.00
L AI R E	C ₁	63,14	70,92	0,00	0,00	0,00	0,00
	C ₂	18,13	20,22	1,38	0,00	2,07	0,00
	C ₃	9,16	3,79	65,01	0,00	96,00	3,00
	IC ₄	0,84	0,11	8,29	0,09	1,28	22,32
	NC ₄	2,43	0,20	24,92	2,00	0,65	73,48
	IC ₅	0,39	0,01	0,32	26,62	0,00	0,97
	NC ₅	0,55	0,01	0,08	39,93	0,00	0,23
	C ₆	0,31	0,00	0,00	22,95	0,00	0,00
	C ₇	0,11	0,00	0,00	8,41	0,00	0,00
	Total	100	100	1 0 0	100	100	100
Poids(Moles)		24,13	20,00	48,68	77,43	44,08	57,87
Débit (Moles/h)		13139,0	12477,0	1247,7	187,4	228,3	114,1
Débit (Sm³/h)		314811	298948	-	-	-	-
Débit (kg/h)		317072	261118	60730	14540	10063	6604
Pression (bars)		26,0	32,4	14,0	14,4	19,5	19,9
Température (°C)		60,0	84,3	55,4	55,0	56,6	55,0

Le schéma suivant représente procès de l'unité GPL-2[19] :

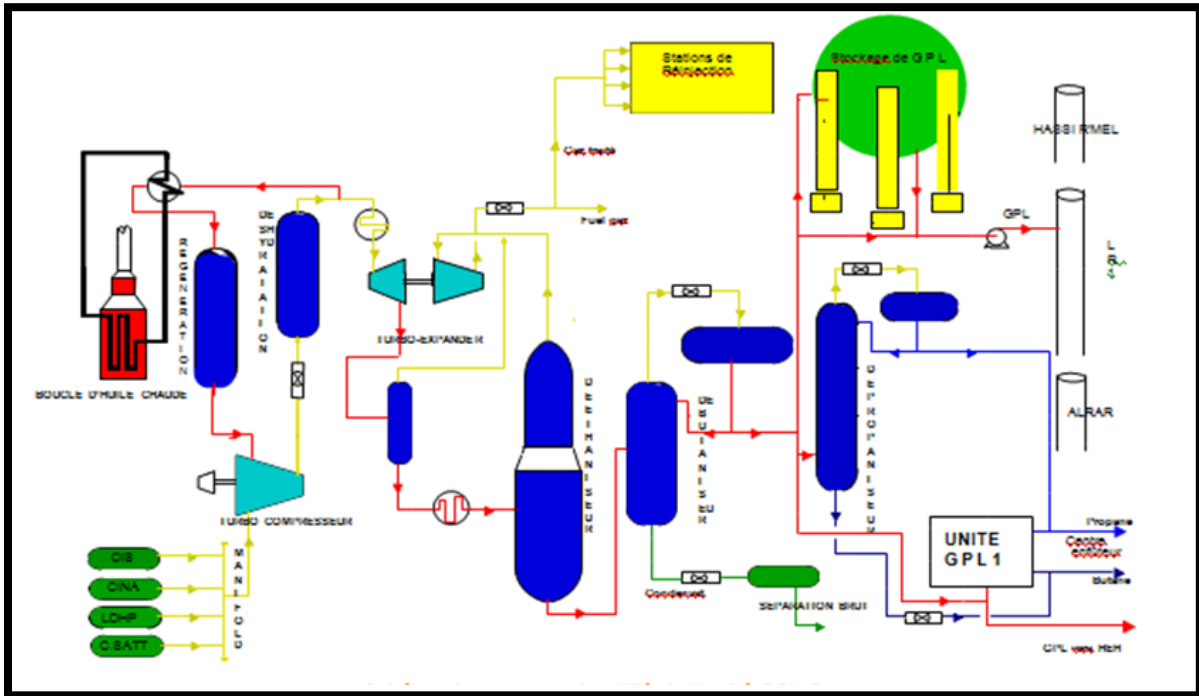


Figure III.05 : Schéma procès de l'unité GPL-2

III.5 Conclusion

L'unité GPL2 est une unité très importante son rôle est de récupérer les composants butane et propane contenus dans la charge de gaz d'alimentation pour être expédié vers Arzew via la station de pompage de Haoud El Hamra après le traitement par plusieurs équipements.

Chapitre IV: Calculs, Résultats et discussions

IV.1 Introduction

La section de la déshydrations dans l'unité GPL-2 a un problème de composition des hydrates quand la température est basse au niveau des pompes et des vannes des trains en fonctionnement pour cela dans ce chapitre on va faire vérifier la quantité des tamis moléculaire ainsi que la quantité nécessaire de méthanol à injecter par jour.

IV.2 Les points d'injection de méthanol

On résume les points d'injection de méthanol dans la section cryogénique la figure qui se suit ou on va faire les différents calculs de quantité de méthanol à injecter dans les deux cas actuel et désigne:

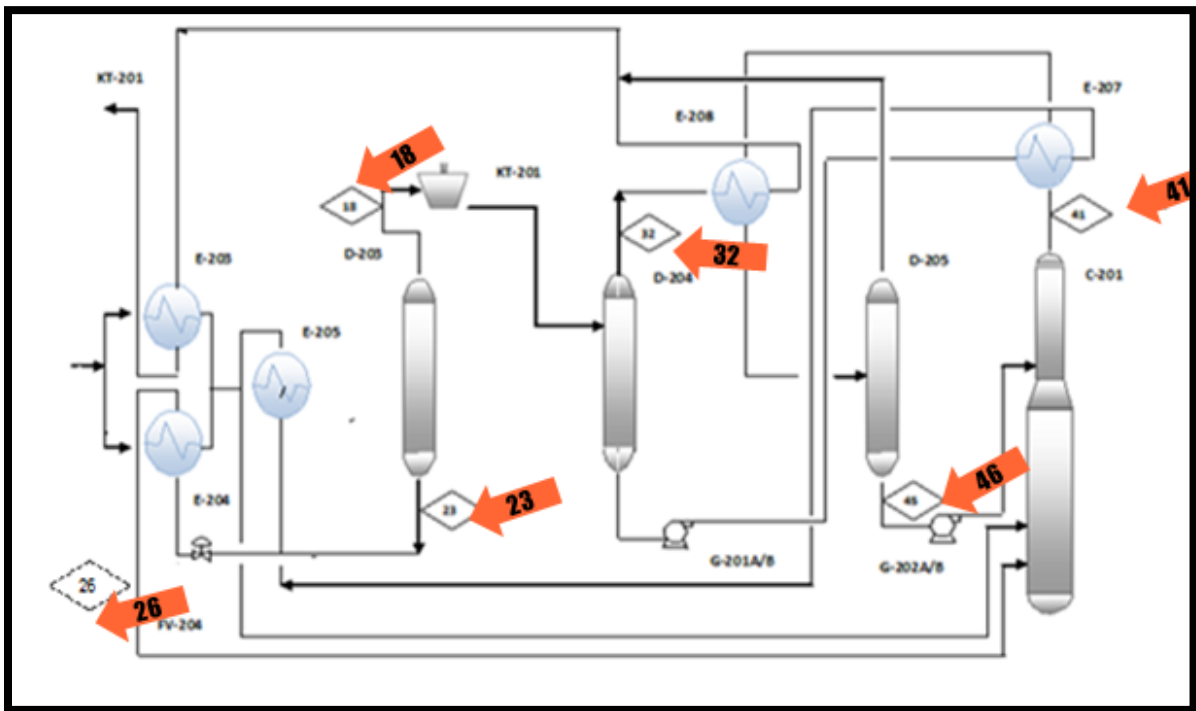


Figure IV.01 : Les endroits de formation des hydrates dans la section cryogénique.

IV. 3 La quantité de méthanol injectée (cas désigne)

IV.3.1 Les données de part

Les paramètres d'exploitation de la section cryogénique et la composition du gaz sont représentés dans les tableaux III.01 et III.02 ci-dessous [19] :

Tableau IV.01 : Paramètres d'exploitation dans la section cryogénique

Nombre de point	18	23	26	32	41	46
Pression de service (bar)	94	94	25.4	28.3	23.6	22.4
Pression de service (Psi)	1363	1363	368.3	410.35	342.2	324.8
Température de service (C°)	12	12	9	-43.2	-8.2	-23.7
Température de service (°F)	53.6	48.2	53.6	17.24	-10.66	-45.76

Tableau IV.02 : Composition du gaz

Désignation		23	26	18	41	46	32
M,M	Composants	% Molaire	% Molaire	% Molaire	% Molaire	% Molaire	% Molaire
28,013	N ₂	1,4	1,4	3	0,99	0,99	3,65
44	CO ₂	1,5	1,5	1,56	1,93	1,32	1,61
16,04	C ₁	47,97	47,97	63,61	42,63	12,73	78,3
30,07	C ₂	22,41	22,41	17,3	45,13	60,95	13,77
44,1	C ₃	15,54	15,54	7,76	9,31	24,89	2,44
58,12	iC ₄	1,73	1,73	0,64	0,01	0,02	0,08
58,12	nC ₄	5,42	5,42	1,75	0	0	0,01
72,15	iC ₅	1,05	1,05	0,25	0	0	0,01
72,15	nC ₅	1,53	1,53	0,33	0	0	0,01
86	C ₆	1,02	1,02	0,15	0	0	0
100	C ₇	0,43	0,43	0,04	0	0	0
Total		100	100	100	100	100	100
Poids moléculaire(g/mol)		29,67	29,67	22,91	25,65	31,96	19,64
Débit de gaz (m3/h)				270682	645917		253043

IV.4 Les conditions de formation des hydrates

L'objectif de cette étude est de construire la courbe P-T de formation des hydrates par la détermination de la température de formation des hydrates pour différents paliers de pression dans la section cryogénique au cours de l'exploitation.

Cette étude comporte :

- L'étude des conditions de formation des hydrates dans la section cryogénique.
- La prévention des hydrates.

IV.4.1 Optimisation de la température de formation des hydrates

La méthode de Katz utilise les constantes d'équilibre solide-vapeur définies par [14]:

$$K_{YS} = \frac{Y_i}{X_S} \tag{IV.1}$$

Y_i : Fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur.

X_s : Fraction molaire du constituant i dans la phase solide.

La condition suivante doit être satisfaite au point de formation des hydrates :

$$\sum Y_i / K_{YSi} = 1 \tag{IV.2}$$

La méthode consiste à diviser la valeur Y de chaque composant par la valeur K lue sur les annexes IV. (01, 02, 03...).

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux IV. (03, 04, 05...).

$$1^\circ F = \left[\frac{9}{5} * (1^\circ C) + 32 \right] \tag{IV.3}$$

1. Point 18 admissions Expandeur (K-201)

Tableau IV.03: Détermination la température de formation des hydrates pour le point 18

Composants	% Molaire	K _i (19,5C°)	X _i =Y _i /K _i	K _i (20,5C°)	X _i =Y _i /K _i	K _i (21C°)	X _i =Y _i /K _i
C ₁	67,22	0,88	0,7638	0,93	0,7227	1,1	0,6110
C ₂	17,3	0,88	0,1965	0,93	0,1860	1,1	0,1572
C ₃	7,76	0,88	0,0881	0,35	0,2217	0,5	0,1552
iC ₄	0,64	0,12	0,0533	0,14	0,0457	0,188	0,0340
Total			1,1019		1,1762		0,9576

Donc La température de formation des hydrates est: **T(C°)= 21C° ➡ T(°F) = 69,8 °F**

2. Point 23 (D-203)

Tableau IV.4: Détermination la température de formation des hydrates pour le point 23

Composants	% Molaire	Ki(19,5)	Xi=Yi/Ki	Ki(20)	Xi=Yi/Ki	Ki(20,5)	Xi=Yi/Ki
C ₁	47,97	0,88	0,5451	0,93	0,51580	0,99	0,4845
C ₂	22,41	0,88	0,2546	0,93	0,2409	0,99	0,2263
C ₃	15,54	0,88	0,1765	0,35	0,444	0,42	0,3700
iC ₄	1,73	0,12	0,1441	0,14	0,1235	0,16	0,1081
Total			1,1205		1,3243		1,1890

Donc La température de formation des hydrates est: $T(C^{\circ})=19,5 C^{\circ} \implies T(F)= 67.61 ^{\circ}F$

3. Le point26 (E-204)

Tableau IV.05: Détermination la température de formation des hydrates pour le point 24

Composants	% Molaire	Ki(14,5)	Xi=Yi/Ki	Ki(15)	Xi=Yi/Ki	Ki(15,5)	Xi= Yi/Ki
C ₁	47,97	1,22	0,3931	1,3	0,3690	1,4	0,3426
C ₂	22,41	1,2	0,1867	1,26	0,1778	1,35	0,1660
C ₃	15,54	0,31	0,5012	0,37	0,4200	0,41	0,3790
iC ₄	1,73	0,086	0,2011	0,12	0,1441	0,14	0,1235
Total			1,2823		1,1110		1,0112

Donc La température de formation des hydrates est : $T(C^{\circ})= 15,5 C^{\circ} \implies T(F)= 59,9^{\circ}F$

4. Le point 32(E-208)

Tableau IV.06 : Détermination la température de formation des hydrates pour le point 32

Composants	% Molaire	Ki(11C°)	Xi=Yi/Ki	Ki(11,5C°)	Xi= Yi/Ki	Ki(12C°)	Xi= Yi/Ki
C ₁	78,3	0,95	0,8242	1	0,783	1,1	0,7118
C ₂	13,77	0,95	0,1449	1	0,1377	1,1	0,1251
C ₃	2,44	0,165	0,1478	0,17	0,1435	0,23	0,1060
iC ₄	0,08	0,07	0,0114	0,077	0,0103	0,08	0,0100
Total			1,1284		1,0746		0,9530

Donc La température de formation des hydrates est : $T(C^{\circ})= 11,5 C^{\circ} \implies T(^{\circ}F) = 52,7$

5. Le point 41 tête du Déethaniseur (C-201)

Tableau IV.07 : Détermination la température de formation des hydrates pour le point 41.

Composants	% Molaire	Ki(12,5C°)	Xi=Yi/Ki	Ki(13C°)	Xi=Yi/Ki	Ki(13,5 C°)	Xi=Yi/Ki
C ₁	42,63	0,94	0,4535	0,294	1,4500	0,267	1,5966
C ₂	45,13	0,94	0,4801	0,678	0,6656	0,616	0,7326
C ₃	9,32	0,175	0,5325	0,023	4,0521	0,02	4,6600
Total			1,4661		6,1678		6,9892

Donc La température de formation des hydrates est : $T(C^{\circ})= 12,5 C^{\circ} \implies T(^{\circ}F) = 54,5 ^{\circ}F$

6. Le point 46 Fonds De D-205

Tableau IV.08 : Détermination la température de formation des hydrates pour le point 46.

Composants	% Molaire	Ki(5 C°)	Xi=Yi/Ki	Ki(10C°)	Xi=Yi/Ki	Ki(11C°)	Xi=Yi/Ki
C ₁	12,73	5,0160	0,0253	5,1403	0,0247	5,1894	0,0245
C ₂	60,95	1,1348	0,5370	1,2221	0,4987	1,2574	0,4847
C ₃	24,89	0,3777	0,6590	0,4215	0,5905	0,4396	0,5661
Total			1,2214		1,1140		1,0754

Donc La température de formation des hydrates est : $T(C^{\circ})= 11 C^{\circ} \implies T(^{\circ}F) = 51,8 ^{\circ}F$

Et pour définir les constantes d'équilibres de chaque composant on a utilisé les figures Voir annexes (A-1.2.3.4.5)

On remarque d'après les tableaux précédents que les températures de formation des hydrates sont largement supérieures aux températures de services dans la section cryogénique, donc les hydrates se formeraient aisément.

Le tableau IV.09 suivant résume les résultats de la température de formation des hydrates dans la section cryogénique pour différents paliers de pression.

Tableau IV.09 : La température de formation des hydrates dans la section cryogéniques pour différents paliers de pression.

N. de point	18	23	26	32	41	46
P de service(Psi)	1363	1363	368.3	410.35	342.2	324.8
T de formation de hydrates (C°)	21	19,5	15,5	11.5	12,5	11
T de formation de hydrates (F°)	69,8	67.61	59,9	52,7	54,5	51,8

IV.5 Etude de l’influence de l’inhibiteur méthanol

L’objectif est de construire la courbe P-T de formation des hydrates de gaz étudié en présence de l’inhibiteur méthanol dans la section cryogénique par l’étude de l’influence de cet inhibiteur sur la diminution de la température de formation des hydrates et la zone de stabilité des hydrates formés.

IV.5.1. Détermination de la concentration minimale de méthanol hydraté

Suivant la formule de Hammer Schmidt [20] :

$$C_m = \frac{M \times \Delta T}{M \times \Delta T + K} \times 100 \tag{IV.4}$$

Ou : C_m : La concentration minimale de méthanol

T : La différence entre la température de service et la température de formation des hydrates

M : La masse molaire du méthanol

K : La constante empirique évaluée à 2335 (DOW CHEMICALS)

- **Point 18 admissions Expandeur (K-201)**

On a $T_{service} = 53.6^{\circ}F$ et $TFH = 67.61$

$$\Delta T = 67.61 - 53.6 \longrightarrow \Delta T = 16.2$$

$$C_m = \frac{32 \times 16.2}{(32 \times 16.2) + 2335} \times 100 \longrightarrow C_m = 18.16$$

On a fait le même calcul pour les autres points ; les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV.10 : La concentration minimale de méthanol hydraté

N.de point	18	23	26	32	41	46
ΔT	16.2	14.01	11.7	98.46	37.26	62.46
C_m	18.16	16.10	13.81	57.43	33.80	46.12

IV.5.2. Réduction de la température de formation des hydrates

L'équation de NIELSEN – BUCKLIN, représente correctement la diminution de la température de formation des hydrates [14] : $\Delta T = -129.6 \log (1 - X_{MEOH})$ (IV.5)

Ou : ΔT en °F

X_{MEOH} = fraction molaire de méthanol dans la solution aqueuse.

Une meilleure estimation est beaucoup plus importante pour tous les points, Nous utiliserons $C_m=57.43\%$ (concentration la plus élevée) pour le reste de ce calcul.

Donc la diminution de la température de formation des hydrates :

$$\Delta T = -129.6 \log (1-0.5743) = 48.0681 \text{ °F}$$

Le tableau IV.11 suivant résume la diminution de la température de formation des hydrates pour les différents points (section cryogénique) à différents paliers de pression :

Tableau IV.11 : Diminution de la température de formation des hydrates en présence d'inhibiteur méthanol (57.43%) dans la section cryogénique pour différents paliers de pression.

N de point	18	23	26	32	41	46
P (Psi)	1363	1363	368.3	410.53	342.2	324.8
T(°F) avec 57.43 % de MEOH	21.73	19.54	11.83	4.63	6.43	3.73
T(°F) sans MEOH	69.8	67.61	59.9	52.7	54.5	51.8

La figure suivante représente la diminution de la température de formation des hydrates :

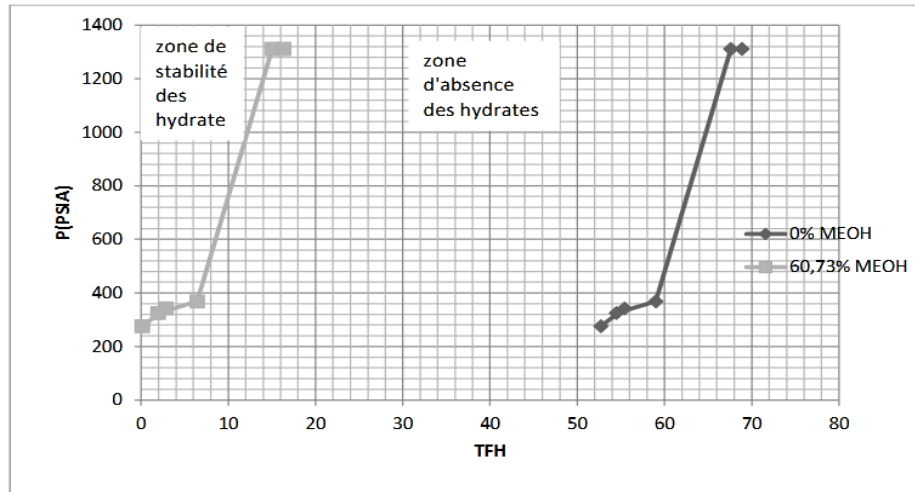


Figure IV.02 : Diminution de la température de formation des hydrates.

Nous remarquons d’après le tableau IV.11 et la figure IV.01 que la concentration de l’inhibiteur méthanol dans le gaz diminue la température de formation des hydrates ce qui augmente la zone d’absence des hydrates.

IV.6 Détermination de la quantité de méthanol pour éliminer la formation des hydrates

L’objectif de cette partie est de construire la courbe (Q-Tppm) d’inhibiteur de formation des hydrates dans la section cryogénique par la détermination de la quantité de méthanol pour différents teneurs en eau au niveau des déshydrateurs.

La quantité globale d’inhibiteur à injecter :

- Quantité d’inhibiteur dans la phase aqueuse.
- Pertes de méthanol dans la phase vapeur.
- Pertes de méthanol dans la phase hydrocarbures liquide.

Les valeurs de la teneur en eau au niveau des déshydrateurs sont : 3 ppm, 5 ppm et 10,8 ppm où 1ppm = 0,048 lb/mmscf.

IV.6.1 Quantité de méthanol dans la solution aqueuse

Le calcul de la quantité de méthanol dans la solution aqueuse se fait à partir de la formule suivante :

$$57.43 / 100 = MMEOH (MMEOH + Meau) \tag{IV.6}$$

$$MMEOH = \frac{Meau}{(100 - 60,73)} \times 57.43 \quad (IV.7)$$

IV.6.2 Quantité de méthanol dans la phase vapeur

En utilisant la figure voir annexe A-07, on prend la pression et la température de chaque point et on projette sur l'axe des X une fois la valeur trouvée, on la divise par le pourcentage (%) de la concentration du méthanol.

IV.6.3 La quantité de MEOH dans la phase hydrocarbure liquide

Pour faire ce calcul on a :

$$MMEOH = \frac{Meau \times MHC \times MM\ MEOH}{MMeau} \quad (IV.8)$$

Avec : Meau : teneur en eau.

MMeau : masse molaire de l'eau.

MMMEOH : masse molaire du méthanol.

MHC : la perte de méthanol dans la phase hydro-liquide.

En utilisant la figure voir annexe A-08, on prend la concentration minimale de méthanol et la température de chaque point, on projette sur l'axe des Y et on obtient la quantité de méthanol dans la phase hydro-liquide.

De même pour la perte de méthanol dans la phase hydrocarbure liquide on a utilisé la figure voir annexe A-08.

▪ **La quantité globale du méthanol**

$$(MEOH) = M_1 + M_2 + M_3 \quad (IV.9)$$

▪ **Le débit d'injection du méthanol**

$$Q_V = (M_{MEOH})t * Q \quad (IV.10)$$

Avec : Q : Débit du gaz

On prendra comme exemple l'application numérique du point 18 et pour une teneur de 3 ppm. Le calcul sera de même pour tous les points et pour les teneurs de 3 ppm, 5 ppm et 10,8 ppm.

Point 18 : a 3 ppm = 0,144lb/ mmscf et XMEOH=57.43%

IV.6.4 La quantité de méthanol à injecté

▪ **Dans la solution aqueuse** : $57.43 / 100 = MMEOH (MMEOH + Meau)$

$$(M_{MEOH})_1 = Meau * XMEOH / 100 - XMEOH \quad (IV.11)$$

$$(M_{\text{MEOH}})_1 = \frac{0.144 \times 53.43}{100 - 57.43} = 0.194 \text{ lb/mmscf}$$

▪ **Dans la phase vapeur**

La pression de service=1363 psia et la température de service=53.6 °F

A partir de l'annexe A.07, on trouve :

▪ **Dans la phase hydrocarbure liquide**

La température de service= 53.6°F ; MMEOH=57.43%

A partir de l'annexe A.08, on trouve :

MHC (condensé)=0.92/100

$$(M_{\text{MEOH}})_3 = M_{\text{eau}} \times \text{MHC} \times \text{MMMEOH} / M_{\text{Meau}} = \frac{0.144 \times 0.92 \times 32}{18 \times 100}$$

$$(M_{\text{MEOH}})_3 = 2.3 \times 10^{-3} \text{ lb/mmscf}$$

IV.6.5 Quantité globale du méthanol

$$(M_{\text{EOH}})_t = M_1 + M_2 + M_3 = 0.194 + 0.023 + 2.3 \times 10^{-3}$$

$$(M_{\text{EOH}})_t = 0.22 \text{ lb/mmscf}$$

IV.6.6. Détermination du débit d'injection du méthanol

$$Q_v = (M_{\text{MEOH}})_t \times Q$$

Q : débit du gaz.

$$1 \text{ lb/mmscf} = 16,01 \text{ kg/mm scm } Q=270682 \text{ sm}^3/\text{h}$$

$$Q_v = 0,22 \times 16,01 \times 270682 \times 10^{-6} = 0.9533 \text{ kg/h} \quad \text{Masse volumique} = 0,787 \text{ kg/l}$$

$$Q_v = (0.9533 \times 24) / 0,787 = 28.88 \text{ l/jr}$$

$$Q_v = 28.88/\text{Jr}$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV.12 : Résumé des résultats obtenus

Teneur en eau	N. de point	23	26	18	41	46	32	
3ppm	P de service psi	1363	368,3	1363	342,2	324,8	410,35	
	T de service °F	53,6	48,2	53,6	17,24	-10,5	-45,76	
	T de méthanol F°	67.61	59,9	69,8	69,8	51,8	52,7	
	T avec 60,73% de MEOH F°	19,59	11,83	21,73	6,43	3,73	4,63	
	Débit de gaz m3/h	87	87	270682	645917	219	253043	Q MEOH

								(l/j)
	Q méthanol (l/j)	9,2459	0,11	28,88	122,52	0,035	1,8782	162,6691
5ppm	P de service psi	1363	368,3	1363	342,2	324,8	410,35	
	T de service °F	53,6	48,2	53,6	17,24	-10,66	-45,76	
	T de méthanol F°	67.61	59,9	69,8	69,8	51,8	52,7	
	T avec 60,73% de MEOH F°	19,59	11,83	21,73	6,43	3,73	4,63	
	Débit de gaz m3/h	87	87	270682	645917	219	253043	Q MEOH (l/j)
	Q méthanol (l/j)	0,0156	0,0155	0,00479	201,055	0,0584	42,8938	244,02699
10,8ppm	P de service psi	1363	368,3	1363	342,2	324,8	410,35	
	T de service °F	53,6	48,2	53,6	17,24	-10,66	-45,76	
	T de méthanol F°	67.61	59,9	69,8	69,8	51,8	52,7	
	T avec 60,73% de MEOH F°	19,59	11,83	21,73	6,43	3,73	4,63	
	Débit de gaz m3/h	87	87	270682	645917	219	253043	Q MEOH (l/j)
	Q MEOH (l/j)	123,03	97,93	95,84	2,257	92,1818	0,8832	412,122

La figure ci-dessous représente Courbe (Q-Tppm) quantité de méthanol en fonction de la teneur en eau dans la section cryogénique :

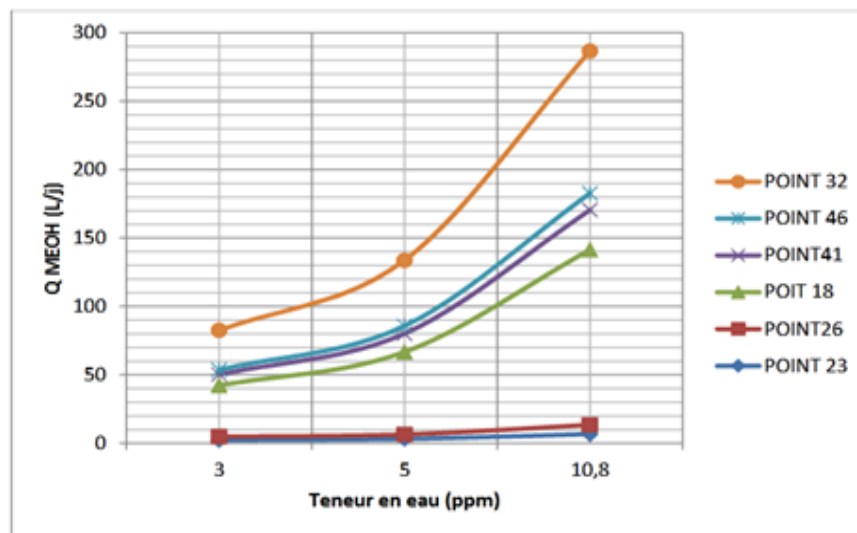


Figure IV.03 : Courbe (Q-Tppm) quantité de méthanol en fonction de la teneur en eau dans la section cryogénique.

D'après le calcul de la quantité global de méthanol injectée dans les différents points prisent et aussi dans des teneurs d'eau différentes résumé dans le tableau III.11 et la courbe dans la figure IV.2 on constate que a chaque fois la teneur en eau augment on doit injectée une quantité de méthanol plus importante.

IV.7 La quantité de méthanol injectée (le cas actuel)

IV.7.1 La simulation avec le HYSYS [21]

La simulation du cas actuel a été faite par le simulateur *Aspen one hysys* dont on injecte dans notre PFD préétablit, les données en matière de pression, température et débit au temps réel et qui ont été collectés par le biais du système de contrôle au niveau de la salle DCS de l'unité GPL2 ainsi que la composition de la charge d'alimentation établit au niveau du laboratoire CRD implanté au niveau de cette unité à travers une analyse chromatographique en phase gazeuse.

L'objectif est de déterminer la composition; le PVT et la température de formation d'hydrates du cas de fonctionnement actuel et ce afin de calculer la quantité de méthanol à injecter .Toute fois il est à signaler que le calcul de cette quantité à travers ce logiciel nécessite la variation graduelle du débit du méthanol injecter en chaque point toute on vérifiant la quantité d'eau dans la phase considérée.

D'une façon générale la simulation passe par ces étapes principales :

- Spécification de la composition
- Sélection du model thermodynamique
- Conception du PFD (installations des différents équipements)
- Sélection des courants et des unités
- Injection des paramètres opératoires
- Assurer la convergence
- Analyse des résultats obtenus

IV.7.2 Etablissement du PFD (Process Flow Diagram)

La figure ci-dessous représente la simulation de cas actuel de procédé GPL2 :

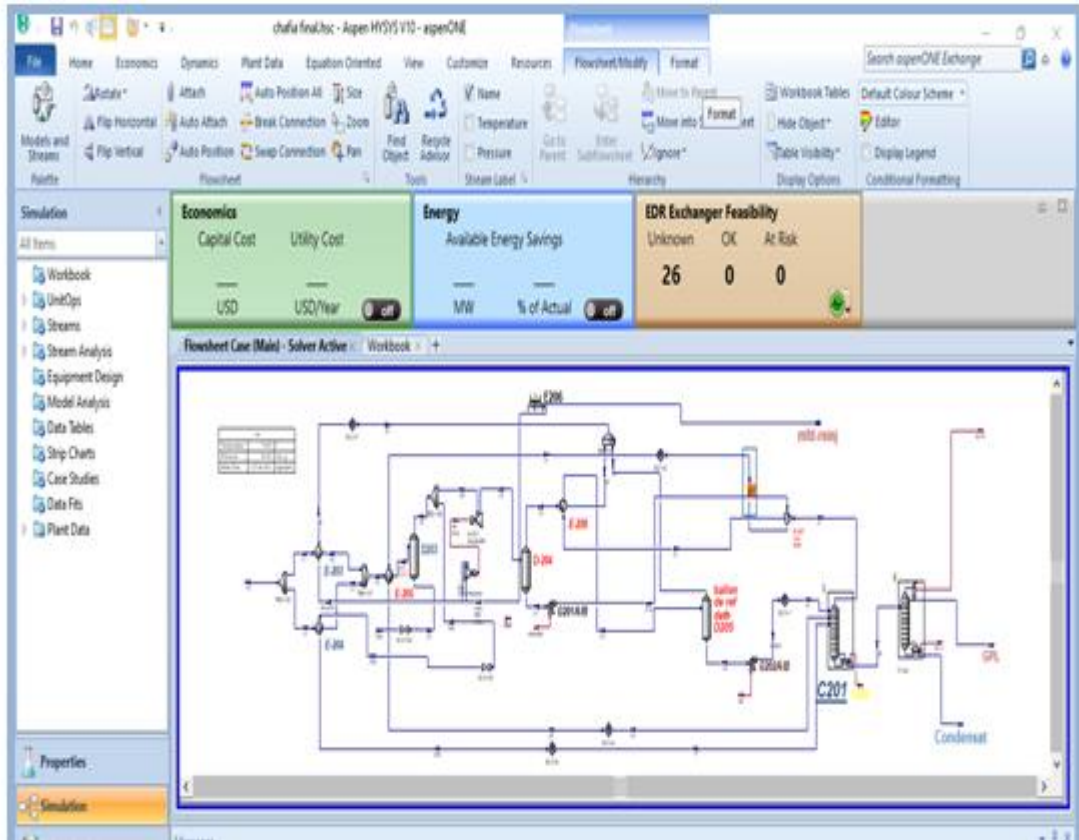


Figure IV.04: Simulation du cas actuel du procédé GPL2

A partir de la simulation HYSYS on a obtenu les valeurs résumées dans le tableau suivant :

Tableau IV.13 : Les paramètres obtenus par les HYSYS

N.de point	18	23	26	32	41	46
T(°F)actuelle	39.92	39.92	58.468	-59.44	Pas de	17.362
T(°F)de formation des hydrates	66.68	52.16	51.9	42.23	formation des hydrates	52.97
Débit de charge m³/h	2830708.	121.3	121.3	201342.5		107
	28					

IV.7.3 Détermination de la concentration de méthanol pour hydrater

Pour le point 18 :

$$C_m : \frac{M \times \Delta T}{M \cdot \Delta T + K} \times 100 \longrightarrow C_m = \frac{32 \times (66.68 - 39.92)}{32 \times (66.68 - 39.92) + 2335} \times 100 \longrightarrow C_m = 26.8327\%$$

Le tableau suivant résume les calculs de ΔT et $C_m\%$ dans les différents points :

Tableau IV.14 : La concentration minimale de méthanol hydraté

N.de point	18	23	26	32	41	46
ΔT	26.76	12.24	6.568	101.67	Pas de formation	35.603
$C_m\%$	26.8327	1403647	8.2578	58.2173	des hydrates	32.7952

Une meilleure estimation est beaucoup plus importante pour tous les points, Nous utiliserons $C_m=58.2173\%$ (concentration la plus élevée) pour le reste de ce calcul. Donc la diminution de la température de formation des hydrates :

$$\Delta T = -129.6 \cdot \log(1 - X_{mEOH}) \longrightarrow \Delta T = -129.6 \cdot \log(1 - 0.5821) \longrightarrow \Delta T = 49.109$$

Le tableau IV.14 suivant résume la diminution de la température de formation des hydrates pour les différents points (section cryogénique) à différents paliers de pression :

Tableau IV.15 : Diminution de la température de formation des hydrates en présence d'inhibiteur méthanol (58.2173%) dans la section cryogénique pour différents paliers de pression.

N de point	18	23	26	32	41	46
Pactuelle (Psi)	1371.47	1371.47	344.89	285.86	Pas de	321.40
T(°F) avec 58.2173 % de MEOH	-9.189	-9.189	9.351	-108.549	formation	-31.747
T(°F) sans MEOH	39.92	39.92	58.46	-59.44	des hydrates	17.36

La figure suivante représente la diminution de la température de formation des hydrates (cas actuel) :

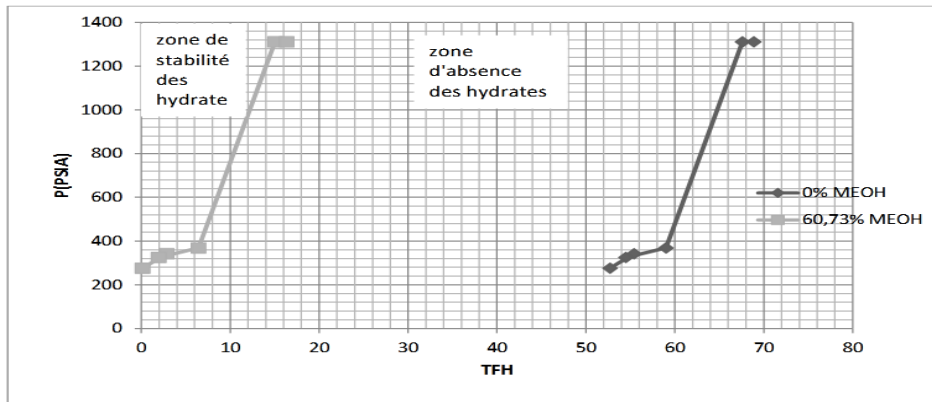


Figure IV.05 : Diminution de la température de formation des hydrates (cas actuel).

Nous remarquons d'après le tableau IV.11 et la figure IV.02 que la concentration de l'inhibiteur méthanol dans le gaz diminue la température de formation des hydrates ce qui augmente la zone d'absence des hydrates.

IV.7.4 La quantité de méthanol à injecter

▪ **Dans la solution aqueuse :** $58.2173/100 = M_{MEOH} (M_{MEOH} + M_{eau})$

$$(M_{MEOH})_1 = M_{eau} * X_{MEOH} / 100 - X_{MEOH}$$

$$(M_{MEOH})_1 = \frac{0.144 * 58.2173}{100 - 58.2173} = \mathbf{0.200 \text{ lb/mmscf}}$$

▪ **Dans la phase vapeur**

La pression de service=1371.47 psia et la température de service=39.92°F

A partir de l'annexe A.07, on trouve :

$$(M_{MEOH})_2 = 0.66/58.2173 = \mathbf{0.0113 \text{ lb/mmscf}}$$

▪ **Dans la phase hydrocarbure liquide**

La température de service= 39.92°F ; M_{MEOH}=58.2173%

A partir de l'annexe A.08, on trouve : MHC (condensé)=0.83 /100

$$(M_{MEOH})_3 = M_{eau} * MHC * M_{MEOH} / M_{M_{eau}} = \frac{0.144 * 0.83 * 32}{18 * 100}$$

$$(M_{MEOH})_3 = \mathbf{6.551 * 10^{-3} \text{ lb/mmscf}}$$

IV.7.5 Quantité globale du méthanol

$$(M_{EOH})_t = M_1 + M_2 + M_3 = 0.200 + 0.0113 * 6.551 * 10^{-3} \text{ donc } : (M_{EOH})_t = \mathbf{0.2178 \text{ lb/mmscf}}$$

IV.7.6 Détermination du débit d'injection du méthanol

$$Q_v = (M_{MEOH})_t * Q$$

$$Q : \text{débit du gaz} = 28370.28 \text{ sm}^3/\text{h} \quad 1 \text{ lb/mmscf} = 16,01 \text{ kg/mmscf}$$

$$Q_v = 0.2178 * 16,01 * 28370.28 * 10^{-6} = 0.9923 \text{ kg/h on a : Masse volumique} = 0,787 \text{ kg/l}$$

$$Q_v = (1.00422 * 24) / 0,787 = 28.88 \text{ l/jr}$$

$$Q_v = \mathbf{30.260 \text{ l/Jr}}$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV.16 : Résumé des résultats obtenus

teneur en eau	N de point	23	26	18	46	32	
3ppm	P actuelle psi	1371,5	344,89	1371,5	321,4	285,86	
	T de service actuelle °F	39,32	58,46	39,52	17,36	-59,44	
	T actuelle de méthanol F°	52,16	51,9	66,68	52,97	42,23	
	T avec 58,2173% de méthanol F°	-9,18	9,35	-9,18	-31,74	-108,54	
	Débit de gaz actuel m3/h	87	87	270682	219	253043	Q MEOH (l/j)
	Q actuel de méthanol (l/j)	0,0052	0,01375	30,26	0,0112	19,72	50,01015
5ppm	Pression actuelle psi	1371,5	344,89	1371,5	321,4	285,86	
	T de service actuelle °F	53,6	48,2	53,6	-10,66	-45,76	
	Température actuelle de MEOH F°	67.61	59,9	69,8	51,8	52,7	
	Température avec 58,2173% de MEOH F°	19,59	11,83	21,73	3,73	4,63	
	Débit de gaz actuel m3/h	87	87	270682	219	253043	Q MEOH (l/j)
	Q MEOH de actuel(l/j)	0,0207	0,0218	48,52	0,0068	15,23	63,7786
10,8ppm	Pression actuelle psi	1371,5	344,89	1371,5	321,4	285,86	
	Température de service actuelle °F	53,6	48,2	53,6	-10,66	-45,76	
	Température actuelle de MEOH F°	67.61	59,9	69,8	51,8	52,7	
	T avec 58,2173% de MEOH F°	19,59	11,83	21,73	3,73	4,63	
	Débit de gaz actuel m3/h	87	87	270682	219	253043	Q MEOH (l/j)
	Q MEOH de actuel(l/j)	102,24	70,62	102,24	102,24	71,22	448,56

La figure suivante représente la Courbe (Q-Tppm) quantité de méthanol en fonction de la teneur en eau dans la section cryogénique :

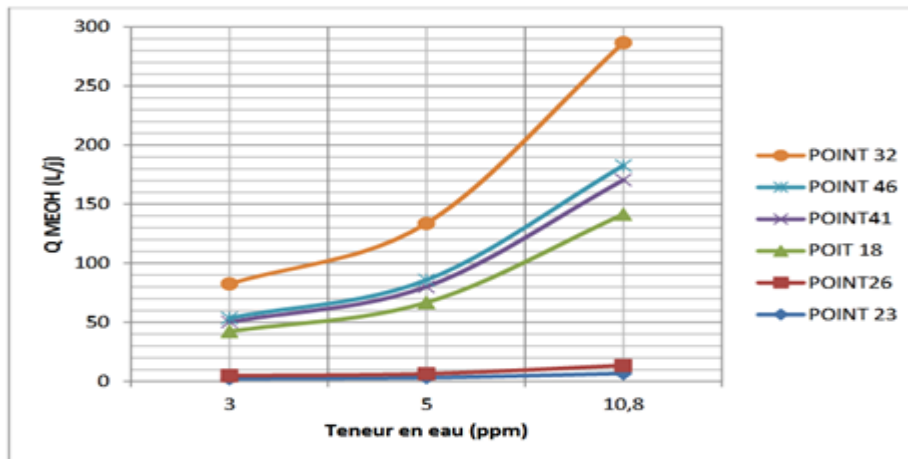


Figure IV.06 : Courbe (Q-Tppm) quantité de méthanol en fonction de la teneur en eau dans la section cryogénique (cas actuel).

D’après le calcul de la quantité global de méthanol injectée dans les différents points prisent et aussi dans des teneurs d’eau différentes résumé dans le tableau III.11 et la courbe dans la figure IV.3 on constate que à chaque fois la teneur en eau augment on doit injectée une quantité de méthanol plus importante.

IV.8 Calculs de la quantité des tamis moléculaires

Au niveau de l’unité GPI2 et afin d’éliminer l’eau contenu dans le gaz alimentant les trois trains ; ils ont optée pour le procédé de déshydratation par adsorption avec les tamis moléculaires de type 4A qui sont le mieux adaptés pour la déshydratation du gaz, ils se composent d’un mélange de l’aluminosilicate de sodium de formule $\text{Na}_2\text{O} : \text{AL}_2\text{O}_3 : 2\text{SIO}_2 : .x \text{H}_2\text{O}$; un choix justifié par

- la haute affinité vers l’eau
- la haute capacité dynamique d’adsorption
- le débit moyen à traiter
- l’efficacité de ce procédé dont on peut passer d’une teneur de 1700 ppm (teneur max en eau de saturation) a 1 ppm.

Les déshydrateurs ont été dimensionné de manière à déshydrater l’eau de saturation sans prendre en compte la quantité supplémentaire entrainé sous forme vapeur avec le gaz

causé par la mauvaise séparation en amont. L'approche qu'on a adoptée et après consultation avec le staff technique de l'unité se base sur l'étude de la faisabilité de changer le type de tamis de **1/8** au **1/16** afin de gagner en quantité et en efficacité sans changer les dimensions des déshydrateurs.

IV.8.1-Choix de l'adsorbant et du cycle de fonctionnement des déshydrateurs

- Tamis moléculaires, **type 4A ;1/16**
- Capacité dynamique : **13 % massique**
- Densité :**50 lb/ft³**
- Chaleur spécifique : **0.25 Btu/lb-°F**
- Le cycle de fonctionnement de la section déshydratation est fixé comme suit : **08 heures** de service **04 heures** de régénération

IV.8.2 calcul de la quantité de tamis moléculaire

- **Vitesse superficielle du gaz**

L'équation d'**Ergum** relie la perte de charge par unité de longueur à la vitesse superficielle :
$$\Delta P/L = B\mu V + C\rho V^2 \tag{III.12}$$

Avec : $\Delta P/L$ = perte de charge linéaire (psi/ft)

μ = viscosité du gaz (cp)

ρ = **masse volumique du gaz (lb/ft³)**

Les constantes B et C dépendent de la forme de l'adsorbant, pour les amis moléculaires, ces constantes sont données comme suit :

Tableau IV.17 : Les constantes B et C da la forme de l'adsorbant

Type de la particule	B	C
1/8 bead	0.056	0.0000889
1/8 extrudate	0.0722	0.000124
1/16 bead	0.152	0.000136
1/16 extrudate	0.238	0.000210

Le dimensionnement est basé généralement sur une $\Delta P/L$ entre 0.3 et 0.44 psi/ft

L'équation peut être réécrite sous la forme suivante :

$$V = \{-B\mu + [(B\mu)^2 + 4C\rho(\Delta P/L)]^{0.5}\} / 2C\rho \tag{III.13}$$

Pour une valeur de $\Delta P/L$ **de 0.35 psi/ft**, la vitesse superficielle du gaz est de :

$$V = 14.56 \text{ ft/mim}$$

- **Calcul de la densité du gaz**

$$\rho = PMW/ZRT = 1377.5 * 23 / (0.745 \times 10.732 \times 600)$$

$$\rho = 6.6 \text{ lb/ft}^3 \text{ et } \mu = 0.01617 \text{ cp}$$

- **Débit volumique de gaz aux conditions opératoires :**

Tous les débits de gaz au niveau de l'unité GPL2 sont calculés (normalisé) en nm³/h affichés sur le DCS soit à **0°C et 1.013 bars** le débit aux conditions de Process (actuel) est :

$$Q_a = Q_n \left(\frac{P_n}{P_a} \right) \left(\frac{T_a}{T_n} \right) Z_a \tag{IV.14}$$

$$= 312,88 \times 10^6 \times (1 / (24 \times 60)) \times (14,7 / 1377,5) \times (600 / 520) \times 0,745$$

$$Q_a = 1993.17 \text{ ft}^3/\text{min}$$

Za : Facteur de compressibilité (il est fonction de pression réduite et pression réduite tiré d'abaque ;**faire référence au mémoire de babnon**) ; l'abaque en annexe.

- **Quantité d'eau adsorbée pendant la durée du cycle de 8 heures :**

Teneur en eau du gaz à l'entrée est de **90.5 lb/MMscf** (**faire référence au mémoire de babnon**).

$$Q_{\text{eau}} = 90.5 \times 312.88 \times (1/24) \times 8$$

$$Q_{\text{eau}} = 9438,54 \text{ Lb H}_2\text{O}/\text{cycle}$$

- **Estimation de la masse totale d'adsorbant :**

$$\rho = m/V = m / \left(H \cdot \frac{\pi d^2}{4} \right) \text{ Dou : } m = \left(H \cdot \frac{\pi d^2}{4} \right) \cdot \rho \tag{III.15}$$

H : hauteur design des lits de tamis 5.2m soit 17.06 ft

D : Diamètre du déshydrateur de 3.5 m soit 11.27 ft et ρ : 50 lb/ft³

$m_a = 84749,3575 \text{ lb adsorbant}$ **soit : 38441.65 kg**

• **Masse d’adsorbant dans la zone de transfert de masse, m_{a2} :**

La longueur de la zone de transfert de masse est donnée par la relation :

$L_{ZTM} = (V/35)^{0.3} (Z')$ Dont : $Z' = 1.70$ pour tamis moléculaire 1/8''

$Z = 0.85$ pour tamis moléculaire 1/16''

$L_{ZTM} = (19.98/35)^{0.3} \times 0.85 = 0.6534\text{ft}$

Nous avons : $\rho_{a2} = m_{a2}/V_{a2}$ Donc: $m_{a2} = \left(\frac{\pi D^2}{4} \cdot L_{zmt}\right) \cdot \rho = \left(3,14 \cdot \frac{11.27^2}{4}\right) \cdot 0.6534$

$m_{a2} = 2931.41 \text{ lb}$

Vérifier la perte de charge à travers le lit d’adsorbant :

$\Delta P = (\Delta P/L) L = 0.35 \times 17.06 = 5.97 \text{ psi}$ et soit : **0.41 bar**

IV.8.3 Phase Régénération

Le tableau ci-dessous résume tous les calculs faire :

Tableau III.18 : Résumé des calculs

Termes à calculer	Formules et applications numériques	Résultats
1. Quantité de chaleur pour désorber l’eau (btu):	$Q_e = Lv \cdot m_e$ Application numérique : $Lv =$ chaleur latente d’évaporation d’eau = 1800btu/lb $m_e =$ masse d’eau adsorbée par cycle = 9438,54 lb/cycle.	16989372 btu
2. Quantité de chaleur pour chauffer l’adsorbant (btu):	$Q_a =$ masse d’adsorbant . chaleur spécifique de l’adsorbant . ΔT Application numérique : Avec : $m_a = 84749,3575\text{lb}$; $C_p = 0.25\text{btu/lb.F}$ $;\Delta T = 527 - 140\text{F}$	8199500,338 btu

<p>3. Quantité de chaleur pour chauffer la colonne (btu):</p>	<p>$Q_c = \text{masse de métal} \cdot \text{chaleur spécifique} \cdot \Delta T$ Application numérique : masse du metal = $AHDt = 244081,152$ Avec : $\Delta T = 527-140 \text{ }^\circ\text{F}$ et H = hauteur de la colonne=17.06ft D = diamètre designinterne de la colonne =11.27 ft A = 15 et t = épaisseur design de la colonne= 4in Cp : chaleur spécifique 0.12 btu/lb$^\circ\text{F}$</p>	<p>11335128,7 btu</p>
<p>4. Quantité de chaleur absorbé par les billes de céramique(btu) :</p>	<p>$Q_{bc} = M_{bc} * CP_{bc} * (T \text{ régénération} - T \text{ adsorption})$ Avec : $M_{bc} = \text{masse des billes de céramique de diamètre (lb) } \frac{1}{2} \text{ et } \frac{1}{4} = M_{bc1/2} + M_{bc1/4}$ CP_{bc}:Chaleur spécifique de la céramique(Btu / Lb $^\circ\text{F}$) Calcul de la masse de céramique : $M_{bc} = V_{bc} * \rho_{bc}$ Où V_{bc} : volume de céramique V'_{bc} : volume réel de céramique ρ_{bc} : masse volumique de céramique = 2300 Kg / m3 $V_{bc} = S * h$ S : section du déshydrateur $S = \frac{\pi D^2}{4} = 9.23 \text{ m}^2$ h : hauteur de céramique $V'_{bc} = V_{bc} * (1 - \xi)$ ξ : Pourcentage de vide Masse de céramique $\frac{1}{2}$'' : $\xi = 0.4$ et $1 - \xi = 0.6$ Hauteur de céramique $\frac{1}{2}$ '' = $0.175 + 0.150 = 0.325\text{m}$ $V_{bc1} = 9,23 \cdot 0,325 = 3 \text{ m}^3$ et $V'_{bc1} = 3 \cdot 0,6 = 1.8 \text{ m}^3$ $M_{bc1/2} = 1,8 \cdot 2300 = 4140 \text{ Kg}$ b) Masse de céramique $\frac{1}{4}$'' : $\xi = 0.37$ et $1 - \xi = 0.63$ Hauteur de céramique $\frac{1}{4}$'' = 0.075 m $V_{bc2} = 9.23 * 0.075 = 0.69 \text{ m}^3$ $V'_{bc2} = 0.69 * 0.63 = 0.436 \text{ m}^3$</p>	<p>1097001,81btu</p>

	$M_{bc1/4} = 0,436 \cdot 2300 = 1003.07 \text{ Kg}$ <p>1. Masse totale de céramique : $M_{bc} = M_{bc1/2} + M_{bc1/4} = 4140 + 1003.07 = 5143.07 \text{ kg}$ $M_{bc} = 11338.52 \text{ lb}$ $CP_{bc} = 0.25 \text{ Btu / Lb } ^\circ\text{F}$ $\Delta T = (527 - 140)$</p>	
5. Quantité de chaleur nécessaire pour désorber les hydrocarbures (btu):	<p>On supposera que la quantité d'hydrocarbures adsorbée représente 10% de la masse d'eau adsorbée par les tamis moléculaires. $m_h = 0,1 \cdot m_e$</p> $Q_h = m_h [(C_{p_h} \cdot \Delta T) + \Delta H_h]$ <p>Application numérique : $M_h=943,85$ $C_{p_h} = 0.72 \text{ Btu / Lb } ^\circ\text{F}$ $\Delta T= 527-140$ $\Delta H_h = \text{chaleur latente de désorption des hydrocarbures (Btu / Lb)}=100$</p>	357379,37 btu
6. Pertes de chaleur à travers le déshydrateur et les conduites (btu):	<p>On suppose que les pertes de chaleur au travers les parois du déshydrateurs et les conduites sont estimées à 10% de la quantité de chaleur globale calculée.</p>	357379,37 btu
7. Quantité de chaleur totale à fournir (btu):	$Q_f = 1.1 \cdot (Q_a + Q_e + Q_c + Q_{bc} + Q_h)$	41776220,44 btu
8. Calcul du débit de gaz de régénération en phase de chauffage :	$m_{ch} = Q_f / (C_{p_{ch}} \cdot \Delta T_{ch})$ <p>Avec : m_{ch} : débit de gaz de régénération calculé (Lb / hr) $C_{p_{ch}}$: chaleur spécifique du gaz de régénération (procédure de calcul en annexe) $CP = 0.727 \text{ cal / g } \cdot ^\circ\text{C}$ ΔT_{ch}: Différence de température moyenne entrée sortie gaz de régénération = $T_e = 275 ^\circ\text{C}; T_s = 180 ^\circ\text{C}$</p>	59957,894 Nm/H
8. Perte de charge due à l'écoulement du gaz de régénération Psi :	$\rho = \frac{PM_w}{ZRT}$ $= 1377,5 \cdot \frac{23}{[0,98 \cdot 10,732 \cdot (550 + 460)]}$ $\rho = 2,982 \text{ lb/ft}^3$ <p>a) Vitesse superficielle du gaz de régénération:</p> $V = (Mrg / \rho_{rg})(1/A)$ $= (Mrg / \rho_{rg})(4 / \pi D^2)$ $V_{rg} = (2240,11 / 2,982)(4 / (\pi \times 11,27^2))$ $= 7,53 \text{ ft/min}$ <p>Donc : $\frac{\Delta P}{L} = B\mu V + C\rho V^2$</p> $\mu = 0,01676 \text{ CP}$ <p>B et C constantes donnés selon le type des tamis selon le tableau en dessus.</p>	0.0652 psi

<p>9. Temps restant pour la phase refroidissement:</p>	<p>10. Refroidissement de l'adsorbant de 527°F à 125°F $Q'_a = m_{ad} C_p(T_f - T_i)$ $= 80308.03 \cdot 0.25 \cdot (125 - 527)$ $Q'_a = -8134061,211 Btu$</p> <p>11. Refroidissement de la colonne : $Q'_c = m_c C_p(T_f - T_i)$ $= 244197.0,12 \cdot (125 - 527)$ $Q'_c = -11780063,16 Btu$</p> <p>12. Quantité de chaleur totale à extraire de la colonne :</p> <p>13. $Q_{tr} = Q'_a + Q'_c =$ $-8134061,21 - 11780063,16$ $Q_{tr} = -19908535,98 Btu$</p> <p>14. Estimation du temps de refroidissement : $Q_{tr} = m_{rg} C_{pg} (T_m - T_e) \Delta \theta_r$ $\Delta \theta_r = \frac{ Q_{tr} }{m_{ch} \cdot C_{pg} \cdot (T_m - T_e)} =$ Avec : $T_m = (T_i + T_f)/2 = (527 + 125)/2 = 326^\circ F$</p>	<p>100.68 min</p>
--	---	-------------------

Le tableau ci-dessous représente la quantité des tamis utilise dans les conditions actuelles et en changeant le type des tamis :

Tableau IV.19 : La quantité des tamis dans les conditions actuelles et en changeant le type des tamis

	Unité	Calculs (conditions actuelles 1/8)	Calculs(changement de type de tamis de 1/8 vers 1/16)	Design
Débit d'eau	(lb H2O/h)	1176.5	1176.5	1026,11
T° de formation d'hydrates	°C	19	19	17
Quantité de tamis	Kg	38708	38441.65	36000
Hauteur de tamis	M	5.73	5.2	5.20
Pertes de charge	Bar	0.4	0.41	0.1
Débit de gaz de régénération	Nm3 / hr	59601	59750	54000

La quantité de tamis moléculaire à ajouter afin de faire face à la quantité d'eau libre entraînée par le gaz est de **2708 kg** de type **1/8** nécessite une modification de design afin de pouvoir contenir cette quantité qui nécessite l'augmentation la hauteur des dés hydrateurs ;

toute fois le changement de type de 1/8 vers 1/16 nous permettre d'ajouter une quantité de **2441 kg** avec un écart limité de **267 kg** sans **le changement de design**.

Une attention particulière sur l'influence des pertes de charges et la vitesse du gaz à travers le lit de tamis doit faire le sujet d'une étude approfondie ainsi que l'efficacité d'une configuration mixte entre le **1/8** et le **1/16** qui est plus utilisée dans l'industrie gazière suite à la combinaison entre le cout et l'efficacité. On note sur tous les de figure les tamis devront être changé chaque trois ans suite dégradation par déformation mécanique et thermique et perte d'efficacité.

IV.9 Conclusion

D'après les calcules faites dans les trois parties ci-dessus; lorsque on compare la quantité de méthanol injectée dans le cas actuel à celle qui est injectée dans le cas design dans les différentes teneurs en eau on trouve que dans le cas actuel la quantité est inferieure par rapport à le cas design car la charge de gaz (GPL) traitée est plus petites et elle n'est pas trop humide.

Et dans la troisième partie quand on utilise les tamis moléculaires d'un autre type **1/16** on remarque que la quantité des tamis utilises sera moins que lorsqu'on utilise les tamis de type **1/8**.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail est réalisé dans l'unité de production de GPL, et qui porte sur la mesure et la prédiction des conditions de formation d'hydrates sur la section cryogénique ainsi que l'influence de l'injection de méthanol sur la température de formation d'hydrates et sur la zone de stabilité d'hydrates formés dans la section cryogénique et la quantité des tamis moléculaires utilisées pour adsorber l'eau.

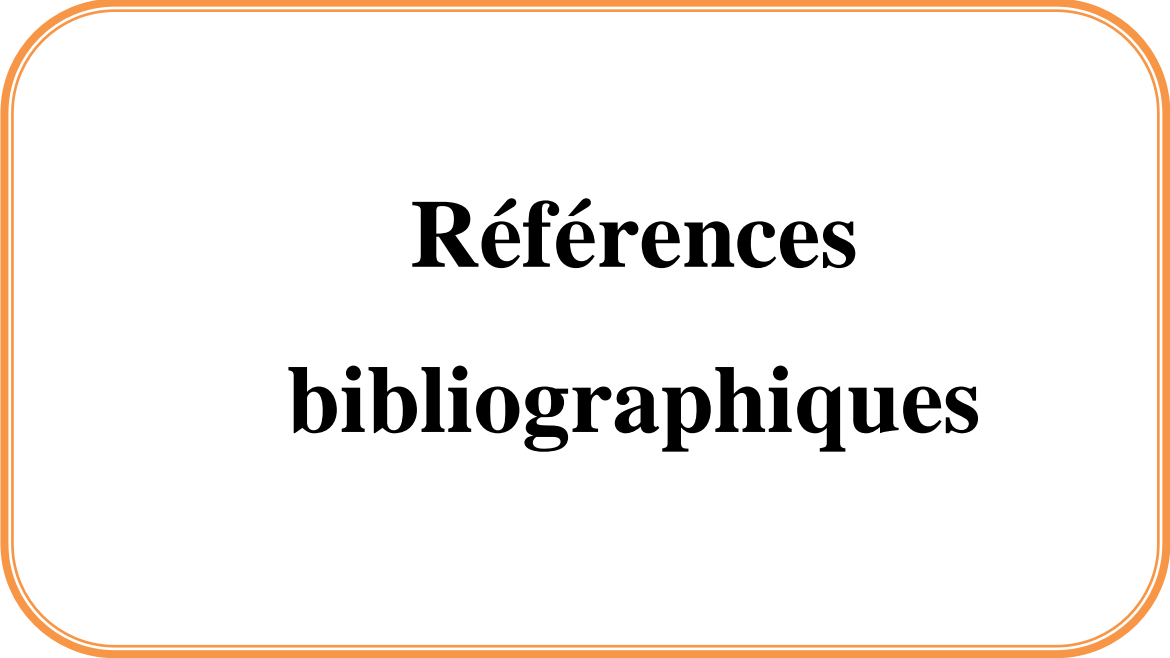
Les hydrates sont habituellement considérés comme des sources nuisances possible lors de démarrage de l'unité GPL2.

A travers ce travail, nous voulons offrir une étude à SONATRACH qui sera utile et leur permettra de mettre les conditions opératoire au cours de la production de GPL dans l'unité GPL2, en dehors de la zone de formation et stabilisation d'hydrates et changer le type des tamis moléculaires qui vont permettre l'augmentation de la production de GPL et éviter la formation des hydrates.

Le travail réalisé à travers cette étude est résumé dans les points suivants :

- Dans un premier temps, on à mesuré la température de formation d'hydrates dans la section cryogénique pour différents paliers de pression, ce qui nous permet d'établir la courbe (P-T) de formation d'hydrates. Cette courbe sera utile pour mettre les conditions d'exploitation en dehors de la zone de formation et de stabilisation d'hydrates.
- Ensuite, on à définie les différents points d'injection de méthanol pour empêcher la formation d'hydrates dans la section cryogénique et l'influence de l'inhibiteur Méthanol sur la température de formation d'hydrates.
- Puis, on a déterminé la quantité nécessaire de l'inhibiteur Méthanol pour empêcher la formation d'hydrates dans la section cryogénique au cours de l'exploitation.
- Finalement, on a pu aussi changer le type des tamis (1/16) qui nous a confirme qua a partir de ce changement on peut utiliser une quantité des tamis moins que celle de type (1/8) ce qui va diminuer la production des hydrates ainsi que l injection de méthanol.

A la fin de ce travail, il nous semble particulièrement important de souligner qu'un meilleur contrôle de formation d'hydrates dépend essentiellement de la détermination des conditions de formation d'hydrates et de la zone de stabilisation d'hydrates formés tel que la quantité des tamis sera moins en changeant le type.



**Références
bibliographiques**

Référence bibliographie

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

[1] : Nesrine SABOUH, «Etude et Vérification de circuit d'huile chaude au niveau de l'unité Z-Cina Hassi Messaoud»; Master II Raffinage et Pétrochimie ; Université de Houari Boumediene Alger Centre; 2018 ; 1.

[2] : Ali FARAH, «L'influence de l'injection de méthanol sur la formation des hydrates au niveau de GPL-2 Hassi Messaoud» ; Sonatrach HMD; 2018 ; 1.

[3] : Omar HAMMADI et Benadda HAMMOU, «Etude et vérification des vapeurs de propane dans les bacs de stockage à basse température», Master II Génie chimique ; Université de Abdelhamid Ben Badis Mostaganam; 2019 ; 2.

[4] : Rapport du centre de formation de Hassi R'mel, Revue Sonatrach «Gaz naturel dans le monde»; 2020 ; 25.

[5] : Proceeding du séminaire sur le GPL, Developpement promotion; μμ Alger, Avril 2018; 3.

[6] : Farouk BELKHERFI et Anouar BENRAMDANA, Etude de l'impact de méthanol comme inhibiteur de formation des hydrates (Unité GPL2/HMD); Master II en Génie du Raffinage, Université de Ouargla; 2019 ; 5-6.

[7] : ZIGHMI Souad, Simulation et optimisation des paramètres de marche de l'unité GPL de Guellala (Haoud Berkaoui) ; Mémoire d'obtention de diplôme d'ingénieur d'état ;2002 ; 7-11.

[8] : www.Europetrol.com/Francegazliquide.

Consulter 12/04/2022.

[9] : P.Wuithier «Raffinage et génie chimique ; tome2, édition technique-cc», 20.

[10] : Engineering data book ; «gaz processor supplies association ninth edition»; 2000;150,220.

[11] : COMEAU Monelle, « La caractérisation du climat givrant de sites éoliens : mesure, analyse de modèles et cartographie du givrage atmosphérique » ; MONTREAL, 11 août 2018 ; 6-12.

[12] : KHELKHAL Hadjer et SEBA Nesrine, « Etude de la formation des hydrates et leur inhibition dans le réseau de gas-lift du champ de Hassi Messaoud » ; Master II Génie Pétrolier : Production des Hydrocarbures ; 2016 ; 13.

[13] : <http://elmouja.over-blog.com/article-le-gpl-lpg-en-algerie-48664784.html>.

Consulter le 5/05/2022.

[14] : L.BENABED, « Etude de la déshydrations au GPL-2 Hassi Messaoud ; Sonatrach CIS-HMD » ; 2017 ; 17-20.

[15] : L.BENABED, « Recalcul de la quantité des tamis moléculaires au GPL-2 Hassi Messaoud » ; Sonatrach CIS-HMD ; 2018 ; 10.

[16] : Said FARDJALLAH, « Etude et calculs de dimensionnement des déshydrateurs de l'unité GPL2 Hassi-Messaoud » ; Sonatrach CIS-HMD ; 2019 ; 20.

[17] : CHIKHI Sabah et DAHOU Wassila, « Dimensionnement de la section de déshydratation unité GPL-2 Hassi-Messaoud ; Sonatrach CIS-HMD » ; 2009 ; 26 ; 30.

[18] : Présentation de GPL2 au Niveau de CIS-HMD ; Rapport de stage, Sonatrach Hassi Messaoud ; 2021 ; 31-34.

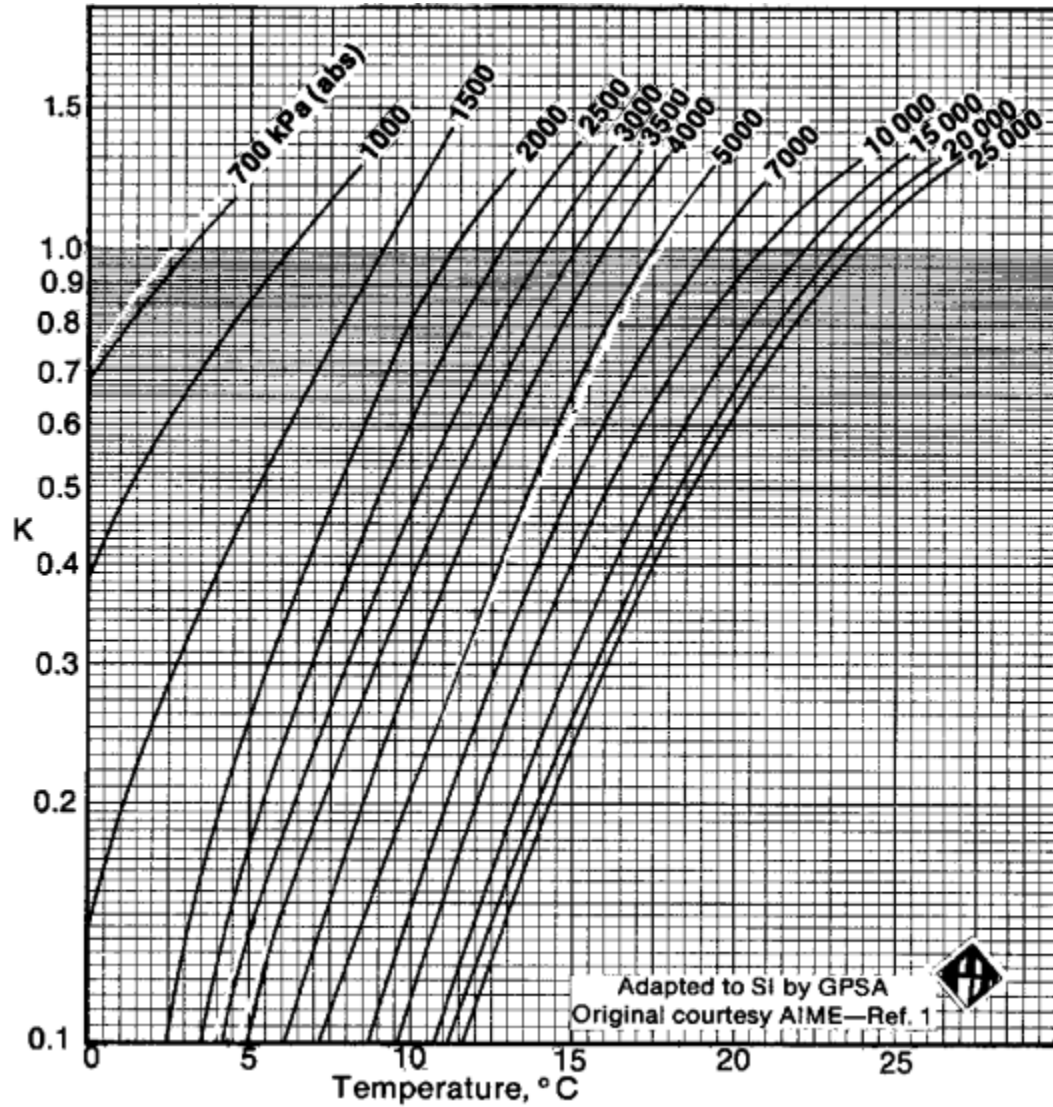
[19] : Documentation de l'unité GPL2/CIS Hassi Messaoud Sonatrach ; 320-333.

[20] : N-HONG DUE, « Dissociation des bouchons d'hydrates de gaz dans les conduites pétrolières », thèse doctorat, Ecole supérieure des Mines de Saint-Etienne ; 2015 ; 102.

[21] : Luc Pellecuer et Sandrine Poteau, « Cours de théorie de la circulation, la simulation » ; 2020 ; 159.

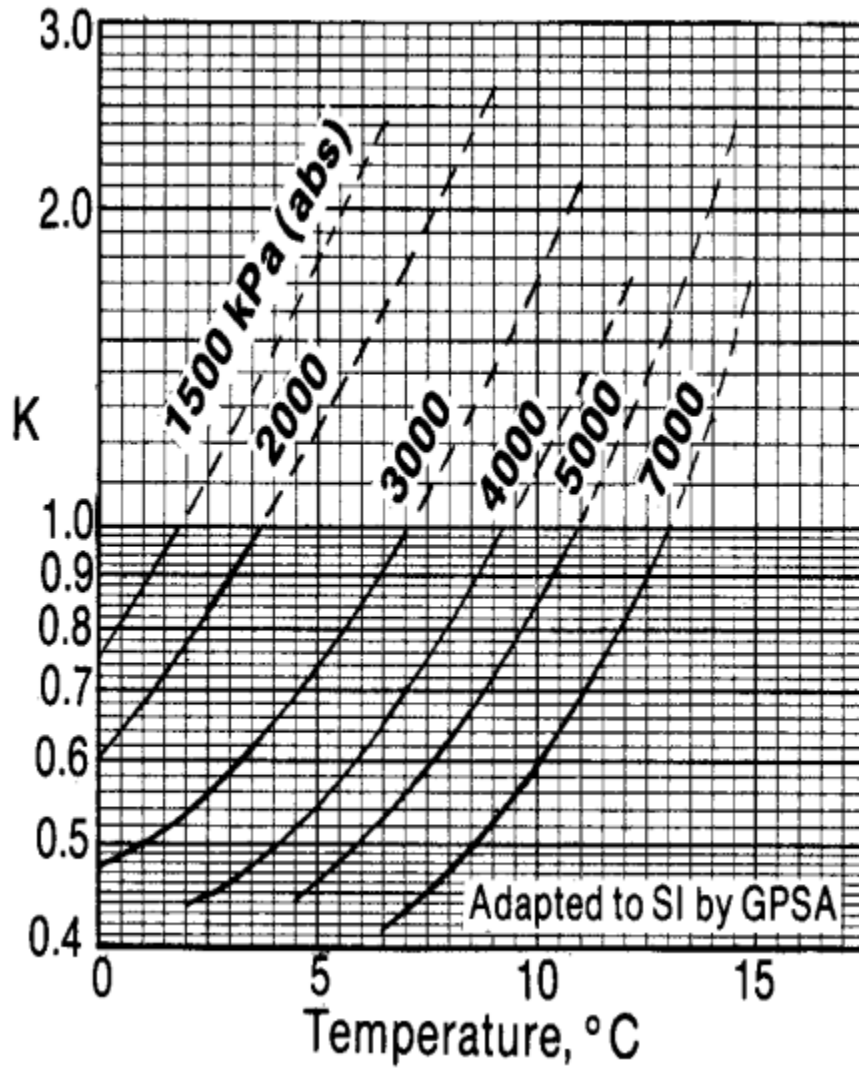
Les annexes

Annexes



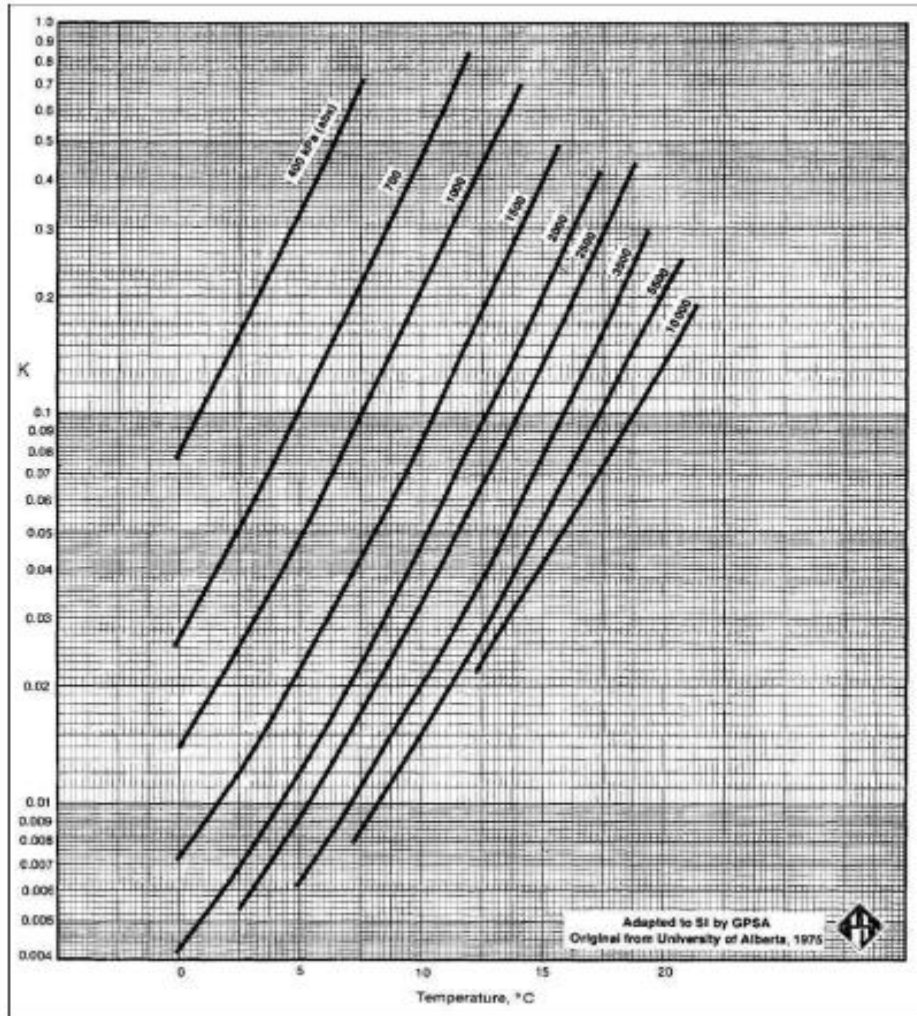
Annexe A.01 : Constante d'équilibre vapeur-solide de l'éthane

Annexes



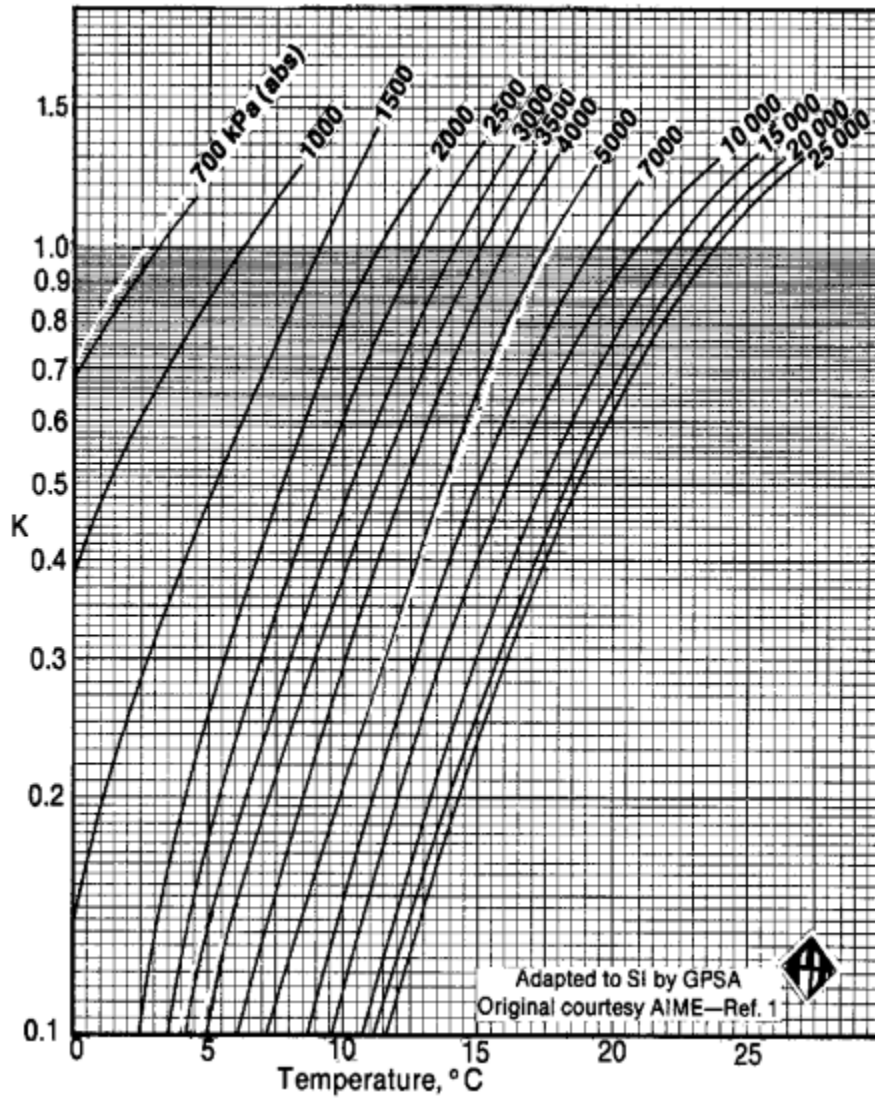
Annexe A.02 : Constante d'équilibre vapeur-solide du dioxyde de carbone.

Annexes



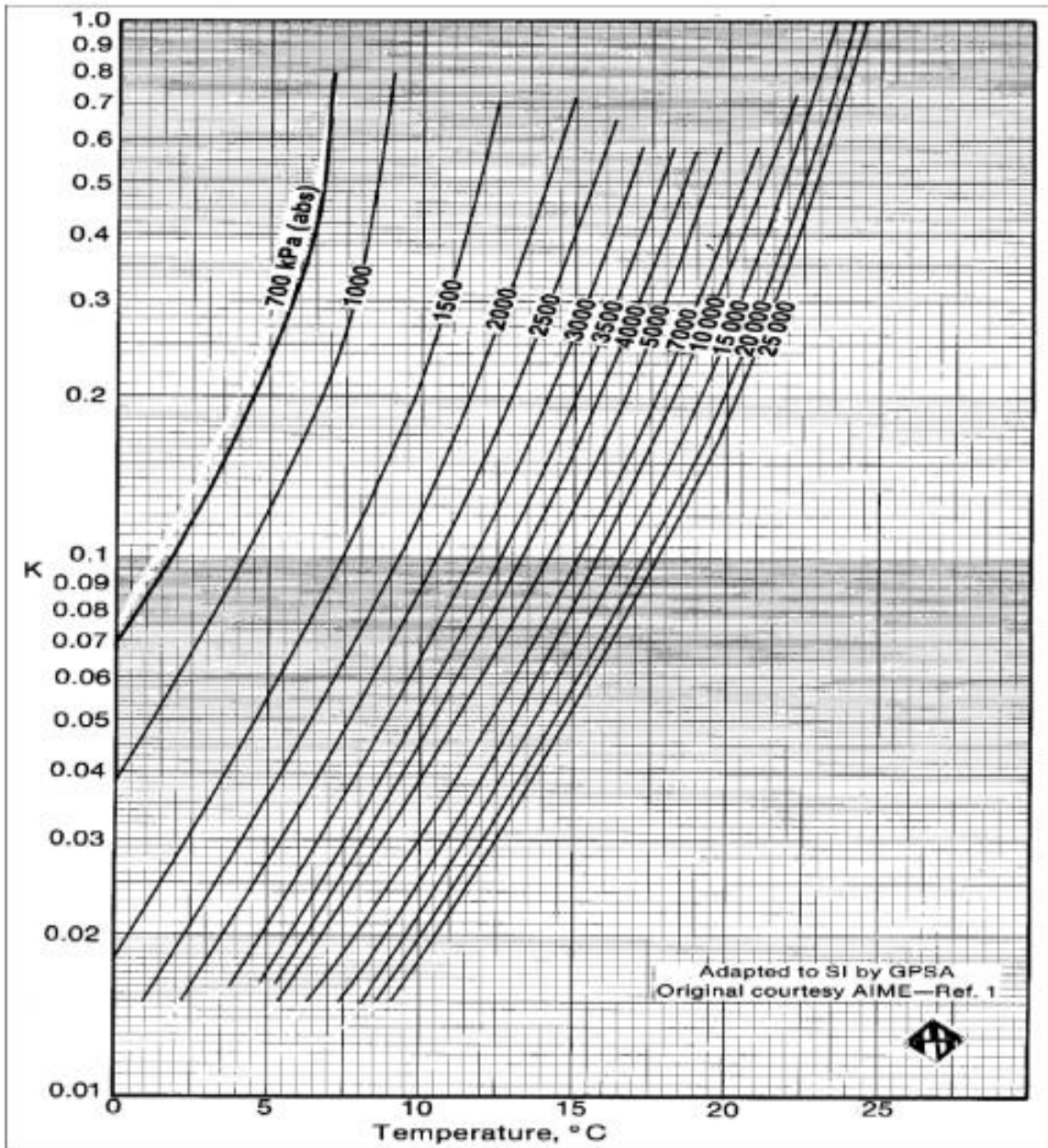
Annexe A.03 : Constante d'équilibre vapeur-solide de l'isobutane.

Annexes



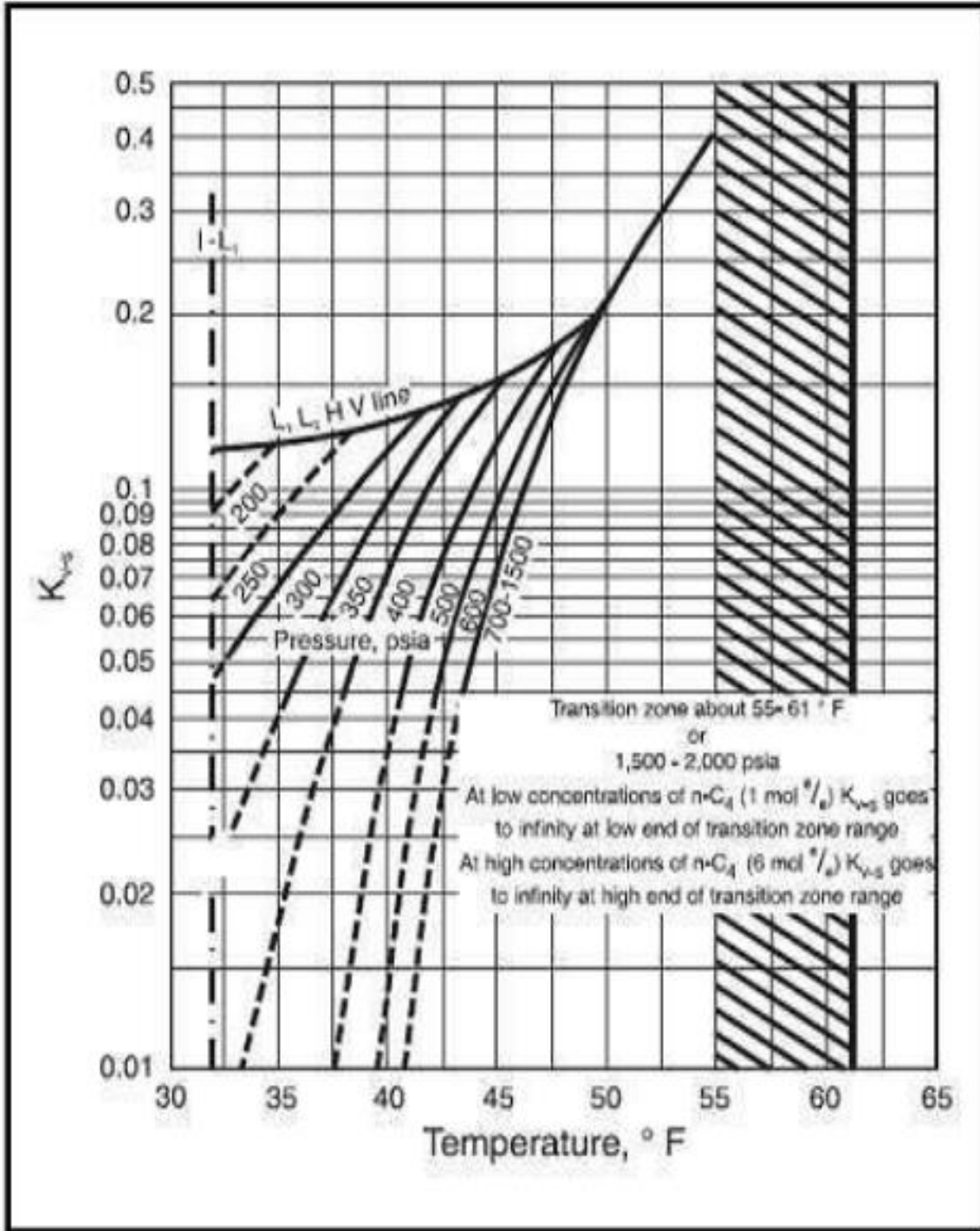
Annexe A.04 : Constante d'équilibre vapeur-solide du méthane.

Annexes



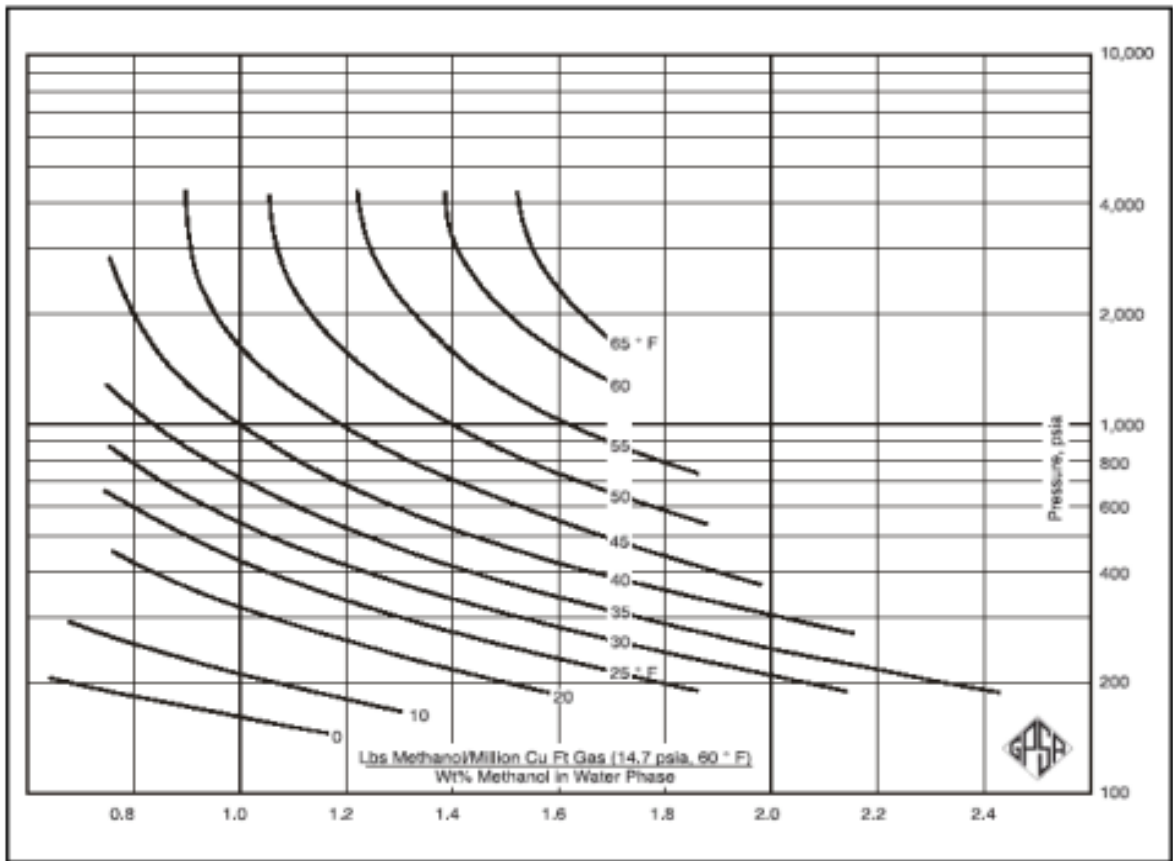
Annexe A.05 : Constante d'équilibre vapeur-solide du propane.

Annexes



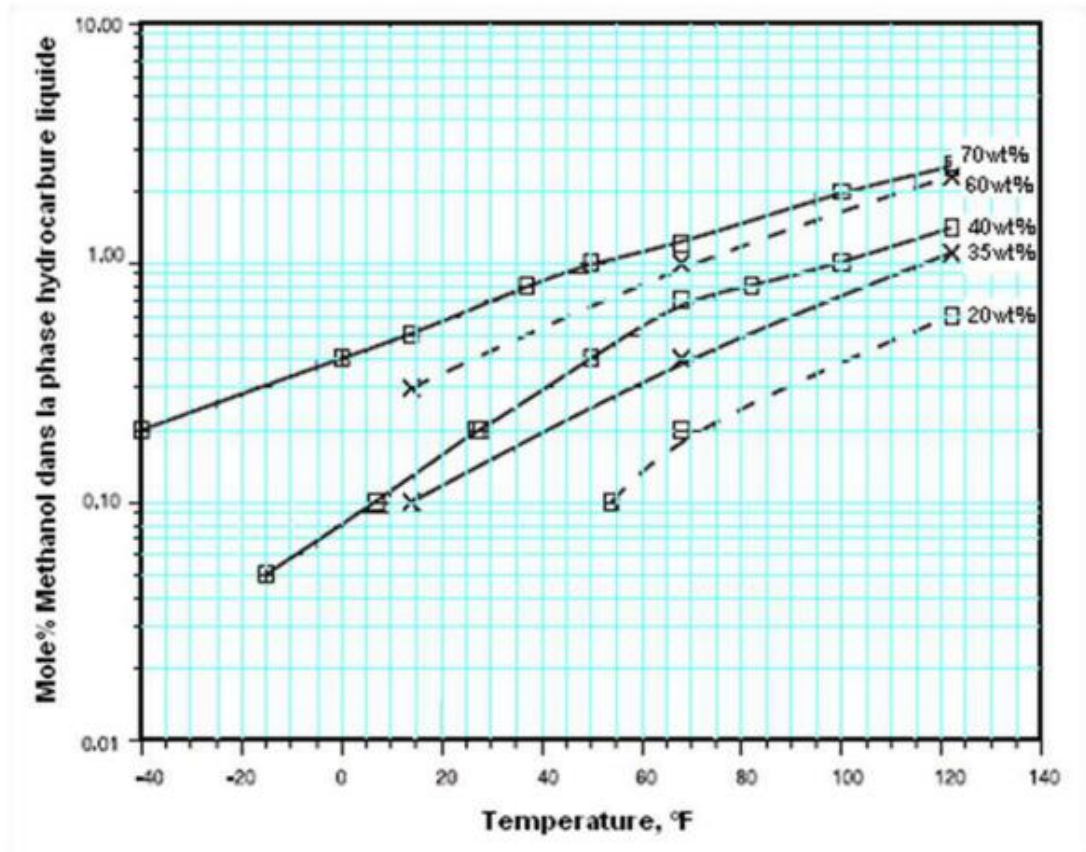
Annexe A.06 : Constante d'équilibre vapeur-solide de n-butane.

Annexes



Annexe A.07 : Pertes de méthanol dans la phase vapeur.

Annexes



Annexe A.08 : Pertes de méthanol dans la phase hydrocarbure liquide.