

Université Kasdi Merbah Ouargla



Faculté des hydrocarbures énergies renouvelables et science de la terre et de l'univers

Département de production des hydrocarbures

MEMOIRE

Pour obtenir le Diplôme de Master

Option: Production Académique

Présenté Par :

BOUDIBA Salah Eddine

-THEME-

**Etude de l'augmentation de la teneur en CO₂
Dans le gaz naturel et son impact sur la section
décarbonatation GNL SKIKDA**

Soutenue le : 22 / 06 / 2019 devant la commission d'examen

Jury:

Président	MILOUDI Mostafa	MAA	UKMO
Examineurs	FROUHAT Rachid	MAA	UKMO
Encadreur	ARBAOUI Ali	MAA	UKMO

Année universitaire 2018/ 2019

Remerciement

Je remercie avant tous DIEU pour sa gratitude et son aide à accomplir ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à mon encadreur M^r, ARBAOUI Ali pour son assistance et ses précieux conseils.

Je remercie aussi D^R: SAADI Chahrazed pour avoir accepté de suivre cette étude.

Je tiens à remercier également les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger et d'évaluer notre travail.

Je tiens à remercier tous les personnels au niveau du complexe GNL SKIKDA

Je tiens à remercier tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation de loin ou de près.

Dédicace

A la personne qui est la source de succès dans ma vie, avec ses prières, ses encouragements et sa tendresse, ma très chère maman Saliha Sayoud

Et celui qui était toujours près de moi, mon cher père, A mon cher grand père

Au professeur qui m'a accompagné dans ce travail Dr Chahrazed Saadi.

A mon frère choaib, mes sœurs.

A mon frère, à qui ma mère n'a pas donné naissance Salem boulainine

A mon grand frère et voisin, le docteur saber kared

A tous mes amis

A tous mes collègues de Skikda

A tous ceux que j'aime et je respecte.
Je dédie ce travail.

SALAH EDDINE B

Table des matières

Remercîment	I
Dédicace	II
Résumé	III
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	XI
Symboles –Notation- Abréviations	XII
Introduction générale	1

Chapitre I : Présentation du nouveau train de GNL de SKIKDA

I.1. Situation géographique	3
I.2. Caractéristiques de production	3
I.3. Procédé de liquéfaction	4
I.4. Présentation générale des installations	5
I.4.1. Les utilités	6
I.4.2. Train de liquéfaction et de fractionnement	8

Chapitre II : Généralité sur le Gaz Naturel

II .1. Introduction	12
II .2. Les différents gisements des gaz	12
II .3. Propriétés et composition du Gaz naturel	14
II .3 .1. Propriété Physique	14
II .3 .2. Propriété Chimique	14
II .3 .3. Composition du gaz naturel	14
II .4. Origine du gaz naturelle	15
II .5. Extraction et traitement du gaz	16
II .6. Les circonstances engendrés par les constituants du gaz naturel	17

Chapitre III : Décarbonatation du gaz naturel

III. 1. Introduction	26
III.2. Décarbonatation du gaz naturel	26
III.2.1. But de l'élimination du CO ₂ du gaz naturel	26

III.3 Les Spécifications typiques des gaz	27
III.4 Risques dus au bouchage	27
III.5 Procédés de décarbonatation du gaz naturel	28
III.5.1 Absorption Par Solvants Chimiques	29
III.6. Absorption aux amines	30
III. 6. 1 Procédés d'absorption par voie physiques	30
III.7 .Absorption du CO ₂ par l'aMDEA	32
III.8. Procédé de décarbonatation	34
III.9. Base de conception de la section décarbonatation (méga train)	35

Chapitre IV : Partie calcul

IV. problématique	41
IV.1 Composition du gaz d'alimentation	41
IV.2. Calcul des débits d'injection d'amine en fonction de la variation de la teneur en CO ₂	42
IV.2.1. Calcul des fractions molaires de CO ₂ dans l'aMDEA riche	42
IV.2.2. Calcul du débit de circulation d'AMDEA	45
IV.3. Calcul du débit d'aMDEA pur	46
IV.4. Détermination du débit de CO ₂ dans le gaz naturel	46
IV.5. Calcul du rapport $D_{CO_2} / L_{aMDEA (pur)}$	47
IV.6. Estimation des pertes en solvant aMDEA	49
Conclusion générale	55
Recommandations	56
Références bibliographiques	
Annexe	

Liste des figures

Figure	Page
Figure I.1 : schéma des différentes sections des utilités	5
Figure I.2 : Schéma synoptique du processus du méga train	8
Figure II .1 : diagramme de phase d'un gaz sec	12
Figure II .2 : diagramme de phase d'un gaz Humide	13
Figure II .3 : diagramme de phase d'un gaz à condensât	14
Figure III.1 : organigrammes représente les différents étapes de décarbonatation du gaz naturel	28
Figure III.2 : Schéma représente la procédure d'absorption	29
Figure III.3 : Schéma de l'unité décarbonatation méga train de GNL de Skikda	34
Figure III.4 : Schémas illustrant le type de l'échangeurs 12-MC22 A/B/C	37
Figure IV.1 : Bilan matière au niveau de l'absorbeur	42
Figure IV.2 : Variation du débit d'aMDEA en fonction de la teneur en CO ₂ dans le gaz naturel	49
Figure IV.3 : Courbe de variation du taux de charge d'aMDEA en fonction de la teneur en CO ₂ dans le gaz naturel	50

Liste des tableaux

Tableau	Page
Tableau I.1: Spécification du GNL	3
Tableau I.2 : Composition du MCR	4
Tableau II .1 : Composition du gaz naturel	15
Tableau III.1: Spécifications applicables pour un gaz avant liquéfaction	27
Tableau III.2 : les propriétés physiques du solvant aMDEA	33
Tableau IV.1: Composition du gaz naturel	41
Tableau IV.2 : les fractions molaires de CO ₂ entrées/sorties de l'absorbeur	44
Tableau IV.3 : débits d'aMDEA, d'aMDEA pur, de CO ₂ et le rapport D_{CO_2}/L_{aMDEA} (pur)	48
Tableau IV.4 : le taux de charge des différents solvants d'amine pour les procédés de décarbonatation	50
Tableau IV.5 : les pertes en solvant amine en fonction de la teneur en CO ₂ dans le gaz Naturel	54

Liste des abréviations

APCI :	Air Product and Chemicals Incorporation
aMDEA :	Methyldiethanolamine activé
BASF :	Société Allemande (Badische Anilin soda Fabrik)
CH ₄ :	Méthane
CO ₂ :	Gaz carbonique (dioxyde de carbone)
COV :	Les composés organiques volatils
cP :	Centpoise
D :	Débit
GNL :	Gaz naturel liquéfié
GL ₁ K :	Complexe de GNL de Skikda
GN :	Gaz naturel
GPL :	Gaz Pétrole Liquéfié
HEPT :	Hauteur équivalente à un plateau théorique
Light :	Liquid light
MCR :	Multi Compound Refrigerant
PZ :	Pipérazine
Ppmv :	Partie par million en volume
PFD :	Process Flow Diagram
T :	Température
V _{design} :	Valeur de désigne
V _{simulé} :	Valeur simulée
Vap :	Vapeur
X :	Fraction molaire en phase liquide
Y :	Fraction molaire en phase vapeur

Introduction générale

Introduction générale

L'énergie gazière occupe une place très importante dans le marché mondial grâce à ses réserves importantes parallèlement au pétrole, Vue sa transparence et son aisance d'utilisation, elle dispose d'atouts certains pour devenir une importante source d'énergie et occupe ainsi une place assez avantageuse dans la satisfaction du besoin énergétique mondial. Le gaz naturel est donc une énergie primaire non renouvelable bien répartie dans le monde, propre et de plus en plus utilisée. Dispose de nombreuses qualités : abondance relative, souplesse d'utilisation, qualités écologiques, prix compétitifs. Elle représente le cinquième de la consommation énergétique mondiale. Après le pétrole; le charbon ; le soleil et l'eau .

En raison de ses avantages économiques et écologiques, le gaz naturel devient chaque jour plus prenant pour beaucoup de pays. Les propriétés de ce produit qui le caractérisent en font l'une des sources d'énergie les plus fiables. et pour le mieux transporter il se convertit en liquide (GNL). Le GNL est une technologie éprouvée depuis près de 40 ans en Algérie. Lancée en 1963.

Au cours du procédé de liquéfaction du GN et pour garder ses spécifications mondiales selon les normes demandées au marché ; la nécessité de traiter le GN dès sa sortie du gisement aux consommateurs pour éliminer des polluants tels que l'eau ou le soufre sous leurs multiples formes. Cette industrie nécessitait l'implantation de diverses unités de traitement avec l'installation d'équipements coûteux. Parmi la section de décarbonatation qui utilise des différentes méthodes d'enlever le CO₂ où plus en mois le réduire aux limites requises. L'utilisation des produits de captage de CO₂ comme les amines et autres sont les plus utilisés. Et auparavant, les unités pétrochimiques emploient la MEA et par la suite pour des raisons de coût et les conditions instables du MEA ce qui pourrait conduire à l'arrêt général de l'unité, et pour des meilleurs résultats, ils ont changé pour une autre amine aMDEA

A ce propos, Le nouveau train de GNL de Skikda est conçu pour remplacer les unités 20, 30, et 40 qui ont été détruites lors de l'incident de l'année 2004. L'unité de liquéfaction contient des équipements consommateurs d'énergie thermique tels que les rebouilleurs et

les condenseurs, et les équipements consommateurs d'énergie électrique tels que les pompes et les aéro-réfrigérants. Le déroulement du processus de liquéfaction devrait être dans des bonnes conditions temporelles pour un apport d'énergie. Ce présent travail a pour objectif d'étudier l'élimination de CO₂ par absorption en utilisant aMDEA dans le but de baisser et réduire la quantité de CO₂ à environ 50 à 100 ppm volume (2 - 3%) de CO₂ dans le flux de produit) [13].

Quatre chapitres sont destinés pour ce rapport :

- ✓ Un premier chapitre : est consacré et Présente le nouveau train de GNL SKIKDA
- ✓ Le deuxième : est porté sur le gaz naturel et ces différents types puis on termine les circonstances engendrés par les constituants du gaz naturel
- ✓ Le troisième : relate les l'élimination de gaz carbonique s'effectue dans la section décarbonatation par absorption chimique
- ✓ Le quatrième c'est dernier est L'étude comprenant donc un calcul détaillé du débit de solvant utilisé ainsi qu'un ensemble de calculs pour déterminer certains paramètres
- ✓ Et enfin, une synthèse des résultats et des interprétations

Chapitre I

Présentation de nouveau train de GNL de SKIKDA

I Présentation du nouveau train de GNL de SKIKDA :

I.1 Situation géographique :

Le nouveau train de GNL (MEGA TRAIN) est situé à l'intérieur de l'enceinte du complexe GL-1/K, au Nord Ouest des trains de liquéfaction existants.

I.2 Caractéristiques de production :

Le nouveau train de GNL a été conçu pour une capacité de production annuelle de 4,5 Millions de tonnes de GNL, et peut fonctionner avec ou sans extraction des sous-produits (éthane, propane, butane et gazoline). Une charge de gaz enrichi en Hélium est également produite pour alimenter l'usine de production d'Hélium mitoyenne (HELISON). En retour, Helison renvoie de l'azote gazeux et du fuel gaz (48 % azote et 52 % méthane).

Etant donné que l'usine Helison est aussi alimentée en gaz enrichi en hélium par les unités existantes de GL-1/K, l'azote et le fuel gaz retournés sont aussi utilisés par ces unités.

Le nouveau train de GNL est conçu pour un fonctionnement en marche continu garanti pendant 330 jours / an. Le tableau I.1 montre les spécifications du GNL

Tableau I.1: Spécification du GNL [1]

Constituants	Volume minimales et maximales	
	min	max
N ₂	0,20	1,35
C ₁	85,65	95,50
C ₂	3,80	8,50
C ₃	0,00	3,20
iC ₄	0,00	0,55
nC ₄	0,00	0,78
C ₅₊	0,00	0,23
PCS (MJ/Sm ³)	36,90	42,30
Indice de wobbe (MJ/Sm ³)	48,14	51,61

Remarque :

Sm³ :standard mètre cube, mesuré dans les conditions standards (P=1,01325 bar, T=15⁰ C)

I.3 Procédé de liquéfaction:

Le procédé utilisé pour liquéfaction de GN est celui **d’APCI** (**Air Product and Chemicals Incorporation**) qui utilise trois boucles de réfrigération, deux à propane et la troisième au réfrigérant mixte (MCR).

Chacune des boucles est composée d’un compresseur entraîné par une turbine à gaz, une batterie d’évaporateurs et une autre d’aéroréfrigérants.

Le rôle de la boucle MCR est de refroidir et liquéfier le gaz naturel dans l’échangeur Principal cryogénique. La composition du MCR est la suivante :

Tableau I.2 : Composition du MCR [1]

Constituants	Composition en % molaire
Azote	5,22
Méthane	48,90
Ethane	37,15
Propane	8,73

Les boucles de propane ont pour but de pré refroidir le gaz naturel, le MCR et d’assurer le refroidissement dans la section de fractionnement.

Un échangeur principal de type bobiné est utilisé pour la liquéfaction du gaz naturel. Cet échangeur est constitué d’une calandre en aluminium et de plusieurs faisceaux de tubes en aluminium enroulés autour d’un noyau central.

I.4 Présentation générale des installations:

Les installations du nouveau train de GNL sont essentiellement constituées des unités suivantes:

I.4.1 Les utilités :

Ces installations fournissent les utilités nécessaires au fonctionnement du Nouveau Train de GNL. La Figure I.1 : montre les différentes sections des utilités

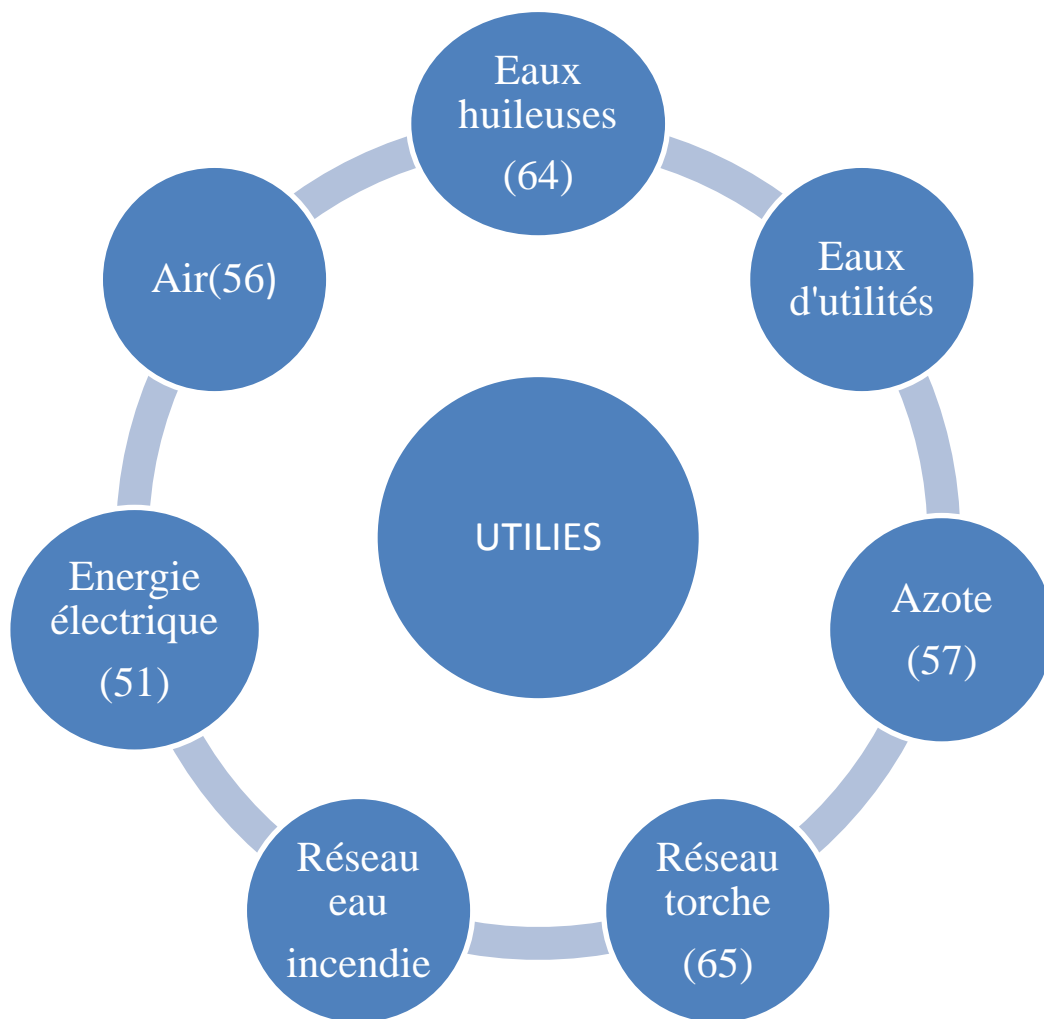


Figure I.1 : schéma des différentes sections des utilités

L'énergie électrique :

Elle comprend :

- 5 Générateurs Diesel d'une puissance unitaire de 1,8 MW, servant à fournir l'énergie électrique nécessaire pour le démarrage et l'arrêt sécurisé des installations
- 5 turbogénérateurs (turbines à gaz entraînant des alternateurs) d'une puissance unitaire de 25 MW assurant une autonomie en énergie électrique.

La production d'air instrument et d'air service :

Cette section produit de l'air instrument sec pour les besoins de l'instrumentation (vannes, positionneurs, etc.) et de l'air service non séché pour les besoins utilitaires des installations (nettoyage et autre).

La production d'eau potable :

A partir du réseau d'eau industrielle (de barrage) fournie par le complexe GL-1/K, Cette Eau est traitée dans un package spécial pour être amenée aux conditions sanitaires exigées avant sa mise à la consommation.

Le système torche et brûlot :

Une torche reçoit les effluents gazeux des unités du nouveau train de GNL et du complexe existant, une torche basse pression (torche confinée) reçoit le boil off du nouveau train de GNL et du complexe GL-1/K existant. Un brûlot reçoit les liquides torchés à partir du nouveau train de GNL et du complexe existant.

Eaux huileuses et eaux pluviales :

Ce système sert à récupérer et traiter les eaux contaminées et celles de pluie à partir de l'ensemble de l'usine.

L'unité de stockage et de chauffage d'huile pour les échangeurs :

Ce système a pour but de stocker, chauffer et fournir l'huile chaude nécessaire pour le réchauffage des rebouilleurs et des réchauffeurs de l'ensemble du train. Ce système est composé de 3 unités

- ✓ Unité 08 pour le stockage d'huile et la compensation des pertes par appoint aux unités 18 et 58.
- ✓ Unité 18 assure le chauffage d'huile des échangeurs du traitement du gaz et pour le réchauffeur de fuel gaz.
- ✓ Unité 58: Chauffage d'huile pour les échangeurs du fractionnement et pour le réchauffeur de gaz naturel.

I.4.2 Train de liquéfaction et de fractionnement

L'organigramme suivant montre les étapes et unités du train de liquéfaction et de fractionnement :

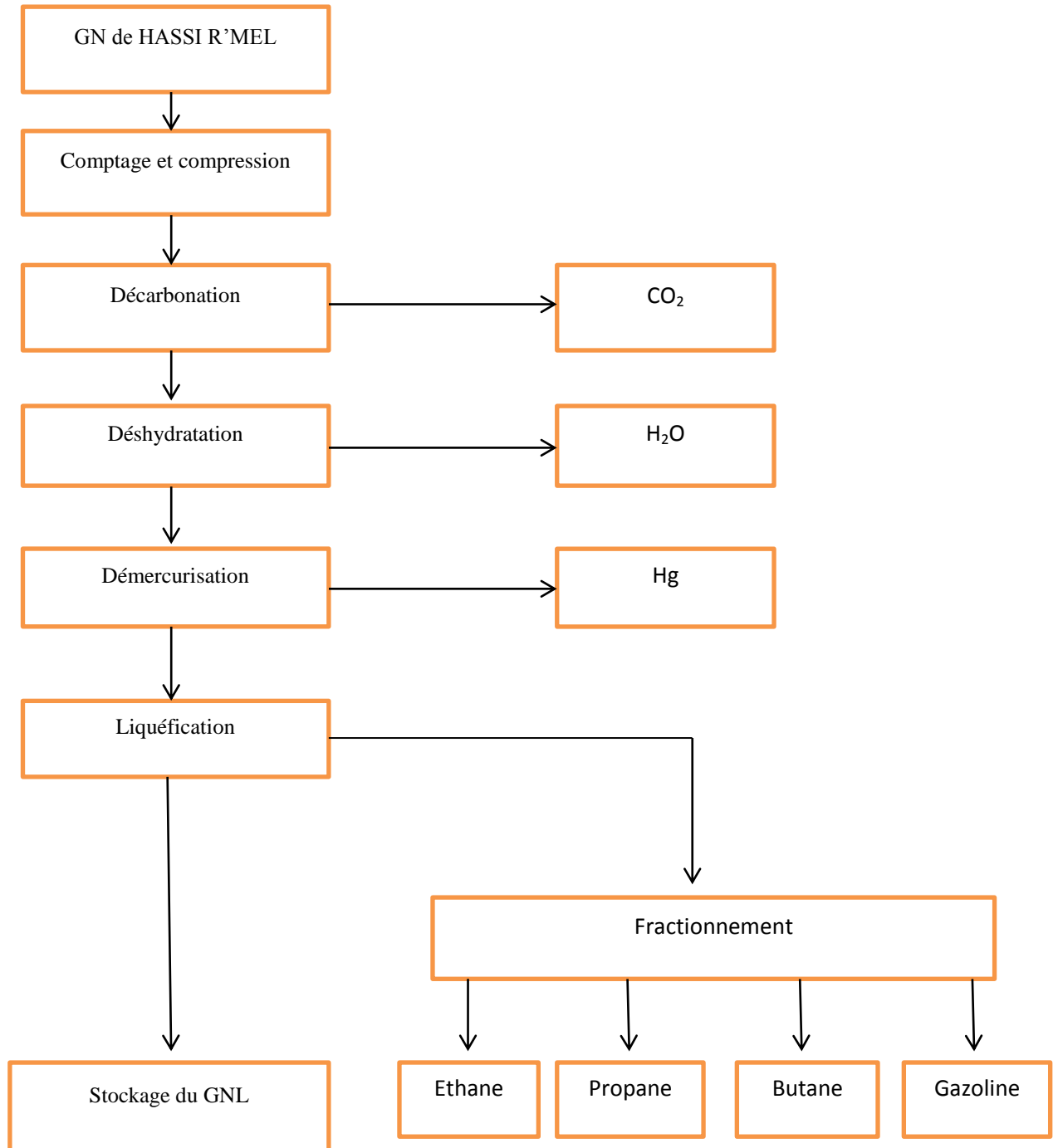


Figure I.2 : Schéma synoptique du processus du méga train

Le schéma synoptique (Figure I.2) a expliqué les principes rôle des unités suivantes :

- Unité de comptage du gaz naturel :

Le comptage sert à fournir les éléments nécessaires pour le calcul des bilans massique de l'usine, de l'autoconsommation et des quantités consommées pour les besoins de facturation.

- Unité de compression du gaz naturel :

A la sortie du système de comptage (42 bar et 25° C), le GN est comprimé jusqu'à 66 bar eff pour faciliter sa liquéfaction.

- Unité de décarbonatation du gaz naturel:

Durant le processus de liquéfaction, le gaz naturel est refroidit progressivement de +35°C à -162° C. L'élimination du CO₂ contenu dans le gaz naturel est nécessaire, pour éviter la solidification et le bouchage de l'échangeur principal.

- Unité de déshydratation du gaz naturel :

L'eau contenue dans le gaz naturel se solidifie et provoque le bouchage de l'échangeur principal d'où la nécessité de l'extraire.

- Unité de démercurisation du gaz naturel :

Le système de démercurisation est conçu pour éliminer le mercure du gaz d'alimentation et empêcher la corrosion des sections cryogéniques de l'usine.

- Unité de liquéfaction du gaz naturel et d'extraction de la charge de gaz riche en Hélium :

La liquéfaction consiste à combiner entre l'abaissement de la température du gaz et l'augmentation de sa pression, c'est-à-dire on comprime le gaz puis on enlève sa chaleur en utilisant un fluide frigorigène (MCR), dans l'échangeur principal. Ce fluide à son tour sera auto refroidit à contre courant dans le même échangeur cryogénique, ensuite par échange de chaleur dans des condenseurs dont le fluide frigorigène est le propane. Le GNL est obtenu à une température de -162 °C sous la pression atmosphérique et stockédans un bac de 150 000 m³.

Unité de fractionnement des sous produits:

Elle a pour but de séparer les constituants lourds du gaz naturel, afin de respecter les spécifications commerciales du GNL. Ces constituants sont: l'éthane, le propane, le butane et la gazoline (C5+).

- Réfrigération de la liquéfaction du gaz naturel :

Elle est constituée de trois boucles:

1- Boucle de réfrigération au MCR (Multi Compound Refrigerant), pour la liquéfaction du gaz naturel, l'échange thermique entre le gaz et le MCR se fait au niveau de l'échangeur principal cryogénique.

2- Boucle principale de réfrigération au propane, son rôle est :

- ✓ Prérefroidir les 2/3 du réfrigérant principal (MCR) de + 40 °C à - 36 °C, avant son utilisation dans l'échangeur principal où il va refroidir le reste du gaz (1/3 MCR est prérefroidis par le propane de la boucle externe).

- ✓ Prérefroidir le gaz naturel décarbonaté sec de + 22 °C à - 35 °C avant son entrée dans l'échangeur cryogénique.

3- Boucle externe de réfrigération au propane: sert à refroidir 1/3 du MCR et à alimenter les échangeurs (ou condenseurs) de section fractionnement.

Le combustible (fuel gaz), qui alimente les turbines à gaz des générateurs électriques et des compresseurs ainsi que les fours et les torches (pilotes et gaz de balayage de torche) du train de liquéfaction, a pour origine :

- ✓ Le ballon de flash du GNL en fin de liquéfaction (déazoteur).
- ✓ Un appoint de gaz naturel.
- ✓ Le retour de fuel gaz de l'usine Helison mitoyenne.
- ✓ Une quantité de boil off du GNL provenant du bac de stockage et du retour de chargement.

Le stockage des produits finis comprenant :

Un bac de stockage de GNL de 150 000 m³. Il est du type confinement intégral avec une structure extérieure en béton armé précontraint à toit suspendu et une cuve interne en acier à 9 % de nickel. Les gaz d'évaporation des bacs (boil off) et de retour des méthaniers durant le chargement sont repris par des compresseurs et envoyés dans le réseau Fuel Gaz et/ou recyclés à l'entrée de l'unité de liquéfaction du Nouveau Train de GNL. Un bac de stockage de propane de capacité totale de 66 000 m³ (type confinement intégral). Un bac de stockage de butane de capacité totale de 66 000 m³ (type confinement intégral).

Une unité de réfrigération de GPL (propane et butane).

Cette unité de GPL reçoit :

- ✓ Les gaz d'évaporation des bacs de propane et de butane du Nouveau Train.
Ce boil off est liquéfié puis est renvoyé au stockage au Nouveau Train.
- ✓ Le retour gaz des navires GPL durant les chargements. Ce boil off est liquéfié puis est renvoyé au stockage au Nouveau Train.
- ✓ Le butane et le propane chauds venant de la Raffinerie de Skikda (RA-1/K).
Ces produits sont sous-refroidis puis renvoyés au stockage dans les bacs du nouveau train de GNL.

Une sphère de stockage de gazoline de capacité totale de 3 760 m³.

Chapitre II
Généralité sur le Gaz Naturel

II .1 Introduction

Le gaz naturel est le mélange d'hydrocarbures à l'état gazeux aux conditions du réservoir. C'est un gaz riche en méthane il peut contenir de 70 % à 100 % principalement composé de C1 à C5 gazeux. Il contient aussi en quantité moindre, des molécules plus lourdes sous forme gazeuse tels que (azote, dioxyde de carbone, sulfure d'hydrogène.) la production de ce gaz produit généralement des hydrocarbures liquides, [la liquéfaction se produit lors de la détente dans les installations de production [4].

II .2 Les différents gisements des gaz

II .2 .1 Gisement de gaz sec

Un gisement de gaz sec, est le gisement ne donnant pas lieu à la condensation rétrograde dans le réservoir (formation de liquide), ni dans les installations de production, l'isotherme correspond à la température du réservoir et le point représentatif des conditions de production en surface sont situés à l'extérieur de la courbe de saturation. Le constituant prépondérant des gaz secs est le méthane (94 % à 98%) [5].

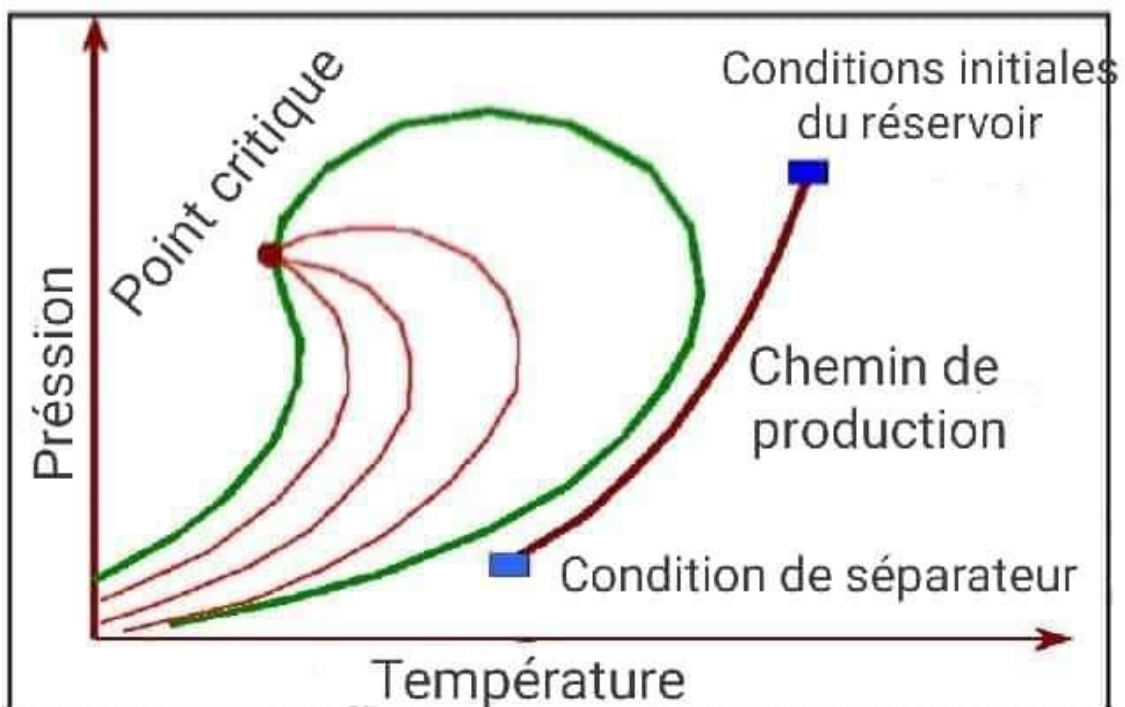


Figure II .1 : diagramme de phase d'un gaz sec [5]

II .2 .2 Gisement de gaz humide

Un gisement à gaz humide est un effluent qui est associé à une production de liquide en surface sans donner lieu à une condensation rétrograde dans le réservoir.

L'isotherme du réservoir ne coupe pas la couche de saturation ($T_r > T_{cc}$), et que le point représentatif des conditions de production en surface est situé à l'intérieur de la courbe de saturation. Souvent un gaz humide contient moins d'hydrocarbures lourds qu'un gaz à condensat [4].

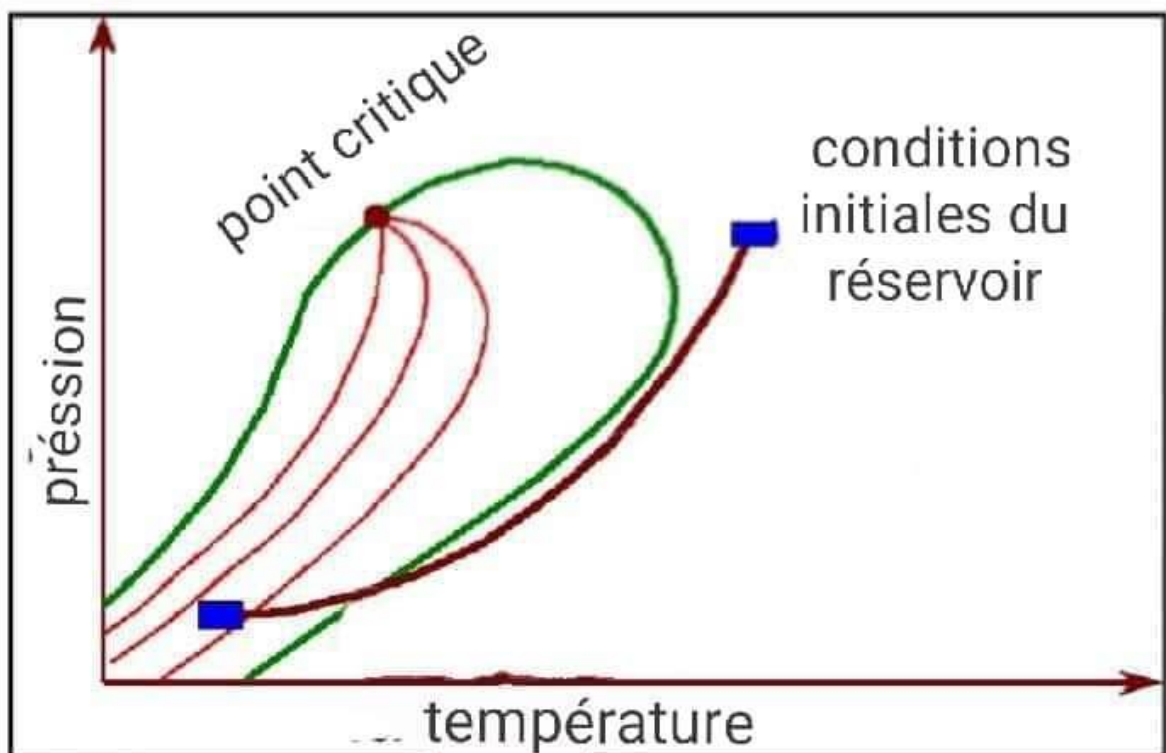


Figure II .2 : diagramme de phase d'un gaz Humide [5]

2 .2 .3 Gisement de gaz à condensât

Un gaz à condensat est un fluide pour lequel la température aux conditions du réservoir est supérieure à la valeur de la température critique et inférieure à la température cricondentherme.

Dans un diagramme pression-température, les conditions du réservoir initiales sont situées au dessus ou sur la courbe de rosée de l'enveloppe de phase (Fig.II.3). Au cours de la déplétion, le point représentatif de ces conditions du réservoir se déplace parallèlement à l'ordonnée dans le sens des pressions décroissantes, lorsque la pression

du gaz dans le gisement devient inférieure à la pression de rosée, Une phase liquide apparaît.

La saturation de ce liquide augmente et atteint son maximum au point C et ensuite diminue « Phénomène de ré-vaporisation » [5].

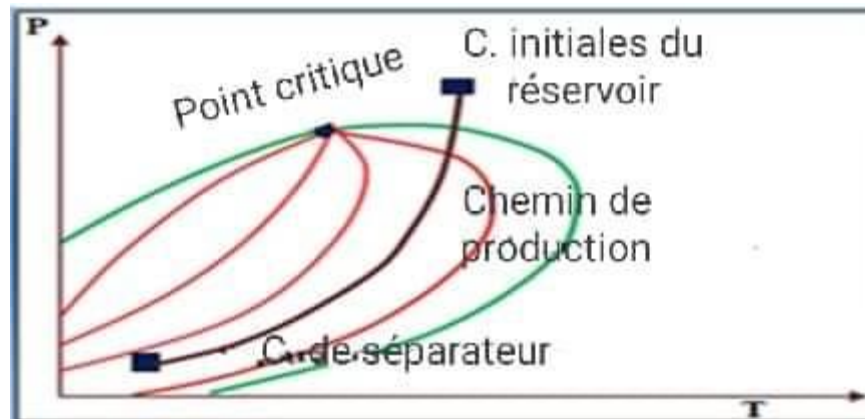


Figure II .3 : diagramme de phase d'un gaz à condensât [5]

II .3 Propriétés et composition du Gaz naturel

II .3 .1 Propriété Physique:

- **Le gaz naturel est incolore et inodore :** Un produit odorant est ajouté pour détecter les fuites
- **Plus léger que l'air :** il se disperse dans l'atmosphère
- **Non explosif**
- **Inflammable** il est exposé à toute **source d'ignition**. Sa concentration doit être de 5% à 15% dans l'air pour avoir une combustion [2].

II .3 .2 Propriété Chimique

Le gaz naturel est composé principalement de **méthane** (95%) et d'éthane (2%) avec un peu d'inerte; CO₂ (<2%) et N₂ (<3%) La teneur maximale en inerte est réglementée mais pas la composition en hydrocarbure, c'est le **pouvoir calorifique** qui est réglementé [2].

II .3 .3 Composition du gaz naturel

Le gaz naturel est Principalement léger, composé des méthane, de l'éthane, du propane, des butanes et des pentanes, et d'autres composés tels que le CO₂, l'hélium, le

sulfure d'hydrogène et l'azote peuvent également être trouvés. La composition du gaz naturel n'est jamais la même. Dans les cependant, on peut dire que son composant principal est le méthane (environ 83%). Il est considéré comme un combustible propre. Sous sa forme commercialisable, il ne contient presque pas de soufre et ne produit pratiquement aucun dioxyde de soufre (SO₂). Ses émissions d'oxydes d'azote (NO_x) sont plus faibles que celles du pétrole ou du charbon et celles de gaz carbonique (CO₂) inférieures à celles des autres combustibles fossiles (selon Eurogas de 40 à 50% de moins que le charbon et de 25 à 30% de moins que le pétrole). Dans le tableau I-2 présente les différents composants du gaz naturel destiné à être liquéfié, utilisé à l'unité GL :

Tableau II .1 : Composition du gaz naturel [4]

Composition	Composants moyennes (%)
Méthane	83
Ethane	7.1
Propane	2.25
Butane	0.6
Isobutane	0.4
Pentane	0.15
Isopentane	0.12
C ⁶⁺	0.18
CO ₂	0.21
N ₂	5.8
He	0.19
Teneur en eau	38 ppm

II .4 Origine du gaz naturelle

Il est généralement admis que le carbone et l'hydrogène contenu dans le gaz naturel proviennent des restes des plantes et des animaux , rassembler aux fonds des lacs et des océans durant des millions d'années. Après avoir été recouverts par des couches importantes d'autres sédiments, les matériaux organiques se sont transformés en pétrole

brut et en gaz naturel sous l'effet de la pression exercée par les couches de sédiments et la chaleur émise par le noyau terrestre. Le pétrole et le gaz ont alors été expulsés hors des schistes argileux marins dans lesquels ils se sont déposés, et de là, ils ont pénétré les roches sédimentaires poreuses. Le pétrole et le gaz remontent alors à travers la roche, car moins dense que l'eau, qui remplit les pores. On trouve du gaz naturel partout dans le monde, dans des réservoirs situés en profondeur sous la surface terrestre, ou des océans. Des poches de gaz peuvent se former au dessus des dépôts de pétrole brut, ou être emprisonnées au sein de roches poreuses. On qualifie le gaz naturel d'associé lorsqu'il est trouvé en présence de pétrole brut et non associé lorsqu'il est seul [4].

II .5 Extraction et traitement du gaz

Le gaz naturel et le pétrole brut sont souvent associés et extraits simultanément des mêmes gisements, ou encore des mêmes zones de production. Les hydrocarbures liquides proviennent du pétrole brut pour une proportion moyenne de l'ordre de 80%, les 20% restants, parmi les fractions les plus légères le propane, et le butane sont presque toujours liquéfiés pour en faciliter le transport. Lors de l'extraction, la détente à la tête du puits provoque la condensation des hydrocarbures C5 à C8, les liquides récupérés appelés « condensats de gaz naturel » ou « liquide de puits de gaz naturel » correspondent à un pétrole extrêmement léger de très haute valeur (donnant de l'essence et du naphtha). Tout le reste (hydrocarbures C1 à C4, CO₂, H₂S, He) est gazeux à température ambiante et acheminé par gazoducs vers une usine de traitement de gaz, il faut donc deux réseaux de collecte, un pour le gaz et un pour les condensats [4].

Le traitement du gaz naturel est l'ensemble des opérations que l'on fait subir au gaz brut extrait du gisement afin de le rendre utilisable, en éliminant les éléments nocifs qui le composent et en conservant ceux qui peuvent être commercialisés. Le traitement du gaz peut intervenir à deux stades distincts : lors de la production (sur le gisement) et après réservoir souterrain ou dans les terminaux méthaniers. Dans ce cas on parle de traitement.

Le gaz naturel utilisé n'est pas le même que celui qui a été extrait du gisement pour prétendre au titre de « combustible », le gaz naturel doit :

- Etre « sec », c'est-à-dire ne contenir ni eau, ni hydrocarbures à l'état liquide.
- Etre débarrassé de ses composants acides ou de ses corps toxiques.
- Avoir un pouvoir calorifique et une densité invariables.

C'est trois conditions sont réunies, alors la et à ce moment il pourra être utiliser .

La seconde étape du traitement de GN est de récupérer les composés pouvant être commercialisés séparément, l'éthane, les gaz pétrole liquéfiés (GPL) ou l'hydrogène sulfuré (H₂S).

Les différentes opérations permettant d'épurer le gaz brut extrait du gisement sont :

1. Détente : Pour pouvoir être transporté dans de bonnes conditions, il faut réduire la pression et la température du gaz naturel. Il sort du puits à une pression de plusieurs centaines de bars et à plus de 100°C. On lui fait donc subir une détente qui le ramène à une pression autour de 80 bars et une température près de 50°C [4].

2. Déshydratation : On sèche le gaz naturel en éliminant l'eau qu'il contient naturellement lors de la combustion, de la vapeur d'eau qui se dégage; sous cette forme, elle n'est pas gênante, en revanche à l'état liquide elle provoque la corrosion des canalisations, le bouchage des détendeurs par la formation d'hydrate de gaz qui risquent de colmater les conduite [4].

3. Désulfuration : Le sulfure d'hydrogène est un composant toxique, corrosif et fragilisant pour les canalisations. Pour éliminer cette substance, le gaz est mis en contact avec un réactif organique qui l'absorbe, le gaz et le réactif sont séparés, puis le réactif est régénéré, et le sulfure d'hydrogène transformé en soufre pour être commercialiser [4].

4. Dégazolinage : Cette opération permet de récupérer les hydrocarbures lourds présent dans le gaz naturel. La technique de dégazolinage fait appel au phénomène de condensation rétrogradé des gaz composés d'hydrocarbures [4].

5. Odorisation : Le gaz naturel est inodore, l'odorisation est une mesure de sécurité, il faut communiquer au gaz naturel une odeur caractéristique qui ne puisse être confondue avec aucune autre et qui soit décelable par tous [4].

II .6 Les circonstances engendrés par les constituants du gaz naturel

Les gaz naturels sont généralement brûlés pour produire de la chaleur. Seuls les constituants de ces gaz qui participent à la combustion présentent un intérêt. Les autres sont soit économiquement indésirables dans la mesure où ils augmentent inutilement le volume du gaz transporté, soit nuisibles dans la mesure où ils sont la cause de problèmes de transport du gaz par pipeline, de problèmes de livraison dans les réseaux de distribution ou de combustion au niveau des appareils d'utilisation. Comme ces

constituants indésirables ou nuisibles ne peuvent pas être entièrement éliminés, leur teneur doit être abaissée à une valeur inférieure à un seuil de tolérance. Comme certains de ces constituants qui ont une influence sur la sécurité à la fois des consommateurs, de l'environnement et les installations [3].

1. L'effet de la présence d'eau

- L'eau contenue sous forme de vapeur dans un gaz ne pose pas de problème tant que sa teneur reste à une valeur inférieure à celle de la saturation. Dans le cas contraire, l'eau libre risque de se former en hydrates entraînant des problèmes de corrosion et d'interruption de débit de gaz par formation de bouchons d'hydrates dans l'installation de transport.
- Les hydrates ont l'aspect de cristaux de glace. Ils s'accrochent à certaines parties de la paroi interne de la conduite et forment très rapidement par accumulation un bouchon qui obture la conduite, interrompant ainsi le transport du gaz [3].
- Les hydrates apparaissent dans une installation aux conditions habituelles de transport aux endroits où une chute singulière de température se produit : détendeurs, duses , traversées de rivière, ... De façon générale les hydrates risquent d'apparaître dans un gaz à pression élevée, en présence d'eau libre, lorsque la valeur de sa température chute en-dessous de 25°C.
- Avec le gaz carbonique présent dans le gaz, l'eau libre forme de l'acide carbonique, dont l'agressivité envers tous les aciers est bien connue. Dans certaines conditions, cet acide carbonique peut produire un percement de la conduite dans des délais très rapides (quelques mois, voir quelques semaines).
- L'hydrogène sulfuré contenu dans le gaz n'a pas d'action seul sur les équipements. Il devient par contre très corrosif en présence d'eau libre avec laquelle, il forme l'acide sulfhydrique. Le sulfure de carbone, produit par le séchage de gaz acides par tamis moléculaire, s'hydrolyse avec l'eau libre pour former de l'hydrogène sulfuré et par la suite l'acide sulfhydrique.
- Au niveau d'une station de comptage, l'eau libre s'accumule dans les prises de mesure, la porte orifice, les boîtiers des appareils. Elle gêne le fonctionnement des équipements et entraîne de ce fait des erreurs de mesure.

- Aux basses températures, elle givre. Elle bloque alors le fonctionnement de certains équipements tels que les clapets, . . .
- Pour éviter tous ces problèmes, il est important de limiter la teneur en eau d'un gaz afin de s'assurer que l'eau libre ou les hydrates ne se forment pas aux conditions de pression et de température pendant son transport par conduite ou son comptage.

C'est pourquoi cette teneur maximum en eau est toujours précisée dans toute spécification de transport et de distribution du gaz. Très souvent, elle est exprimée en point de rosée eau.

En Europe de l'Ouest (France, Allemagne, Royaume Uni, Norvège, Pays-Bas, Belgique) la teneur maximum en eau admise pour le transport et la distribution du gaz naturel est toujours voisine de $50 \text{ mg/m}^3 \text{ (n)}$ (à $\pm 5 \text{ mg/m}^3 \text{ (n)}$ près). Cette valeur a été retenue par Gaz de France. Elle correspond à un point de rosée eau de -12° C à 69 bar abs ou de -10° C à 80 bar abs.

Dans l'arrêté du 28 janvier 1981, le point de rosée eau des gaz naturels transportés en France est fixé à -5° C à la pression maximale de service. Il correspond à une teneur en eau de 75 mg/m^3 pour un réseau à 80 bars [3].

2. l'influence des hydrocarbures liquides

Les hydrocarbures liquides peuvent apparaître dans une conduite lorsqu'un gaz naturel, contient des hydrocarbures lourds constitués soit de molécules ayant cinq atomes de carbone ou plus (C_5^+) est au cours de son transport refroidi soit par une détente, soit par un échange thermique avec le milieu extérieur.

Le refroidissement peut également être le résultat du cumul de l'échange thermique avec le milieu extérieur et de la chute de pression correspondant à la perte de charge, le long d'une conduite.

Les liquides d'hydrocarbures formés dans de telles conditions sont appelés condensats d'hydrocarbures ou plus simplement condensats, quelque fois "gazoline naturelle".

L'aptitude d'un gaz naturel à former des condensats est caractérisée par les valeurs de la pression et de la température du point de rosée "hydrocarbures", ou par le volume de condensat d'hydrocarbures produit à des conditions données de pression et de température.

Les hydrocarbures lourds (C_5^+) sont à l'origine présents dans les gaz naturels. Leur concentration ou teneur peut être abaissée par un traitement de dégazolinage.

La présence d'hydrocarbures lourds constitués de molécules ayant dix sept à quarante atomes de carbone dans une conduite (C17 à C40) est généralement due à sa pollution par des fuites d'huile provenant des compresseurs utilisés pour décompressions les gaz. Cette dernière catégorie d'hydrocarbures lourds n'est pas sans effet sur le comportement général du gaz : elle favorise la condensation des (C5⁺) (originellement présents dans le gaz). Autrement dit, la seule présence de traces d'huile de compresseur dans un gaz naturel, peut provoquer l'apparition de condensats et augmenter considérablement le volume d'hydrocarbures liquides [3].

Lorsque le gaz se déplace à grande vitesse, le condensat se présente en partie sous forme de fines gouttelettes qui vont aussi vite que le gaz. Elles ont un effet d'érosion sur les parois internes des équipements en particulier au niveau des changements de direction de la veine fluide et dans les équipements où apparaît une chute importante de pression : vannes de contrôle, détendeurs, ..., mais aussi dans certains coudes, tés, ...

Dans les réseaux de distribution, les condensats provoquent l'encrassement et le colmatage des filtres des postes de comptage et de détente, le dérèglement de la régulation des pilotes de détendeurs, le bouchage des points bas des colonnes montantes utilisées dans les distributions publiques, et en conséquence l'interruption de la livraison du gaz, la détérioration de certains joints et membranes d'appareils.

Au niveau des brûleurs, l'entraînement de condensats par le gaz doit être absolument évité. Si ceux-ci n'éteignent pas la flamme, ils s'enflamment. En se déversant et en se répandant, ils provoquent un incendie dans le local où le brûleur est utilisé.

Pour éviter les problèmes générés par les condensats d'hydrocarbures, les exploitants fixent un point de rosée hydrocarbures au gaz naturel transporté ou distribué.

Le Gaz de France exige pour tout gaz qui lui est livré à -5° C de 1 à 80 bar, le British Gaz un point de rosée "hydrocarbures" inférieur ou égal à - 2° C pour toute pression inférieure à 69 bar, l'Allemagne, la Belgique et les Pays-Bas - 7° C de 1 à 69 bar.

Bien que généralement utilisée, cette spécification de point de rosée "hydrocarbures" n'est pas entièrement satisfaisante. Elle ne permet pas en particulier d'apprécier la quantité de condensat qui peut apparaître pour des valeurs de pression et de température inférieures à celle du point de rosée [3].

3. Problèmes causés par les composés sulfurés

Certains gaz naturels contiennent des composés sulfurés sous formes suivants
L'hydrogène sulfuré (H₂S), le sulfure de carbonyle (COS), les mercaptans (RSH).

Tant qu'il n'y a pas apparition d'eau libre dans les pipelines, ces composés ne posent pas de problème particulier pour le transport des gaz naturels. Ils en posent par contre plusieurs au niveau de la consommation.

Les fumées de la combustion de composés sulfurés contiennent entre autres, de l'anhydride sulfureux (SO_2). Si le refroidissement de ces fumées dans le corps de chauffe et la conduite de fumée entraîne l'apparition d'eau libre de l'acide sulfureux qui se forme. Une corrosion intense de ces équipements en résulte alors, Rejetées dans l'atmosphère, ces fumées participent à la pollution atmosphérique : elles font partie des sources qui alimentent les pluies acides. Il faut cependant noter que les teneurs en SO_2 des fumées de combustion des gaz naturels, sont nettement inférieures à celles de la combustion du fuel oil et du charbon.

L'importance de la quantité d'anhydride sulfureux formé est fonction de la teneur en soufre total du gaz brûlé. C'est pourquoi sa valeur est limitée à un maximum pour les gaz livrés à la consommation. En Allemagne, en Belgique, en France, aux Pays-Bas, ce maximum est de 150 mg/m^3 , au Royaume-Uni de 54 mg/m^3 .

En France, la teneur maximum en soufre et composés sulfurés des gaz naturels transportés par canalisations de transport est réglementée par l'arrêté du 28 janvier 1981, du Ministère de l'Industrie. Dans ce document, la teneur maximum de 150 mg/m^3 correspond à une valeur instantanée.

Les composés sulfurés présents dans un gaz naturel ont également des incidences autres que celle de la qualité des fumées [3].

3.1. L'effet de l'hydrogène sulfuré

Le caractère toxique de l'hydrogène sulfuré est bien connue. A très faible concentration, il est très facilement détectable : il a une odeur caractéristique d'œuf pourri. Très vite sa présence semble disparaître en raison de la désensibilisation progressive de l'odorat en fonction du temps d'inhalation, Le danger est accru aux fortes concentrations car l'odorat ne le détecte plus. Les effets nocifs voire toxiques apparaissent lorsque le seuil de concentration de 20 parties par million (p.p.m) en volume est dépassé ($1500 \text{ p.p.m.v. de H}_2\text{S} = 1,5 \text{ mg/m}^3$) [3].

Si l'hydrogène sulfuré est présent dans le gaz distribué, il est également présent dans les fumées, car il brûle très mal même avec une flamme bien réglée. Comme les produits de combustion se répandent plus ou moins dans les cuisines, il est

indispensable de limiter sa teneur dans le gaz distribué à une valeur inférieure au seuil de tolérance.

La teneur en H₂S doit être également limitée pour éviter des inhalations mortelles dans le cas de fuites accidentelles dans un réseau.

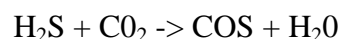
Il est à noter également, comme il a déjà été mentionné plus haut, que l'hydrogène sulfuré est très corrosif pour les équipements lorsqu'il est en présence d'eau libre.

Pour toutes ces raisons, les différentes administrations ont limité la teneur en hydrogène sulfuré des gaz. L'Administration française a fixé par l'arrêté du Ministère de l'Industrie du 28 janvier 1981, cette teneur aux valeurs suivantes " la teneur moyenne sur 8 jours doit être inférieure à 7 mg/m³, " la teneur instantanée en hydrogène sulfuré ne doit pas dépasser 15 mg/m³ ; elle ne peut dépasser 12 mg/m³ que pendant au plus 8 heures consécutives. Sur tout son réseau de transport et de distribution, Gaz de France maintient une teneur en H₂S inférieure à 5,7 mg/m³. Une marge de sécurité est en effet nécessaire pour parer à une éventuelle brusque augmentation des teneurs à la sortie de certains réservoirs souterrains de gaz. British Gas a la même réglementation [3].

3.2 l'effet dus le sulfure de carbonyle (COS)

Le sulfure de carbonyle présent dans certains gaz naturels provient de l'opération de déshydrations du gaz au moyen de tamis moléculaires. Ces derniers catalysent la réaction de combinaison de l'hydrogène sulfuré avec le gaz carbonique, qui fait apparaître du sulfure de carbonyle et de l'eau.

L'équilibre de la réaction est traduit par l'équation de bilan molaire suivante



L'eau est retenue par le tamis moléculaire, le sulfure de carbonyle est entraîné par le gaz traité.

Ce comportement est observé pour certains gaz de la Mer du Nord et de Russie. Seul le gaz de Lac contient naturellement du COS en raison de sa forte teneur en hydrogène sulfuré et en gaz carbonique. L'inconvénient de la présence de COS vient du fait qu'en présence d'eau libre, il se décompose pour former de l'hydrogène sulfuré et du gaz carbonique. C'est la réaction inverse de celle qui se produit au contact des tamis moléculaires. Elle s'effectue en particulier dans les réservoirs souterrains lorsque le gaz se trouve en contact avec une nappe aquifère.

Cette production d'hydrogène sulfuré augmente en conséquence la teneur totale en hydrogène sulfuré du gaz. C'est pourquoi le Gaz de France limite la teneur en soufre

total et l'ensemble H₂S plus COS à 6 mg/m³. En d'autres termes teneur soufre total H₂S + COS < 6 mg/m³ [3].

3.3 L'influence des mercaptans (RSH)

En présence d'eau libre, les mercaptans génèrent des acides faibles qui sont peu corrosifs. A faible concentration les mercaptans odorisent les gaz. à forte concentration, ils donnent au gaz une odeur très forte et très désagréable qui crée un mouvement alarmiste parmi la clientèle. (En pratique, la compagnie de distribution du gaz est alors assaillie de coups de téléphone. Pour éviter ces problèmes Gaz de France limite la teneur en mercaptans des gaz distribués à 16,9 mg/m³, admettant un dépassement de ce seuil une fois par an à une valeur maximal de 23 mg/m³ pendant 48 heures [3].

3.4 L'effet de l'odorisation des gaz

Pour des raisons de sécurité, toute fuite de gaz doit être rapidement détectée, en particulier à la consommation. C'est pour cela que tout gaz livré à la consommation est odorisé, s'il ne l'est pas naturellement.

Pour être efficace, l'odorisation doit se faire de façon telle que " l'odeur soit caractéristique et désagréable, afin de provoquer un réflexe d'alerte chez tout individu, " le niveau d'odeur soit suffisant, afin de permettre la détection de toute fuite par tout individu.

En raison de leur teneur en mercaptans, les gaz de Lac et de Russie sont naturellement odorisés. pour se conformer au cahier de charge type pour l'attribution des concessions de distribution publique de gaz, tous les gaz livrés à un réseau de distribution doivent être odorisés. Cette obligation n'existe pas au niveau du transport du gaz par pipeline : le cahier des charges des concessions de transport ne l'impose pas.

Le Gaz de France a sélectionné pour la France un odorisant unique : le tétrahydrothiophène (T.H.T.), en raison de ses caractéristiques. c'est un produit stable, peu réactif, suffisamment volatil, à odeur désagréable, et à pouvoir odorant élevé pour une teneur en soufre relativement faible. Il présente en outre, une absence de toxicité aux teneurs prévues dans les gaz et une toxicité faible à l'état pur. Son coût est peu élevé. pour obtenir une odorisation satisfaisante, Gaz de France a adopté les teneurs en THT suivantes :

- ✚ 20 mg/m³ (n) pour les gaz de type B (gaz de Groningue),
- ✚ 25 mg/m³ pour les gaz de type H (autres gaz) [3].

4. Problèmes relatifs à la combustion des gaz

Pour obtenir une quantité de chaleur suffisante pendant un temps donné, à partir de la combustion du gaz naturel dans de bonnes conditions de sécurité et de confort, plusieurs critères de qualité doivent être satisfaits, qui sont :

- ✚ Le gaz brûlé doit avoir un pouvoir calorifique suffisant,
- ✚ La flamme doit être de qualité : elle doit être régulière, ne pas décoller du brûleur, ni être avalée par celui-ci,
- ✚ La combustion doit être propre : elle ne doit pas créer de dépôts sur les éléments en contact avec la flamme et les fumées,
- ✚ La combustion doit être hygiénique : elle ne doit pas produire d'oxyde de carbone ou d'autres produits toxiques,
- ✚ Le gaz utilisé ou les produits de sa combustion ne doivent pas corroder ou obstruer les équipements.

Pour satisfaire à ces critères

- ✚ Le gaz doit être riche en constituants qui produisent de la chaleur : en hydrocarbures en particulier [3].

5. Problèmes dus au gaz carbonique (CO₂)

Le gaz carbonique ou dioxyde de carbone (CO₂) est un gaz inerte, mais qui entraîne la formation d'acide carbonique lorsqu'il est en présence d'eau libre. Il est souvent présent dans les gaz naturels avec des concentrations variables d'un gaz à un autre : 90 p.p.m. par volume dans le gaz de Lacq traité, 1,5 % dans le gaz traité de Mer du Nord livré à Tisanières.

Le gaz carbonique n'est ni toxique, ni combustible. Son excès entraîne une diminution du pouvoir calorifique du gaz et une augmentation de son coût de transport.

Dans les réservoirs souterrains en aquifère, l'eau en présence de gaz carbonique est acide : cela semble favoriser la production d'hydrogène sulfuré par les bactéries sulfato - réductrices.

Les conditions d'exploitation des réservoirs souterrains en aquifère ont conduit à limiter la teneur en gaz carbonique des GN à une valeur maximum. Dans ses spécifications, Gaz de France a retenu la valeur de 3 % mol, British Gas 2 % mol [3].

6. l'effet de l'oxygène (O₂)

Généralement, l'oxygène présent dans le gaz provient de l'air injecté pour ajuster son pouvoir calorifique, même en très faible concentration, l'oxygène corrode les conduites en acier lorsqu'il est en présence d'eau libre à pression élevée.

Un risque de déflagration du mélange gaz-oxygène n'apparaît qu'aux fortes concentrations d'oxygène : valeurs supérieures à 17 % mol.

Pour tenir compte des variations locales de concentration et de leur fluctuation dans le temps Gaz de France a fixé 0,5 % mol, la teneur maximale en oxygène des gaz distribués, British Gas, l'Allemagne, la Norvège, la Belgique, les Pays-Bas à 1 % mol [3].

7. l'effet de l'hydrogène (H₂) et l'oxyde de carbone (CO)

Il peut former dans les réservoirs souterrains aquifères en présence de nickel et de fer des métaux carbonyles. Ces derniers catalysent la réaction de cracking des hydrocarbures lourds au niveau des veilleuses qui sont alors obturées par le carbone formé.

L'hydrogène peut entraîner des phénomènes de retour de flamme sur les appareils industriels et de chauffage équipés de brûleurs atmosphériques.

Dans ses spécifications, Gaz de France a adopté comme valeur de teneur maximale 10 % mol pour l'hydrogène et 2 % mol pour l'oxyde de carbone [3].

Chapitre III

Décarbonatation du gaz naturel

III. 1. Introduction

Le gaz naturel est considéré comme la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde après le pétrole et le charbon, et aujourd'hui il est une principale source alternative en énergie avec moins d'impact environnemental.

Il est acheminé aux consommateurs par voie classique (transport par canalisation - gazoduc). Cependant, l'augmentation de la distance de transportation par canalisation rend cette alternative non économique. Le transport liquide (gaz naturel liquéfié (GNL)) est la voie la plus avantageuse. Le gaz subit plusieurs modes de transformation à des températures très basses, rendre le givrage de CO₂ possible dans les équipements énergétiques et les installations industrielles, ce qui baisse l'efficacité des installations. De plus, la présence du CO₂ conduit à la corrosion des équipements. Par conséquent, il est important d'éliminer les traces de CO₂ avant de procéder à la liquéfaction du gaz naturel [7].

III.2. Décarbonatation du gaz naturel

Avant la liquéfaction, le gaz naturel doit subir plusieurs traitements pour être débarrassé des éléments nuisibles au fonctionnement de l'installation tels que :

- ✓ Le gaz carbonique (CO₂)
- ✓ L'eau (H₂O)
- ✓ Le mercure (Hg)

III.2.1. But de l'élimination du CO₂ du gaz naturel :

Le dioxyde de carbone ou anhydride carbonique est présent dans certains gaz Naturels. Il est non toxique et non combustible.

Un excès de CO₂ se traduit donc par une diminution du pouvoir calorifique du gaz et, pour une même énergie transportée, un supplément de 1 % de CO₂ coûte 2 % en plus de gaz carburant. En milieu humide, la présence de CO₂ provoque une corrosion lente des canalisations. Pour un gaz à 3 % de CO₂, la diminution moyenne théorique d'épaisseur d'une canalisation est de l'ordre de 3 μ par an [6].

Dans les unités de production du GNL, le CO₂ est éliminé (décarbonatation) avant liquéfaction pour prévenir le bouchage et la corrosion des équipements des procédés.

III.3 Les Spécifications typiques des gaz

A) Gaz de vente

Spécifications typiques pour un gaz de vente

- ✓ $\text{CO}_2 < 2.5\%$
- ✓ $\text{H}_2\text{S} + \text{COS} < 5 \text{ mg /Nm}^3$
- ✓ Mercaptans $< 6 \text{ mg/Nm}^3$
- ✓ Soufre total $< 30 \text{ mg/Nm}^3$
- ✓ $\text{H}_2\text{O} \leq -8^\circ\text{c à } 70 \text{ bara}$

b) Gaz brut avant liquéfaction

Le Tableau III.1. donne les Spécifications applicables pour un gaz avant liquéfaction

Tableau III.1: Spécifications applicables pour un gaz avant liquéfaction [8]

Composition	Volume limités
H_2S	4 ppm
CO_2	100 ppm
H_2O	1 ppm
Hg	$0.01 \mu\text{g /Nm}^3$

III.4 Risques dus au bouchage :

Durant la liquéfaction, le CO_2 contenu dans le gaz naturel se solidifie et provoque le bouchage de l'échangeur principal. Si le passage de CO_2 est momentanément interrompu, cela pourra se traduire par une baisse de rendement de l'installation, due à la diminution des échanges thermiques au niveau de l'échangeur principal de la liquéfaction, du fait de la fixation du CO_2 à l'intérieur des tubes.

III.5 Procédés de décarbonatation du gaz naturel

Le procédé de décarbonatation du GN suit trois étapes essentielles, ces étapes sont:

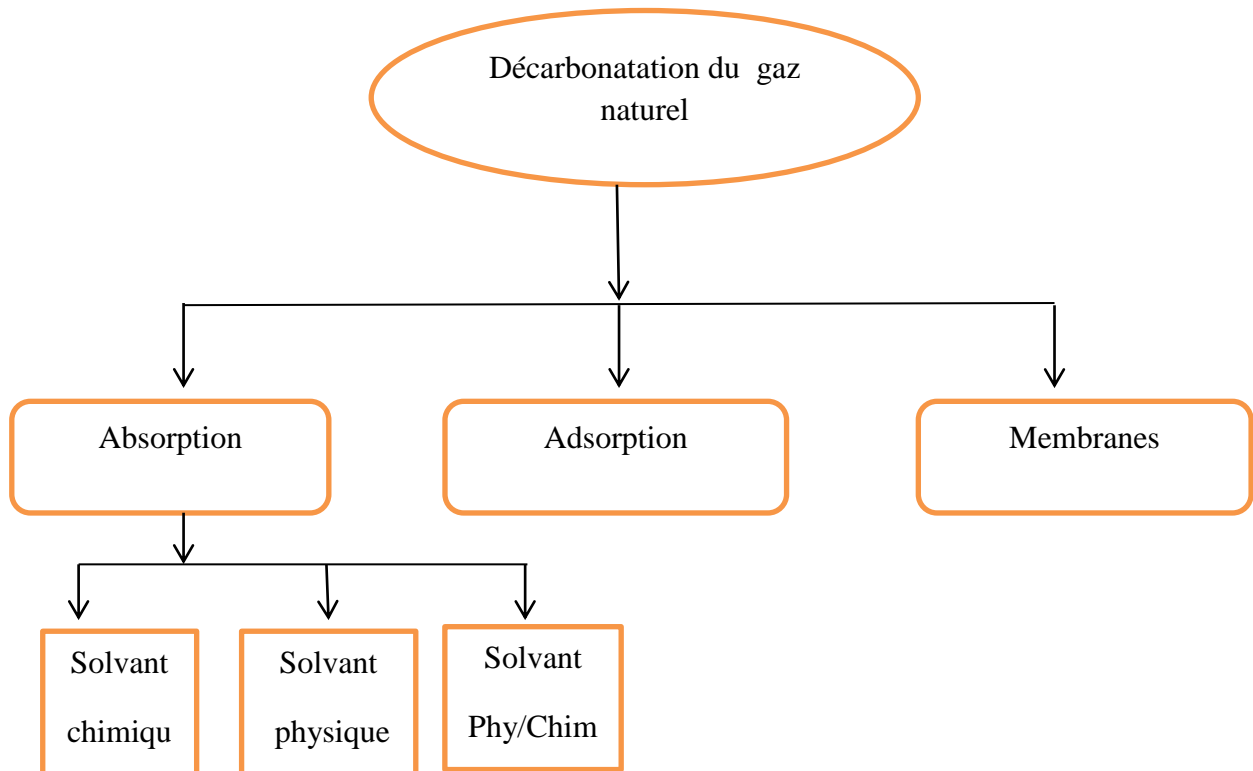


Figure III.1 : organigrammes représente les différents étapes de décarbonatation du gaz naturel

III.5.1 Absorption Par Solvants Chimiques

Cette étape représente l'opération d'absorption par solvants chimique

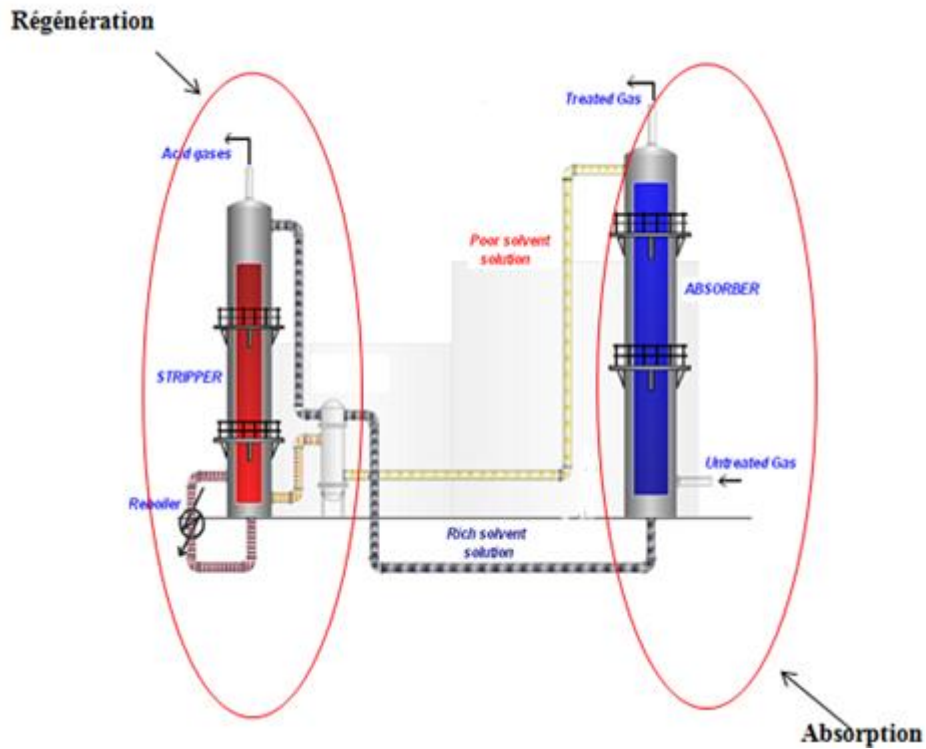
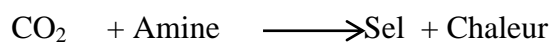
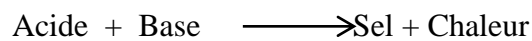


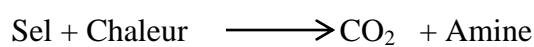
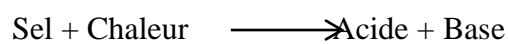
Figure III.2 : Schéma représente la procédure d'absorption

➤ Les réactions chimiques qui s'effectuent dans le procédé d'absorption sont :

✓ Absorption



✓ Régénération



III.6. Absorption aux amines :

Les processus d'absorption chimique en utilisant les solutions aqueuses d'alkanolamine, sont utilisées pour traiter les flux gazeux contenant le sulfure d'hydrogène et l'anhydride carbonique. Cependant, selon la composition et les conditions de fonctionnement de gaz d'alimentation, différentes amines peuvent être choisies pour répondre aux spécifications des produits.

Les amines sont classées par catégorie en tant que primaires, secondaires, et tertiaires selon le degré de substitution de l'azote central.

Les amines primaires réagissent directement avec H_2S , CO_2 , et sulfure de carbonyle (COS). Les exemples des amines primaires incluent la mono éthanol amine (MEA) et la diglycol amine (DGA). Les amines Secondaires réagissent directement avec H_2S et CO_2 et réagissent directement avec un certains COS . L'amine secondaire la plus répandue est la diéthanol amine (DEA), alors que la disopropanolamine (DIPA) est un autre exemple d'une amine secondaire, moins répandue que la DEA dans les procédés de traitement par amine. Les amines tertiaires réagissent directement avec H_2S , et indirectement avec CO_2 , et réagissent indirectement avec peu de COS . Les exemples les plus fréquents sont la methyldiethanolamine (MDEA) et la methyldiethanolamine activée [9].

III. 6. 1 Procédés d'absorption par voie physiques

L'absorption du CO_2 par des solvants dits « physiques » consiste à le séparer par dissolution sans réaction chimique. Les solvants physiques présentent les avantages suivants :

- Peu dégradables,
- Peu sujets à des réactions secondaires,
- Régénérables par simple abaissement de pression (éventuellement régénération thermique en complément) et de façon très économique.

Les performances d'absorption dépendent majoritairement de la température de mise en contact et de la pression partielle en CO_2 dans les fumées. Une température basse et une pression partielle élevée favorisent l'absorption dans la phase liquide. Les caractéristiques des fumées de postcombustion ne sont pas favorables à l'utilisation de solvants physiques : température trop élevée, teneur en CO_2 dans les fumées et pression des fumées faibles or le gaz doit être sous pression et les coûts de compression seraient

rédhibitoires. Par contre, ce type de procédé peut être envisageable pour le captage de CO₂ en précombustion [12].

1. Principe de l'absorption physique

1.1. Rappel théorique

Le gaz acide est absorbé dans un solvant physique du fait de la différence de solubilité par rapport aux autres constituants de la phase gazeuse. L'équilibre liquide vapeur dépend de la pression partielle du composé dans la phase gazeuse. La désorption est réalisée dans le sens inverse, c'est à dire la séparation du composé volatil absorbé du solvant. Elle s'effectue simplement par abaissement de la pression, ou par un lavage avec un gaz inerte, sans qu'il soit absolument nécessaire d'apporter de la chaleur. La concentration du composant absorbé en phase liquide, à proximité de la surface, est élevée, donc elle limite la vitesse d'absorption, où l'importance du choix des internes (garnissage ou plateaux) de la colonne d'absorption a un effet sur la surface de transfert [13].

1.2. Les solvants physiques

Le premier solvant physique historique est l'eau, mais les gaz acides ont une trop faible solubilité dans l'eau pour que ce solvant puisse être efficace. Le méthanol et le Carbonate de propylène sont les plus anciens solvants commercialisés. Les solvants physiques les plus connus et les plus commercialisés [13].

Séparations membranaires

Deux principaux systèmes de réduire le taux de CO₂ à partir de membranes peuvent être considérés :

- L'absorption chimique via des contacteurs membranaires,
- La perméation de gaz.

Dans un procédé de séparation via des contacteurs membranaires, les membranes ne sont pas elles mêmes responsables du captage de CO₂. C'est le solvant d'absorption, dont elles favorisent la mise en contact avec le CO₂, qui assure la séparation.

Technique d'adsorption

Les techniques d'adsorption reposent sur l'interaction entre les molécules d'un gaz et la surface d'un adsorbant. Dans le cas de l'adsorption physique ou physisorption, cas des procédés classiques d'adsorption de gaz, les forces de fixation sont relativement faibles, de type polaire ou de Van der Waals. Le degré d'adsorption sur un support est déterminé par la structure de l'adsorbant et les propriétés des composés gazeux telles

que la volatilité et la polarité. L'adsorption de composés caractérisés par une volatilité élevée et une faible polarité (H_2 , He) est très faible, voire imperceptible, alors que H_2O et CO_2 sont fortement adsorbés du fait de leur faible volatilité et de leur forte polarité.

Les procédés d'adsorption consistent à faire entrer en contact le gaz à traiter avec le solide par élévation de la pression et/ou diminution de la température. La régénération du solide peut être effectuée par augmentation de la température (Temperature Swing Adsorption, TSA), par diminution de la pression (Pressure Swing Adsorption, PSA) ou par passage d'une vapeur ne contenant pas les gaz adsorbés (Wash). Dans le procédé PTSA (Pressure and Temperature Adsorption) l'adsorption s'effectue sous pression et la désorption par baisse de pression et/ou augmentation de température.

Les supports utilisés pour l'adsorption sont très variés et fonction du gaz à traiter. Ils sont fortement poreux et fournis sous forme granulaire afin de procurer une importante surface spécifique. Pour le captage de CO_2 , les charbons actifs et les zéolithes présentent les capacités d'adsorption les plus élevées. En résumant les types et les procédés de décarbonations sont notés comme suit :

Adsorption par oscillateur de pression	Physico-chimique
Techniques d'absorption physique	Physico-chimique
Epuration par membranes	Physique
Techniques d'absorption physique	Physique
Ajout de propane	Physique
Cryogénisation	Physique

III.7. Absorption du CO_2 par l'aMDEA :

Ce type d'absorption implique une réaction chimique exothermique entre le composant gazeux (CO_2) et celui (aMDEA) liquide.

Propriétés chimiques :

L'aMDEA comprend un groupe hydroxyle (-OH) qui sert à réduire la tension de Vapeur à augmenter la solubilité dans l'eau et un groupe aminé qui donne au composé les caractéristiques d'élimination du CO_2 .

L'aMDEA présente les réactions caractéristiques des amines et des alcools et peut réagir vivement avec les produits oxydants. Avec les acides, il se produit une réaction très exothermique. L'aMDEA est un solvant qui n'est pas très corrosif.

Propriétés physiques de l'aMDEA :**Tableau III.2** : les propriétés physiques du solvant aMDEA [11]

Propriétés	aMDEA
Formule brute	Nom: DIMETHYLAMINO-3 PROPANOL-1 (CH ₃) ₂ -N-(CH ₂) ₂ -CH ₂ -OH
Activateur	Piperizine
Masse moléculaire(g/mol)	119.16
Densité (g/cm ³)	0.904
Intervalle d'ébullition (à 1 atm)	100 -159 °C
Pression de vapeur (KPa) : à 20 °C à 50 °C	0.5 2.0
Point de congélation	< 50 °C
Solubilité dans l'eau	Complète
Viscosité cinématique à 23 °C (mm ² /s)	7
Point d'éclair (°C)	66
Point d'inflammabilité (°C)	235
Limite inférieure d'explosivité (% V)	0.9
Limite supérieure d'explosivité (% V)	11.2

III.8. Procédé de décarbonatation:

L'unité de décarbonatation est conçue pour traiter jusqu'à 2 % mole de CO₂ dans le GN.

Contrairement aux autres unités déjà existantes en Algérie, le nouveau train GNL de Skikda utilise des colonnes à garnissages à anneaux Raschig en inox déposés en vrac.

La figure III.3 montre la section de décarbonatation

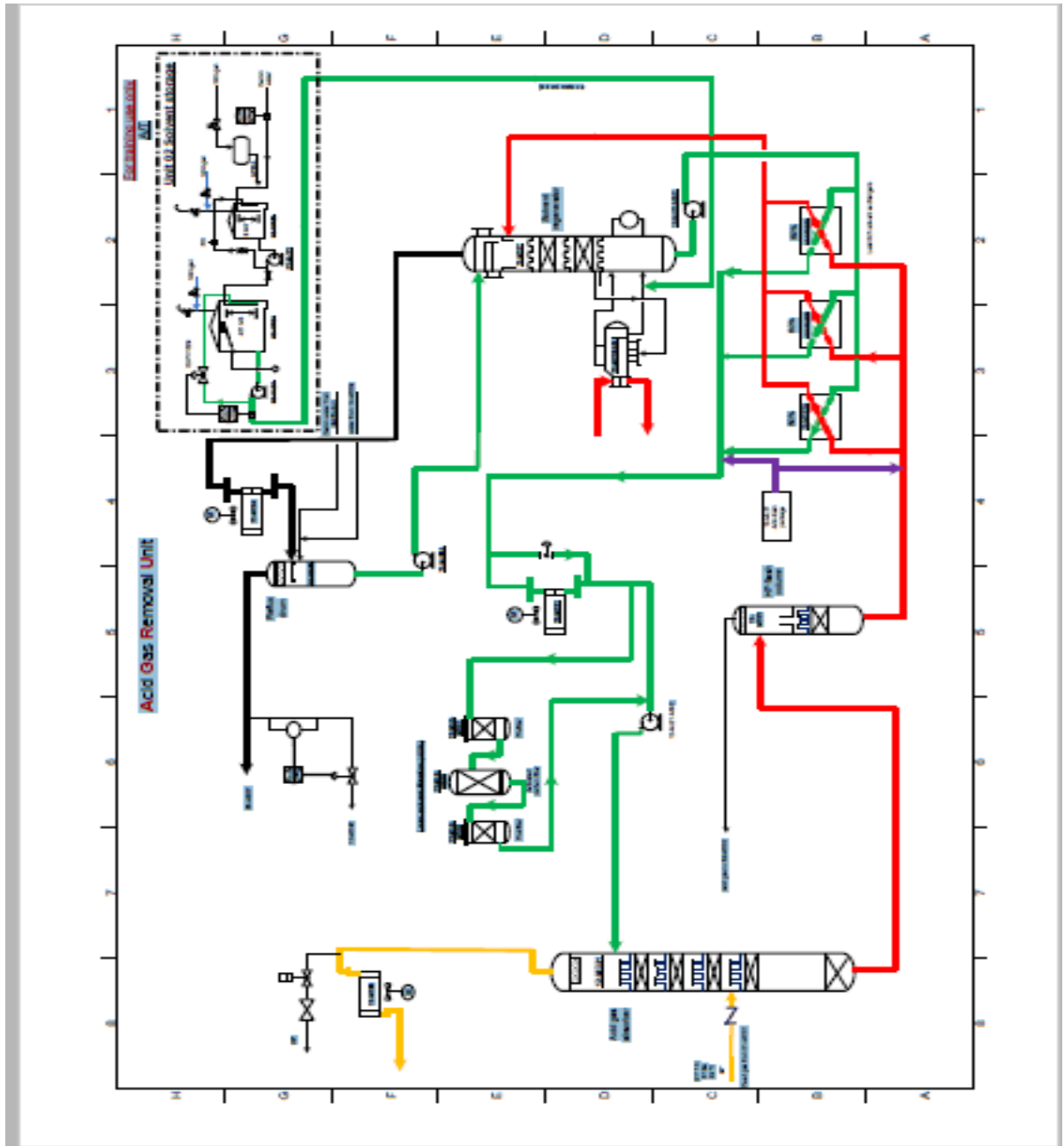


Figure III.3 : Schéma de l'unité de décarbonatation méga train de GNL de Skikda

III.8.1. Description d'une colonne à garnissage:

Une colonne à garnissage est une colonne qui est remplie d'éléments permettant d'augmenter la surface de contact entre la phase gazeuse et la phase liquide. La colonne contient également :

- dans sa partie inférieure, une grille pour supporter le garnissage et un injecteur de gaz
- dans sa partie supérieure, un distributeur de liquide et parfois un dévésiculateur
- parfois un redistributeur [10].

III.8.2. Types de garnissages :

Ils sont classés en deux catégories: les garnissages en vrac et les garnissages structurés. Les garnissages en vrac sont des éléments plus ou moins tortueux, de taille allant de 10 à 100 mm, dont on remplit la colonne de manière aléatoire ou en les empilant pour créer une structure enchevêtrée. Ils sont les plus anciens et les mieux connus car ils sont les plus étudiés. Les garnissages structurés sont plus récents ; ils se présentent sous la forme de tissus métalliques enroulés ou d'un assemblage de plaques corruguées et perforées.

Les fournisseurs proposent tous ces garnissages dans différents matériaux qui s'adaptent aux diverses applications de l'industrie (céramiques, plastiques, carbone, acier et autres alliages) [10].

III.9 Base de conception de la section décarbonatation (méga train):

Cette section sert à réduire la teneur en CO_2 jusqu'à 50 ppmv pour éviter la Solidification dans la section liquéfaction, et de limiter l'émission de VOC (composés organique volatiles) à une valeur inférieure à 150 mg/Nm^3 . Le procédé utilisé est celui de BASF utilisant (aMDEA) Methyl-Diethanol-Amine activée à concentration de 40 % massique et garnissage en vrac(random packing).

VOC : les Composés Organiques Volatils sont composés de carbone et d'hydrogène pouvant se trouver sous forme gazeuse dans l'atmosphère.

Colonne d'absorption:

La colonne de décarbonation 12-MD21 est conçue pour éliminer le CO₂ contenu dans le gaz naturel par absorption chimique par une solution d'amDEA pauvre (40 % d'amDEA massique). La réaction est exothermique. Cette solution aqueuse d'Amdea alimente l'absorbeur en haut par les pompes 12-MJ21A/B/C. La solution circule ensuite vers le bas à travers des lits de garnissages en vrac (disposés selon 4 lits de 6 m, comprenant des distributeurs de liquides intermédiaires). De ce fait, la solution d'amDEA est mise en contact avec le Gaz Naturel circulant à contre courant de bas en haut traversant les lits de garnissages. Le gaz débarrassé du CO₂ quitte la tête de l'absorbeur pour être dirigé vers l'unité de déshydratation.

Aero refrigerant 12-MC35:

Le rôle de cet équipement est de refroidir le gaz sortant en tête de l'absorbeur. Il est composé de 3 caissons et comprend 9 moteurs. Il est conçu pour le cas de marche de traitement de 2 % de CO₂ dans la charge GN, qui requiert un refroidissement supplémentaire étant donné la chaleur d'absorption importante, et dans le cas d'une teneur de 0,21 % en CO₂ le tirage naturel assure le refroidissement. L'eau condensée et l'amine éventuellement entraînées sont récupérées à l'unité de déshydratation et retournées vers le ballon de reflux 12-MD39 du régénérateur 12-MD27, ceci à travers le ballon de flash d'eau 13-MD09.

Colonne de flash:

Cette colonne contient un lit de garnissages en haut duquel l'amine riche est introduite pour subir une détente de 67 bar à 4.5 bars eff libérant ainsi une partie de CO₂ et d'hydrocarbures. L'amine riche en CO₂ non éliminé lors de la détente traverse le lit de garnissages de haut en bas. Les vapeurs de tête du ballon de flash 12-MD22, constituées principalement d'hydrocarbures, sont envoyées vers le ballon séparateur 58-MD02 pour être ensuite utilisées comme fuel gaz dans le four réchauffeur d'huile, 58-MB01.

Colonne de regeneration du solvant:

Le régénérateur 12-MD27 contient deux lits de garnissages. Il est conçu pour extraire le CO₂ contenu dans la solution d'amine, ce qui produira une solution pauvre qui sera refroidie et qui alimentera en circuit fermé l'absorbeur. La solution riche alimente le régénérateur par le haut et circule à travers les lits de garnissage à contre courant de la solution vaporisée (essentiellement vapeur d'eau) qui circule de bas en haut. Les garnissages augmentent la surface de contact entre l'amine et la vapeur, ce qui augmente le rendement de l'extraction du CO₂.

Echangeurs amine riche/amine pauvre:

Le rôle de ces échangeurs est de récupérer de la chaleur pour :

- ✓ Réchauffer la charge d'aMDEA riche entrant au régénérateur à 124 °C.
- ✓ Refroidir la charge d'aMDEA pauvre qui sera dirigée vers l'absorbeur à 48 °C.

Les 3 échangeurs 12-MC22-A/B/C sont du type à plaques et sont conçus pour traiter chacun 50 % du débit total. En marche normale, (02) échangeurs sont utilisés, le 3ème étant en position de secours (stand by).

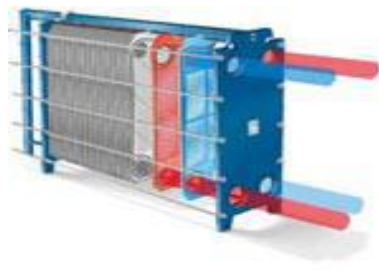


Figure III.4 : Schémas illustrant le type de l'échangeur 12-MC22 A/B/C

Stockage du solvant aMDEA:

Il y a deux bacs pour le stockage de la solution, ils sont utilisés pour faire l'appoint de solvant pour le process. Le bac 02-MF22 d'une capacité de 8 m³ est utilisé pour le stockage de l'amine concentrée.

Selon le procédé fourni par BASF, le solvant est de l'aMDEA activée. Il est livré en

solution qui se compose d'amDEA, d'inhibiteur, et d'une quantité d'eau (approx 9 % d'eau). La solution de pré mélange est livrée dans des iso-conteneurs et elle est pressurisée avec de l'azote dans le bac de mélange des solvants.

Le 02-MF21 a une capacité de 400 m³. Il est utilisé pour stocker l'amine diluée qui servira d'appoint au process par une pompe.

L'eau déminéralisée est utilisée pour diluer la solution pour avoir une concentration de 40 % d'amine.

Rebouilleurs:

L'énergie est soumée à la colonne de régénération par les rebouilleurs 12-MC23-A/B qui utilisent de l'huile chaude en provenance de l'unité 18 comme élément de chauffage.

Ces rebouilleurs traitent chacun 50 % de la charge dans le cas où la teneur en CO₂ dans le GN atteint 2 %, pour celle de 0,21 % un seul rebouilleur est en marche. Ils sont de type Kettle, à faisceaux et calandre.

Le régénérateur est muni d'un plateau de soutirage liquide en dessous du lit inférieur qui dirige ce liquide en alimentation des rebouilleurs. Les rebouilleurs sont installés symétriquement par rapport au régénérateur. Une plaque de séparation est montée à l'intérieur de la calandre de façon à ce que les tubes soient submergés par le liquide, et en même temps pour laisser un espace suffisant pour que les vapeurs se débarrasse du goutte de liquide entrainer avant d'aller vers le régénérateur. Les vapeurs entrent dans la colonne en dessous du plateau de soutirage liquide, passent par des cheminées puis traversent les lits de garnissages. Le liquide débordant de la plaque de séparation dans les rebouilleurs retourne au régénérateur par gravité.

Aéro réfrigérant 12-MC34:

Cet aéro-réfrigérant comprend 2 caissons, 4 faisceaux et 6 moto-ventilateurs. Les vapeurs sortant en tête du régénérateur sont condensées dans l'aéro réfrigérant 12-MC34, le condensat est récupéré dans le ballon de reflux 12-MD39 où liquide et vapeur sont séparés.

Ballon de reflux:

Les vapeurs incondensables sont envoyées sous une régulation de pression, vers l'incinérateur dont le but est de réduire la teneur en composés organiques volatils (VOC) rejetés vers l'atmosphère à 150 mg/Nm^3 . Le liquide condensé, essentiellement de l'eau, est pompé comme reflux vers le régénérateur par les pompes de reflux 12-MJ33/A.

Aéro réfrigérant 12-MC21:

Cet aéro-réfrigérant comprend 2 caissons, 4 faisceaux et 6 moto ventilateurs. Le rôle de cet équipement est de refroidir la solution aMDEA pauvre jusqu'à une température de 40°C . L'amine pauvre est ensuite envoyée en alimentation de l'absorbeur 12-MD21 par l'intermédiaire des pompes 12-MJ21-A/B/C.

Filtration de l'aMDEA:

Les impuretés autres que les hydrocarbures peuvent aussi causer des moussages sur le circuit d'amine. Dans le but de minimiser l'accumulation de ces impuretés, environ 10 % du débit d'amine en circulation sont traités dans le système de filtration suivant : pré-filtre, filtre à charbon actif et post- filtre L'amine filtrée est ensuite réinjectée soit à l'aspiration des pompes 12-MJ21 A/B/C soit vers le réservoir de stockage 02-MF21.

Système d'injection d'anti mousse:

Des équipements supplémentaires pour éviter la formation de la mousse sont fournis par l'ensemble d'injection anti mousse 12-ML21. Cet ensemble peut être utilisé pour doser, en continu, ou selon la nécessité, de petites quantités d'agent anti mousse présente dans le circuit d'amine, l'anti mousse peut être injecté en amont du refroidisseur de l'amine pauvre ou bien dans l'amine riche en amont de l'échangeur amine riche/pauvre.

Ballon de récupération des purges 12-MD30:

Le ballon de récupération des purges de solution 12-MD30 est situé dans une cuvette de vidange qui sert à collecter les purges des solutions des équipements de l'unité de décarbonatation grâce à un système fermé de purge. Ces purges peuvent provenir de n'importe quel équipement nécessitant une maintenance, par exemple, une pompe, un filtre, un bac de stockage, un ballon, etc. Le ballon de récupération des

purges de solution est un faisceau horizontal, disposé de façon à ce que les purges lui soient envoyées en alimentation dans la section centrale de décantation.

Dans l'une des extrémités, une chicane de séparation est disposée de manière à ce que l'huile soit collectée à la surface de la solution et récupérée après débordement dans le compartiment de collecte d'huile. A l'autre extrémité, une autre chicane de séparation permet de récupérer la solution débarrassée des hydrocarbures dans le 2^{ème} compartiment.

Il y a une pompe à l'extrémité de chaque compartiment. Le compartiment d'huile contient la pompe d'écumage d'huile 12-MJ26, qui pompe l'huile écumée vers le ballon de torche chaude, 65-MD01, pour être éliminée. Le compartiment solvant contient la pompe de drainage de solvant 12-MJ25, qui, à travers le filtre de charge de solution 12-MD28, envoie la solution soit vers le circuit amine soit vers le bac de stockage de solution situé dans les installations communes. Le Ballon de drainage de solution est conservé sous atmosphère d'azote afin de protéger la solution de tout contact avec l'air, ce qui peut l'altérer.

Chapitre IV
Partie calcul

IV. PARTIE CALCUL

Le présent chapitre regroupe les calculs effectués pour la détermination de :

- La Courbe Rapport Débit CO₂/Débit aMDEA en fonction de la teneur en CO₂ dans le gaz naturel,
- L'estimation des pertes en aMDEA, en s'appuyant sur la valeur donnée par le design en cas de marche de 0,22 % en CO₂
- ainsi que le débit du solvant au bout duquel le deuxième rebouilleur est met en marche.

La concentration de la solution aMDEA est de 40 %massique.

IV.1 Composition du gaz d'alimentation :

Le Tableau IV.1 donne la Composition du gaz naturel

Tableau IV.1: Composition du gaz naturel

Composants	% molaire (design)	% molaire 26/02/2019	% molaire (Composition prévisible horizon 2022)
He	0,190	0,19	0,19
N ₂	5,780	5,07	5,670
CH ₄	82,490	83,64	81,01
C ₂ H ₆	7,250	8,32	7,120
C ₃ H ₈	2,350	1,8	2,310
iC ₄ H ₁₀	0,470	0,24	0,460
nC ₄ H ₁₀	0,680	0,35	0,670
iC ₅ H ₁₂	0,150	0,06	0,150
nC ₅ H ₁₂	0,190	0,06	0,190
C ₆ +	0,230	0,05	0,230
CO ₂	0,220	0,21	2,000
H ₂ O	0,010	00	0,008
Total	100	100	100

IV.2. Calcul des débits d'injection d'amine en fonction de la variation de la teneur en CO₂ :

Pour réaliser ce calcul, on procède tout d'abord à dénombrer les paramètres suivants :

1. Calcul des fractions molaires de CO₂ dans l'amDEA riche
2. Calcul du débit de circulation d'amDEA

IV.2.1. Calcul des fractions molaires de CO₂ dans l'amDEA riche :

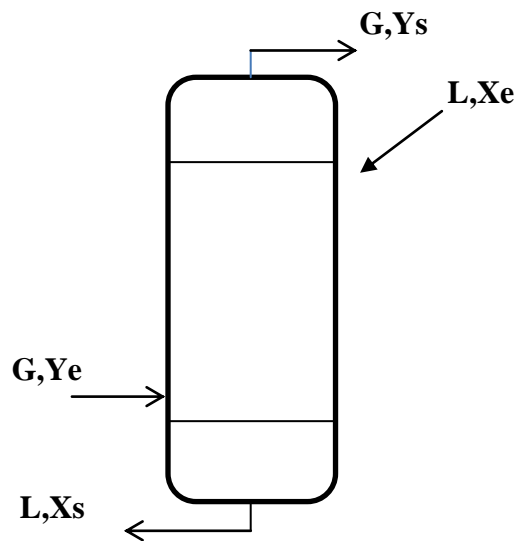


Figure IV.1 : Bilan matière au niveau de l'absorbeur

Selon le design du nouveau train de GNL :

- $X_e = 0,3073$ % fraction molaire de CO₂ dans l'amine pauvre.
- $Y_s = 50$ ppmv teneur en CO₂ dans le gaz naturel décarbonaté.
- $Y_{e1} = 0,22$ % et $Y_{en} = 2$ % fractions molaires de CO₂ pour les deux cas de design.
- $X_{s1} = 1,5049$ % et $X_{sn} = 4,8215$ % fractions molaires de CO₂ dans l'amine riche correspondant aux valeurs extrêmes ($Y_{e1} = 0,22$ % et $Y_{en} = 2$ %) sont respectivement données du constructeur KBRII.
- Y_{ei} fraction molaire de CO₂ dans le GN (entrée de l'absorbeur), qu'on veut déterminer et celle dans l'amine riche correspondante X_{si} (sortie de l'absorbeur).
- $Y_{e(i-1)}$ fraction molaire de CO₂ dans le GN (entrée de l'absorbeur) pour le cas de calcul précédent.

- $X_{s(i-1)}$ fraction molaire de CO_2 dans l'amine riche correspondante à $Y_{e(i-1)}$.

La fraction molaire de CO_2 dans l'amine riche XS est déterminée par la méthode d'interpolation linéaire suivante :

Fraction de CO_2 dans le GN	Fraction de CO_2 dans l'amine riche
$Y_{e1} = 0,22 \%$	$X_{s1} = 1,5049 \%$
$Y_{e(i-1)}$	$X_{s(i-1)}$
Y_{ei}	$X_{si} = ?$
$Y_{en} = 2 \%$	$X_{sn} = 4,8215 \%$

$$\frac{(Y_{en} - Y_{e1})}{(X_{sn} - X_{s1})} = \frac{(Y_{ei} - Y_{e(i-1)})}{(X_{si} - X_{s(i-1)})} \dots \dots (1)$$

$$X_{si} = X_{s(i-1)} - (Y_{ei} - Y_{e(i-1)}) \times (X_{sn} - X_{s1}) / (Y_{en} - Y_{e1}) \dots \dots (2)$$

Les résultats obtenus à partir de l'équation (2) sont présentés dans le tableau ci-dessous:

Pour le cas où la teneur en CO_2 est 0,40% molaire:

$$X_{si} = 1,5049 + (0,40 - 0,22) \times (4,8215 - 1,5049) / (2 - 0,22)$$

$$X_{si} = 1,8\%$$

Tableau IV.2 : les fractions molaires de CO₂ entrées/sorties de l'absorbteur

Y_eCO₂	Y_sCO₂	X_{ea}MDEA	X_{sa}MDEA
0,0022	0,00005	0,003073	0,015049
0,0030	0,00005	0,003073	0,016717
0,0040	0,00005	0,003073	0,018569
0,0050	0,00005	0,003073	0,020422
0,0060	0,00005	0,003073	0,022275
0,0070	0,00005	0,003073	0,024128
0,0080	0,00005	0,003073	0,025981
0,0090	0,00005	0,003073	0,027834
0,0100	0,00005	0,003073	0,029687
0,0110	0,00005	0,003073	0,031539
0,0120	0,00005	0,003073	0,033392
0,0130	0,00005	0,003073	0,035245
0,0140	0,00005	0,003073	0,037098
0,0150	0,00005	0,003073	0,038951
0,0160	0,00005	0,003073	0,040804
0,0170	0,00005	0,003073	0,042656
0,0180	0,00005	0,003073	0,044509
0,0190	0,00005	0,003073	0,046362
0,0200	0,00005	0,003073	0,048215

Interprétation des résultats obtenus :

D'après les résultats obtenus ci-dessus, on remarque que chaque augmentation de la Teneur en CO₂ dans le gaz naturel entraîne une augmentation de la fraction molaire de CO₂ dans l'amine riche. Cette augmentation est due à la quantité de CO₂ absorbée par l'amine qui augmente au fur et à mesure que la teneur en CO₂ dans le gaz naturel augmente.

IV.2.2. Calcul du débit de circulation d'aMDEA :

En effectuant un bilan matière pour le CO₂ au niveau de l'absorbeur (Figure IV.1), on obtient :

$$G_{GN} (Y_{ECO_2} - Y_{SCO_2}) = L_{aMDEA} (X_{SCO_2} - X_{ECO_2}) \dots \dots \dots (3)$$

Avec:

- G_{GN} débit du gaz d'alimentation.
- L_{aMDEA} débit de circulation d'aMDEA.
- Y_{ECO₂}, Y_{SCO₂} : fractions molaires du CO₂ dans le GN respectivement à l'entrée et à la sortie de l'absorbeur.
- X_{ECO₂} : fraction molaire du CO₂ dans l'amine pauvre.
- X_{SCO₂} : fraction molaire du CO₂ dans l'amine riche.

On a:

$$G_{GN} = 42379 \text{ Kmole/h}$$

$$Y_{ECO_2} = 0,0022$$

$$Y_{SCO_2} = 0,00005$$

$$X_{ECO_2} = 0,0030$$

$$X_{SCO_2} = 0,0150$$

A partir de l'équation (3), on obtient :

$$L_{aMDEA} = G_{GN} \times (Y_{ECO_2} - Y_{SCO_2}) / (X_{SCO_2} - X_{ECO_2}) \dots \dots \dots (4)$$

$$L_{aMDEA} = 42379 \times (0,0022 - 0,00005) / (0,015 - 0,00307) = 7282,22 \text{ Kmole/h}$$

$$L_{aMDEA} = 7282,22 \text{ Kmole/h}$$

$$L_{aMDEA \text{ mass}} = MW \times L_{aMDEA} \dots \dots \dots (5)$$

Calcul la masse molaire de L'amine

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \quad X_{\text{H}_2\text{O}} = 93\%$$

$$M_{\text{MEDA}} = 119,16 \quad X_{\text{MEAD}} = 4\%$$

$$M_{\text{PIPERIZINE}} = 86,13 \quad X_{\text{PIPERIZINE}} = 3\%$$

$$M = 24,0903 \text{ g/mol}$$

$$L_{\text{aMDEA mass}} = 24,0903 \times 7282,22 = 175430,8645 \text{ Kg/h}$$

IV.3. Calcul du débit d'aMDEA pur :

La fraction molaire d'aMDEA dans la solution d'amine est de $X_{\text{aMDEA}} = 8,48 \%$
(donnée du design)

$$L_{\text{aMDEA pur}} = X_{\text{aMDEA}} \times L_{\text{aMDEA}} \dots \dots \dots (6)$$

Avec $L_{\text{aMDEA pur}}$ débit du solvant aMDEA pur.

Pour le cas ou $Y_e = 0,22\%$

$$L_{\text{aMDEA pur}} = 0,0848 \times 7282 = 617,5136 \text{ Kmole/h}$$

IV.4. Détermination du débit de CO₂ dans le gaz naturel:

On a:

$$D_{\text{CO}_2} = Y_e \times G_{\text{GN}} \dots \dots \dots (7)$$

$$D_{\text{CO}_2 \text{ mass}} = D_{\text{CO}_2} \times MW_{\text{CO}_2} \dots \dots \dots (8)$$

D_{CO_2} débit molaire de CO₂ dans la charge.

$D_{\text{CO}_2 \text{ mass}}$ débit massique de CO₂ dans la charge.

Pour le cas ou $Y_e = 0,22 \%$, on détermine respectivement les débits molaire et massique du CO₂ à partir de l'équation (7) et (8):

$$D_{CO_2} = 0,0022 \times 42379 = 93,2338 \text{ Kmole/h}$$

$$M_{CO_2} = 44,01 \text{ g/mole}$$

$$D_{CO_2 \text{ masse}} = 93,2338 \times 44,01 = 4103,22 \text{ Kg/h}$$

IV.5. Calcul du rapport $D_{CO_2} / L_{aMDEA(pur)}$ (Taux de charge d'amine):

Ce rapport est calculé par la relation suivante :

$$D_{CO_2} / L_{aMDEA(pur)} = 93,2338 / 617,5136 = 0,1509 \text{ Kmole } CO_2 / \text{Kmole aMEDA}$$

Les résultats obtenus à partir des équations (4), (6), (7) et du taux de charge pour une variation de la teneur en CO_2 de 0,22% à 2% dans le gaz naturel sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.3 : débits d'aMDEA, d'aMDEA pur, de CO₂ et le rapport D_{CO₂}/L_{aMDEA}(pur)

Y _{eCO₂}	Débit du solvant (K mole/h) L _{aMDEA}	Débit CO ₂ (k mole/h) D _{CO₂}	Débit du solvant L _{aMDEA} pur (k mole/h)	Débit CO ₂ /débit aMDEA pur (k mole CO ₂ /k mole aMDEA)
0,0022	7282	93	617	0,15
0,0030	9157	127	778	0,16
0,0040	10796	170	917	0,18
0,0050	12086	212	1026	0,21
0,0060	13126	254	1115	0,23
0,0070	13984	297	1187	0,25
0,0080	14703	339	1248	0,27
0,0090	15315	381	1300	0,29
0,0100	15841	424	1345	0,32
0,0110	16299	466	1384	0,34
0,0120	16701	509	1418	0,36
0,0130	17056	551	1448	0,38
0,0140	17373	593	1475	0,40
0,0150	17658	636	1499	0,42
0,0160	17914	678	1521	0,45
0,0170	18146	720	1540	0,47
0,0180	18358	763	1558	0,49
0,0190	18551	805	1575	0,51
0,0200	18729	848	1590	0,53

Interprétation des résultats obtenus :

On constate que la variation de débit du solvant est proportionnelle à la teneur en CO_2 . Cette variation justifie la variation de taux de charge $D_{\text{CO}_2}/L_{\text{aMDEA}}$ (pur).

Pour les débits si on compare nos résultats avec ceux de design, on trouve qu'ils sont très proches. Pour le taux de charge en prenant comme référence du tableau IV.4 (le taux de charge des différents solvants d'amine pour les procédés de décarbonatation), on remarque qu'il est dans l'intervalle.

La figure IV.2 montre la variation du débit de solvant en fonction de % CO_2 :

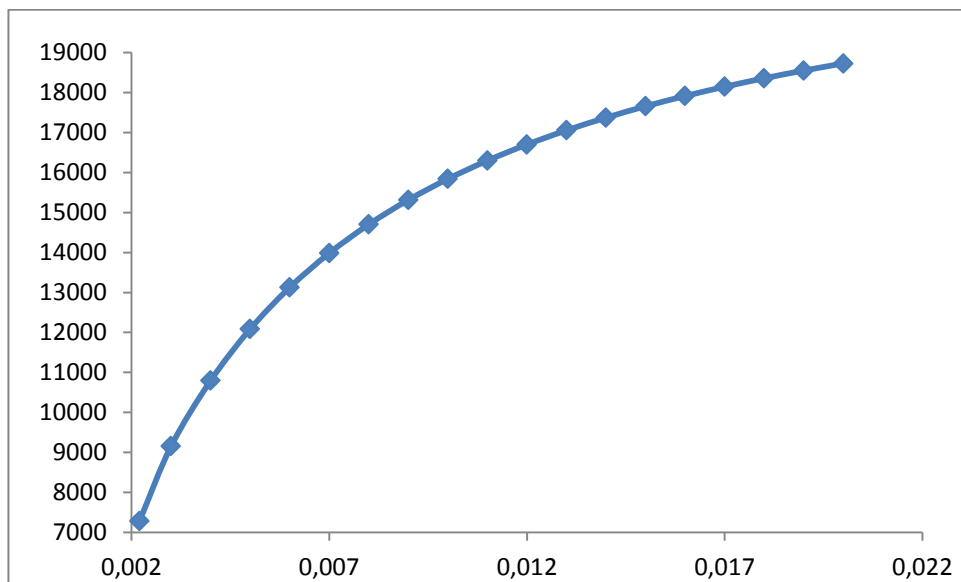


Figure IV.2 : Variation du débit d'aMDEA en fonction de la teneur en CO_2 dans le gaz naturel

Le tableau suivant donne le taux de charge des différents solvants d'amine utilisés dans la décarbonatation du gaz naturel [1].

Tableau IV.4 : le taux de charge des différents solvants d'amine pour les procédés de décarbonation [1].

	MEA	DGA	DEA	MDEA
Concentration amine % massique	15 - 25	50 - 70	25 - 35	40 - 50
Moles CO ₂ / mole d'amine Solvant riche	0,45 – 0,52	0,35 – 0,40	0,43 – 0,73	0,4 – 0,55
Moles CO ₂ / mole d'amine Solvant pauvre	± 0,12	± 0,08	± 0,10	0,005 – 0,01
Moles de CO ₂ absorbées par mole d'amine	0,33 – 0,40	0,25 – 0,3	0,35 – 0,65	0,2 – 0,55

La courbe suivante montre D_{CO_2} / L_{aMDEA} (pur) en fonction de la teneur en CO₂(%) :

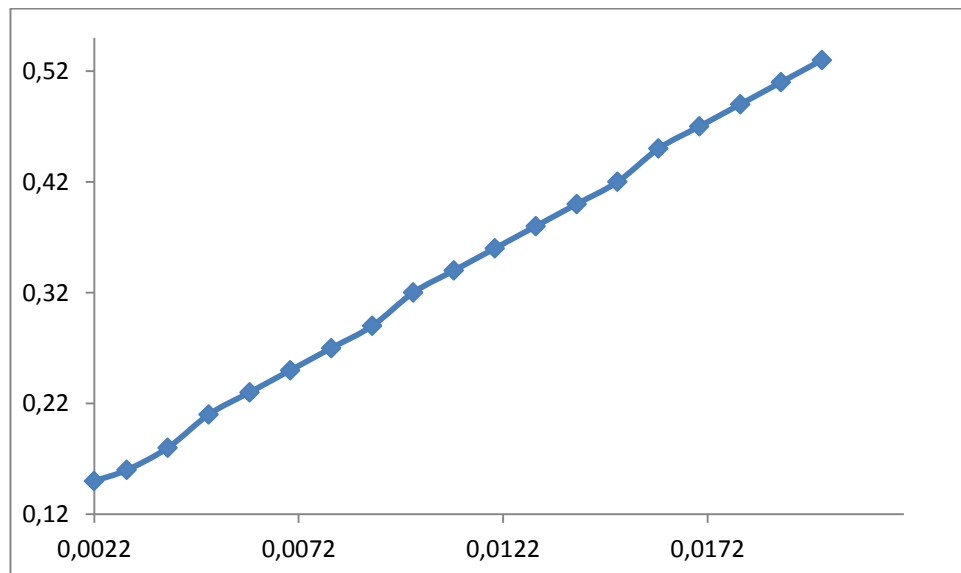


Figure IV.3 : Courbe de variation du taux de charge d'aMDEA en fonction de la teneur en CO₂ dans le gaz naturel

IV.6. Estimation des pertes en solvant aMDEA :

On suppose que les pertes d'amine par évaporation au niveau de la colonne de Régénération sont négligeables tout en respectant ses paramètres de marche, donc on considère seulement les pertes d'entraînement par le gaz naturel dans la colonne de Décarbonatation.

Afin de récupérer une quantité importante d'eau (40 %) présente dans le gaz naturel, Les sécheurs sont précédés d'un refroidisseur à propane (13-MC01) pour abaisser sa Température de 40 °C à 21 °C. La partie condensée essentiellement de l'eau, est récupérée dans le ballon séparateur (13-MD01) puis collectée dans le ballon (13-MD09) qui collecte lui aussi les eaux de régénération venant du filtre (13-MD05), ces eaux sont envoyées vers l'unité de traitement des eaux (unité 64).

Selon le design du Nouveau Train de GNL, les pertes sont calculées en se basant sur la quantité d'eau purgée par jour. On analyse un échantillon de cette eau pour avoir la concentration d'aMDEA et on calcule les pertes journalières.

Suite au test de performance, le débit massique d'eau purgée est estimé à 102tonne/j max avec une concentration d'aMDEA de 200 ppm [1].

Calcul du débit molaire d'eau purgée

$$Q_e = Q_m / M_{We} \dots\dots(9)$$

Avec :

Q_m = débit massique de l'eau récupérée (purgée)

Q_e = débit molaire de l'eau récupérée (purgée)

M_{We} = masse molaire de l'eau récupérée (purgée)

$$Q_e = Q_m / M_{We}$$

$$Q_e = 102000 / 18,02 = 5660 \text{ Kmol/j}$$

Calcul de la quantité d'amine dans l'eau purgée (Q_{aMDEA}) :

$$Q_{aMDEA} = Q_e \times X(\text{amine}) \dots\dots(10)$$

Avec :

X_{aMDEA} : la fraction molaire d'amine dans l'eau.

$$Q_{aMDEA} = 5660 \times 0,0002 = 1,132 \text{ Kmole/j}$$

Calcul la masse d'amine perdue :

$$L_m = Q_{aMDEA} \times MW_{aMDEA} \dots\dots\dots(11)$$

Avec :

L_m : la masse d'amine perdue.

MW_{aMDEA} : masse molaire d'amine (aMDEA)

$$L_m = 1,132 \times 119,16 = 135 \text{ Kg /j}$$

En marche normal, les pertes journalières sont estimées à 55 Kg (cas design pour une teneur de 0,22 % CO₂) donc le taux de pertes sera :

$$\text{Taux de perte} = (L_m / L_{aMDEA\text{masse}}) \times 100 \dots\dots\dots(12)$$

$$\text{Taux de pertes} = (0,055 / 175 \times 24) \times 100 = 0,0013\%$$

Prenant un cas réel du 24/02/2019, on a enregistré les paramètres suivant:

Un débit $Q_m = 24 \text{ T/j}$

La concentration de L'amine $X_{aMDEA} = 102 \text{ ppm}$

Donc:

A partir des équations (09), (10) , (11)

$$Q_e = 24000 / 18,02 = 1331,8 \text{ Kmole/j}$$

$$Q_{aMDEA} = 1331,8 \times 0,000102 = 0,136 \text{ Kg/j}$$

$$L_m = 0,136 \times 119,16 = 16,2 \text{ Kg/j}$$

$$\text{Taux de pertes} = (0,0162 / 175 \times 24) \times 100 = 0,000385 \%$$

Donc le taux de pertes de 0,0013 % est la valeur maximale supposons que cette valeur est constante et calculons les pertes journalières et annuelles correspondantes aux cas de variation de la teneur en CO₂ Utilisant les équations (13) et (14).

$$L_{mj} = \text{taux de pertes} \times L_{aMDEA} \dots\dots\dots (13)$$

$$L_{ma} = L_{mj} \times 330 \dots\dots\dots (14)$$

L_m journalières : quantité de perte journalière en amine.

L_{ma} : quantité de perte annuelle (330 jours de marche par année) en amine.

Les résultats obtenus à partir des équations (13) et (14) sont représentés dans le tableau ci-dessous:

Tableau IV.5 : les pertes en solvant amine en fonction de la teneur en CO₂ dans le gaz naturel.

Y_{ei} (% molaire)	L_{aMDEA} (t/j)	Taux de pertes (%massique)	L_{mj} (Kg/j)	L_{ma}(Kg/an)
0,0022	867,723	0,0013	11 ,28	3722,53167
0,0030	1091,148	0,0013	14,184924	4681,02492
0,0040	1286,45	0,0013	16,72385	5518,8705
0,0050	1440,16	0,0013	18,72208	6178,2864
0,0060	1564,1	0,0013	20,3333	6709,989
0,0070	1666,33	0,0013	21,66229	7148,5557
0,0080	1752,1	0,0013	22,7773	7516,509
0,0090	1824,9	0,0013	23,7237	7828,821
0,0100	1887,61	0,0013	24,53893	8097,8469
0,0110	1942,188	0,0013	25,248444	8331,98652
0,0120	1990,91	0,0013	25,88183	8541,0039
0,0130	2032,392	0,0013	26,421096	8718,96168
0,0140	2070,166	0,0013	26,912158	8881,01214
0,0150	2104,13	0,0013	27,35369	9026,7177
0,0160	2134,63	0,0013	27,75019	9157,5627
0,0170	2162,277	0,0013	28,109601	9276,16833
0,0180	2187,54	0,0013	28,43802	9384,5466
0,0190	2210,537	0,0013	28,736981	9483,20373
0,0200	2231,747	0,0013	29,012711	9574,19463

Interprétation des résultats obtenus :

Pour chaque teneur en CO₂, on constate que la quantité de perte en solvant est proportionnelle au débit d'amine injecté.

Conclusion et recommandation

Conclusion générale

Dans ce travail, Le traitement des gaz est une étape indispensable dans l'industrie et la commercialisation du gaz naturel. Les procédés de ces traitements ont pour objectifs d'éliminer les contaminants inévitables tels que le CO_2 . Qui est souvent fondé sur les procédés d'absorption utilisant des solvants chimiques. Qui sont les «alcanolamines» tel que la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA), la méthyl-diéthanolamine activée (a-MDEA), la triéthanolamine (TEA).

Le suivi de ce travail réalisé au nouveau méga train de production de GNL, au complexe de Skikda, en phase de construction. Ce stage. Sur l'étude qui avait comme objectif principal la détermination des débits du solvant aMDEA, en fonction de la variation de la teneur en CO_2 . Et afin d'élaborer cette étude et de l'atteindre, on a choisi pour une méthode basée sur le bilan massique au tour de l'absorbeur. Et enfin que, Cette méthode nous a permis de :

- 1) Calculer les fractions molaires de CO_2 dans l'amine riche pour chaque teneur de CO_2 et d'avoir ses valeurs par la méthode d'interpolation linéaire.
- 2) évaluer le débit de circulation du solvant aMDEA en effectuant un bilan massique autour de la colonne d'absorption utilisée.
- 3) Représenter sur des graphes le débit du solvant en fonction de la variation de la teneur de CO_2 .
- 4) L'exploitation de ces courbes permet de déterminer le débit de solvant pour différentes teneur en CO_2 proposées.
- 4) Déterminer le taux de charge du solvant pour évaluer les pertes et la consommation des autres facteurs tels que la consommation d'énergie et les propriétés du gaz naturel.
- 5) Estimer les pertes annuelles en solvant et pourquoi de proposer une étude technico-économique de procédé de décarbonatation.

Recommandations

Afin de compléter cette étude, nous recommandons les points suivants:

- Etudier l'impact de la variation des débits de solvant sur les utilités en calculant les débits d'huile chaude nécessaire à la régénération du solvant aMDEA pour éviter les problèmes de bouchage et le rendement du traitement de gaz naturel.
- On détermine la teneur de CO₂ pour laquelle on met le deuxième rebouilleur en Service.
- Faire une étude économique pour déterminer le coût des appoints en se basant sur les quantités des pertes déterminées.
- Et pourquoi ne pas penser à créer une unité de récupération de CO₂ comme il a été déjà proposé par certains projets et coopérants, pour l'exploiter dans les différents domaines comme le domaine de liquide gazeux, et dans l'utilisation comme gaz et source d'énergie et combustible, et autres...

Références bibliographiques

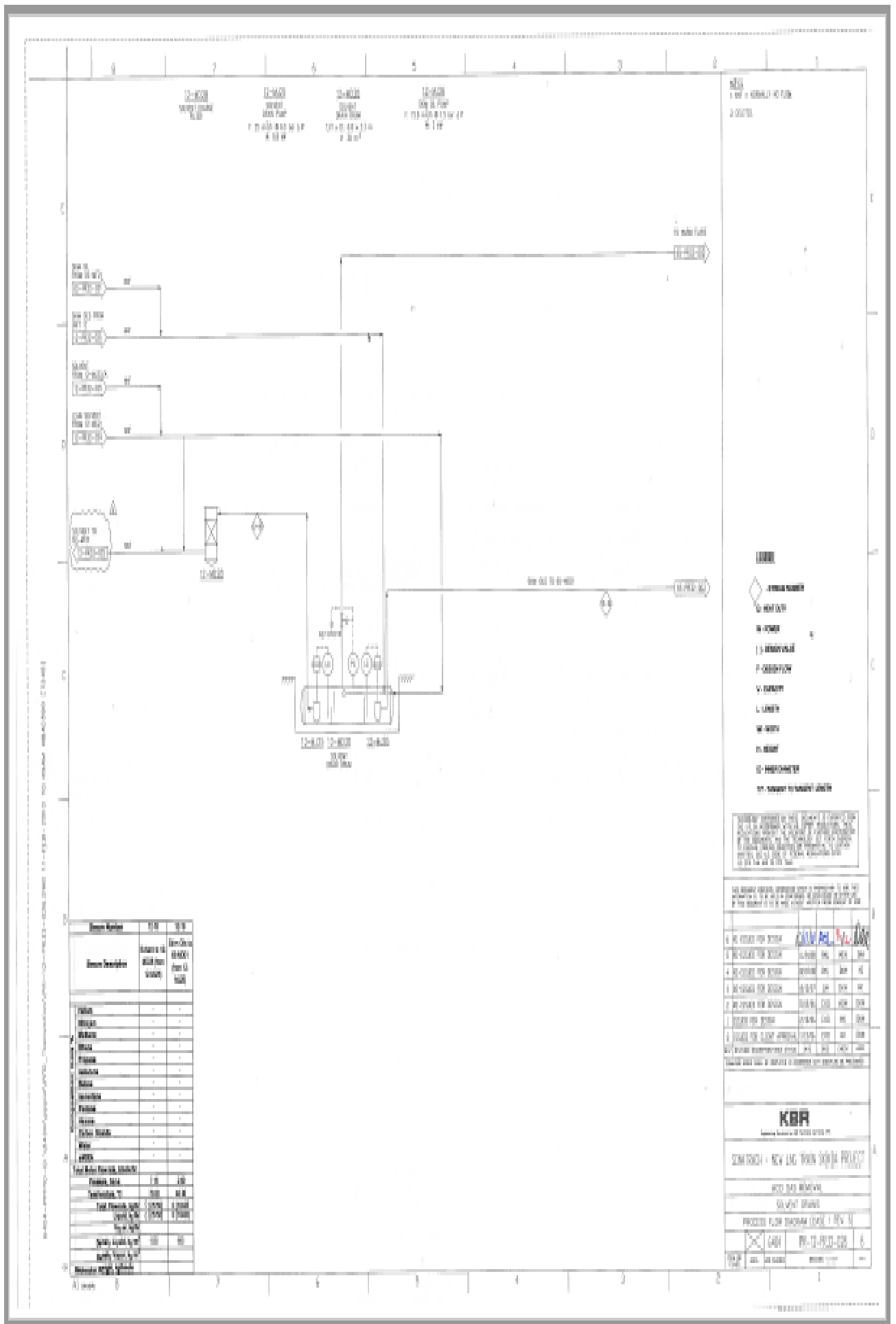
- [1] : Arthur J. Kidnay et William R. Parrish, « Fundamentals of natural gas processing », publié par Taylor and Francis ,2006.
- [2] : SNC- Lavalin,GNL 101 Initiation au Gaz Naturel Liquéfié Vue préliminaire des principales composantes été 2016.
- [3] : Hdj Mohamed Sidrouhou Support des cours production de surface université ouargla 2018 /2019.
- [4] :BESSAM Siham ,Etude des propriétés thermodynamique structurales et de transport du méthane liquide et des mélanges d'hydrocarbures par dynamique moléculaire de corps flexibles, mémoire de magister université d'Oran promo,2008 .
- [5] :recyclage de gaz a condensat, Mémoire de License université Ouargla, promo 2017.
- [6] : Alexander Rojey « Le gaz naturel : production, traitement et transport » publié par Technip 1994.
- [7] : SIDI-YACOUB ILHEM, mémoire magister Modélisation Et Simulation D'une Unité De Décarbonatation Du Gaz Naturel Au Niveau De Complexe D'Alrar.
- [8] : UFR/ Gas Engineering & Refining Formation Industrie.
- [9]: SaeidMokhatab, William A. Poe et James G. Speight « Handbook of Natural Gas Transmission and Processing ».2006.
- [10] : INERIS DRA- PREV — 46059/tox_proc_colonnes à garnissage. décembre 2004.
- [11] : Manuel opératoire volume, section 2-1 (décarbonatation et stockage de l'aMDEA)

[12] : RECORD 11-0236/1A; Les procédés de capture du CO₂, *Cas des unités de traitement et de valorisation thermique des déchets* janvier 2013

[13] : DE SCAMPS, C. (juin 2004). thés de doctorat sur l'étude de la capture du CO₂ par absorption physique dans les systèmes de production d'électricité basés sur la gazéification du charbon intégrée à un cycle combiné. Paris: l'Ecole des Mines de Paris

Annexe

Annexe



تختلف تركيبة الغاز الطبيعي من خزان إلى آخرى ، وهذه الدراسة تستند إلى زيادة محتوى ثاني أكسيد الكربون في الغاز الطبيعي إلى 2٪ تعرّف تركيز ثاني أكسيد الكربون في الغاز الطبيعي الذي يتراوح من 0.22 إلى 2٪ مول باستخدام طريقة الاستيفاء الخطي ، نحسب معدلات حقن الأمين لعلاج درجات مختلفة باستخدام التوازن المادي لتجنب المشاكل التي تخلقها هذه الزيادة في عملية تسييل الغاز الطبيعي على مستوى مجمع تمييع الغاز

أخيرًا ، ومن النتائج التي تم الحصول عليها ، يمكن القول بثقة أن وحدة إزالة الكربون في مجمع سكيكدة للغاز الطبيعي المسال يمكنها معالجة الغاز الطبيعي بكمية عالية من ثاني أكسيد الكربون بكفاءة ، وهذا مع ضبط بسيط لتشغيل الوحدة

Keyzords

The composition of natural gas and vary from or reservoir to another, this study and basing on the increase of the CO₂ content in natural gas up to 2%.I define the co₂ concentration in the amine corresponding to the levels of co₂ in natural gas ranging from 0.22-2 mol % using the linear interpolation method, calculate the amine injection rates to treat the different grades using the material balance to avoid the problems that creates by this increase in the process of liquifaction of GN at Skikda LNG complex level.Finally, and from the results obtained, it can be said with confidence that the decarbonation unit of the Skikda LNG complex can efficiently treat a natural gas with a high content of CO₂, and this with a simple adjustment of the operating parameters of the unit.

Résumé

Le composition des gaz naturel est varier à partir de gisement a un autre, cette étude est basant sur l'augmentation de la teneur en CO₂ dans le gaz naturel jusqu'à 2% .

J'ai défini les concentration de CO₂ dans l'amine correspondante aux teneurs de CO₂ dans le gaz naturel allant de 0,22- 2% molaire en utilisant la méthode d'interpolation linéaire ,calculer les débits d'injection d'amine pour traiter les différents teneurs en utilisant le bilan matière pour éviter les problèmes qui crée par ce augmentation dans le procédé de liquéfaction de GN au niveau de complexe de GNL Skikda.

Enfin et d'après les résultats obtenus on peut dire avec confiance que l'unité de décarbonation du complexe GNL de Skikda peut traiter efficacement un gaz naturel

avec un teneur élevée en CO₂ et cela avec un simple ajustement des paramètres de fonctionnement de l'unité